

## 78. Zur Kenntnis der ätherischen Öle

6. Mitteilung [1]

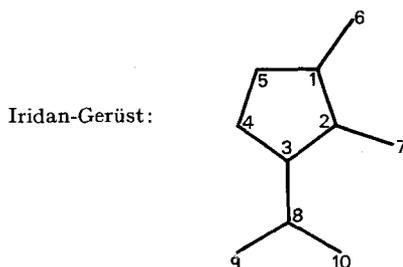
## Die thermische Cyclisation des (-)-(R)-Linalools.

Die Struktur der Plinole und einiger Derivate mit Iridan-Gerüst<sup>1)</sup> [2]von H. Strickler<sup>2)</sup>, G. Ohloff<sup>3)</sup> und E. sz. Kováts<sup>4)</sup>

(27. I. 67)

Herrn Prof. Dr. H. HOPFF zum siebenzigsten Geburtstag gewidmet

Ein den hochsiedenden Anteilen des Campheröls entzogener kristallisierter monocyclischer Monoterpenalkohol (Smp. 92–93°) wurde unter dem Trivialnamen «Plinol» bekannt [3]. Dieser tertiäre Alkohol stellt eine Verbindung mit dem Gerüst des 1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentans dar. Für dieses Gerüst hat sich noch kein Name eingebürgert. Wir schlagen für das 1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan den Namen Iridan<sup>5)</sup> vor (ohne Beschränkung auf eine bestimmte Stereochemie), unter



Verwendung der angegebenen Numerierung. Dem «Plinol» kommt die Struktur eines  $\Delta^8$ -Iridenols(-1) zu, dessen Chiralität nach den bisherigen Untersuchungen lediglich am C-3 gesichert erschien.

Die Struktur des «Plinols» (in der vorliegenden Arbeit: 1,2-*trans*-2,3-*cis*-Plinol (2D)) haben SEBE & NAITO [8] gesichert, die die Verbindung u.a. zu (-)- $\alpha$ -Isopropylglutarsäure abgebaut haben. Daraus folgt die Chiralität dieses Plinols an C-3 als (R), vorausgesetzt dass bei dem Abbau an diesem Zentrum keine Inversion erfolgte. Diese Frage wird unter 2.2 diskutiert. Optisch aktives

- <sup>1)</sup> Teil einer als Habilitationsschrift von E. sz. K. eingereichten Arbeit, die bei der Bibliothek der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich, eingesehen werden kann.
- <sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation von H. S. (Prom. Nr. 3737, ETH, Zürich 1965), ausgeführt im Organisch-chemischen Laboratorium der ETH. Jetzige Adresse: vgl. Fussnote <sup>3)</sup>.
- <sup>3)</sup> FIRMENICH & CIE, Laboratoire d'Etude des Procédés, 1249 La Plaine GE.
- <sup>4)</sup> Frühere Adresse: Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich. Jetzt: Technisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich.
- <sup>5)</sup> Aus dem Blütenöl von *Osmanthus fragrans* wurde ein Kohlenwasserstoff isoliert, dem die Struktur unseres Iridans zukommen soll [4] und der *Osman* benannt wurde. Dieser Name wurde in der Literatur nicht weiter verwendet. Unsere Bezeichnung wurde aus den Namen der in letzter Zeit aus Ameisenarten isolierten Verbindungen abgeleitet, u.a.: Iridolacton [5], Iridomyrcin [6], Iridodial [7].

«Plinol» wurde von IKEDA & WAKATZUKI [3] synthetisch, durch Erhitzen von (–)-Linalool im Autoklaven, erhalten. Es schien uns unwahrscheinlich, dass bei dieser Herstellung nur eines der vier möglichen Diastereomeren entstanden war. Aus dem Reaktionsgemisch wurde ein weiterer Alkohol (Smp. 36°) isoliert [3] [9], das «Isoplinal» ( $\equiv$  1,2-*cis*-2,3-*cis*-Plinol (**2C**)), und wir vermuteten, dass es sich dabei um eines der Diastereomeren handle. Diesem «Isoplinal» schrieben IKEDA & TAKADA [9] fälschlicherweise die Struktur des 1-(1-Methylpropen-(2)-yl)-3-methylcyclopentan-1-ols zu.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich 1.: mit dem Verlauf der thermischen Cyclisation des (–)-(*R*)-Linalools, 2.: mit der Stereochemie der dabei entstehenden vier diastereomeren Plinole, und 3.: mit einigen Iridan-Derivaten, auf die wir während unseren Untersuchungen gestossen waren.

**1. Die Produkte der thermischen Behandlung des (–)-(*R*)-Linalools.** – Nach unseren Beobachtungen gab (–)-(*R*)-Linalool beim Erhitzen in der Gasphase (Verweilzeit ca. 0,5 s bei 650°/15 Torr) ein Gemisch, das laut analytischem Gas-Chromatogramm neben 37% unverändertem Ausgangsmaterial ( $[\alpha]_D^{20} = -19,8^\circ$ ) die vier möglichen diastereomeren Plinole enthielt: 8,7% (–)-Plinol-A, 4,8% (–)-Plinol-B, 28% (–)-Plinol-C, 15% (+)-Plinol-D (nach steigendem Retentionsindex an Apiezon-L geordnet).

Da Plinol-A schwer von Linalool zu trennen war, oxydierten wir das Linalool im Gemisch nach STOLL & COMMARMONT [10] mittels Chromtrioxid selektiv zu Citral, von dem dann die unangegriffenen Cyclisationsprodukte durch fraktionierte Destillation befreit werden konnten (Zusammensetzung der von Linalool und leichtflüchtigen Anteilen befreiten Plinol-Fraktion s. Tab. 1). Dabei reicherte sich das leicht kristallisierende (+)-Plinol-D in den höhersiedenden Fraktionen an und wurde durch Umkristallisieren aus Petroläther bei –20° rein (Smp. 93°) gewonnen. Präparative Gas-Chromatographie (sukzessives Auftrennen an Apiezon-L und Emulphor-O) führte schliesslich auch zu den drei reinen Plinolen A bis C. Allein (–)-Plinol-(**2A**) blieb flüssig, während (–)-Plinol-(**2B**) bei 44,5–45,5° und (–)-Plinol-(**2C**) bei 36,5–37,5° schmolzen.

Tabelle 1. *Zusammensetzung der Plinol-Fraktion*

Beim Erhitzen von 800 g Linalool ( $[\alpha]_D^{20} = -19,5^\circ$ ) auf 650° wurden 715 g Produkte (90%) erhalten. Das analytische Gas-Chromatogramm zeigte: 23,8% leichtflüchtige Komponenten ( $I_{170}^A$  800; 3 Komp.), 6,8% Nebenkompenten ( $I_{170}^A$  zwischen 800 und 1060; ca. 10 Komp.), 29,6% Linalool ( $I_{170}^A = 1076$ ) und 41,7% Plinole. –  $I_{190}^A$  bedeutet den Retentionsindex an der stationären Phase Apiezon-L bei 190°,  $I_{Em-0}$  den Index an Emulphor-O.  $\Delta I = I_{Em-0} - I^A$ .

Plinol (2)	A	B	C	D
Gehalt (Proz.)	15	9	50	26
$[\alpha]_D^{20}$	–39,5°	–0,2° <sup>a)</sup>	–12,3° <sup>a)</sup>	+7,9° <sup>a)</sup>
$I_{190}^A$	1102	1118	1152	1173
$I_{Em-0}^{190}$	1395	1443	1448	1500
$\Delta I_{190}^A$	293	325	296	327

<sup>a)</sup> 5-proz. in Tetrachlorkohlenstoff.

Im Kernresonanz-Spektrum treten bei allen vier Plinolen die erwarteten Signale auf: die der Protonen der sekundären Methylgruppe ( $\delta = 0,62\text{--}0,83$  ppm/*D* ( $J =$

7 Hz)/3 P), der Protonen der tertiären Methylgruppe neben Hydroxyl (1,11–1,30 ppm/S/3 P), der zwei Protonen der Methylen-Doppelbindung (um 4,6 ppm) sowie ein Signalhaufen (10 P) zwischen 1,4 und 2,6 ppm, wobei das Signal des Protons an C-3 bei allen Plinolen paramagnetisch verschoben erscheint.

Die IR.-Absorptionsspektren zeigen die für eine Methylen-Doppelbindung charakteristischen Absorptionsbanden bei  $\tilde{\nu} = 3070, 1780, 1645$  und  $885 \text{ cm}^{-1}$ , sowie die Absorption der Hydroxylgruppe bei  $3410 \text{ cm}^{-1}$ . Die Massenspektren sind fast dekungs-gleich ( $M^{\oplus}$  bei  $m/e$  154), wie von Diastereomeren dieses Typs zu erwarten ist. Hauptfragment ist  $m/e$  43, entsprechend dem Bruchstück  $C_2H_3O^{\oplus(6)}$ .

Die katalytische Hydrierung (Platinoxid/Cyclohexan) führte unter Aufnahme je eines Mol-Äqu. Wasserstoff zu den entsprechenden vier Dihydroplinolen **20A–D**. Ihre Kernresonanz-Spektren unterscheiden sich von denen der Plinole in der erwarteten Weise; vor allem fehlen die Signale der Methylen-Doppelbindung. Die IR.-Spektren zeigen ausser der Hydroxyl-Absorption die für Isopropylgruppen charakteristischen Banden um  $\tilde{\nu} = 1370 \text{ cm}^{-1}$ . Das Massenspektrum zeigt das Molekel-Ion bei  $m/e$  156.

## 2. Zur Stereochemie der diastereomeren Plinole

Die Analyse der gas-chromatographischen Daten<sup>7)</sup> gibt einen ersten Hinweis. Der  $\Delta I$ -Wert<sup>8)</sup> der Plinole **2A** und **2C** ist viel kleiner als der von **2B** und **2D** (vgl. Tabelle 1), was beim Paar **2A/2C** auf eine stärkere sterische Hinderung der Hydroxylgruppe hinweist, d. h. Hydroxyl an C-1 und Methyl an C-2 stehen *cis* zueinander. Plinol-D weist den höchsten Retentionsindex an der «apolaren» stationären Phase Apiezon-L auf. Auf Grund der Parallelität zwischen  $I^A$  und Siedepunkt<sup>9)</sup>, ferner unter Zuhilfenahme der PITZER'schen Regel, sollte **2D** die thermodynamisch instabilste Verbindung sein, d. h. die Methylgruppe an C-1 steht *cis* zu derjenigen an C-2, sowie die Methylgruppe an C-2 *cis* zur Isopropenylgruppe an C-3. Sein Gegenpol **2A** sollte demnach (bezüglich der Alkyl-Substituenten) die *trans-trans*-Verbindung darstellen. Die hier abgeleitete Stereochemie der Plinole diente für die chemische Beweisführung als Arbeitshypothese und erwies sich als richtig.

2.1. *Die absolute Konfiguration der Plinole an C-1.* Das aus dem Reaktionsgemisch wiedergewonnene (–)-Linalool ( $[\alpha]_D^{20} = -19,8^\circ$ ) wies die ursprüngliche optische Aktivität ( $[\alpha]_D^{20} = -19,5^\circ$ ) auf. Ferner führte die Pyrolyse des (+)-Plinols-D unter identischen Bedingungen ebenfalls zu allen Diastereomeren mit voller optischer Aktivität. Diese Versuche zeigen, dass die Konfiguration an C-3 des Linalools (d. i. an C-1 der Plinole) bei der Reaktion unverändert bleibt.

2.2. *Die absolute Konfiguration des (+)-Plinols-D an C-3* als  $3R$  haben schon, wie oben gesagt, SEBE & NAITO [8] gesichert, indem sie Dihydroplinol-D (**20D**) mit Ameisensäure dehydratisierten und den entstandenen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff zu (–)- $\alpha$ -Isopropylglutarsäure (**14**) abbauten. Danach muss dem Kohlenwasserstoff die Struktur eines (+)-(3S)- $\Delta^1$ -Iridens zukommen.

<sup>6)</sup> Das hochaufgelöste Spektrum zeigte, dass das Signal  $m/e$  43 nur zu einem kleinen Teil von  $C_3H_7^+$  hervorgerufen wurde.

<sup>7)</sup> Die hier kurz zusammengefasste Analyse ist in der unter [11] zitierten Arbeit ausführlich beschrieben.

<sup>8)</sup> Definiert als  $\Delta I = I^{Em-0} - I^{Ap-L}$ . Der  $\Delta I$ -Wert stellt ein Mass für die «polaren» Wechselwirkungen der chromatographierten Verbindung mit der «polaren» stationären Phase: Emulphor-O, dar; vgl. [12].

<sup>9)</sup> Für Beziehungen zwischen Struktur und gas-chromatographischen Daten vgl. [12].

Die Hydrierung von Plinol-D bereitete uns jedoch Schwierigkeiten, weil dabei die  $\Delta^8$ -Doppelbindung teilweise isomerisiert wurde unter Bildung von *trans*- $\Delta^{3(6)}$ -Iridenol-(1) (**24**), dessen Hydrierung hauptsächlich zu Dihydroplinol-B (**20B**; vgl. 3.1) führte (Inversion an C-3). Es musste deshalb geklärt werden, ob SEBE & NAITO das dem Plinol-D oder aber das dem Plinol-B entsprechende  $\Delta^1$ -Iriden abbauten. Wir bereiteten den fraglichen Kohlenwasserstoff **11** auf einem eindeutigen Wege: Die Hydrierung des Plinylacetates-D (**3D**) an RANEY-Nickel in Methanol gab die entsprechende Dihydroverbindung (**10D**; Ausbeute 75%), deren Pyrolyse (400°/50 Torr/Verweilzeit 2,5 s/Stoffumsatz 91%) zu 56% (+)- $\Delta^1$ -Iriden (**11**) neben 39% (+)-*cis*- $\Delta^5$ -Iriden (**12**) und 6,4% (+)-*cis*- $\Delta^{1(6)}$ -Iriden (**13**) führte. (Alle drei Verbindungen zeigten im Kernresonanz-Spektrum die erwarteten Signale und im Massenspektrum das Molekulargewicht von 138.) Der erhaltene Kohlenwasserstoff **11** besass  $[\alpha]_D^{20} = +14,6^\circ$ , was mit der von SEBE & NAITO [8] gefundenen optischen Aktivität des Abbau-Kohlenwasserstoffes ( $[\alpha]_D^{20} = +21,6^\circ$ ) übereinstimmt. Somit ist die Chiralität des Plinols **2D** an C-3 als *R* sichergestellt.

2.3. *Relative Lage der Substituenten an C-2 und C-3*. Durch Ozonisieren ( $-70^\circ$ /Methylenchlorid) der Isopropenyl-Doppelbindungen liessen sich die vier Plinole leicht in die entsprechenden Methylketone **30A–D** überführen. Um die Gefahr der Epimerisierung zu verringern, wurden die Ozonide nicht katalytisch, sondern mittels Zinkstaub in Eisessig bei  $-20^\circ$  reduziert. Die erhaltenen 1,2-Dimethyl-3-acetylcyclopentanol-(1) (**30A–D**) zeigen im Kernresonanz-Spektrum das für ein Methylketon charakteristische scharfe Signal (bei  $\delta = 2,1\text{--}2,2$  ppm/S/3 P). Im IR.-Spektrum erscheint die Absorption der Hydroxylgruppe um  $\tilde{\nu} = 3400\text{ cm}^{-1}$ . Die vier Massenspektren zeigen das Molekel-Ion von 156 an, das ca. 3,5% des stärksten Signals bei *m/e* 43 ausmacht.

Beim Versuch der gas-chromatographischen Reinigung (Emulphor-O/180°) von **30A** wurden 30% eines Gemisches von Dehydratationsprodukten (4 Komponenten) und 70% Ausgangsprodukt gefasst. Aus dem Dehydratationsgemisch konnte die Hauptkomponente (15% des eingespritzten **30A**) rein isoliert und als (-)-(3*S*,4*R*)-*trans*-2,3-Dimethyl-4-acetyl-cyclopenten-(1) (**36**;  $[\alpha]_D^{20} = -92,3^\circ$ ) identifiziert werden.

Bei der gas-chromatographischen Reinigung von **30C** erhielt man 24% eines Dehydratationsgemisches (3 Komponenten), dessen Hauptkomponente (20% des eingespritzten **30C**) als (-)-(3*S*)-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopenten-(1) (**37**) identifiziert wurde ( $[\alpha]_D^{20} = -322^\circ$ ).

Die Behandlung der vier Methylketone mit 1*N* alkoholischer Kalilauge (1 Std. Rückfluss) führte zu folgenden Resultaten: **20A** blieb unverändert, ebenso **30B**; dagegen epimerisierten sich **30C** zu **30A** und **30D** zu **30B**. Folglich besitzen die Substituenten der Plinole **2C** und **2D** an C-2/C-3 die *cis*-Anordnung, gleich wie diejenigen der Ketone **30C** und **30D**.

2.4. *Relative Lage der Substituenten an C-1 und C-3*. Die in Tab. 2 zusammengestellten IR.-spektroskopischen Daten zeigen, dass die Ketogruppe der Abbauketone **30B** und **30C** mit der Hydroxylgruppe an C-1 interne Wasserstoffbrücken bilden. Dies ist nur dann möglich, wenn die Hydroxylgruppe am C-1 und die Acetylgruppe am C-3 die *cis*-Lage einnehmen.

2.5. *Relative Lage der Substituenten an C-1 und C-2*. Aus den Plinolen **2A–2D** wurden unter milden Bedingungen die entsprechenden Acetate **3A–3D** dargestellt. Durch Pyrolyse der Ester in der Gas-Phase erhielt man jeweils als Hauptkompo-

Tabelle 2. Die IR.-Absorptionsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Hydroxylgruppen der vier Acetylcyclopentanole **30A–30D** in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°

Konzentration	5%		0,02%	
	breite Bande	scharfe Bande	breite Bande	scharfe Bande
<b>30A</b>	3470	schwach bei 3610	–	3610
<b>30B</b>	3400	–	3400	–
<b>30C</b>	3450	–	3450	–
<b>30D</b>	3410	schwach bei 3610	–	3610

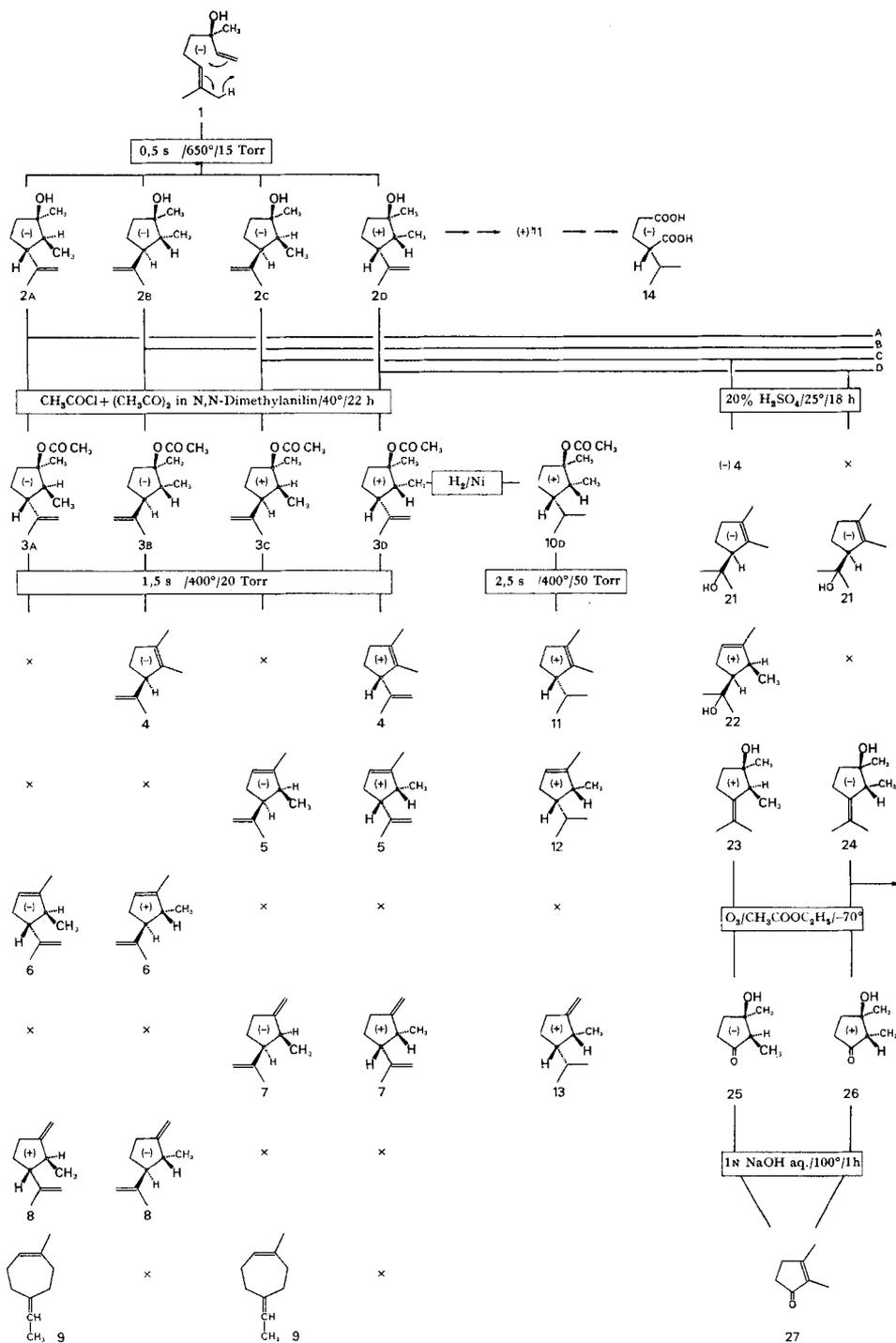
nennten diejenigen Kohlenwasserstoffe, die durch Eliminierung eines *cis*-ständigen Protons in  $\alpha$ -Stellung zur Acetat-Gruppe gebildet werden können (vgl. Tab. 3). Als Schlüsselverbindungen können die enantiomeren  $\Delta^{1,8}$ -Iridadiene (**4**) gelten, die aus den Acetaten **3B** und **3D** in über 50% Ausbeute gewonnen wurden, während sie aus **3A** und **3C** nur in Spuren entstanden. Daraus geht hervor, dass sich die Acetat-Gruppe im Paar **B/D** zum benachbarten Proton an C-2 in der *cis*-Lage befinden muss.

Aus der Bildung des Enantiomeren-Paares **5** (bzw. **7**) ersieht man, dass die Substituenten an C-2 und C-3 bei dem Diastereomeren-Paar **3C** und **3D** die gleiche relative Lage, jedoch inverse Chiralitätszentren aufweisen. Die analoge Überlegung gilt für das Paar **3A** und **3B** auf Grund der Bildung des Enantiomeren-Paares **6** (bzw. **8**).

Tabelle 3. Analyse der Pyrolysenprodukte der Plinylacetae **3A–3D**

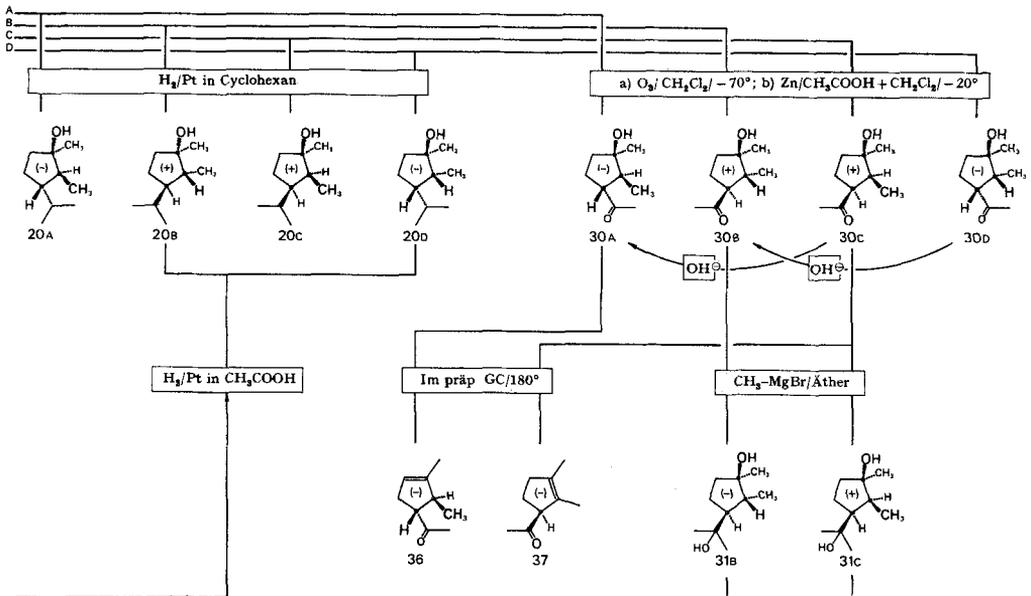
Die Zahlen der Tabelle sind Flächenprozent im Gas-Chromatogramm (Detektor: Wärmeleitfähigkeitszelle), die etwa den Gewichtsprozent entsprechen.  $\Sigma$  Proz. der Produkte = 100. In der letzten Zeile sind die Gew.-Proz. des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials angeführt. Das kursiv gedruckte optische Drehvermögen ( $[\alpha]_D^{20}$ ) ist für die Verunreinigung korrigiert.

Entstandene Produkte	Formel Nr.	Produkte aus			
		<b>3A</b> %	<b>3B</b> %	<b>3C</b> %	<b>3D</b> %
$\Delta^{1,8}$ -Iridadien	<b>4</b>	0	70 <i>–144°</i>	1,1	55 <i>+202°</i>
<i>cis</i> - <i>trans</i> - } $\Delta^{5,8}$ -Iridadien	<b>5</b>	0	0	56 <i>–250°</i>	27 <i>+247°</i>
	<b>6</b>	75 <i>–86°</i>	8,4	0	0
<i>cis</i> - <i>trans</i> - } $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien	<b>7</b>	0	0	27 <i>–46°</i>	15 <i>+38°</i>
	<b>8</b>	17 <i>+17°</i>	11 <i>–48°</i>	0	0
1-Methyl-5-äthyliden-cyclohepten	<b>9</b>	2,1	0	16	0
Nicht identifizierte Komp. (Anzahl)		6 (11)	11 (5)	1 (2)	3 (5)
Ausgangsmaterial	<b>3</b>	8	13	11	13



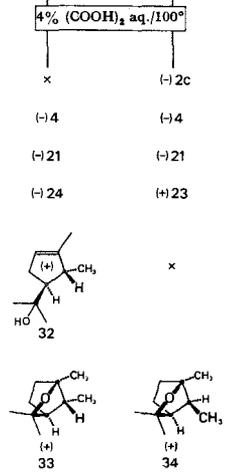
Formelschema

Die Bezeichnungen der chiralen Zentren bedeuten:  $\odot = R$ ;  $\ominus = S$



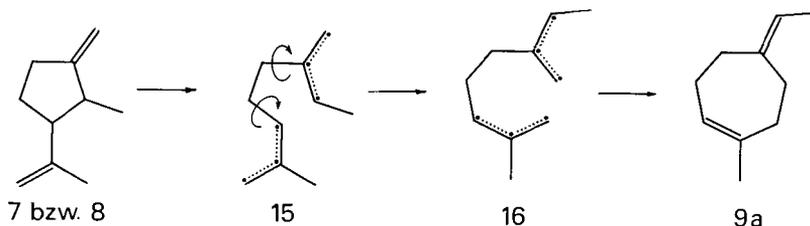
Mutmassliche maximale Drehvermögen der Verbindungen, \* in  $CCl_4$ , \*\* in Äthanol  
 ( $[\alpha]_D^{20}$  des Linalools = 21,6°)

2A:	44	8 :	20	24 :	50*
2B:	0,2*	10D:	8	25 :	ca. 93*
2C:	14,3*	11 :	16	26 :	ca. 31*
2D:	10,6*	12 :	114	30A:	80*
3A:	84	13 :	52*	30B:	18,7*
3B:	37,3	20A:	42	30C:	39
3C:	28,8	20B:	12,3	30D:	75*
3D:	20	20C:	9,0*	31B:	28*
4 :	223	20D:	0,6**	31C:	4,8*
5 :	277	21 :	52	32 :	68
6 :	95	22 :	21*	33 :	32
7 :	45	23 :	38*	34 :	65
				36 :	102*
				37 :	360*



Auch die gas-chromatographischen Daten geben einen Hinweis auf die relative Lage der Substituenten an C-2 und C-3 des *cis*-/*trans*-Paares **5/6** (bzw. **7/8**). Das *cis*-Iridadien **5** (bzw. **7**) weist einen höheren Retentionsindex auf als die *trans*-Verbindung **6** (bzw. **8**) an Apiezon-L als «apolarer» stationärer Phase. Dieser Hinweis steht im Einklang mit den Resultaten der Epimerisierungsversuche an den Acetylcyclopentanolten **30A–30**.

Unter den Produkten der Esterpyrolyse von Plinylacetat **3C** wurde das Cycloheptenderivat **9** in 16-proz. Ausbeute aufgefunden, während es aus dem Ester **3A** als Nebenkomponente anfiel. Die Entstehung dieser Verbindung ist über eine radikalische COPE-Umlagerung<sup>10)</sup> aus dem entsprechenden  $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadienen (**7** bzw. **8**) gemäss Formelschema: **7** bzw. **8**  $\rightarrow$  **15**  $\rightarrow$  **16**  $\rightarrow$  **9a** verständlich. Durch Spaltung der diallylischen Bindung entsteht das Diradikal **15**, dessen Rekombination unter anderem zu *cis*- und *trans*- $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien (**7** bzw. **8**) und zum Cycloheptenderivat **9** führen kann. Letzteres ist in zwei diastereomeren Formen denkbar. Die von uns isolierte Verbindung verhielt sich jedoch gas-chromatographisch einheitlich, was auf ein stereochemisch einheitliches Reaktionsprodukt hindeutet. Unter der Annahme, dass das Diradikal **15/16** die in den Iridadienen **7** bzw. **8** (aus **3C** bzw. **3A**) präformierte *cis*-Konfiguration der (C-2)-Methylgruppe während des Rekombinationsganges beibehält, sollte das Cycloheptenderivat mit der Konfiguration **9a** entstehen.



Das Fehlen des Cycloheptenderivates **9** unter den Pyrolyseprodukten von **3B** und **3D**, sowie die partielle Racemisierung von **8** aus **3A** im Gegensatz zu **8** aus **3B**,

Tabelle 4

Zusammenfassung der konfigurativen Zusammenhänge der Plinole A–D und ihrer Derivate

Lage der Substituenten	C-1	C-3	Hydroxyl an C-1 zu Methyl an C-2	Methyl an C-2 zu Isopropenyl an C-3	Hydroxyl an C-1 zu Isopropenyl an C-3
Auf Grund	der Annahme der Retention der Chiralität an C-3 des (-)-Linalools	des Abbaus des Plinols <b>2D</b> zu (-)- $\alpha$ -Isopropylglutarsäure	der Resultate der Pyrolyse der Plinylacetate <b>30A–D</b>	der Äquilibrierungsversuche der Ketone <b>30A–D</b>	der internen Wasserstoffbrückenbildung der Ketone <b>30A–D</b>
Plinol					
<b>2A</b>	<i>R</i>		<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>trans</i>
<b>2B</b>	<i>R</i>		<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
<b>2C</b>	<i>R</i>		<i>cis</i>	<i>cis</i>	<i>cis</i>
<b>2D</b>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>

<sup>10)</sup> Über radikalische COPE-Umlagerungen vgl. [13].

lässt sich nach dem augenblicklichen Stand unserer Untersuchungen noch nicht befriedigend erklären.

2.6. Die in 2.1–2.5 festgestellten konfigurativen Zusammenhänge, welche die Chiralität der Plinole **2A–2D** sowie ihrer Derivate beweisen, sind in Tab. 4 zusammengefasst.

2.7. Der stereochemische Verlauf der Cyclisation des (–)-Linalools. Die dem Prinzip einer intramolekularen ALDER'schen En-Synthese [14] entsprechende thermische Cyclisation des Linalools verläuft streng als Reaktion 1. Ordnung und ist reversibel. Kinetische Daten vom analogen Beispiel der thermischen Cyclisation des 2,6-Dimethyloctadiens-(2,7) [15] deuten auf einen synchronen Ablauf der 1,5-Wasserstoffverschiebung bei diesem Reaktionstypus hin.

Somit stellt der stereochemische Verlauf dieser Cyclisation bestimmte Anforderungen an die Konformation des Übergangszustandes während der Umlagerung. Zunächst müssen die beiden Doppelbindungen des Linalools die quasi-parallele Lage einnehmen, damit eine Überlappung der  $\pi$ -Bahnen an C-2 und C-6 ermöglicht wird. Ausserdem muss sich eines der Protonen der zwei Methylgruppen an der tertiären Doppelbindung auf Bindungsabstand dem C-1 der Vinyl-Doppelbindung nähern. Diese Anordnung erlaubt die Bildung der neuen  $\sigma$ -Bindung zwischen C-2 und C-6 des Linalools unter Übernahme des Protons durch die Vinylgruppe. Dadurch ist die Stereochemie des Plinols in der Stereochemie des Übergangszustandes vorbestimmt.

In Fig. 1 sind alle Konformationen des (–)-Linalools dargestellt, die unter Erfüllung der erwähnten Bedingungen zur Umlagerung führen können. In der Reihe a) sind jene Konformationen, bei denen die Umlagerung durch die zum Hydroxyl «cis»-ständige Methylgruppe geleitet wird. Unter diesen fehlt aus sterischen Gründen die Konformation, aus welcher Plinol **2B** gebildet würde. Analog fehlt unter den «trans»-Konformationen der Reihe b) diejenige, welche bei der Umlagerung **2A** geben könnte.

Es ist leicht einzusehen, dass die Konformationen **Bb** und **Da** wegen der ekliptischen Anordnung der Vinylgruppe und der 3-Methyl-Gruppe die energiereichsten sind

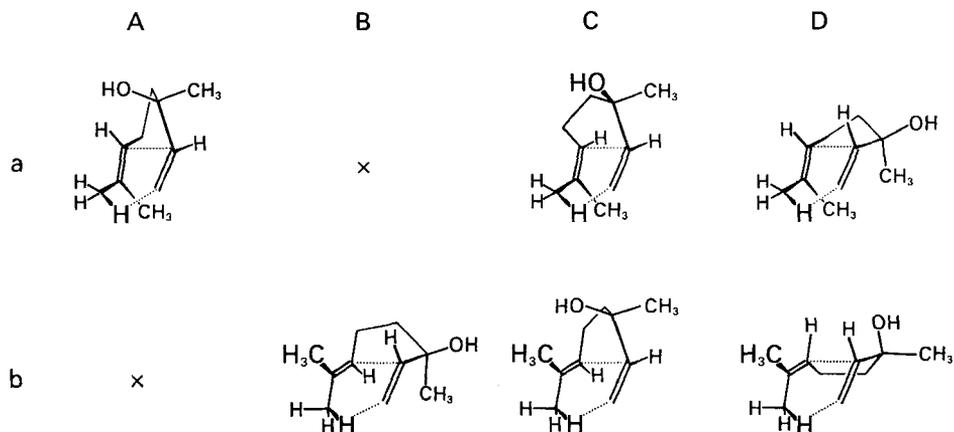


Fig. 1. Die Konformationen des (–)-Linalools im Übergangszustand

(durch Konformationsänderung des durch die C-Atome 2, 3, 4, 5 und 6 gebildeten Fünfringes kann sowohl **Bb** als auch **Da** eine zweite, energetisch etwas günstigere Konformation einnehmen, bei der die Vinyl- und Hydroxyl-Gruppen ekliptisch angeordnet sind, jedoch die Lage der Doppelbindungen unverändert bleibt). Durch Zusammenzählen der diskutierten günstigen und ungünstigen Konformationen im Übergangszustand erhält man folgende qualitative Reihe der Bildungstendenz der Plinole:

		<b>2B</b>	<b>2A</b>	<b>2D</b>	<b>2C</b>
Zahl der Konformationen	günstig	0	1	1	2
	ungünstig	1	0	1	0
Gef. Proz.:		9	15	26	50

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass zwischen den sog. Dach- und Sessel-ähnlichen Konformationen, wie sie v. DOERING & ROTH [16] für den Übergangszustand der COPE-Umlagerung des 3,4-Dimethylhexadiens-(1,5) formulierten, im Falle der ALDER'schen En-Synthese kein Unterschied besteht<sup>11)</sup>. Dies ist dadurch bedingt, dass ein Zentrum des Sechsring-Übergangszustandes durch ein Wasserstoffatom gebildet wird, dessen kugelsymmetrische 1s-Bahn die elektronische Äquivalenz der beiden Konformationen gewährleistet.

**3. Einige Iridan-Derivate im Zusammenhang mit weiteren Beweisen zur Struktur der Plinole.** – (–)-Plinol-C bzw. (+)-Plinol-D wurde 18 Std. bei Zimmer-temperatur mit 20-proz. wässriger Schwefelsäure geschüttelt. Die Zusammensetzung der dabei entstandenen Gemische ist in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Bei Behandlung der Plinole **2C** und **2D** mit wässriger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erhaltene Gemische. Vgl. dazu die Bemerkungen der Tabelle 3.

Entstandene Produkte	Formel Nr.	Chiralität an			aus <b>2C</b> %	aus <b>2D</b> %
		C-1	C-2	C-3		
(–)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien	<b>4</b>	–	–	R	10 –159°	0
(–)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8)	<b>21</b>	–	–	S	25 –20,9°	19 –16,9°
(+)- <i>cis</i> - $\Delta^5$ -Iridenol-(8)	<b>22</b>	–	S	S	5 +19,2°	0
(+)- <i>cis</i> -	<b>23</b>	R	S	–	21 +33,8°	0
(–)- <i>trans</i> -						
$\Delta^{3(8)}$ -Iridenol-(1)		R	R	–	0	40 –45,1°
<hr/>						
Ausgangsprodukte						
(–)-1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>cis</i> -Plinol	<b>2C</b>	R	S	S	28	
(+)-1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>cis</i> -Plinol	<b>2D</b>	R	R	R		31

<sup>11)</sup> Durch die in Fig. 1 gewählte Darstellung wird der Eindruck erweckt, dass die Konformationen der Reihe a) dachähnlich und die der Reihe b) sesselähnlich sind. Durch eine Drehung der Methylgruppe um die C–C-Einfachbindung kann jedoch jede der dachähnlichen Konformationen in eine sesselähnliche übergeführt werden und *vice-versa*.

Die beiden «Cineole» der Iridan-Reihe (1,8-Epoxyiridane **33** und **34**) wurden aus den 1,8-Diolen **31B** und **31C** mit *cis*-Hydroxylgruppen hergestellt. Diese letzteren waren aus den entsprechenden Plinolen **2B** und **2C** über die Acetylcyclopentanole **30B** und **30C** zugänglich. Die Umsetzung von **30B** und **30C** mit Methylmagnesiumbromid lieferte (–)-1,2-*trans*-2,3-*trans*-1,8-Iridandiol (**31B**) bzw. (+)-1,2-*cis*-2,3-*cis*-1,8-Iridandiol (**31C**) in einer Ausbeute von etwa 75%. Da Plinol-B unter den Cyclisationsprodukten des Linalools nur in untergeordneter Menge vorkommt, wurde zur präparativen Darstellung des Acetylcyclopentanols **30B** Plinol-D zu **30D** abgebaut und dieses zu **30B** epimerisiert. Zur Gewinnung der «Cineole» **33** und **34** destillierte man die Diole **31B** und **31C** nach Zusatz von 4-proz. wässriger Oxalsäure mit Wasserdampf (Resultate s. Tab. 6).

Tabelle 6. Zusammensetzung der durch Behandlung der Iridandiole **31B** und **31C** mit 4-proz. wässriger Oxalsäure bei 100° erhaltenen Gemische. Vgl. dazu die Bemerkungen der Tabelle 3.

Entstandene Produkte	Formel Nr.	Chiralität an			aus <b>31B</b> %	aus <b>31C</b> %
		C-1	C-2	C-3		
(–)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien	<b>4</b>	–	–	R	5 –163°	2 –150°
(–)-1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>cis</i> -Plinol	<b>2C</b>	R	S	S	0	20 –7,0°
(–)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8)	<b>21</b>	–	–	S	56 –47°	32 –41°
(+)- <i>cis</i> -	<b>23</b>	R	S	–	0	17 +21,6°
(–)- <i>trans</i> -						
$\Delta^{3(8)}$ -Iridenol-(1)	<b>24</b>	R	R	–	7 –40°	0
(+)- <i>trans</i> - $\Delta^5$ -Iridenol-(8)	<b>32</b>	–	R	S	13 +67°	0
(+)- <i>cis</i> -	<b>34</b>	R	S	S	0	21 +59°
(+)- <i>trans</i> -						
1,8-Epoxyiridan	<b>33</b>	R	R	S	17 +26,7°	0
Ausgangsprodukte						
(–)-1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>trans</i> -1,8-Iridandiol	<b>31B</b>	R	R	S	0	
(+)-1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>cis</i> -1,8-Iridandiol	<b>31C</b>	R	S	S		0

Die Strukturen der in den Tabellen 5 und 6 angeführten Verbindungen wurden für **2** und **4** durch direkten Vergleich mit den unter 2 beschriebenen Verbindungen gesichert, während die der noch unbekanntenen Substanzen (**21**, **22**, **23**, **24**, **32**, **33** und **34**) zunächst aus ihren UV-, Massen- und Kernresonanz-Spektren abgeleitet wurden. Ihre Stereochemie war dabei keineswegs gesichert. So entstand z. B. bei der Schwefelsäurebehandlung *beider* Plinole C und D das linksdrehende  $\Delta^1$ -Iridenol-(8) (**21**), das aus einem der beiden Plinole durch Inversion an C-3 entstanden sein musste. Deshalb wurden vor allem die Produkte aus der Schwefelsäure-Behandlung kritisch geprüft: Für die  $\Delta^{3(8)}$ -Iridenole-(1) (**23** und **24**) musste ein chemischer Beweis der Struktur erbracht werden. Dieser stützt zugleich die Struktur der Plinole (nicht

aber deren Stereochemie) auf unabhängigem Wege, da bei der Hydrierung von **24** Dihydroplinol **20B** gewonnen wurde.

Die Ableitung der Chiralität für die übrigen Verbindungen stützt sich auf die unter 3.2, 3.3 und 3.4 dargelegte Beweisführung.

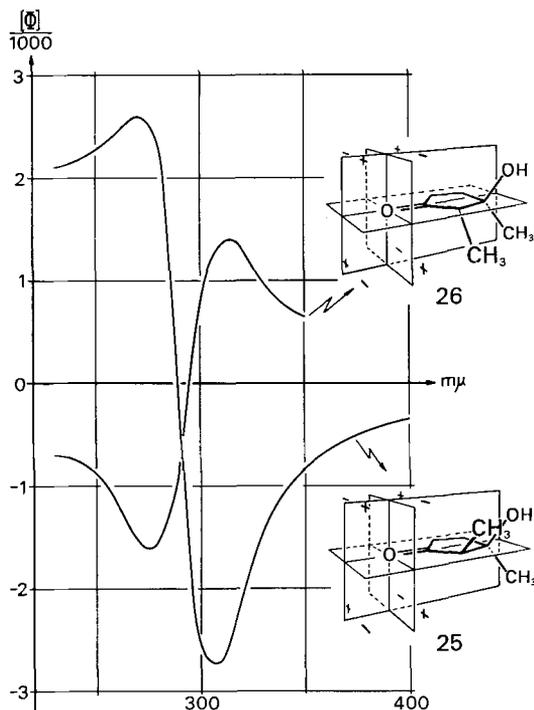


Fig. 2. Rotationsdispersionskurven der Hydroxycyclopentanone **25** und **26**

3.1. *cis-* und *trans*- $\Delta^{3(8)}$  Iridenol-(1) (**23** und **24**). Den bei der Schwefelsäure-Behandlung der Plinole erhaltenen beiden kristallinen Alkoholen (**23** aus **2C**: Smp.  $64^\circ$ ; **24** aus **2D**: Smp.  $80^\circ$ ) wurden auf Grund ihrer Spektren die Strukturen der diastereomeren  $\Delta^{3(8)}$ -Iridenole-(1) zugeordnet. Zur chemischen Beweisführung wurden beide Alkohole ozonisiert (Essigester;  $-70^\circ$ ) und die Ozonide an einem vorhydrierten Palladium/Calciumcarbonat-Kontakt reduziert. In den Vorläufen des abdestillierten Lösungsmittels wurde in beiden Fällen Aceton als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Smp.  $126^\circ$ ) nachgewiesen. Weiterhin entstand aus **23** (aus Plinol **2C**;  $[\alpha]_D^{20} = -84^\circ$ ) in 73% Ausbeute ein linksdrehendes, aus **24** (aus Plinol **2D**;  $[\alpha]_D^{20} = +29^\circ$ ) ein rechtsdrehendes Abbauketon (Ausbeute 65%). Beide Verbindungen zeigen im Kernresonanz-Spektrum die für 2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclopentanon erwarteten Signale. So das Dublett der Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe bei 0,95 ppm und das Singlett der Methylgruppe an der Hydroxylgruppe um 1,2–1,3 ppm. Im IR.-Spektrum erscheint die Absorption der Hydroxylgruppe um  $\bar{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ , und die Carbonylschwingung bei  $1733 \text{ cm}^{-1}$ . Durch kochende 1N wässrige Natriumhydroxidlösung (1 Std. Rückfluss) wurden **25** und **26** leicht zu 2,3-Dimethyl-cyclo-

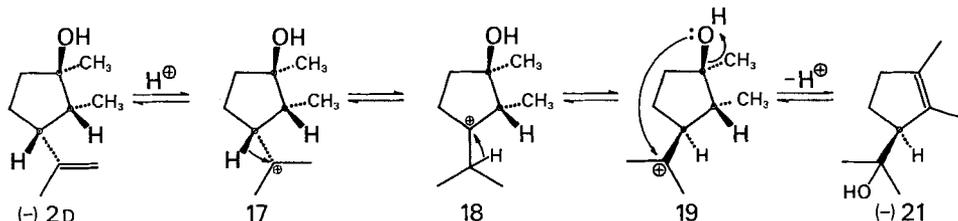
penten-(2)-on-(1) (**27**) (Smp. der 2,4-Dinitrophenylhydrazone: 233°) dehydratisiert, was ihre Aldolstruktur stützt, da 1,2-Ketoalkohole unter analogen Bedingungen nicht dehydratisiert werden. Die IR.-Spektren der Wasserabspaltungsprodukte waren deckungsgleich; sie zeigten die für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone charakteristischen Absorptionsfrequenzen bei  $\tilde{\nu} = 1697$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$ , während das UV.-Spektrum die erwarteten Maxima bei  $\lambda = 297\text{ nm}$  ( $\epsilon = 84$ ) und  $234\text{ nm}$  (15200) aufwies. Im Massen-Spektrum erschien das Signal des Molekel-Ions bei  $m/e$  110.

Ein Vergleich der Rotationsdispersions-Kurven<sup>12)</sup> (Fig. 2) der erhaltenen 2,3-Dimethyl-3-hydroxycyclopentanone zeigt, dass die Methylgruppe an C-2 des (–)-Ketons **25** (d. i. C-2 des Plinols **2C**) in einem negativen, diejenige des (+)-Ketons **26** in einem positiven Oktanten liegen muss, d. h. die Chiralität C-2 der Plinole bleibt während der Behandlung mit Schwefelsäure unverändert. Die Hydrierung von **24** mit Platinoxid in Eisessig führte zu (+)-Dihydroplinol **20B** (96%;  $[\alpha]_D^{20} = +11,8^\circ$ ) neben 4% **20D** (Smp. 118°;  $[\alpha]_D^{20} \approx -0,1^\circ$ ). Danach ist die Chiralität an C-1 ebenfalls erhalten geblieben. Ferner liefert diese Verknüpfung zugleich einen zusätzlichen Strukturbeweis der Plinole.

3.2. (–)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8) (**21**). Die linksdrehenden Alkohole aus der Schwefelsäure-Behandlung der Plinole **2C** und **2D** waren mit den Alkoholen, die durch Dehydratisierung der Iridandiole **31B** und **31D** gewonnen wurden, bis auf das wesentlich niedrigere Drehvermögen identisch. Wären die Konfigurationen der chiralen Zentren bei der Schwefelsäure-Behandlung der Plinole erhalten geblieben, so hätten aus **2C** und **2D** jedoch die enantiomeren  $\Delta^1$ -Iridenole-(8) entstehen sollen.

Die absolute Konfiguration des linksdrehenden **21** wurde durch Verknüpfung mit dem Kohlenwasserstoff (–)-**4** bewiesen: Aus (–)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8) ( $[\alpha]_D^{20} = -46,7^\circ$ ) wurde sein Acetat bereitet ( $\alpha_D^{20} = -45^\circ$ ), dessen Pyrolyse neben unverändertem Ausgangsmaterial (61%) zu (–)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien ((–)-**4**; 62%;  $[\alpha]_D^{20} = -195^\circ$ ) als Hauptkomponente führte.

Da somit dem linksdrehenden **21** die absolute Konfiguration *S* zukommt, entsteht dieser Alkohol bei der Schwefelsäure-Behandlung des Plinols-D unter Konfigurations-Umkehr an C-3, wobei die Reaktion schrittweise ablaufen muss: Epimerisierung an C-3 und *nachfolgende* Ausbildung der  $\Delta^1$ -Doppelbindung. Eine solche Möglichkeit ist im Formelschema (–)-**2D**  $\rightarrow$  **17**  $\rightarrow$  **18**  $\rightarrow$  **19**  $\rightarrow$  (–)-**21** angedeutet worden. Die Stabilisierung des Kations **17**, **18** oder **19** unter Protonabspaltung



und Ausbildung der  $\Delta^{3(8)}$ -Doppelbindung führt ohne Inversion zum (–)-*trans*- $\Delta^{3(8)}$ -Iridenol-(1) (**24**). Das (–)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8) (**21**) würde dabei zum Teil aus dem Car-

<sup>12)</sup> Die Aufnahme verdanken wir Prof. Dr. W. KLYNE, Westfield College, London.

bonium-Ion **19** entstehen, das aus sterischen Gründen energieärmer ist als **17** oder **18**. Das enantiomere könnte durch Dehydratisierung des in kleinen Mengen gebildeten (nicht nachgewiesenen) 1,2-*trans*-2,3-*cis*-1,8-Iridandiols (**17** + OH<sup>⊖</sup>) auch entstehen, was die teilweise Racemisierung erklären würde.

3.3. *cis*- und *trans*- $\Delta^5$ -Iridenol-(8) (**22** und **32**). Bei der Schwefelsäure-Behandlung des Plinols **2C** und bei der Oxalsäure-Behandlung des Diols **31B** wurden zwei Alkohole gewonnen, die auf Grund ihrer fast deckungsgleichen Massenspektren Diastereomere sein müssen, und deren spektroskopische Eigenschaften mit der Struktur der  $\Delta^5$ -Iridenole-(8) in Einklang standen. Aus dem Diol **31B** sollte die thermodynamisch stabilere *trans*-Verbindung (**32**) entstehen, ohne Reaktion an den chiralen Zentren C-2 und C-3. Dadurch ist die Chiralität von **32** plausibel. Folglich muss der Alkohol **22** die *cis*-(2S, 3S)- $\Delta^5$ -Iridenol-(8)-Struktur besitzen.

3.4. *cis*- und *trans*-1,8-Epoxyiridan (**34** und **33**). Bei der Oxalsäure-Behandlung der Diole **31** wurde in etwa 20% Ausbeute je ein tiefsiedender, nach Cineol riechender Äther erhalten, dessen Spektren mit der Struktur der diastereomeren Äther **34** (aus **31C**) und **33** (aus **31B**) in Einklang standen. Für die Retention der Konfiguration spricht, dass *beide* diastereomere Epoxyiridane erhalten wurden.

Die Arbeit wurde von der Firma FIRMENICH & CIE, Genf, finanziell unterstützt. Wir danken Herrn E. BAUMANN für die Bestimmung der gas-chromatographischen Daten.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** – Bei der abgekürzten Beschreibung der Identifikation der einzelnen Komponenten bedeutet:

GC: Gas-chromatographische Daten;  $I_{190}^A$ : Retentionsindex [12] an der «apolaren» stationären Phase Apiezon-L<sup>13</sup>) bei 190°,  $I_{190}^P$ : Retentionsindex an der «polaren» stationären Phase Emulphor-O<sup>14</sup>). Die für die Bestimmung der Indices verwendete Apparatur wurde früher beschrieben [17].

PhD: Die physikalischen Daten waren innerhalb der Fehlergrenze mit denen der Referenzverbindung gleich.

EA: Die Elementaranalyse (C, H) entsprach innerhalb der Fehlergrenze von 0,2% der Elementarformel.

IR., UV., KR. und MS.: Das IR.-Absorptionsspektrum, das UV.-Absorptionsspektrum, das Kernresonanzspektrum bzw. das Massenspektrum waren mit denjenigen der Referenzsubstanz deckungsgleich.

Die zu analysierenden flüchtigen Gemische wurden schrittweise an den beiden stationären Phasen: A: Apiezon-L/Celite = 35:65 (Gew./Gew.) und P: Emulphor-O/Celite = 35:65 (Gew./Gew.) in ihre reinen Komponenten zerlegt. Als Kolonnen dienten Pyrexrohre von 240 cm Länge, Innendurchmesser 1,5 cm. Es wurde eine schon beschriebene Apparatur [18] verwendet. Die Substanzen wurden mit Hilfe rotierender Kühltaschen gesammelt [19]. Dabei bezeichnete man die aus dem «apolaren» (Apiezon-L) Trennungsgang resultierenden Fraktionen mit grossen lateinischen und die aus dem «polaren» (Emulphor-O) mit kleinen griechischen Buchstaben, z. B.: Fr.  $\alpha$ B stellt eine Komponente oder Fraktion dar, welche folgendermassen isoliert wurde: An Emulphor-O zerfiel das Gemisch in eine oder mehrere Fraktionen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... usf.). An Apiezon-L zerfiel Fr.  $\alpha$  dann weiter in mindestens 2 Fraktionen ( $\alpha$ A,  $\alpha$ B, ... usf.). Die Fraktionenbezeichnung beschreibt also den gas-chromatographischen Trennungsgang. Für Einzelheiten vgl. [20].

Die Smp. sind im evakuierten Röhrchen bestimmt und korrigiert. – Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH, Zürich, (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

Die physikalischen Daten aller Substanzen sind im Anhang zusammengestellt.

<sup>13</sup>) SHELL OIL COMPANY.

<sup>14</sup>) BASF AG, Ludwigshafen a. Rhein.

**4.1. Die Reaktionen zu Kapitel 1.** – 4.1.1. *Pyrolyse von (-)-Linalool* ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $-19,5^\circ$ ) ( $1 \rightarrow 2A + 2B + 2C + 2D$ ): 800 g (-)-Linalool liess man mit einer Geschwindigkeit von 2 g/min in einen auf 350–400°C vorgewärmten, mit einer unter Argon-Verschluss stehenden Kapillare versehenen 500-ml-Kolben tropfen. Das gasförmige Linalool wurde durch ein 100 cm langes Quarzrohr von 26 mm Innendurchmesser geleitet, das zur Hälfte mit gesinterten RASCHIG-Ringen aus Quarz gefüllt war und der gesamten Länge nach elektrisch auf 650° erhitzt wurde (Verweilzeit bei 650°: ca. 0,5 s). Die Pyrolyseapparatur stand unter einem Vakuum von 15 Torr. Das Pyrolysat wurde in einem auf  $-20^\circ$  gehaltenen Kühler kondensiert (670 g); das Leichtflüchtige passierte danach zwei mit Trockeneis/Äther bzw. flüssiger Luft gekühlte Fallen (in beiden Fallen zusammen 45 g). Ausbeute: 715 g (89,5% d. Th.). Gas-chromatographische Analyse (7,5-m-Glaskolonne/Apiezon-L/170°) der vereinigten Produkte: Leichtflüchtiges: ( $I_{170}^A < 800$ ) 29,8% (3 Subst., ca. 1:1:1); Mittelfraktion: ( $I_{170}^A$ : 810–1052) 6,1% (mind. 9 Subst.); höhere Fraktion: ( $I_{170}^A$ : 1076) 27,7% (-)-Linalool; ( $I_{170}^A$ : 1093) 6,5% Plinol-A; ( $I_{170}^A$ : 1118) 3,6% Plinol-B; ( $I_{170}^A$ : 1142) 21,0% Plinol-C; ( $I_{170}^A$ : 1163) 10,7% Plinol-D; ( $I_{170}^A$ : 1174) 1,7% (+)-Campher. Der (+)-Campher stellte eine Verunreinigung des verwendeten (-)-Linalools dar ( $[\alpha]_D^{20} = +40,8^\circ/c = 5$ ,  $CCl_4$ ; Smp. 178°).

Bei der fraktionierten Destillation gingen bei 79–92°/10 Torr 500 g Öl über. Analytisches Gas-Chromatogramm: 4,2% Leichtflüchtiges, mind. 4 Subst.; 37,3% (-)-Linalool (186 g; 1,21 Mol); 8,7% Plinol-A; 4,8% Plinol-B; 28,2% Plinol-C; 14,7% Plinol-D und 2,1% (+)-Campher. Das Leichtflüchtige wurde nicht weiter untersucht.

Diese Pyrolyse wurde mit den gleichen Mengen unter denselben Bedingungen mehrmals mit praktisch unverändertem Ergebnis wiederholt.

4.1.2. *Isolierung von (-)-Linalool aus dem Pyrolysenprodukt*: Ein kleiner Teil (38 g) der höher siedenden Fraktion des Pyrolysenprodukts wurde im Wasserstrahl-Vakuum destilliert. Die dabei erhaltene Fraktion (Sdp. 95°; 8,7 g) enthielt das schlecht zu trennende Paar: Plinol-A und Linalool als Hauptkomponente. Durch sukzessives Auftrennen an den stationären Phasen Apiezon-L und Emulphor-O (190°) wurden erhalten:

Fr.  $\alpha A$ : (-)-Linalool (484 mg; Verunreinigung 1,2% Plinol-A mit  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-39,5^\circ$ ),  $[\alpha]_D^{20} = -20,1^\circ$  (korr. Wert gemäss Verunr.:  $[\alpha]_D^{20} = -19,8^\circ$ ). Identifikation: IR., KR., PhD.

Fr.  $\alpha B$ : (-)-Plinol-A (190 mg; Verunreinigungen 1,9%, mind. 2 Subst.) und Fr.  $\beta A$ : (-)-Plinol-B (69 mg; Verunreinigung < 1%). Die Plinole A und B waren identisch mit den Verbindungen aus dem Haupttrenngang (vgl. weiter unten). Identifikation: IR., KR.

4.1.3. *Entfernung des (-)-Linalools aus dem Pyrolysenmisch durch Oxydation nach STOLL & COMMARMONT* [10] ( $1 \rightarrow Citral$ ): In einem Rundkolben wurden 430 g der höher siedenden «Pyrolysenfraktion» (laut analytischem Gas-Chromatogramm 160 g [1,04 Mol] Linalool enthaltend) unter Rühren mit 1,4 l Wasser, 160 g (2,66 Mol) Eisessig, 160 ml Benzol, und zum Schluss mit 100 g (1 Mol) konz. Schwefelsäure in 100 ml Wasser versetzt. Dann gab man 310 g (1,04 Formelgew.) Natriumdichromat, in 340 ml Wasser gelöst, in vier Chargen über 70 min verteilt hinzu. Zwischen der 2. und 3. Charge fügte man 100 g (1 Mol) konz. Schwefelsäure in 100 ml Wasser gelöst, sowie 160 ml Benzol zu. Zwischen der 3. und 4. Charge gab man 60 g konz. Schwefelsäure (0,6 Mol) gelöst in 60 ml Wasser zu und rührte nach der letzten Charge noch während 80 min weiter, wobei die Temperatur nie über 50° anstieg. Die abgetrennte Benzolschicht wurde mit 10-proz. wässriger Sodalösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 380 g (89% d. Th.) Rückstand, der in 2 l Äther aufgenommen wurde und, zur Entfernung des Citrals, in 5 Portionen mit einer Lösung von 400 g Natriumsulfid und 160 g Natriumhydrogencarbonat in 1500 g Wasser geschüttelt wurde. Die ätherischen Extrakte wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft: 203 g Öl (30% bez. auf das Ausgangsmaterial). GC: 7,9% leichtflüchtige Komp. (mind. 4 Subst.); 1,2% Linalool; 14% Plinol-A; 6,5% Plinol-B; 37% Plinol-C; 17% Plinol-D; 2,8% Campher, 14% Citral.

4.1.4. *Zerlegen des von Linalool befreiten Plinolgemisches*: 65 g dieses Plinolgemisches wurden aus einem 100-ml-VIGREUX-Destillierkolben (Stickstoffatmosphäre/12 Torr) destilliert: Fr. 1 (92–96°; 12,8 g): Plinol-A, -B und -C; Fr. 2 (98°, 13,5 g): Plinol-B, -C und -D; Fr. 3 (104°, 9,9 g): wenig Plinol-C und -D neben Citral; Fr. 4 (110°; 9,5 g): Citral; Rückstand (9,2 g) und Kühlfalleninhalt (5,0 g). Die Fraktionen 3 und 4 sowie Rückstand und Kühlfalleninhalt wurden nicht weiter untersucht.

(+)-*Plinol-D*: Die Fraktion 2 (13,5 g) wurde in 20 ml Petroläther (BDH-Analar/30–40°) aufgenommen und bei –20° stehengelassen. Der gelbe Kristallbrei wurde noch 6mal aus Petroläther umkristallisiert: 6,23 g Kristalle, Smp. 93°; Verunreinigung < 1%.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,49 H 11,50%

Die vereinigten Mutterlaugen aus der Kristallisation des Plinols-D wurden vom Lösungsmittel befreit und zur Fraktion 1 gegeben (zusammen 19,8 g). Dieses Gemisch wurde bei 200° am präparativen Gas-Chromatographen (Emulphor-O) in 5 Schüben zu je 6 ml in 4 Fraktionen vorge trennt: Fr. 1: 1,450 g (mind. 6 leichtflüchtige Komponenten und Plinol-A, -B und -C); Fr. 2: 2,210 g (Plinol-A, -B und -C; ca. 2:1:6); Fr. 3: 10,420 g (Plinol-A, -B, -C und -D; ca. 1:1:3:1); Fr. 4: 3,340 g (Plinol-C und -C; ca. 2:3; wenig Citral). Die Fraktion 1 wurde nicht weiter untersucht. Aus den Fraktionen 2 und 3 wurden durch systematisches Auftrennen an Emulphor-O und Apiezon-L bei 170–190° isoliert:

Fr.  $\alpha$ A: (–)-*Plinol-A* (1365 mg; Verunreinigung 1,9%, mind. 2 Subst.).

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,70 H 11,74%

Fr.  $\beta$ A: (–)-*Plinol-B* (1012 mg; Verunreinigung < 1%).

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,65 H 11,44%

Fr.  $\beta$ B: Noch unreines (–)-*Plinol-C* (6,30 g). Aus Petroläther einmal umkristallisiert: 5,43 g Kristalle, Smp. 36,5–37,5°. Verunreinigung 1,5%, 1 Subst.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,73 H 11,93%

Fr.  $\gamma$ A: (+)-*Plinol-D* (850 mg). Die Daten der aus dieser Auftrennung gewonnenen Substanz deckten sich mit denen der durch Auskristallisation erhaltenen Verbindung.

Aus der analogen Wiederholung der Zerlegung weiterer Ansätze resultierten mit kleinen Abweichungen dieselben Substanzmengen.

4.1.5. *Katalytische Hydrierung der Plinole (2 → 20)*. – a) (–)-*Plinol-A*: Zu 15 mg in 5 ml Cyclohexan vorhydriertem Platinoxid wurde eine Lösung von 330 mg Plinol-A in 5 ml Cyclohexan gegeben. Nach Aufnahme eines Mol.-Äqu. Wasserstoff (190 Min./25°), Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels: 294 mg Rückstand. Analytisches Gas-Chromatogramm: 92% Dihydroprodukt und 8% Ausgangssubstanz. Die gas-chromatographische Reinigung an Apiezon-L bei 170° gab 236 mg (71%; Verunreinigung 1%, 1 Subst.). (–)-1,2-cis-2,3-trans-*Iridanol-(1)* (**20A**).

$C_{10}H_{20}O$  Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,78 H 12,95%

b) (–)-*Plinol-B*: 260 mg Plinol-B, analog hydriert (110 Min./25°), ergaben 215 mg Rohprodukt. Analytisches Gas-Chromatogramm: 84% Dihydroprodukt und 16% Ausgangssubstanz. Die gas-chromatographische Reinigung an Emulphor-O bei 165° gab 142 mg (54%; Verunreinigung 3%, 1 Subst.). (+)-1,2-trans-2,3-trans-*Iridanol-(1)* (**20B**).

$C_{10}H_{20}O$  Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,46 H 12,52%

c) (–)-*Plinol-C*: Die analoge Hydrierung (60 Min./25°) von 260 mg (1,68 mMol) Plinol-C gab 234 mg Rohprodukt. Analytisches Gas-Chromatogramm: 91% Dihydroprodukt und 9% Ausgangssubstanz. Die gas-chromatographische Reinigung an Emulphor-O bei 170° gab 164 mg (62,5%; Verunreinigung < 1%) (+)-1,7-cis-2,3-cis-*Iridanol-(1)* (**20C**).

$C_{10}H_{20}O$  Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,48 H 12,55%

d) (+)-*Plinol-D*: Die analoge Hydrierung (150 Min./25°) von 648 mg Plinol-D gab 635 mg Rohprodukt. Analytisches Gas-Chromatogramm: 99% Dihydroprodukt und 1% Ausgangssubstanz. Das Rohprodukt sublimierte bei 98°/12 Torr und schmolz bei 118,5° (330 mg;  $[\alpha]_D^{20} = -2,6^\circ$ ; 50%). Die Hydrierung kam bei mehreren Versuchen nach der Aufnahme von ca. 0,6–0,7 Mol.-Äqu. Wasserstoff zum Stillstand. Das Rohprodukt verhielt sich gas-chromatographisch zwar einheitlich, KR.- und MS.-Spektren zeigten jedoch, dass es immer *trans*-1<sup>3(6)</sup>-Iridenol-(1) (**24**) enthielt. Nach zweimaliger Sublimation und dreimaliger Kristallisation aus Cyclohexan wurde ein reines Produkt erhalten:  $[\alpha]_D^{20} = -0,5^\circ$  ( $c = 5$  in Äthanol), Smp. 121,5°, dessen Spektren die Signale von **24** nicht mehr aufwiesen.

$C_{10}H_{20}O$  Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,68 H 12,66%

**4.2. Die Reaktionen zu Kap. 2.** – 4.2.1 (ad 2.1). *Retropyrolyse des (+)-Plinols-D*: 6,25 g (+)-Plinol-D (Smp. 91–92°) wurden in einem 50-ml-Kolben vorgelegt, auf 300° erwärmt und in der unter 4.1.1 beschriebenen Apparatur bei 650°/17 Torr pyrolysiert. Das Pyrolysat wurde in Äther aufgenommen, diese Lösung mit Eiswasser gewaschen, und durch Destillation vom Lösungsmittel befreit: 4,54 g Öl (73%). Zusammensetzung anhand des analytischen Gas-Chromatogrammes (100-m-Stahlkapillare/Apiezon-L/130°): mind. 20 leichtflüchtige Komponenten, 35,0%; Linalool, 4,7%; Plinol-A, 7,3%; Plinol-B, 4,3%; Plinol-C, 7,7%; Plinol-D, 41,0%. Mittels präparativer Gas-Chromatographie (Emulphor-O/160°) wurden 4 Fraktionen erhalten: Fr.  $\alpha$  (leichtflüchtige Komponenten): 1400 mg; Fr.  $\beta$  (Linalool und Plinol-A): 490 mg; Fr.  $\gamma$  (Plinol-B und Plinol C): 500 mg; Fr.  $\delta$  (Plinol-D): 1700 mg. Fr.  $\alpha$  wurde nicht weiter untersucht.

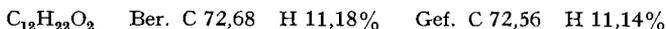
Linalool und Plinol-A sind schwierig zu trennen, so dass die Substanzmenge der Fr.  $\beta$  dazu nicht genügte. Fr.  $\gamma$  zerfiel an einer Apiezon-L-Kolonnen in folgende 2 Komponenten:

Fr.  $\gamma$ A: 48 mg (–)-*Plinol-B* (Verunreinigung 5% Plinol-C); Smp. 43,5–44,5°; Misch-Smp. mit Plinol-B aus der Linalool-Pyrolyse ebenso. Weitere Identifikation: IR.

Fr.  $\gamma$ B: 154 mg (–)-*Plinol-C* (Verunreinigung < 1%); Smp. 36,5–37,5°; Misch-Smp. mit derselben Verbindung aus der Linalool-Pyrolyse ebenso. Weitere Identifikation: IR.

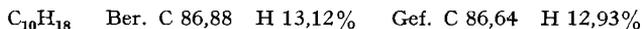
Fr.  $\delta$  gab nach wiederholter Reinigung an Emulphor-O (170°) 610 mg (+)-*Plinol-D* (Verunreinigung 0,4%, 1 Subst.); Smp. 92–92,5°; Misch-Smp. mit Ausgangsprodukt ebenso. Weitere Identifikation: IR.

4.2.2 (ad 2.2). – a) (+)-1,2-trans-2,3-cis-Iridanyl-(1)-acetat (**3D**  $\rightarrow$  **10D**; für das Bereiten von **3D** vgl. 4.2.5): 11,4 g Plinylacetat-D ( $[\alpha]_D^{20} = +16,2^\circ$ ), in 100 ml Methanol gelöst, wurden mit 1,5 g frisch zubereitetem RANEY-Nickel versetzt. Nach Aufnahme eines Mol-Äqu. Wasserstoff (150 Min./25°) und Abfiltrieren des Katalysators destillierte man das Gemisch aus einem VIGREUX-Kolben. Hauptfraktion (89–91°/10 Torr): 8,575 g (75%, Verunreinigung < 1%) (+)-1,2-trans-2,3-cis-Iridanyl-(1)-acetat. Esterzahl: 288 (101% d. Th.).

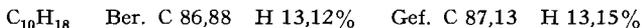


b) *Pyrolyse des (+)-1,2-trans-2,3-cis-Iridanyl-(1)-acetats (10D  $\rightarrow$  11 + 12 + 13)*: In der unter 4.1.1 beschriebenen Apparatur und unter identischen Bedingungen (jedoch 50 Torr) wie für die Plinylacetate (vgl. 4.2.5) wurden 8,0 g (+)-1,2-trans-2,3-cis-Iridanyl-(1)-acetat ( $[\alpha]_D^{20} = +6,35^\circ$ ) pyrolysiert. Das Pyrolysegemisch wurde in Äther aufgenommen und mit Eiswasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 4,9 g (88%) Öl zurück. Analytisches Gas-Chromatogramm (7-m-Glaskolonnen/Apiezon-L/130°): 1 Pik, 85%; 1 Pik, 5,8%; Ausgangsprodukt, 8,9%. Im KR-Spektrum erwies sich die Substanz des ersten Piks (85%) als ein binäres Gemisch zweier sich gas-chromatographisch beinahe identisch verhaltender Verbindungen. An Dibutyl-tetrachlorphthalat<sup>15</sup>) zerfiel dieses Gemisch in Komponente 1: 50% und Komponente 2: 35%. Die Auftrennung des Pyrolysegemisches durch präparative Gas-Chromatographie (Emulphor-O/150°) gab 3 Fraktionen: Fr.  $\alpha$ , 2420 mg; Fr.  $\beta$ , 92 mg; Fr.  $\gamma$ , 191 mg (Ausgangsprodukt). Die Fr.  $\alpha$  zerfiel an Dibutyl-tetrachlorphthalat (130°) in zwei Komponenten (531 und 206 mg). Aus dem gesamten Trennungsgang resultierten (ausser dem Ausgangsprodukt) folgende Komponenten:

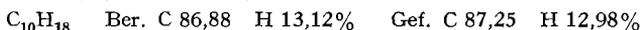
Fr.  $\alpha$ 1: 531 mg (+)- $\Delta^1$ -Iriden (55% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung: 6% (+)-cis- $\Delta^5$ -Iriden).



Fr.  $\alpha$ 2: 206 mg (+)-cis- $\Delta^5$ -Iriden (39,7% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung < 1%).



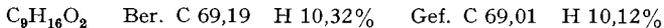
Fr.  $\beta$ : 92 mg (+)-cis- $\Delta^{1(6)}$ -Iriden (6,4% des umgesetzten Anteils; Verunreinigungen: 3,5% (+)- $\Delta^1$ -Iriden und 3% (+)-cis- $\Delta^5$ -Iriden).



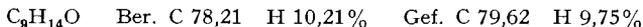
4.2.3 (ad 2.3). – a) *Ozonspaltung der Plinole (2A-D  $\rightarrow$  30A-D; sowie 30A  $\rightarrow$  36 und 30C  $\rightarrow$  37)*. – aa) *Plinol-A*: 2,0 g Plinol-A (Reinheit: 98%) wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst bei –70° ozonisiert. Dann versetzte man die Lösung unter starkem Rühren bei –20° mit 50 ml Eisessig und gab in kleinen Portionen auf 2,5 Std. verteilt 8,0 g Zinkstaub hinzu. Das auf Eis filtrierte Gemisch wurde von der Methylenchlorid-Phase abgetrennt und die wäss. Phase mit Äther ex-

<sup>15</sup>) MAY & BAKER LTD., Dagenham, England.

trahiert. Die Äther- und Methylenchlorid-Lösungen wurden mit ges. Natriumcarbonat, dann mit Wasser gewaschen. Die Lösungen wurden vereinigt; nach Abdestillieren der Lösungsmittel blieben 1,60 g (79%) Kristalle von (-)-1,2-cis-2,3-trans-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(1) (**30A**) zurück. Aus Petroläther umkristallisiert, Smp. 56,5° (Verunreinigung < 1%).

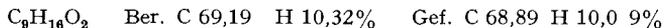


Beim Versuch der gas-chromatographischen Reinigung (Emulphor-O/180°) von 600 mg **30A** (Reinheit: 98%) gab das Chromatogramm das typische Bild der Zersetzung, neben dem Pik des Ausgangsproduktes. Die Zersetzungsprodukte wurden aufgefangen, die Hauptkomponente isoliert, gereinigt (83 mg Öl, Verunreinigung 3,6%, 1 Komp.) und mittels der spektroskopischen Eigenschaften als (-)-trans-2,3-Dimethyl-4-acetyl-cyclopenten-(1) (**36**) identifiziert.

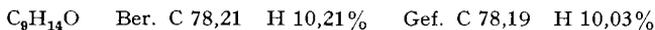


ab) *Plinol-B*: Die analoge Ozonspaltung von 154 mg Plinol-B (Smp. 44,5–45,5°) gab 45 mg (29%; Verunreinigung < 1%) (+)-1,2-trans-2,3-trans-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(1) (**30B**).

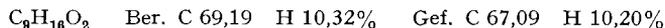
ac) *Plinol-C*: 3696 mg Plinol-C (Smp. 36,5–37,5°) ergaben 3430 mg (92%; Verunreinigung 6%; 2 Subst.) (+)-1,2-cis-2,3-cis-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(1) (**30C**). 500 mg Rohprodukt wurden an Emulphor-O bei 180° gereinigt. Verunreinigung: 3,8% Abbauketon des Plinols-A.



Bei der Reinigung von **30C** mittels präparativer Gas-Chromatographie wurde ein Vorlauf erhalten: Wasserabspaltungsprodukte, deren Hauptkomponente nach wiederholtem Chromatographieren rein erhalten (73 mg; Verunreinigung 2,3%; 1 Komp.) und als (-)-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopenten-(1) (**37**) identifiziert wurde.



ad) *Plinol-D*: 5,88 g Plinol-D (Smp. 93°) ergaben 5,406 g (91%; Verunreinigung: 6% Epimeres **30B**) (-)-1,2-trans-2,3-cis-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(1) (**30D**). 400 mg Rohprodukt wurden an Emulphor-O (170°) gereinigt und anschliessend 2mal aus Petroläther umkristallisiert: Smp. 41° (Verunreinigung < 1%).

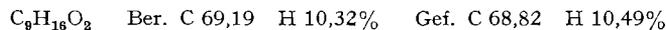


b) *Behandlung der 1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentenole-(1) mit Base* (**30A** → **30B** → **30C** → **30A**; **30D** → **30B**): 200 mg Methylketon **30A** wurden unter Rückfluss 3 Std. mit 5 ml 1N alkoholischer Kaliumhydroxidlösung gekocht. Nach Verdünnen mit 15 ml Wasser neutralisierte man mit 1N Salzsäure, extrahierte mit Äther und destillierte diesen ab: 180 mg Rückstand (88% des Ausgangsprodukts). Zweimalige Umkristallisation aus Petroläther gab 43 mg reines Ausgangsprodukt vom Smp. 56°.

Die analoge Behandlung von 20 mg des Methylketons **30B** gab 15 mg Ausgangsprodukt. Identifikation: IR.

Die analoge Behandlung von 200 mg des Methylketons **30C** gab nach zweimaliger Umkristallisation des Rohproduktes (174 mg, 87%) aus demselben Petroläther 32 mg *Methylketon* **30A** vom Smp. 56°; Misch-Smp. mit authentischem **30A** ebenso.

Die analoge Behandlung von 4,6 g des Methylketons **30D** gab 4,238 g (93%) Rohprodukt, das durch Kugelrohrdestillation (100–150°/0,1 Torr) 3,664 g *Methylketon* **30B** (KR., IR.) lieferte, das noch mit 12% Ausgangsprodukt verunreinigt war.



4.2.4 (ad 2.4). *IR.-Absorptionsspektren der Acetylcyclopentenole 30A–D* (PERKIN-ELMER-Spektrophotometer). Exp. Daten s. 2.4.

4.2.5 (ad 2.5). – a) *Plinylacetate (2A–D → 3A–D)*. – aa) *Plinylacetat-A*: In einem Dreihalskolben (Magnetrührer, Rückflusskühler, Tropftrichter, Thermometer) wurde eine Lösung von 5,40 g Plinol-A in 10,8 g N,N-Dimethylanilin unter starkem Rühren mit einem Gemisch von 3,30 g Acetylchlorid und 1,79 g Essigsäureanhydrid so versetzt, dass die Reaktionstemperatur nie über 40° anstieg. Nach 22 Std. Rühren bei 40° wurde auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und vorsichtig mit 5-proz. wässriger Schwefelsäure versetzt. Die ätherische Lösung wusch man mit 20-proz. wässriger Schwefelsäure anilinfrei, dann mit ges. wässriger Natriumhydrogencarbonat-

Lösung und Wasser säurefrei. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels blieben 6,25 g (91%; Verunreinigung < 1%) (–)-Plinylacetat-A. Für die Bestimmung der phys. Eigenschaften wurden 250 mg mittels präparativer Gas-Chromatographie gereinigt.

$C_{12}H_{20}O_2$  Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,29 H 10,45%

ab) *Plinylacetat-B*: 2,37 g Plinol-B (Smp. 44,5–45,5°), 4,75 g N,N-Dimethylanilin, 1,42 g Acetylchlorid und 0,765 g Essigsäureanhydrid gaben analog 2,73 g (93%; Verunreinigung < 1%) (–)-Plinylacetat-B.

$C_{12}H_{20}O_2$  Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,62 H 10,40%

ac) *Plinylacetat-C*: 7,70 g Plinol-C (Smp. 36,5–37,5°), 15,4 g N,N-Dimethylanilin, 4,70 g Acetylchlorid und 2,55 g Essigsäureanhydrid gaben analog 8,84 g (90%; Verunreinigung < 1%) (+)-Plinylacetat-C.

$C_{12}H_{20}O_2$  Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,34 H 10,22%

ad) *Plinylacetat-D*: 10,0 g Plinol-D (Smp. 92°), 20,0 g N,N-Dimethylanilin, 6,12 g Acetylchlorid und 3,32 g Essigsäureanhydrid gaben analog 12,10 g (95%; Verunreinigung < 1%) (+)-Plinylacetat-D.

$C_{12}H_{20}O_2$  Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,51 H 10,36%

b) *Pyrolyse der Plinylacetate*. – ba)  $3A \rightarrow (-) - 6 + (+) - 8 + 9$ : 5,20 g Plinylacetat-A wurden in der unter 4.1.1. beschriebenen Apparatur in der Gas-Phase der Pyrolyse unterworfen. Exp. Bedingungen: Länge des Quarzrohres: 40 cm; *T*: 400°C; Druck: 20 Torr. Die Verweilzeit betrug ca. 1,5 s. Das gewonnene Produkt wurde in Äther aufgenommen und 5× mit Eiswasser gewaschen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 2,15 g (60%) Öl zurück. – Analytisches Gas-Chromatogramm (100-m-Stahlkapillare/Apiezon-L/130°): 1 Komponente, 69,2%; 1 Komp., 15,8%; 1 Komp., 1,9%; Ausgangsprodukt, 7,8%; mind. 11 weitere Komponenten, zus. 5,3%. Die präparative Gas-Chromatographie (Emulphor-O/170°) lieferte die 4 Hauptkomponenten:

Fr.  $\alpha$ : 888 mg (–)-trans- $\Delta^{5,8}$ -Iridadien (**6**); 75% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung 0,1%, 1 Subst.

$C_{10}H_{16}$  Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,89 H 11,97%

Fr.  $\beta$ : 190 mg (+)-trans- $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien (**8**); 17% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung 1,6%, 1 Subst.

$C_{10}H_{16}$  Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,47 H 11,54%

Fr.  $\gamma$ : 20 mg 1-Methyl-5-äthyliden-cyclohepten-(7) (**9**); 2,1% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung 0,7%, 1 Subst. Identifikation mit **9** aus Plinylacetat-C: IR., MS., GC.

Fr.  $\delta$ : 103 mg Plinylacetat-A; 7,8% des Gesamtgemisches; Verunreinigung < 1%. Identifikation: GC., IR., MS.

bb)  $3B \rightarrow (-) - 4 + (+) - 6 + (-) - 8$ : Die analoge Pyrolyse von 1,42 g Plinylacetat-B gab 550 mg (56%) Pyrolysenprodukt. – Gas-Chromatogramm (Emulphor-O/10 m/130°): 1 Pik, 68% (das Gas-Chromatogramm an Apiezon-L (7 m/130°) zeigte unter diesem Pik: 1 Komponente, 60%, und eine Komp., 7,3%); 1 Komp., 9,3%; Ausgangsprodukt, 13,4%; mind. 5 weitere Komp., zus. 9,5%. Im präparativen Gas-Chromatographen (Emulphor-O und Apiezon-L/150°) zerfiel das Pyrolysen-gemisch in seine 4 Hauptkomponenten:

Fr.  $\alpha A$ : 194 mg (–)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien (**4**); 70% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung < 1%.

$C_{10}H_{16}$  Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,40 H 11,65%

Fr.  $\alpha B$ : 15 mg (+)-trans- $\Delta^{5,8}$ -Iridadien (**6**); 8,4% des umgesetzten Anteils; Verunreinigungen 10,8%, 3 Subst. Diese Verbindung wurde nur mittels GC-Daten mit dem (–)-trans- $\Delta^{5,8}$ -Iridadien aus der Pyrolyse des Plinylacetats-A ( $I_{190}^A$ : 961;  $I_{190}^P$ : 1047) identifiziert.

Fr.  $\beta$ : 18 mg (–)-trans- $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien (**8**); 11% des umgesetzten Anteils; Verunreinigungen: 7,2% (–)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien; 1,4%, 1 Subst. Identifikation mit (+)-trans- $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien aus der Pyrolyse des Plinylacetats-A: GC; ( $I_{190}^A$ : 994;  $I_{190}^P$ : 1091); MS. (abgesehen von den Signalen, die dem **4** zukommen).

Fr.  $\gamma$ : 52 mg *Plinylacetat-B*; 13,4% des Gesamtgemisches; Verunreinigung 2%, 1 Subst. Identifikation: GC., IR., MS., Ph.D.

bc) **3C**  $\rightarrow$  **(-)-5 + (-)-7 + 9**: Die analoge Pyrolyse von 5,2 g Plinylacetat-C gab 2,01 g Pyrolysenprodukt (56%). – Analytisches Gas-Chromatogramm (100-m-Stahlkapillare/Apiezon-L/150°): 1 Komponente, 50%; 1 Komp., 24%; 1 Komp., 14,1%; Ausgangsprodukt, 11,0%; mind. 3 Subst., zusammen 1,7%. (Anhand der gas-chromatographischen Daten konnte eine dieser 3 Komponenten (1,1% des umgesetzten Anteils) als  $\Delta^{1,8}$ -Iridadien identifiziert werden.) Im präparativen Gas-Chromatographen (Emulphor-O/170°) zerfiel das Pyrolysenmisch in seine 4 Hauptkomponenten:

Fr.  $\alpha$ : 332 mg (-)-cis- $\Delta^{5,8}$ -Iridadien (**5**); 56% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung 2,6%, 1 Subst.

$C_{10}H_{16}$  Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,45 H 11,92%

Fr.  $\beta$ : 89 mg (-)-cis- $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien (**7**); 27% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung 2,3%, 1 Subst.

$C_{10}H_{16}$  Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,93 H 11,68%

Fr.  $\gamma$ : 131 mg 1-Methyl-5-äthyliden-cyclohepten-(1) (**9**); 16% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung < 1%.

$C_{10}H_{16}$  Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,24 H 11,92%

Fr.  $\delta$ : 136 mg Plinylacetat-C, 11% des Gesamtgemisches; Verunreinigung 0,2%, 1 Subst. Identifikation: GC., IR., MS., PhD.

bd) **3D**  $\rightarrow$  **(+)-4 + (+)-5 + (+)-7**: Die analoge Pyrolyse von 10,0 g Plinylacetat-D gab 4,5 g Pyrolysat (65%). – Analytisches Gas-Chromatogramm (10-m-Glaskolonne/Emulphor-O/130°): 1 Komponente, 47%; 1 Komp., 24%; 1 Komp., 13,4%; Ausgangsprodukt, 13%; mind. 5 Subst., zusammen 2,4%. Im präparativen Gas-Chromatographen (Emulphor-O/170°) zerfiel das Pyrolysenmisch in seine 4 Hauptkomponenten:

Fr.  $\alpha$ : 1388 mg (+)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien (**4**); 55% des umgesetzten Anteils; Verunreinigung 0,3%, 1 Subst.

$C_{10}H_{16}$  Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,19 H 11,90%

Fr.  $\beta$ : 664 mg (+)-cis- $\Delta^{5,8}$ -Iridadien (**5**); 27% des umges. Anteils; Verunreinigung 0,1%, 1 Subst.

$C_{10}H_{16}$  Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,05 H 11,78%

Fr.  $\gamma$ : 35 mg (+)-cis- $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien (**7**); 15,4% des umges. Anteils; Verunreinigung: 6% (+)-cis- $\Delta^{5,8}$ -Iridadien. Identifikation mit **(-)-7** aus der Pyrolyse des Plinylacetats-C: IR., MS.

Fr.  $\delta$ : 184 mg Plinylacetat-D; 13,1% des Gesamtgemisches; Verunreinigung < 1%. Identifikation: IR., MS., PhD.

**4.3. Die Reaktionen zu Kap. 3.** – 4.3.0. – a) Die Behandlung zweier Plinole mit Schwefelsäure. – aa) Plinol-C (**2C**  $\rightarrow$  **(-)-4 + (-)-21 + (+)-22 + (+)-23**): 4,0 g (-)-Plinol-C (**2C**; Smp. 36,5–37,5°) wurden in 120 ml 20-proz. wässriger Schwefelsäure mit dem Vibromischer verteilt (18 Std./25°). Dann wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit Äther im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat 6 Std. extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 3,45 g (86%) Rohprodukt. – Analytisches Gas-Chromatogramm (10-m-Glaskolonne/Emulphor-O/170°) einer im Kugelrohr destillierten Probe: 10% (-)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien, 5% (+)-cis- $\Delta^5$ -Iridenol-(8), 21% (+)-cis- $\Delta^{8(8)}$ -Iridenol-(1), 28% (-)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8), 28% Ausgangsprodukt (Plinol-C), tot. 11% Nebenkomponenten (mind. 12). Dieses Gemisch zerfiel an Apiezon-L (190°) in 5 Fraktionen: Fr. A (171 mg): (-)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien; Fr. B (220 mg): 3 Komp. (1:2:1); Fr. C (100 mg): 1 Haupt- und 1 Nebenkomponente; Fr. D (2334 mg): 3 Komponenten (ca. 1:1:1); Fr. E (40 mg): mind. 10 Komponenten.

Fr. A: 171 mg (-)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien (**4**); Verunreinigung < 1%. Identifikation: EA., IR., MS.

Fr. B wurde nicht weiter untersucht.

Fr. C gab bei der Reinigung an Emulphor-O 58 mg (+)-cis- $\Delta^5$ -Iridenol-(8) (**22**); Verunreinigung 0,3%, 1 Subst. Identifikation: IR., MS., KR.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,95 H 11,55%

Fr. D (2334 mg) gab beim Umkristallisieren (-30°) aus Petroläther (BDH-Analar/30–40°) 664 mg Kristallbrei, nach 6maligem Umkristallisieren 336 mg, Smp. 64°: (+)-cis- $\Delta^{8(8)}$ -Iridenol-(1) (**23**); Verunreinigung < 1%.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,94 H 11,54%

Die vereinigten Mutterlaugen wurden vom Lösungsmittel befreit und gaben nach 3maliger präparativ-gas-chromatographischer Reinigung (Emulphor-O/165°) 249 mg (-)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8) (**21**); Verunreinigung 2,2%, 2 Komp. Identifikation: IR., MS., KR., UV.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,17 H 11,57%

Fr. E wurde nicht weiter untersucht.

ab) *Plinol-D* (**2D**  $\rightarrow$  (-)-**21** + (-)-**24**): 10,0 g (+)-*Plinol-D* (Smp. 91–92°) wurden analog in 300 ml 20-proz. wässriger Schwefelsäure behandelt. Die Destillation des Rohproduktes (95–108°/12 Torr) gab 6,01 g (60%) Öl. – Analytisches Gas-Chromatogramm (240-cm-Glaskolonne/Emulphor-O/190°): 7%, mind. 3 leichtflüchtige Komponenten (3:1:2); 19%  $\Delta^1$ -Iridenol-(8); 40% *trans*- $\Delta^3$ (8)-Iridenol-(1); 31% Ausgangsprodukt; 3%, mind. 5 Substanzen. Das Gemisch zerfiel an Emulphor-O (200°) in 4 Fraktionen: Fr.  $\alpha$ : 368 mg (mind. 3 leichtflüchtige Komponenten); Fr.  $\beta$ : 1043 mg (stark verunreinigt mit Fr.  $\gamma$ ); Fr.  $\gamma$ : 2338 mg; Fr.  $\delta$ : 1657 mg *Plinol-D*.

Fr.  $\alpha$ : (368 mg) wurde nicht weiter untersucht.

Fr.  $\beta$ : (1043 mg) gab nach 4maliger Reinigung (Emulphor-O/180°) 191 mg (-)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8) (**21**); Verunreinigung 1%, 1 Subst. Identifikation: MS., IR., KR.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,86 H 11,76%

Fr.  $\gamma$ : (2338 mg) gab bei der Reinigung an Emulphor-O/190° 1196 mg (-)-*trans*- $\Delta^3$ (8)-Iridenol-(7) (**24**); Verunreinigung < 1%.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,58 H 11,86%

Die Reinigung von 450 g der Fr.  $\delta$  (Emulphor-O/190°) gab 121 mg (+)-*Plinol-D*. Identifikation: GC., Misch-Smp. (92°).

b) Die Darstellung der «Cineole» (**33** und **34**) der *Iridan-Reihe*. – ba) (-)-1,2-*trans*-2,3-*trans*-1,8-Iridandiol (**30B**  $\rightarrow$  **31B**): Zu 1,314 g mit Äther knapp überschichteten Magnesiumspänen liess man in der Kälte unter Wasserausschluss 5,13 g (54 mMol) Methylbromid langsam tropfen, kochte 30 Min. unter Rückfluss, gab dann unter Rühren in der Kälte langsam eine Lösung von 3,45 g (+)-1,2-*trans*-2,3-*trans*-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(1) (**30B**) (Reinheit: 88%) in 200 ml Äther zu und kochte noch 2 Std. unter Rückfluss. Nach Erkalten wurde das Gemisch 3mal mit 3N wäss. Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten wäss. Waschlösungen neutralisierte man mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und schüttelte dann 3mal mit Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen wurden getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Rückstand: 3,448 g (91% des Ausgangsprodukts); Smp. 82–86°; Reinheit: 83%. Die Umkristallisation aus Petroläther und anschliessende Sublimation (80°/0,1 Torr) einer Probe von 250 mg Rohprodukt gab 146 mg (+)-1,2-*trans*-2,3-*trans*-1,8-Iridandiol (**31B**); Smp. 100°; Verunreinigung < 1%.

$C_{10}H_{20}O_2$  Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,60 H 11,93%

bb) (+)-1,2-*cis*-2,3-*cis*-1,8-Iridandiol (**30C**  $\rightarrow$  **31C**): Die analoge Reaktion mit 5,0 g (+)-1,2-*cis*-2,3-*cis*-1,2-Dimethyl-3-acetylcyclopentanol-(1) (**30C**) (Reinheit: 96,2%) gab 5,10 g Rückstand (29,6 mMol; 92% des Ausgangsprodukts); Smp. 54–58°; Reinheit: 80%. Dreimalige Umkristallisation aus Petroläther und anschliessende Sublimation (56°/0,08 Torr) von 850 mg Rohprodukt gab 175 mg (+)-1,2-*cis*-2,3-*cis*-1,8-Iridandiol (**31C**), Smp. 78°; Verunreinigung < 1%.

$C_{10}H_{20}O_2$  Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,50 H 11,57%

bc) *Behandlung von* (-)-1,2-*trans*-2,3-*trans*-(1,8)-Iridandiol mit wäss. Oxalsäure (**31B**  $\rightarrow$  (-)-**4** + (-)-**21** + (-)-**24** + (+)-**32** + (+)-**33**): Das Diol **31B** wurde bei 80°/1 Torr sublimiert: 184 mg; Smp. 93–94°. Die so gereinigte Verbindung wurde zusammen mit 30 ml 4-proz. wäss. Oxalsäure einer Wasserdampfdestillation unterworfen (Dauer: ca. 20 Min.). Das Destillat schüttelte man mit Äther aus, trocknete die Lösung über Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand (1515 mg; 82% des Ausgangsprodukts) zerfiel an Emulphor-O (150°) in folgende Komponenten:

Fr.  $\alpha$ : 46 mg (-)- $\Delta^1$ (8)-Iridadien (**4**); 5% des Gesamtgemisches; Verunreinigung 1,8%, 1 Subst. Identifikation: GC., KR., MS., Ph.D.

Fr.  $\delta$ : 470 mg (-)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8) (**21**); 56% vom Gesamtgem.; Verunreinigung 0,9%, 1 Subst. Identifikation: GC., MS., Ph.D.

Fr.  $\gamma$ : 100 mg (+)-*trans*- $\Delta^5$ -Iridenol-(8) (**32**); 13% vom Gesamtgem.; Verunreinigung 1,5%, 2 Subst.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 10,76% Gef. C 77,65 H 11,64%

Fr.  $\epsilon$ : 31 mg (-)-trans- $\Delta^8(8)$ -Iridenol-(1) (**24**); 7% vom Gesamtgemisch; Verunreinigung 5%, 1 Subst.; Smp. 79°; Misch-Smp. mit derselben Verbindung aus der Schwefelsäure-Behandlung von Plinol-D: keine Depression. Identifikation: IR., MS., GC.

Fr.  $\beta$ : 207 mg (+)-trans-1,8-Epoxyiridan (**33**); verunreinigt mit 2 Komponenten (35%), vermutlich Kohlenwasserstoffe. Die Fraktion wurde in 6 ml Pentan gelöst und auf 5 g Silicagel (MERCK) aufgezogen (Chromatographie-Rohr: 6 mm Innendurchmesser). Man eluierte zuerst mit 22 ml Pentan die Kohlenwasserstoffe, (diese wurden nicht weiter untersucht) und dann mit 15 ml Äther das Oxid. Nach Einengen des Äther-Eluates und gas-chromatographischer Abtrennung der Lösungsmittelreste (Apiezon-L/150°): 90 mg (+)-trans-1,8-Epoxyiridan (**33**); 17% des Gesamtgemisches; Verunreinigung < 1%.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,78 H 11,69%

bd) Behandlung von (+)-1,2-cis-2,3-cis-(1,8)-Iridandiol mit wäss. Oxalsäure (**31C**)  $\rightarrow$  (-)-**2C** + (-)-**4** + (-)-**21** + (+)-**23** + (+)-**34**: Die analoge Oxalsäurebehandlung von 1163 mg reinem (+)-1,2-cis-2,3-cis-1,8-Iridandiol (Smp. 76°) gab 826 mg Rohgemisch (71% vom Ausgangsprodukt), welches an Emulphor-O (155°) in folgende Komponenten zerfiel:

Fr.  $\alpha$ : 7 mg (-)- $\Delta^{1,8}$ -Iridadien (**4**); 2% vom Gesamtgemisch. Identifikation: IR., MS.

Fr.  $\beta$ : 120 mg (+)-1,2-cis-2,3-cis-Epoxyiridan (**34**); 21% des Gesamtgem.; Verunreinigung 1,3%, 1 Subst.

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,99 H 11,67%

Fr.  $\gamma$ : 143 mg (-)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8) (**21**); 32% des Gesamtgem.; Verunreinigung 2,3%, 2 Subst.; Identifikation: GC., MS., IR., Ph.D.

Fr.  $\delta$ : 42 mg (+)-cis- $\Delta^8(8)$ -Iridenol-(1) (**23**); 17% des Gesamtgem.; Verunreinigung: 4% Plinol-C; Smp. 63°. Identifikation mit **23** aus der Schwefelsäure-Behandlung des Plinol-C: Misch-Smp., GC., MS., IR.

Fr.  $\epsilon$ : 64 mg (-)-Plinol-C (**2C**); 20% des Gesamtgem.; Verunreinigung: 2,5% (+)-cis- $\Delta^8(8)$ -Iridenol-(1); Identifikation: GC., MS., IR.

4.3.1 (ad 3.1). - a) Ozonspaltung der  $\Delta^8(8)$ -Iriden-(1)-ole. - aa) **23**  $\rightarrow$  **25**: Durch eine Lösung von 70 mg (+)-cis- $\Delta^8(8)$ -Iridenol-(1) (**23**) (Smp. 64-64,5°) in 5 ml Essigester wurde bei -70° Ozon geleitet. Die Lösung wurde hierauf über 165 mg vorhydriertem Palladium/Calciumcarbonat bis zur Sättigung hydriert (10 Min./25°; ca. 1,5 mMol-Äqu. Wasserstoff). Nach Abfiltrieren des Katalysators destillierte man das Lösungsmittel ab. Der Vorlauf (3,5 ml) wurde direkt in eine 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (5-proz. in Äthanol-HCl) geleitet, aus welcher sich nach Einengen 9 mg braune Kristalle ausschieden; 3mal umkrist. aus Alkohol: 2 mg Kristalle, Smp. und Misch-Smp. mit authentischem Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon: 125-126°.

Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels blieben 44 mg (76%; Verunreinigung 4,6%, 3 Subst.) (-)-cis-2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclopentan-(1) (**25**) zurück.

ab) **24**  $\rightarrow$  **26**: Die analoge Ozonspaltung von 500 mg (-)-trans- $\Delta^8(8)$ -Iridenol-(1) (Smp. 80,5°) gab 256 mg (+)-trans-2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclopentan-(1) (**26**) (62,5%; Verunreinigung 6%, 4 Subst.).

$C_7H_{12}O_2$  Ber. C 65,59 H 9,44% Gef. C 65,48 H 9,39%

Das aus der 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Vorlage stammende, zweimal umkristallisierte Aceton-2,4-Dinitrophenylhydrazon (105 mg) zeigte mit einem authentischen Derivat keine Depression.

$C_9H_{10}CO_4N_4$  Ber. C 45,38 H 4,23 N 23,52% Gef. C 45,54 H 4,38 N 23,33%

b) Behandlung der Hydroxycyclopentane **25** und **26** mit Natronlauge. - ba) **26**  $\rightarrow$  **27**: 190 mg (+)-trans-2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclopentan-(1) (**26**) gaben bei 18stdg. Kochen mit 5 ml 1N wäss. Natriumhydroxid-Lösung nach der üblichen Aufarbeitung 155 mg Rückstand und nach der gas-chromatographischen Reinigung (Emulphor-O/170°) 140 mg (86%; Verunreinigung 1%, 2 Subst.) 2,3-Dimethylcyclopentan-(2)-on-(1) (**27**).

$C_7H_{10}O$  Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 74,65 H 9,18%

51 mg 2, 3-Dimethylcyclopenten-(2)-on-(1) gaben 112 mg 2, 4-Dinitrophenylhydrazon (Smp. 231°), das nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol (78 mg) bei 233° schmolz; Misch-Smp. mit einer authentischen Probe ebenso<sup>16)</sup>.

$C_{13}H_{14}O_4N_4$  Ber. C 53,76 H 4,86 N 19,30% Gef. C 53,08 H 5,32 N 19,31%

bb) **25** → **27**: Die analoge Behandlung von 15 mg (-)-cis-2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclopentanon-(1) (**25**) gab 9,5 mg Rückstand, der mit 3 ml einer 5-proz. angesäuerten, alkoholischen 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung 32 mg (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Äthanol: 14 mg (40%)) 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2,3-Dimethylcyclopenten-(2)-ons-(1) bildete. Smp. und Misch-Smp. mit einer authentischen Probe<sup>16)</sup>: 233°.

c) *Katalytische Hydrierung von (-)-trans- $\Delta^8(8)$ -Iridenol-(1) (**24** → **20B** + **20D**):* 600 mg (-)-trans- $\Delta^8(8)$ -Iridenol-(1) (Smp. 80,5°) wurden in 10 ml Eisessig (CIBA) über 115 mg in 3 ml Eisessig vorhydriertem Platinoxid hydriert. Nach Aufnahme eines Mol.-Äqu. Wasserstoff (60 Min./25°) und Abfiltrieren des Katalysators verdünnte man das Gemisch mit 200 ml Eiswasser und extrahierte mit Äther. Nach Neutralwaschen des Extraktes und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 483 mg (79%) Rückstand. Analytisches Gas-Chromatogramm (240-cm-Glaskolonne/Emulphor-O/190°) des im Kugelrohr (12 Torr) destillierten Rückstandes: 96% 1,2-trans-2,3-trans-Iridanol-(1) (**20B**); 4% 1,2-trans-2,3-cis-Iridanol-(1) (**20D**). Die Auftrennung des Gemisches (Emulphor-O/185°) gab: 311 mg (+)-1,2-trans-2,3-trans-Iridanol-(1) (Verunreinigung < 1%; Identifikation: IR., KR., MS., Ph.D.) und 11 mg (-)-1,2-trans-2,3-cis-Iridanol-(1) (Verunreinigung: 5% Dihydroplinol-B) vom Smp. 118°; Misch-Smp. mit Dihydroplinol-D ebenso.

4.3.2 (ad 3.2). – a) (-)- $\Delta^1$ -Iridenyl-(8)-acetat (aus **21**): 220 mg (-)- $\Delta^1$ -Iridenol-(8) (**21**) ( $[\alpha]_D^{20} = -46,6^\circ$ ), in 500 mg N,N-Dimethylanilin gelöst, wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsschluss mit einer Lösung von 150 mg Acetylchlorid in 90 mg Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 24 Std. Rühren bei 30° wurde auf Eis gegossen, mit 50 ml 5-proz. wäss. Schwefelsäure versetzt und mit 50 ml Äther extrahiert. Den Ätherauszug wusch man dreimal mit je 20-proz. wäss. Schwefelsäure, einmal mit 5-proz. wäss. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels blieben 290 mg (100%) (-)- $\Delta^1$ -Iridenyl-(8)-acetat ( $\alpha_D^{20} = -44,8^\circ$ ). Verunreinigung: ca. 8% Ausgangsprodukt. Identifikation: IR.

b) *Pyrolyse des (-)- $\Delta^1$ -Iridenyl-(8)-acetats*: Die Pyrolyse von 220 mg dieses Acetats in einem auf 450° vorgeheizten Quarzrohr (Länge: 50 cm; Durchmesser: 1,5 cm) bei 15 Torr gab 160 mg Pyrolysegemisch. Das Gas-Chromatogramm (1,5-m-Kupferkolonne/Carbowax/200°) zeigte neben 61% nicht umgesetztem Ausgangsmaterial und drei Nebenkomponenten von zusammen 15% einen Hauptpeak (24%). Die präparativ-gas-chromatographische Isolierung (7-m-Glaskolonne/Carbowax/150°) dieses Hauptproduktes gab 35 mg (-)- $\Delta^1$ -<sup>8</sup>-Iridadien ((-)-**4**) ( $[\alpha]_D^{20} = -195,0^\circ$ ). Verunreinigung < 1%. Identifikation: MS.

## 5. Anhang

5.1. *Die physikalischen Daten der Tabelle 7*: Die Brechungsindizes wurden mit Hilfe eines auf 20,0° thermostatierten ZEISS-Refraktometers (System ABBE) bestimmt (Fehler ca. 0,0003). Die angegebenen Dichten sind vakuumkorrigierte Mittelwerte zweier Bestimmungen bei 20,0° an je einer Probe von ca. 100 mg (Fehler des Mittelwertes ca. 0,002). Die Smp. sind korrigiert. Für die Bestimmungen der Retentionsindices siehe [12]. Das optische Drehvermögen flüssiger Substanzen wurde, sofern die isolierte Menge ausreichte, an einer unverdünnten Probe im 0,5-dm-Rohr bestimmt; in den übrigen Fällen in verdünnter Tetrachlorkohlenstoff- oder Äthanol-Lösung.

5.2. *Die IR. (Infrarot)-Absorptionsspektren* wurden im Laboratorium von Prof. Dr. W. SIMON mit einem PERKIN-ELMER-Spektrograph (Modell A-21; NaCl-Prisma) bei 20–22° aufgenommen. Schichtdicke: a) Die in  $\mu$  angeführten Werte beziehen sich auf das vollständige Spektrum. b) Die in den Fig. dünn ausgezogenen Spektrumteile wurden an einer kleineren, jedoch nicht gemessenen Schichtdicke aufgenommen.

5.3. *Die Massenspektren* wurden von Dr. B. WILLHALM an einem ATLAS-Spektrographen (CH-4) aufgenommen. Elektronenspannung 70 V; Temperatur des Einlass-Systems 150°; Temperatur der

<sup>16)</sup> Die Referenzsubstanz verdanken wir Herrn Dr. H. GERLACH, Laboratorium für Org. Chemie der ETH, Zürich.

Ionenquelle 240–270°. In den Darstellungen der Spektren wurde das stärkste Signal als Bezugspunkt (100%) gewählt, die übrigen Signale sind in Prozenten dieser Bezugsgrösse gezeigt. Die Prozentskala ist logarithmisch dargestellt, so dass die Prozente der Totalionisation mit Hilfe der rechtsstehenden Hilfsskala direkt abgelesen werden können.

5.4. Die Kernresonanz-Spektren wurden auf einem VARIAN-Spektrographen (Modell A60; 60 MHz) bei 25–30° aufgenommen. Die Resonanzstellen sind in  $\delta$ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) als interne Referenz. Die Geschwindigkeit der Feldänderung betrug 1 ppm/Min. Die Proben (40–50 mg) wurden, wenn nicht anders bemerkt, in Tetrachlorkohlenstoff (ca. 0,4 ml) gelöst. TFE = Trifluoressigsäure.

5.5. Beschreibung der charakterisierten Verbindungen. – (–)-Linalool (1): Ausgangsprodukt zur Pyrolyse und 1 aus dem Pyrolysen-Gemisch, vgl. Tabelle 7.

Plinole (2A–2D): Vgl. Fig. 3–6. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214}$ : 2A: ca. 150; 2B: ca. 200; 2C: ca. 200; 2D: ca. 150).

1,2-cis-2,3-trans-Plinylacetat (3A): IR. (29  $\mu$ ): Abs. bei 3070, 1645 und 887  $\text{cm}^{-1}$  (Methylen-doppelbindung), 1734  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonyl), 1253 und 1231  $\text{cm}^{-1}$  (Acetat). – KR.: Signale bei  $\delta = 0,88$  ppm/D ( $J = 6,5$  Hz)/3 P:  $\begin{matrix} \text{C} \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$ ; 1,50/S/3 P:  $\begin{matrix} \text{C} \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$ ; 1,63/T ( $J = \text{ca. } 1$  Hz)/3 P:  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$ ; 1,91/S/3 P: CO-CH<sub>3</sub>; unter den letzten drei Signalen zw. 1,1 und 2,6/Signale/6 P;

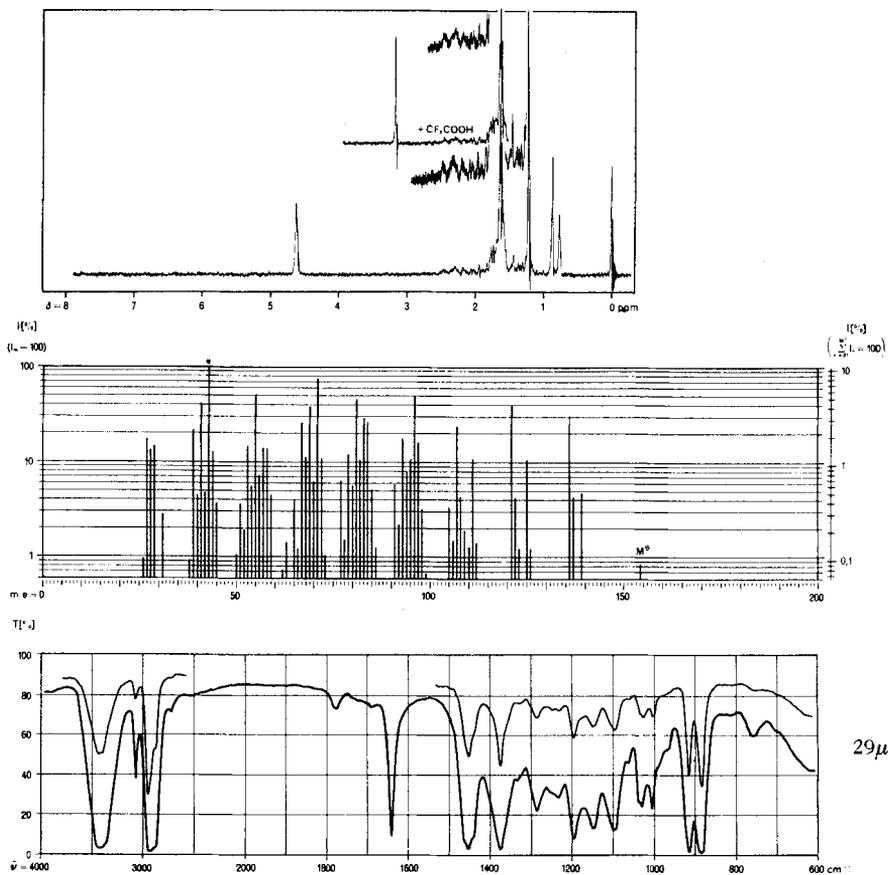
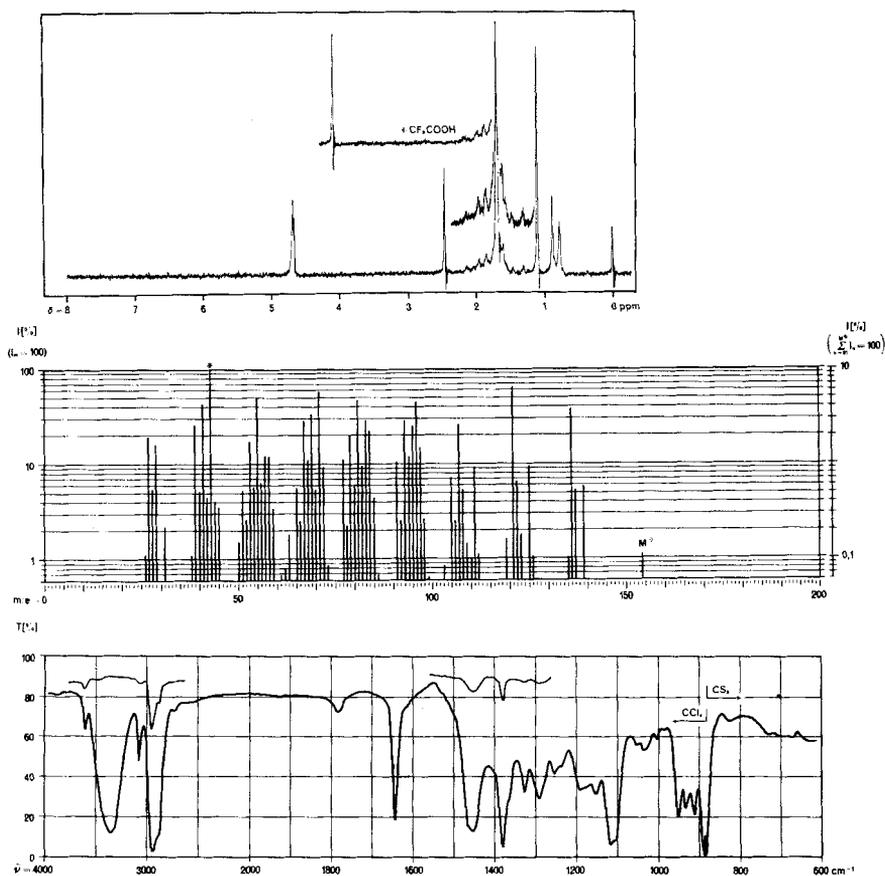


Fig. 3. Die Spektren des 1,2-cis-2,3-trans-Plinols (2A)



100  $\mu$  einer 20-proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CS}_2$

Fig. 4. Die Spektren des 1,2-trans-2,3-trans-Plinols (**2B**)

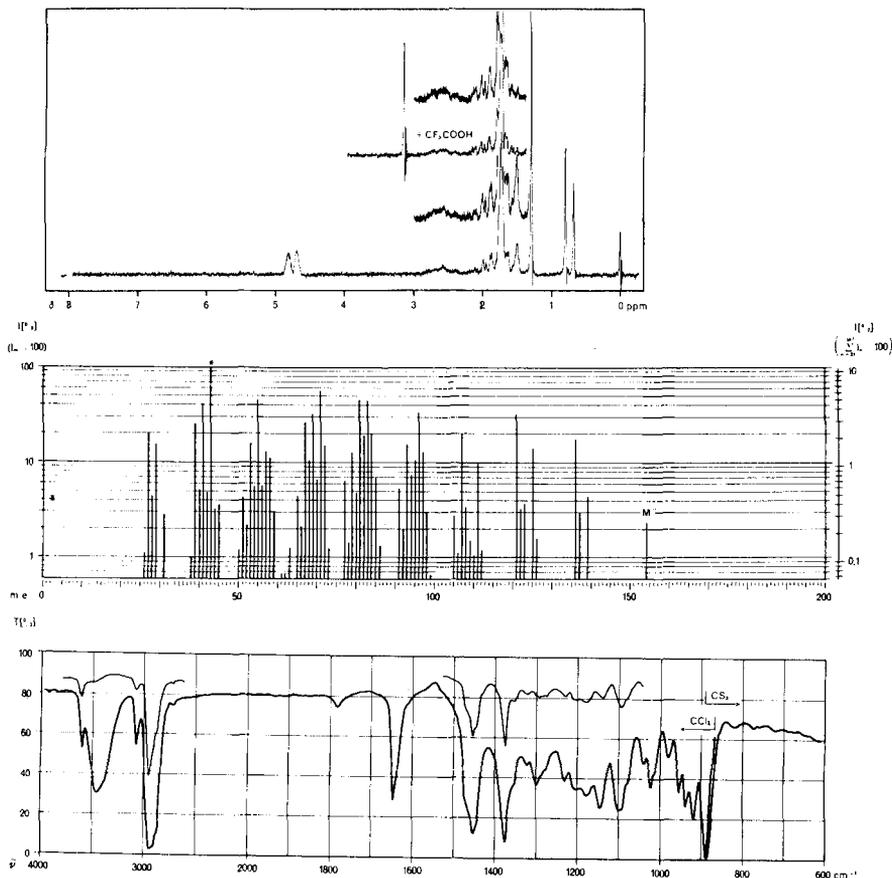
4,67/Quasi quart./2 P:  $=\text{CH}_2$ . – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = 120$ ). – MS.:  $M^+$  bei 196, 0,09% des stärksten Signals bei 121; weitere starke Signale: 43 (85%), 93 (40%), 136 (35%), 107 (34%), 79 (28%), 94 (28%), 41 (25%), 95 (20%).

1,2-trans-2,3-trans-Plinylacetat (**3B**): IR. (29  $\mu$ ): Abs. bei 3065, 1645, 886; 1738, 1250  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: Signale bei 0,88/D ( $J = 6,5 \text{ Hz}$ )/3 P; 1,33/S/3 P; 1,66/T ( $J = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$ )/3 P; 1,92/S/3 P; darunter zw. 1,6 und 2,2/Signale/6 P; 4,68/Quasi quart./2 P. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = 210$ ). – MS.: 196 (0,3%;  $M^+$ ), 121 (100%), 43 (91), 136 (52), 95 (40), 93 (36), 41 (25), 107 (23), 79 (21), 67 (19).

1,2-cis-2,3-cis-Plinylacetat (**3C**): IR. (29  $\mu$ ): Abs. bei 3075, 1648, 885; 1735, 1256, 1228  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: Signale bei 0,63/D ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/3 P; 1,56/S/3 P; 1,72/T ?/3 P; 1,92/S/3 P; darunter zw. 1,5 und 2,7/Signale/6 P; 4,65 und 4,79/je Multipl./je 1 P. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = 180$ ). – MS.: 196 (1,3%;  $M^+$ ), 43 (100%), 121 (39), 68 (25), 107 (23), 93 (26), 136 (22), 41 (19).

1,2-trans-2,3-cis-Plinylacetat (**3D**): IR. (29  $\mu$ ): Abs. bei 3075, 1648, 885; 1732, 1252  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: Signale bei 0,63/D ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/3 P; 1,51/S/3 P; 1,72/T ?/3 P; 1,96/S/3 P; darunter zw. 1,5 und 2,8/Signale/6 P; 4,63 und 4,78/je Multipl./je 1 P. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = 170$ ). – MS.: 196 (0,1%;  $M^+$ ), 121 (100%), 43 (55), 136 (42), 93 (41), 95 (30), 107 (27), 79 (25), 41 (23), 45 (19).

$\Delta^{1,8}$ -Iridadien (**4**): Vgl. Fig. 7. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = 1600$ ), mit Schulter bei 220 nm ( $\epsilon = 1100$ ).



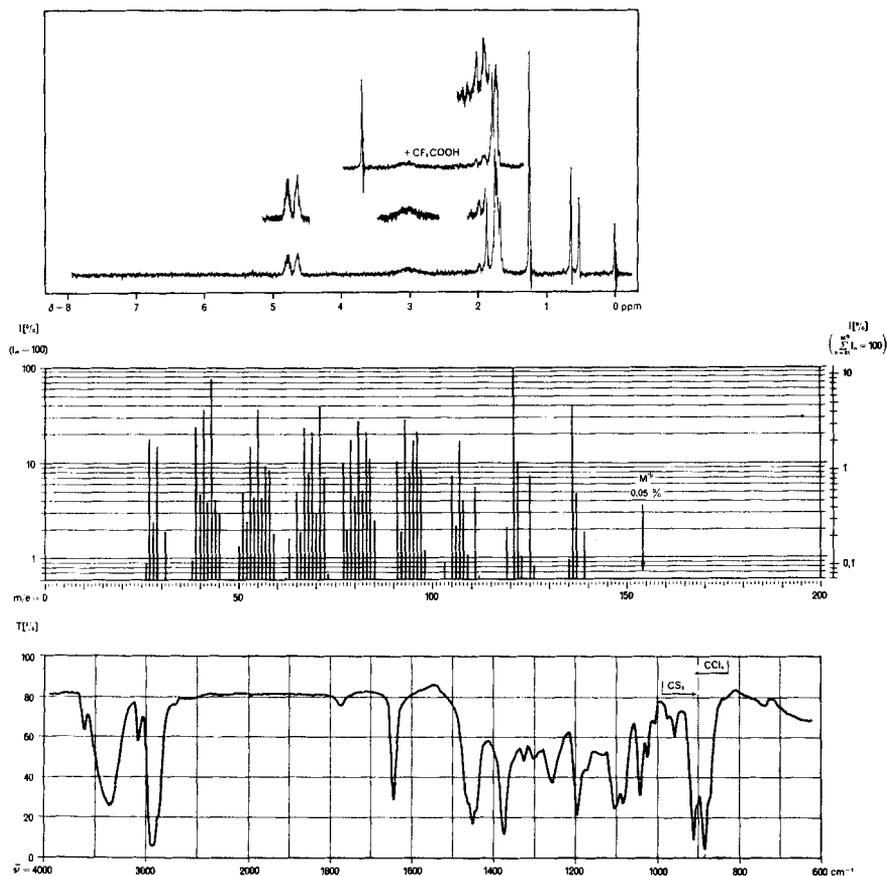
100  $\mu$  einer 20-proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CS}_2$

Fig. 5. Die Spektren des 1,2-cis-2,3-cis-Plinols (2G)

cis- $\Delta^{6,8}$ -Iridadien (5): IR. (35  $\mu$ ): Abs. bei 3070, 1779, 1649 und 886  $\text{cm}^{-1}$  (Methyldoppelbindung), 3030 und 803  $\text{cm}^{-1}$  (tert. Doppelb.). – KR.: 0,73/D ( $J = 7$  Hz)/3 P:  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ; 1,70/Signal/6 P:  $2 \times \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ ; zw. 2,0 und 3,1/Signale/4 P; 4,69 und 4,76/je Multipl./je 1 P:  $\text{C}=\text{CH}_2$ ; 5,22/breit/1 P:  $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$ . – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = \text{ca. } 1000$ ). – MS.: 136 (27%;  $M^+$ ), 107 (100%), 93 (82), 121 (80), 94 (66), 79 (66), 91 (51), 80 (40), 41 (40), 105 (36), 77 (36), 39 (36), 27 (26), 53 (23), 29 (21), 55 (20).

trans- $\Delta^{6,8}$ -Iridadien (6): IR. (35  $\mu$ ): Abs. bei 3065, 1782, 1644, 886; 3030, 799  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: 0,99/D ( $J = 6,5$  Hz/3 P; 1,66/Signal/6 P; zw. 2,0 und 2,6/Signale/4 P; 4,65/Multipl./2 P; 5,19/breit/1 P. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = \text{ca. } 1000$ ). – MS.: 136 (31%;  $M^+$ ), 121 (100%), 107 (88), 94 (84), 93 (80), 79 (70), 91 (50), 41 (41), 105 (40), 39 (36), 77 (36), 80 (34), 27 (26), 53 (22), 29 (21), 55 (20).

cis- $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien (7): IR. (35  $\mu$ ): Abs. bei 3070, 1776, 1652 und 885 + 879  $\text{cm}^{-1}$  (zwei Methyldoppelbindungen). – KR.: 0,79/D ( $J = 7$  Hz)/3 P:  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ; 1,70/T ( $J = \text{ca. } 1$  Hz)/3 P:  $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ ; unter diesen Signalen zw. 1,5 und 3,0/Signale/6 P; 4,60/Signal/1 P und 4,74/Signal/3 P:  $2 \times \text{C}=\text{CH}_2$ . – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = \text{ca. } 1500$ ). – MS.: 136 (19%;  $M^+$ ), 93 (100%), 79 (55), 107 (37), 121 (36), 67 (35), 41 (35), 39 (28), 94 (26), 91 (23), 53 (22), 68 (21).



100  $\mu$  einer 15-proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CS}_2$

Fig. 6. Die Spektren des 1,2-trans-2,3-cis-Plinols (2D)

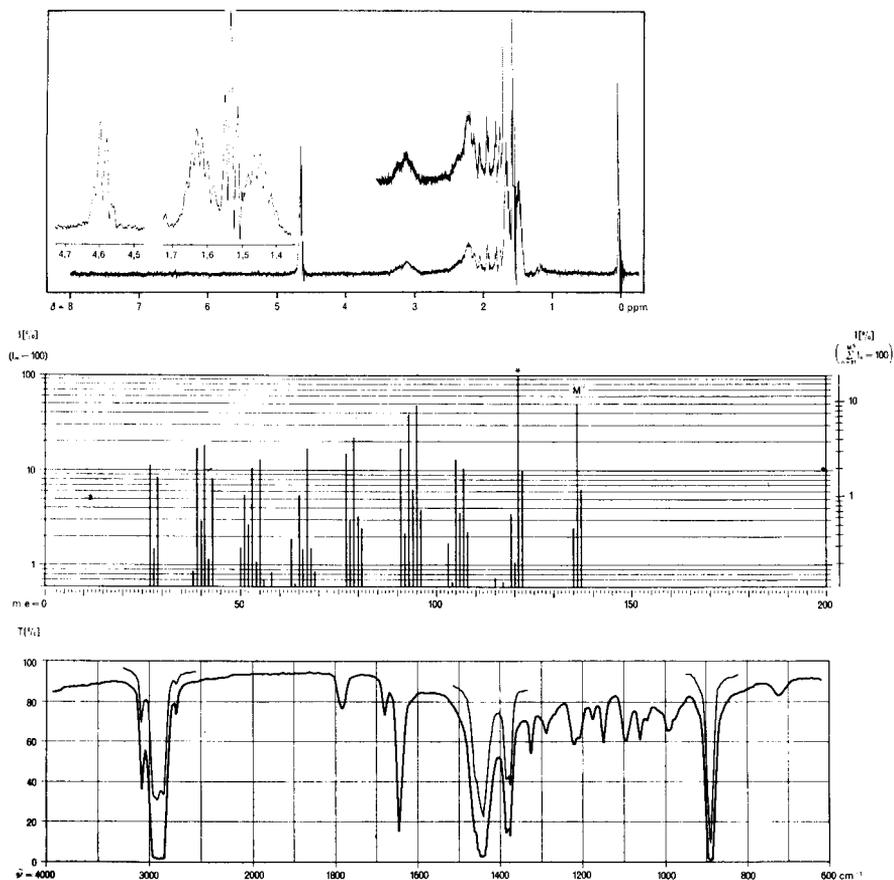
*trans*- $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien (8): IR. (35  $\mu$ ): Abs. bei 3065, 1784 + 1770, 1655 + 1646, 888 + 879  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: 1,00/D ( $J = 6,5 \text{ Hz}$ )/3 P; 1,67/T  $J = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$ )/3 P; darunter zw. 1,55 und 2,6/Signale/6 P; 4,71/Signal/4 P. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = \text{ca. } 1000$ ). – MS.: 136 (18%;  $M^+$ ); 93 (100%), 79 (51), 67 (35), 121 (34), 107 (34), 41 (31), 39 (26), 94 (25), 91 (21), 53 (21), 68 (20).

1-Methyl-5-äthyliden-cyclohepten-(1) (9): Vgl. Fig. 8. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = \text{ca. } 3400$ ).

1,2-trans-2,3-cis-1-Acetoxy-iridan (10D): IR. (29  $\mu$ ): Abs. bei 1730  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonyl), 1379, 1366  $\text{cm}^{-1}$  (Isopropyl), 1250  $\text{cm}^{-1}$  (Acetat). – KR.: 0,74/D ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/3 P:  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ; 0,9/D ( $J = 6 \text{ Hz}$ )/6 P:  $-\text{CH}=(\text{CH}_3)_2$ ; 1,49/S/3 P:  $\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ ; darunter zw. 1,4 und 2,7/Signale/7 P. – UV.: Max. bei 265 nm ( $\epsilon = 50$ ). – MS.: Das Molekel-Ion ist unsichtbar, 95 (100%), 43 (31), 67 (17), 41 (14), 55 (12), 138 (11), 71 (11), 81 (10), 96 (9,5).

$\Delta^1$ -Iriden (11): IR. (36  $\mu$ ): Abs. bei 1680  $\text{cm}^{-1}$  (schwach: quatern. Doppelbindung), 1385 und 1368  $\text{cm}^{-1}$  (Isopropyl). – KR.: 0,64 und 0,89/je D/( $J = 7 \text{ Hz}$ )/je 3 P:  $\text{C}(\text{ass.})-\text{CH}=(\text{CH}_3)_2$ ; 1,57/Signal/6 P:  $2 \times \overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ; darunter zw. 1,4 und 2,8/Signale/6 P. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = \text{ca. } 2000$ ). – MS.: 138 (8,4%;  $M^+$ ), 95 (100%), 67 (12), 96 (7,5), 41 (7,2), 55 (6,4).

*cis*- $\Delta^6$ -Iriden (12): IR. (36  $\mu$ ): Abs. bei 3030, 1655 und 800  $\text{cm}^{-1}$  (tert. Doppelbindung), 1385, 1378 und 1368  $\text{cm}^{-1}$  (Isopropyl- und eine Methyl-Gruppe). – KR.: 0,79, 0,85 und 0,89/je D ( $J =$

Fig. 7. Die Spektren des  $\Delta^{1,8}$ -Iridadiens (**4**)

ca. 6 Hz)/je 3 P (die D sind teilweise einander überlagert): Isopropyl an asym. Kohlenstoff +  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ; 1,62/Multipl./3 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ ; darunter zw. 1,3 und 2,6/Signale/5 P; 5,10/breit/1 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ . – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = 700$ ). – MS.: 138 (10%;  $M^+$ ), 95 (100%), 67 (22), 81 (15), 41 (13), 123 (10), 55 (9,8).

*cis*- $\Delta^{1(6)}$ -Iriden (**13**): IR. (36  $\mu$ ): Abs. bei 3070, 1658, 876  $\text{cm}^{-1}$  (Methylen-doppelbindung), 1386 und 1369  $\text{cm}^{-1}$  (Isopropyl). – KR.: 0,89/Signale/9 P:  $3 \times \text{CH}-\text{CH}_3$ ; zw. 1,14 und 2,85/Signale/7 P; 4,7/breit/2 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ . – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = 900$ ). – MS.: 138 (11%;  $M^+$ ), 95 (100%), 69 (40), 41 (32), 67 (29), 55 (24), 68 (20), 81 (16), 96 (16).

1,2-*cis*-2,3-*trans*-Iridanol-(7) (**20A**): IR. (25  $\mu$ ): Abs. bei 3415  $\text{cm}^{-1}$  (Hydroxyl), 1370 und 1385  $\text{cm}^{-1}$  (Isopropyl). – KR.: zw. 0,70 und 1,05/vier Signale/9 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$  und  $-\text{CH}=(\text{CH}_3)_2$ ; 1,27/S/3 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ ; darunter zw. 1,1 und 2,0/Signale/8 P, wovon durch Zugabe von TFE ein S sich zu 2,9 verschiebt. – UV.: keine Abs. – MS.: 156 (2,4%;  $M^+$ ), 71 (100%), 43 (70), 72 (21), 41 (20), 98 (19), 55 (18).

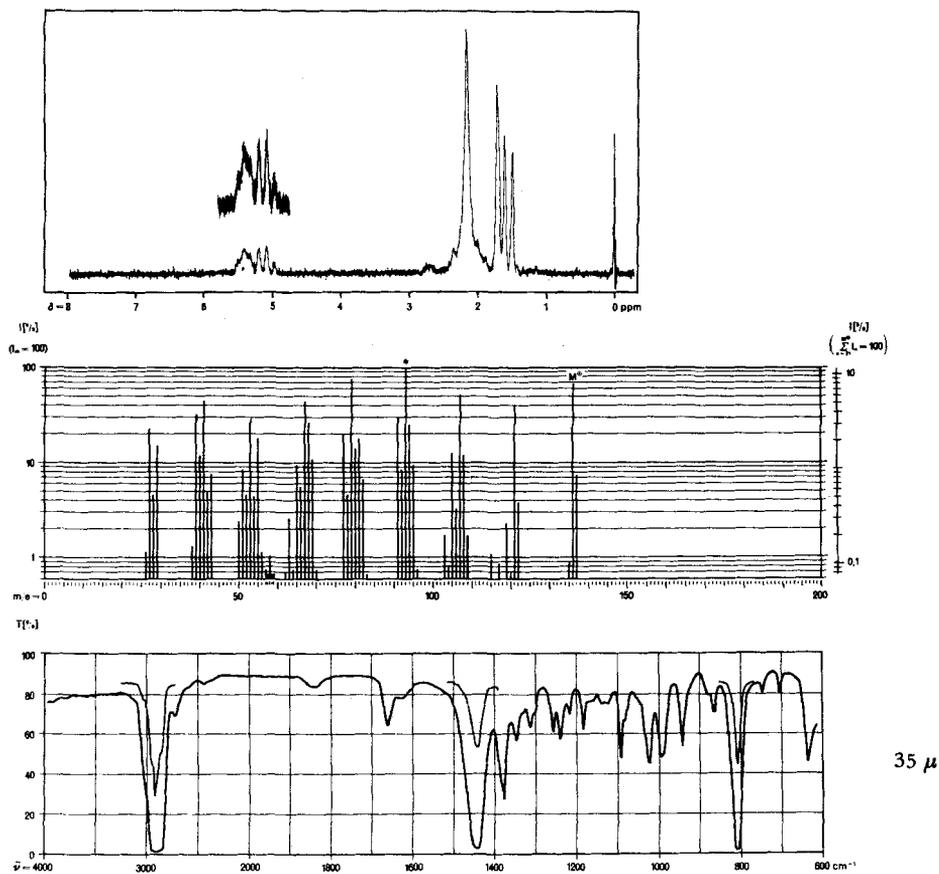


Fig. 8. Die Spektren des 1-Methyl-5-äthyliden-cycloheptens-(1) (9)

*1,2-trans-2,3-trans-Iridanol-(1) (20B)*: IR. (100 $\mu$  der 20-proz. Lsg. in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ ): 3590 und 3340  $\text{cm}^{-1}$  (Hydroxyl), 1379, 1369 und 1353  $\text{cm}^{-1}$  (Isopropyl- und eine Methyl-Gruppe). – KR.: zw. 0,75 und 1,04/vier Signale/9 P; 1,07/S/3 P; zw. 1,15 und 2,0/Signale/7 P; 2,40/S/1 P verschiebt sich mit TFE nach 3,8. – UV.: keine Abs. – MS.: 156 (2,5%;  $M^+$ ), 71 (100%), 43 (66), 95 (26), 72 (20), 98 (19), 41 (19), 55 (17).

*1,2-cis-2,3-cis-Iridanol-(1) (20C)*: IR. (100  $\mu$  der 15-proz. Lsg. in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ ): 3600 und 3410  $\text{cm}^{-1}$  (Hydroxyl), 1384, 1375, 1367 und 1355  $\text{cm}^{-1}$  (Isopropyl- und zwei Methyl-Gruppen). – KR.: zw. 0,70 und 1,03/Signale/9 P; 1,26/S/3 P; zw. 1,20 und 2,0/Signale/8 P, wovon sich das S bei 1,7 bei Zugabe von TFE nach 3,6 verschiebt. – UV.: keine Abs. – MS.: 156 (1,7%;  $M^+$ ), 71 (100%), 43 (72), 72 (23), 41 (20), 98 (18), 57 (17), 55 (16).

*1,2-trans-2,3-cis-Iridanol-(1) (20D)*: IR. (in KBr gepresst): 3328  $\text{cm}^{-1}$  (Hydroxyl); 1378, 1371 und 1363  $\text{cm}^{-1}$  (Isopropyl- und eine Methyl-Gruppe). – KR.: zw. 0,62 und 1,05/vier Signale/9 P; 1,26/S/3 P; zw. 1,20 und 2,10/Signale/8 P. Das Signal bei 1,40 verschiebt sich bei Zugabe von TFE nach 3,15. – UV.: keine Abs. – MS.: 156 (1,7%;  $M^+$ ), 71 (100%), 43 (69), 95 (31), 72 (23), 41 (20), 98 (19), 57 (17), 55 (17).

*$\Delta^1$ -Iridanol-(8) (21)*: IR. (29  $\mu$ ): Abs. bei 3450  $\text{cm}^{-1}$  (Hydroxyl), 1380 und 1369  $\text{cm}^{-1}$  (zwei Methylgruppen). – KR.: Signale bei 1,06 und 1,13/je S/je 3 P:  $\text{C}(\text{asym.})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 1,7/Signal/6 P:  $2 \times \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ ; darunter zw. 1,4 und 2,8/Signale/6 P wovon sich d. Zugabe von TFE ein S/3 P

nach 3,0 verschiebt. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = \text{ca. } 2500$ ). – MS.: 154 (0,9%;  $M^+$ ), 81 (100%), 59 (66), 96 (66), 95 (49), 43 (31), 67 (15).

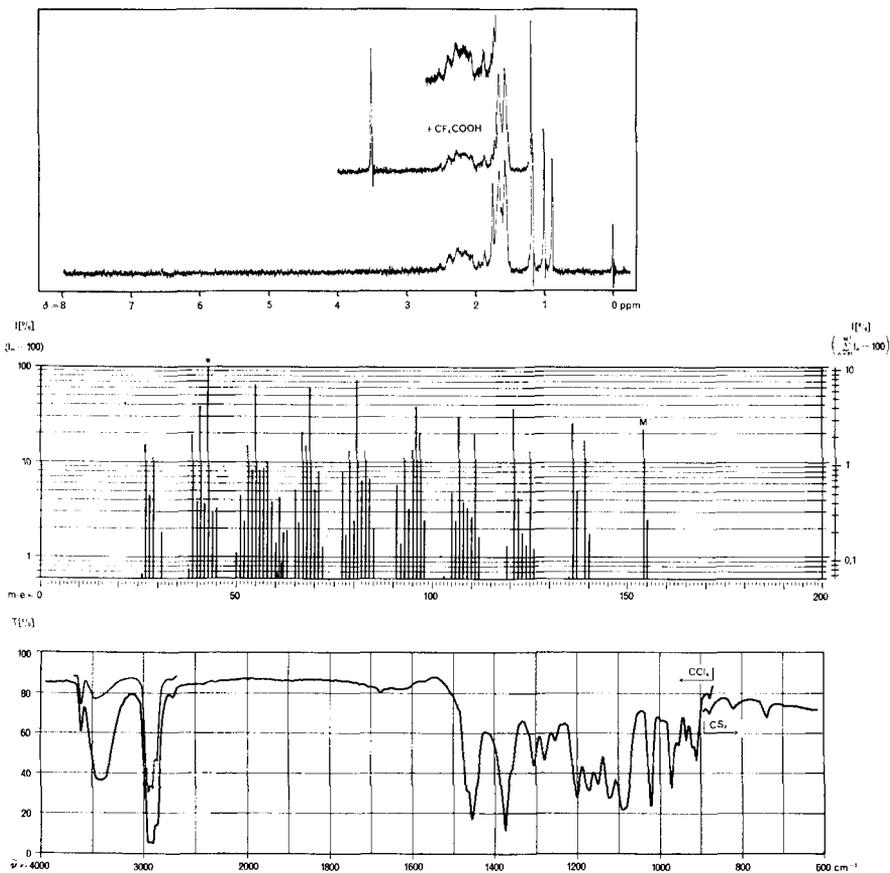
cis- $\Delta^5$ -Iridenol-(8) (**22**): IR. (29  $\mu$ ): Abs. bei 3390  $\text{cm}^{-1}$  (Hydroxyl), 3025, 1665 und 790  $\text{cm}^{-1}$  (tert. Doppelbindung). – KR.: Signale bei 1,05/ $D$  ( $J = \text{ca. } 7 \text{ Hz}$ )/3 P: CH- $\text{CH}_3$ ; ein Signal dieses  $D$

ist verdeckt durch 1,10/ $S$  ?/6 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ ; 1,60/Multipl./3 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ ; darunter zw. 1,5 und 2,6/Signale/5 P wovon mit TFE 3,15/ $S$ /1 P; 5,09/breit/1 P: C=CH-C. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = \text{ca. } 740$ ). – MS.: 154 (0,03%;  $M^+$ ), 121 (100%), 59 (87), 81 (54), 43 (50), 136 (25), 96 (19).

trans- $\Delta^5$ -Iridenol-(8) (**32**): IR. (29  $\mu$ ): Abs. bei 3380; 3025, 1664, 806  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: 1,07/ $D$  ( $J = \text{ca. } 7 \text{ Hz}$ )/3 P, davon ein Sign. verdeckt durch 1,13/ $S$  ?/6 P, 1,63/Multipl./3 P; darunter zw. 1,5 und 2,6/Signale/5 P (davon mit TFE 3,5/ $S$ /1 P); 5,12/breit/1 P. – UV.: Endabs. ( $\epsilon_{214} = \text{ca. } 600$ ). – MS.: 154 (0,1%;  $M^+$ ), 121 (100%), 59 (80), 81 (54), 43 (48), 136 (24), 95 (22), 96 (20).

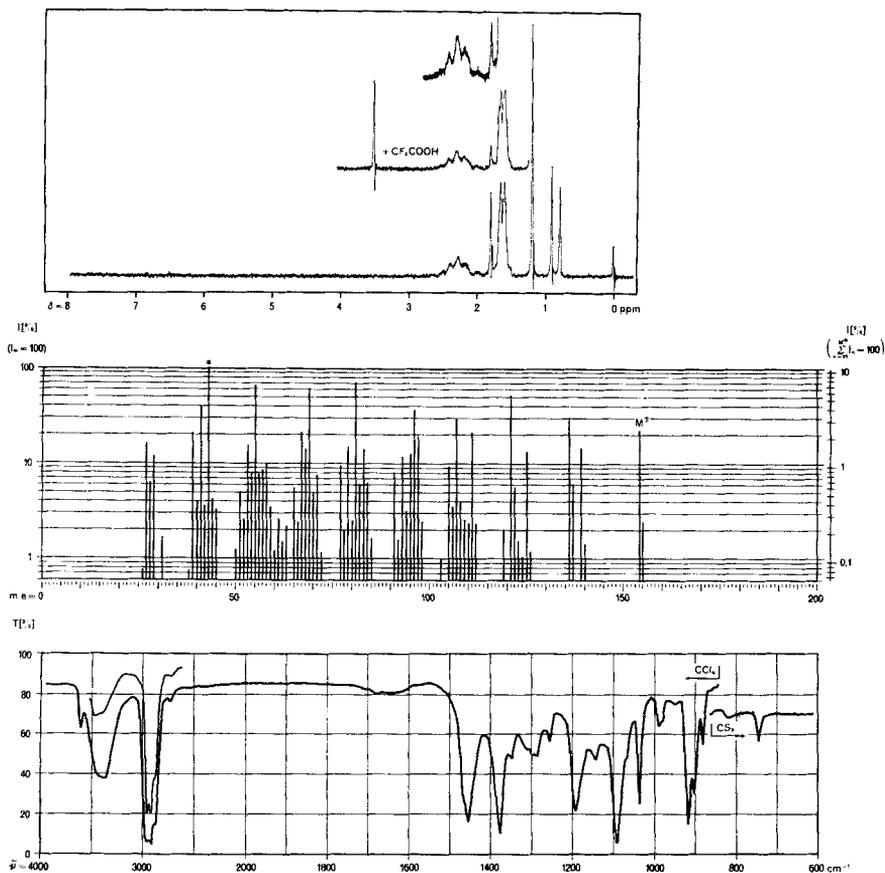
cis- und trans- $\Delta^3(8)$ -Iridenole-(1) (**23** und **24**): Vgl. die Fig. 9 und 10. – UV.: Endabs. (bei beiden:  $\epsilon_{214} = \text{ca. } 3500$ ).

cis-2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclopentanon-(1) (**25**): IR. (Sandw.): 3490  $\text{cm}^{-1}$  (Hydroxyl), 1732  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonyl). – KR.: 0,96/ $D$  ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/3 P: CH- $\text{CH}_3$ ; 1,39/ $S$ /3 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ ; darunter



100  $\mu$  einer 15-proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CS}_2$

Fig. 9. Die Spektren des cis- $\Delta^3(8)$ -Iridenols-(1) (**23**)



100  $\mu$  einer 15-proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CS}_2$

Fig. 10. Die Spektren des *trans*- $\Delta^3(8)$ -Iridenols-(1) (24)

zw. 0,7 und 2,4/Signale/5 P; 3,95/breit/1 P (mit TFE 4,8/S/1 P). – UV.: Max. bei 236 nm ( $\epsilon = 260$ ). – MS.: 128 (19%;  $M^+$ ), 43 (100%), 67 (51), 110 (38), 41 (28), 71 (27), 27 (25), 28 (21), 55 (21), 57 (20), 85 (20).

*trans*-2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclopentanon-(1) (26): IR. (15  $\mu$ ): 3390, 1733  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: 0,95/D ( $J = 7,5$  Hz)/3 P; 1,17/S/3 P; darunter 0,8–2,6/Signale/5 P; 4,1/S/1 P (mit TFE 4,9/S/1 P). – UV.: Max. bei 236 nm ( $\epsilon = 175$ ). – MS.: 128 (32%;  $M^+$ ), 41 (100%), 67 (86), 110 (63), 71 (49), 41 (39), 85 (36), 27 (34), 28 (33), 57 (33), 95 (32), 39 (29).

2,3-Dimethylcyclopent-2-en-on-(1) (27): IR. (25  $\mu$ ): 1697 und 1650  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonyl konj.). – KR.: 1,62 und 2,04/je Multipl./je 3 P; Methyl an konj. Doppelbindung; zw. 2,09 und 2,6/Signale/4 P. – UV.: Max. bei 297 nm ( $\epsilon = 84$ ) und 234 nm ( $\epsilon = 15200$ ). – MS.: 110 (77%;  $M^+$ ), 67 (100%), 39 (28), 95 (25), 41 (20), 27 (19), 54 (17).

1,2-cis-2,3-trans-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(1) (30A): IR. (100  $\mu$  der 15-proz. Lsg. in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ ): 3610 und 3470  $\text{cm}^{-1}$  (Hydroxyl), 1702  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonyl), 1371 und 1358  $\text{cm}^{-1}$

(zwei Methylgruppen). – KR.: 0,92/D ( $J = 7$  Hz)/3 P:  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ; 1,25/S/3 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$ ; 2,11/S/3 P:  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ; darunter zw. 1,4 und 2,0/Signale/7 P; von dieser Gruppe verschiebt sich mit TFE ein Signal nach 3,7/S/1 P. – UV.: Max. bei 280 nm ( $\epsilon = 30$ ). – MS.: 156 (5,3%;  $M^+$ ), 43 (100%), 85 (32), 99 (18), 55 (12), 71 (9,5), 95 (9,5).

*1,2-trans-2,3-trans-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(1)* (**30B**) (verunreinigt mit ca. 10% **30D**): IR. ( $29 \mu$ ): 3400, 1698  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: 0,92/D ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/3 P; 1,10/S/3 P; 2,12/S/3 P; darunter zw. 1,5 und 2,6/Signale/6 P; 3,1/breit/1 P, mit TFE 4,5/S/1 P. – UV.: Max. bei 278 nm ( $\epsilon = \text{ca. } 70$ ). – MS.: 156 (3,3%;  $M^+$ ), 43 (100%), 85 (39), 95 (18), 99 (15), 55 (13), 81 (11), 67 (9,5), 71 (9,1).

*1,2-cis-2,3-cis-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(1)* (**30C**) (verunreinigt mit 4% **30A**): IR. ( $15 \mu$ ): 3430, 1694, 1369, 1254  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: 0,87/D ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/3 P; 1,16/S/3 P; 2,19/S/3 P; darunter zw. 1,4 und 2,2/Signale/5 P; 3,19/breit/1 P; 4,54/Signal/1 P, verschiebt sich mit TFE nach 5,0/S/1 P. – UV.: Max. bei 278 nm ( $\epsilon = 30$ ). – MS.: 156 (4,4%;  $M^+$ ), 43 (100%), 85 (50), 95 (19), 81 (15), 99 (14), 55 (12), 67 (11), 41 (9,8), 71 (9,3).

*1,2-trans-2,3-cis-1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(1)* (**30D**): IR. ( $100 \mu$  der 15-proz. Lsg. in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ ): 3410, 3610, 1713, 1385, 1375, 1358  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: 0,67/D ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/3 P; 1,26/S/3 P; 2,11/S/3 P; darunter zw. 1,4 und 2,4/Signale/5 P; ca. 3,5/Multipl./1 P; 2,9/breit/1 P, verschiebt sich mit TFE nach 4,3/S/1 P. – UV.: Max. bei 277 nm ( $\epsilon = 34$ ). – MS.: 156 (3,2%;  $M^+$ ), 43 (100%), 85 (40), 95 (14), 99 (14), 55 (12), 71 (9,3), 67 (9,2).

*1,2-trans-2,3-trans-1,8-Iridandiol (31B)*: IR. ( $100 \mu$  der 17-proz. Lsg. in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ ): 3300 (Hydroxyl; bei hoher Verdünnung 0,1%) 3620, 3480, 3305  $\text{cm}^{-1}$ , 1380 und 1367  $\text{cm}^{-1}$  (Isopropyl). – KR. in  $\text{CDCl}_3$ : 0,91/D ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/3 P:  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ; 1,18, 1,21 und 1,24/je S/je 3 P:

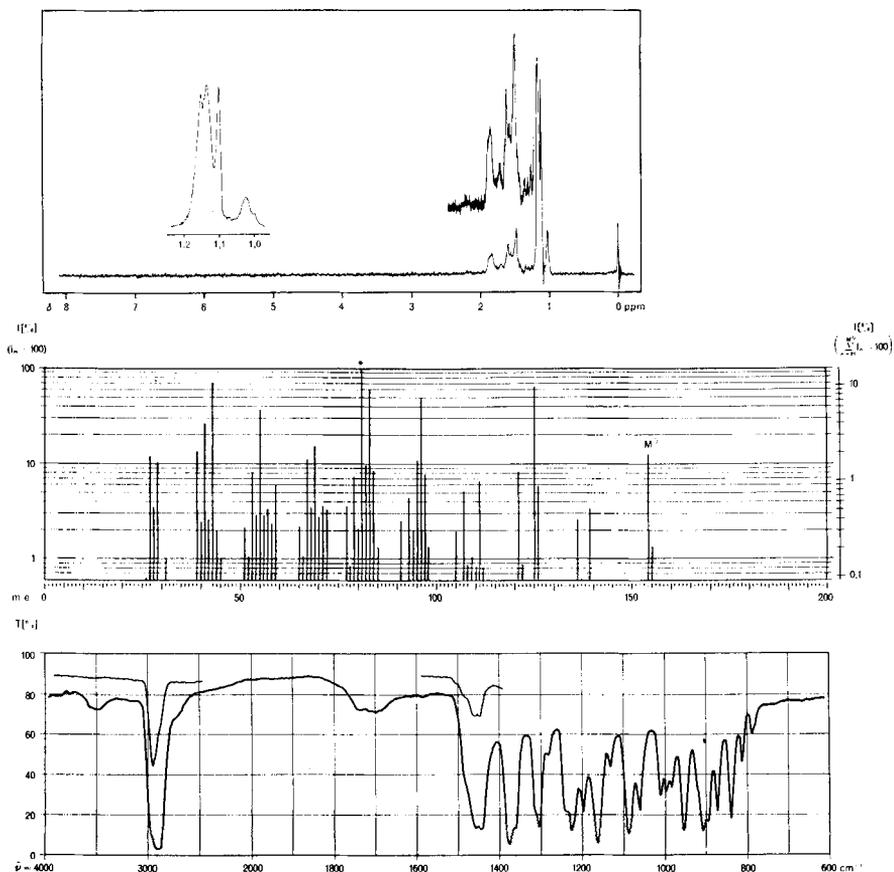
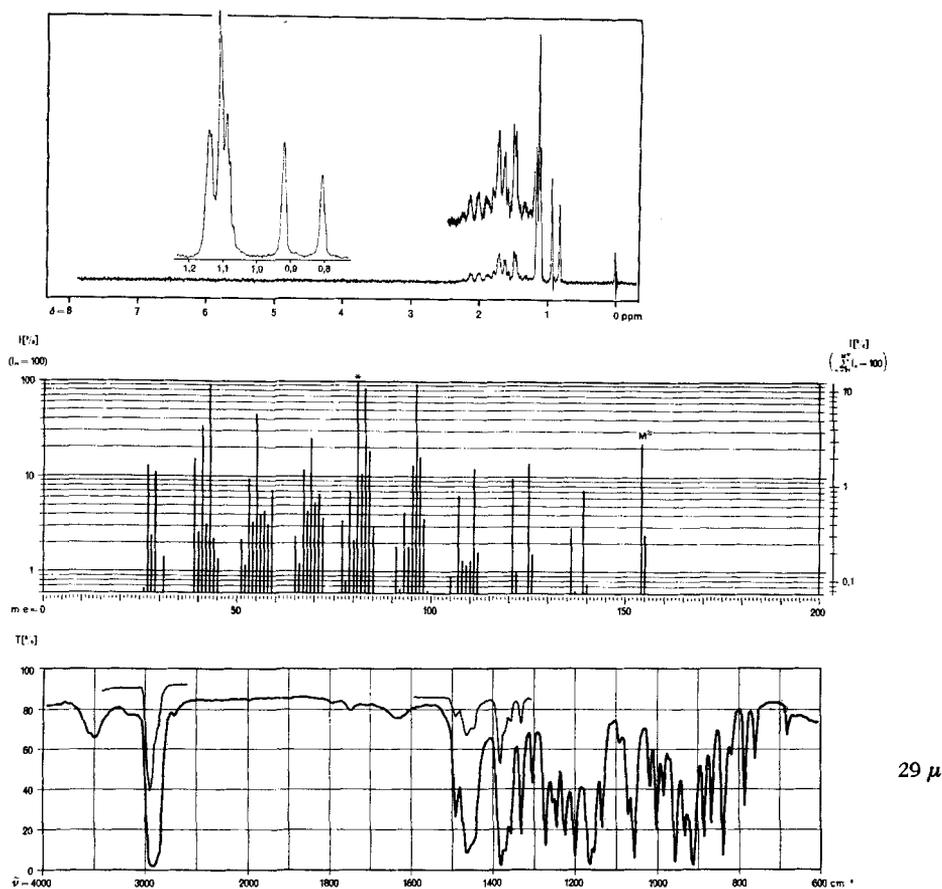


Fig. 11. Die Spektren des *cis-1,8-Epoxyiridans* (**34**)

Fig. 12. Die Spektren des *trans*-1,8-Epoxyiridans (**33**)

$3 \times \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$ ; zw. 1,5 und 3,1/Signale/6 P; 3,6/breit/2 P, verschiebt sich mit TFE nach 4,3/S/2 P. – UV.: keine Abs. – MS.:  $M^+$  erscheint nicht, 81 (100%), 43 (88), 96 (62), 59 (48), 55 (24), 95 (20), 83 (20), 41 (18), 139 (18), 121 (16).

*1,2-cis-2,3-cis-1,8-Iridandiol (31C)*: IR. (100  $\mu$  der 20-proz. Lsg. in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ ): 3280 (bei 0,1%: 3615, 3470 und 3300  $\text{cm}^{-1}$ ), 1381, 1370  $\text{cm}^{-1}$ . – KR.: ca. 1,13/D ( $J = \text{ca. } 7 \text{ Hz}$ ), wovon ein Signal verdeckt durch 1,15 und 1,20/je S, die ganze Gruppe integriert sich zu 9 P; 1,34/S/3 P; darunter zw. 1,3 und 2,2/Signale/6 P; 4,6/breit/2 P (mit TFE 5,0/S/2 P). – UV.: keine Abs. – MS.:  $M^+$  erscheint nicht, 43 (100%), 81 (72), 96 (50), 59 (46), 83 (30), 55 (30), 41 (24), 69 (20), 71 (19), 121 (19).

*trans*- $\Delta^5$ -Iridenol-(8) (**32**): Siehe nach **22**.

*cis- und trans-1,8-Epoxyiridane (34 und 33)*: Vgl. die Fig. 11 und 12.

*trans-2,3-Dimethyl-4-acetyl-cyclopenten-(1) (36)*: IR. (29  $\mu$ ): 3055, 1660 und 798  $\text{cm}^{-1}$  (tert. Doppelbindung), 1710  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonyl). – KR.: 1,08/D ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/3 P:  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ; 1,63/Multipl./3 P:  $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ ; 2,10/S/3 P:  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ; zw. 2,2 und 3,0/Signale/4 P; 5,12/breit/1 P:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C} \end{array}$ . – UV.: Max. bei 278 nm ( $\epsilon = 25$ ). – MS.: 138 (2,8%;  $M^+$ ), 95 (100%), 43 (53), 67 (17), 81 (17), 55 (17), 79 (16), 96 (14), 123 (12).

Tabelle 7.

*Bemerkungen:* Das chirale Zentrum an C-1 der Plinole wurde als Zentrum A bezeichnet, C-2 als B und C-3 als C. Bei den Abbauprodukten bedeutet nun Zentrum A dasjenige C-Atom, welches dem C-1 des Plinols entspricht. Z. B. bei *cis*-2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclopentanon-(1) (**25**) wird C-3 als Zentrum A

Formel Nr.	Name	Dreh- sinn	Chiralität an			Herkunft
			A	B	C	
<b>1</b>	Linalool	-	~	(3 <i>R</i> )	~	Ausgangsprodukt
		-	~	(3 <i>R</i> )	~	Aus d. Pyr.-Gem.
<b>2A</b>	1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>trans</i> -Plinol	-	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	Pyr. von (-)- <b>1</b>
<b>2B</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>trans</i> -Plinol	-	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	Pyr. von (-)- <b>1</b>
		-	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	Pyr. von (+)- <b>2D</b>
<b>2C</b>	1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>cis</i> -Plinol	-	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	Pyr. von (-)- <b>1</b>
		-	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	Pyr. von (+)- <b>2D</b>
		-	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	(+)- <b>31C</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
<b>2D</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>cis</i> -Plinol	+	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	Pyr. von (-)- <b>1</b>
		+	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	Pyr. von (+)- <b>2D</b>
<b>3A</b>	1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>trans</i> -Plinylacetat	-	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	Acetyl. von (-)- <b>2A</b>
		-	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	Pyr. von (-)- <b>3A</b>
<b>3B</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>trans</i> -Plinylacetat	-	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	Acetyl. von (-)- <b>2B</b>
		-	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	Pyr. von (-)- <b>3B</b>
<b>3C</b>	1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>cis</i> -Plinylacetat	+	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	Acetyl. von (-)- <b>2C</b>
		+	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	Pyr. von (+)- <b>3C</b>
<b>3D</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>cis</i> -Plinylacetat	+	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	Acetyl. von (+)- <b>2D</b>
		+	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	Pyr. von (+)- <b>3D</b>
<b>4</b>	$\Delta^{1,8}$ -Iridadien	-	~	~	<i>R</i>	Pyr. von (-)- <b>2B</b>
		-	~	~	<i>R</i>	(-)- <b>31B</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
		-	~	~	<i>R</i>	(+)- <b>31C</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
		-	~	~	<i>R</i>	(-)- <b>2C</b> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq.
		+	~	~	<i>S</i>	Pyr. von (+)- <b>3D</b>
<b>5</b>	<i>cis</i> - $\Delta^{5,8}$ -Iridadien	-	~	<i>S</i>	<i>S</i>	Aus (-)- <b>21</b>
		+	~	<i>R</i>	<i>R</i>	Pyr. von (+)- <b>3C</b>
<b>6</b>	<i>trans</i> - $\Delta^{5,8}$ -Iridadien	-	~	<i>S</i>	<i>R</i>	Pyr. von (+)- <b>3D</b>
		+ ?	~	<i>R</i>	<i>S</i>	Pyr. von (-)- <b>3A</b>
<b>7</b>	<i>cis</i> - $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien	-	~	<i>S</i>	<i>S</i>	Pyr. von (-)- <b>3B</b>
		+	~	<i>R</i>	<i>R</i>	Pyr. von (+)- <b>3C</b>
<b>8</b>	<i>trans</i> - $\Delta^{1(6),8}$ -Iridadien	+	~	<i>S</i>	<i>R</i>	Pyr. von (+)- <b>3D</b>
		-	~	<i>R</i>	<i>S</i>	Pyr. von (-)- <b>3A</b>
<b>9</b>	1-Methyl-5-äthyliden-cyclohepten-(1)	~	~	~	~	Pyr. von (-)- <b>3A</b>
		~	~	~	~	Pyr. von (+)- <b>3C</b>
<b>10D</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>cis</i> -1-Acetoxy-iridan	+	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	Hydr. von (+)- <b>3D</b>
		+	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	Pyr. von (+)- <b>10D</b>
<b>11</b>	$\Delta^1$ -Iriden	+	~	~	<i>S</i>	Pyr. von (+)- <b>10D</b>
<b>12</b>	<i>cis</i> - $\Delta^5$ -Iriden	+	~	<i>R</i>	<i>S</i>	Pyr. von (+)- <b>10D</b>

## Physikalische Daten

und C-2 als B bezeichnet. - Das Drehvermögen wurde bei Flüssigkeiten, sofern die Menge ausreichte, an einer unverdünnten Probe gemessen, feste Substanzen wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst; die zwei Ausnahmen (in Äthanol) sind mit \* bezeichnet.

Smp. [°C]	$n_D^{20}$	$d^{20}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$M_D$		$[\alpha]_D^{20}$ (c)		$(n_F - n_C)^{20}$	Verunreinigungen
			gef. [cm <sup>3</sup> ]	ber. [cm <sup>3</sup> ]	[°]	([%])		
	1,4620 <sup>a)</sup>	0,862 <sup>a)</sup>	49,2 <sup>a)</sup>	49,0	-19,5 <sup>a)</sup>		0,0105 <sup>a)</sup>	2% (+)-Campher
	1,4621	0,863	49,2	49,0	-20,1		0,0106	1,2% (-)- <b>2A</b>
	1,4707	0,914	47,2	47,2	-39,5		0,0090	1,9%, 2 Komp.
45					-0,24	(5,0)		< 1%
43/4					-2,1	(5,0) <sup>b)</sup>		5% (-)- <b>2C</b>
37					-12,3	(5,1)		1,5%, 1 Komp.
37					-12,9	(5,5)		< 1%
36/7					-7,0	(6,9) <sup>c)</sup>		2,5% (+)- <b>23</b>
93					+9,6	(5,8)		< 0,5%
92/3					+7,9	(5,0)		0,4%, 1 Komp.
	1,4545	0,935	56,9	56,6	-75,6		0,0089	< 1%
	1,4549	0,937	56,9	56,6	-83	(4,5)	0,0090	< 1%
	1,4567	0,948	56,4	56,6	-33,7		0,0090	< 1%
	1,4577				-25	(5,1)	0,0089	2%, 1 Komp.
	1,4609	0,956	56,3	56,6	+26,0		0,0083	< 1%
	1,4612	0,955	56,4	56,6	+25,7		0,0085	0,2%, 1 Komp.
	1,4608	0,949	56,7	56,6	+16,5		0,0092	< 1%
	1,4598	0,949	56,6	56,6	+18,4		0,0090	< 1%
	1,4667	0,828	45,6	45,2	-144		0,0115	< 1%
	1,4674	0,825	45,9	45,2	-162	(5,8)	0,0109	1,8%, 1 Komp.
					-150	(1,0)		< 1%
	1,4675	0,833	45,4	45,2	-159		0,0118	< 1%
	1,4679	0,827	45,8	45,2	+202		0,0110	0,3%, 1 Komp.
					-195			< 1%
	1,4635	0,832	45,1	45,2	-250		0,0106	2,6%, 1 Komp.
	1,4640	0,831	45,2	45,2	+247		0,0101	< 1%
	1,4592	0,823	45,3	45,2	-86,0		0,0106	< 1%
								11%, 3 Komp.
	1,4690	0,840	45,2	45,2	-46	(5,7)	0,0114	2,3%, 1 Komp.
					+51	(6,8) <sup>d)</sup>		6% (+)- <b>5</b>
	1,4649	0,828	45,4	45,2	+16,6		0,0110	1,6%, 1 Komp.
					-55	(4,0) <sup>e)</sup>		7,2% (-)- <b>4</b> und 1,5, 1 Komp
	1,4857				0	(2,0)		< 1%
	1,4856	0,857	45,6	45,2	0,0			0,7%, 1 Komp.
	1,4460	0,930	56,9	57,1	+6,4		0,0074	< 1%
	1,4471	0,927	57,2	57,1	+7,8		0,0076	< 1%
	1,4538	0,818	45,8	45,7	+19,9 <sup>f)</sup>		0,0091	6% (+)- <b>12</b>
	1,4457	0,809	45,5	45,7	+103		0,0090	< 1%

Formel Nr.	Name	Dreh- sinn	Chiralität an			Herkunft
			A	B	C	
<b>13</b>	<i>cis</i> - $\Delta^1$ ( <sup>6</sup> )-Iriden	+	~	R	S	Pyr. von (+)- <b>10D</b>
<b>20A</b>	1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>trans</i> -Iridanol-(1)	-	R	S	S	Hydr. von (-)- <b>2A</b>
<b>20B</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>trans</i> -Iridanol-(1)	+	R	R	R	Hydr. von (-)- <b>2B</b>
		+	R	R	R	Hydr. von (-)- <b>24</b>
<b>20C</b>	1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>cis</i> -Iridanol-(1)	+	R	S	R	Hydr. von (-)- <b>2C</b>
<b>20D</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>cis</i> -Iridanol-(1)	-	R	R	S	Hydr. von (+)- <b>2D</b>
		-	R	R	S	Hydr. von (-)- <b>24</b>
<b>21</b>	$\Delta^1$ -Iridenol-(8)	-	~	~	S	(-)- <b>2C</b> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq.
		-	~	~	S	(+)- <b>2D</b> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq.
		-	~	~	S	(-)- <b>31B</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
		-	~	~	S	(+)- <b>31C</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
<b>22</b>	<i>cis</i> - $\Delta^5$ -Iridenol-(8) <i>trans</i> - $\Delta^5$ -Iridenol-(8): vgl. <b>32</b>	+	~	S	S	(-)- <b>2C</b> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq.
<b>23</b>	<i>cis</i> - $\Delta^3$ ( <sup>6</sup> )-Iridenol-(1)	+	R	S	~	(-)- <b>2C</b> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq.
		+	R	S	~	(+)- <b>31C</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
<b>24</b>	<i>trans</i> - $\Delta^3$ ( <sup>6</sup> )-Iridenol-(1)	-	R	R	~	(+)- <b>2D</b> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq.
		-	R	R	~	(-)- <b>31B</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
<b>25</b>	<i>cis</i> -2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclo- pentanon-(1)	-	R	R	~	(+)- <b>23</b> /O <sub>3</sub>
<b>26</b>	<i>trans</i> -2,3-Dimethyl-3-hydroxy-cyclo- pentanon-(1)	+	R	S	~	(-)- <b>24</b> /O <sub>3</sub>
<b>27</b>	2,3-Dimethylcyclopenten-(2)-on-(1)	~	~	~	~	(+)- <b>26</b> /NaOH aq.
<b>30A</b>	1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>trans</i> -1,2-Dimethyl-3-acetyl- cyclopentanol-(1)	-	R	S	R	(-)- <b>2A</b> /O <sub>3</sub>
		-	R	S	R	(+)- <b>30C</b> /äthanol. KOH
<b>30B</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>trans</i> -1,2-Dimethyl-3-acetyl- cyclopentanol-(1)	+	R	R	S	(-)- <b>2B</b> /O <sub>3</sub>
		+	R	R	S	(-)- <b>30D</b> /äthanol. KOH
<b>30C</b>	1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>cis</i> -1,2-Dimethyl-3-acetyl- cyclopentanol-(1)	+	R	S	S	(-)- <b>2C</b> /O <sub>3</sub>
<b>30D</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>cis</i> -1,2-Dimethyl-3-acetyl- cyclopentanol-(1)	-	R	R	R	(+)- <b>2D</b> /O <sub>3</sub>
<b>31B</b>	1,2- <i>trans</i> -2,3- <i>trans</i> -Iridandiold-(1,8)	-	R	R	S	(+)- <b>30B</b> /CH <sub>3</sub> MgBr
<b>31C</b>	1,2- <i>cis</i> -2,3- <i>cis</i> -Iridandiold-(1,8)	+	R	S	S	(+)- <b>30C</b> /CH <sub>3</sub> MgBr
<b>32</b>	<i>trans</i> - $\Delta^5$ -Iridenol-(8)	+	~	R	S	(-)- <b>31B</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
<b>33</b>	<i>trans</i> -1,8-Epoxyiridan	+	R	R	S	(-)- <b>31B</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
<b>34</b>	<i>cis</i> -1,8-Epoxyiridan	+	R	S	S	(+)- <b>31C</b> /(COOH) <sub>2</sub> aq.
<b>36</b>	<i>trans</i> -2,3-Dimethyl-4-acetyl- cyclopenten-(1)	-	~	S	R	(-)- <b>30A</b> / $\Delta$ T
<b>37</b>	1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopenten-(1)	-	~	~	S	(+)- <b>30C</b> / $\Delta$ T

a) Daten einer gereinigten Probe.

(Fortsetzung)

Smp. [°C]	$n_D^{20}$	$d^{20}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$M_D$		$[\alpha]_D^{20}$ (c)		$(n_F - n_C)^{20}$	Verunreinigungen
			gef. [cm <sup>3</sup> ]	ber. [cm <sup>3</sup> ]	[°]	([%])		
	1,4505	0,814	45,7	45,7	+48 <sup>g</sup>	(6,4)	0,0090	3% (+)- <b>12</b> und 3,5% (+)- <b>11</b>
	1,4568	0,898	47,4	47,7	-37,8		0,0080	1%, 1 Komp.
	1,4561	0,898	47,3	47,7	+11,2		0,0079	3%, 1 Komp.
	1,4563	0,897	47,4	47,7	+11,8		0,0079	< 1%
46/7					+8,1	(4,9)		< 1%
122					-0,5	(5,1*)		< 1%
118					+0,5	(3,8*) <sup>h</sup>		5% (+)- <b>20B</b>
	1,4809	0,930	47,1	47,2	-20,9		0,0099	2,2%, 2 Komp.
	1,4806	0,930	47,2	47,2	-16,9		0,0099	1%, 1 Komp.
	1,4811	0,932	47,1	47,2	-46,7		0,0099	0,9%, 1 Komp.
	1,4804	0,931	47,1	47,2	-41,2		0,0095	2,3%, 2 Komp.
	1,4680	0,914	46,9	47,2	+19,2	(4,8)	0,0098	0,3%, 1 Komp.
64					+34	(4,9)		< 1%
63					+21,6	(6,2) <sup>i</sup>		4% (-)- <b>2C</b>
80,5					-45	(5,2)		< 1%
79					-40	(4,1)		5%, 1 Komp.
	1,4696				-84	(5,1)	0,0078	4,6%, 3 Komp.
	1,4628				+29	(5,4)	0,0085	6%, 4 Komp.
	1,4887	0,970	32,8	31,9	0,0		0,0145	1%, 2 Komp.
56,5					-71	(5,8)		< 1%
56,0					-72	(5,7)		< 1%
					+16,9	(4,7)		< 1%
	1,4678	0,989	43,9	43,1	+2,45 <sup>j</sup>		0,0085	12% (-)- <b>30D</b>
	1,4576	1,008	42,3	43,1	+30,9 <sup>k</sup>		0,0088	3,8% (-)- <b>30A</b>
41					-68	(5,9)		< 1%
100					-25	(5,7)		< 1%
78					+4,3	(5,0)		< 1%
	1,4646	0,919	46,4	47,2	+60,7		0,0090	1,5%, 2 Komp.
	1,4468	0,904	45,6	45,6	+26,7	(6,0)	0,0070	< 1%
	1,4519	0,910	45,7	45,6	+58,7		0,0070	1,3%, 1 Komp.
	1,4585	0,915	41,2	41,1	-92	(6,5)	0,0096	3,6%, 1 Komp.
	1,4671	0,926	41,4	41,1	-322	(5,8)	0,0098	2,3%, 1 Komp.

Die für die Verunreinigungen korrigierte Drehvermögen, wobei das Drehvermögen der nicht identifizierten Komponenten Null gesetzt wurden, betragen:

b) -1,6, c) -8,1, d) +39, e) -48, f) +14,6, g) +47, h) -0,1, i) +23, j) +12, k) +35.

Tabelle 8. Gas-chromatographische Daten

Für die Bestimmung der Retentionsindices vgl. [12].  $I_{130}^A$  bedeutet den Index an Apiezon-L bei 130°,  $I_{130}^{Em-0}$  den Index an Emulphor-O;  $10 \frac{\partial I}{\partial T}$  ist die Änderung des Index bei einer Temperatursteigerung von 10°.  $\Delta I = I^{Em-0} - I^A$ . In Klammern stehende Indices wurden nur bei einer Temperatur bestimmt.

Ver- bindung	Temperatur- bereich	$I_{130}^A$	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	$I_{130}^{Em-0}$	$10 \frac{\partial I^{Em-0}}{\partial T}$	$\Delta I_{130}$	$10 \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$
<b>1</b>	170–230	1063	+2,3	1390	–0,8	328	–3,1
<b>2A</b>	170–210	1078	+4,0	1386	+1,5	308	–2,5
<b>2B</b>	170–230	1095	+3,9	1431	+2,0	336	–1,9
<b>2C</b>	170–230	1125	+4,4	1432	+2,7	307	–1,7
<b>2D</b>	170–230	1144	+4,8	1485	+2,5	341	–2,3
<b>3A</b>	190	(1188)		(1431)		(243)	
<b>3B</b>	170	(1208)		(1448)		(240)	
<b>3C</b>	170	(1253)		(1501)		(248)	
<b>3D</b>	170	(1245)		(1486)		(241)	
<b>4</b>	130–210	960	+2,1	1042	+1,8	82	–0,3
<b>5</b>	130–210	989	+3,0	1080	+2,3	91	–0,7
<b>6</b>	130–190	953	+1,4	1041	+1,1	88	–0,3
<b>7</b>	130–210	1010	+3,0	1101	+4,3	91	+1,3
<b>8</b>	130–190	978	+2,7	1072	+3,2	94	+0,5
<b>9</b>	130–190	1104	+4,2	1214	+5,3	110	+1,1
<b>10D</b>	190	(1224)		(1446)		(222)	
<b>11 und 12</b>	130–190	987	+2,0	1042	+0,5	55	+1,5
<b>13</b>	190	(ca. 999)		(1072)		(73)	
<b>20A</b>	170–210	1099	+3,5	1355	+1,5	256	–2,0
<b>20B</b>	170–230	1102	+5,4	1390	+3,4	288	–2,0
<b>20C</b>	170–230	1121	+4,8	1401	+2,5	280	–2,3
<b>20D</b>	170–230	1135	+3,5	1423	+2,5	288	–1,0
<b>21</b>	170–230	1126	+4,0	1414	+2,2	288	–1,8
<b>22</b>	190	(1106)		(1389)		(283)	
<b>32</b>	170	(1097)		(1395)		(298)	
<b>23</b>	170–230	1119	+3,6	1424	+4,0	305	+0,4
<b>24</b>	170–230	1126	+3,7	1436	+3,1	310	–0,6
<b>27</b>	190	(1044)		(1422)		(378)	
<b>30A</b>	170	(1157)		(1646)		(489)	
<b>30B</b>	190	(1226)		(1687)		(461)	
<b>30C</b>	170	(1172)		(1582)		(410)	
<b>30D</b>	190	(1239)		(1729)		(490)	
<b>31B</b>	190	(1292)		(1808)		(516)	
<b>31C</b>	190	(1324)		(1819)		(495)	
<b>33</b>	130–190	997	+3,7	1127	+3,9	130	+0,2
<b>34</b>	130–190	1034	+4,5	1162	+5,7	128	+1,2
<b>36</b>	170	(1039)		(1319)		(280)	
<b>37</b>	170	(1062)		(1350)		(288)	

1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopenten-(1) (37): IR. (29  $\mu$ ): 1707  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonyl). – KR.: um 1,55 und 1,66/je Multipl./je 3 P:  $2 \times \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ ; 1,99/5/3 P:  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ; darunter zw. 1,7 und 2,6/ Signale/4 P; 3,29/breit/1 P. – UV.: Max. bei 292 nm ( $\epsilon = 120$ ). – MS.: 138 (8,5%;  $M^+$ ), 95 (100%), 67 (22), 43 (15), 55 (14), 96 (7,7), 41 (7,4), 39 (6,5).

## SUMMARY

On heating linalool, all the four possible diastereomeric plinols are formed by way of an intramolecular ALDER "ene"-synthesis. The knowledge of their absolute configuration, shown to be **2A-2D**, allows a discussion of the stereochemical course of this reaction.

Substances with the basic structure of the plinols, for the carbon skeleton of which we propose the name "iridane" skeleton, occur widely in living organisms, and therefore several iridane derivatives of known absolute configuration have been synthesized.

In the course of these investigations a rearrangement has been found to occur, which is formally a COPE rearrangement but must proceed by a radical mechanism.

Organisch-chemisches Laboratorium,      Technisch-chemisches Laboratorium,  
Eidg. Technische Hochschule, Zürich      Eidg. Technische Hochschule, Zürich

und FIRMENICH & CIE, Laboratoire d'Etudes des Procédés, La Plaine GE

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 5. Mitteilung: H. STRICKLER & E. SZ. KOVÁTS, *Helv.* **49**, 2055 (1966).
- [2] Vorläufige Mitteilung: H. STRICKLER, G. OHLOFF & E. SZ. KOVÁTS, *Tetrahedron Letters* **1964**, 649.
- [3] T. IKEDA & K. WAKATSUKI, *J. chem. Soc. Japan* **57**, 425 (1936) (*Chem. Abstr.* **30**, 5937 (1936)).
- [4] T. ISHIGURO, N. KOGA & K. NARA, *J. pharmac. Soc. Japan* **77**, 566 (1957) (*Chem. Abstr.* **51**, 15069 (1957)).
- [5] G. W. K. CAVILL & H. D. LOCKSLEY, *Austral. J. Chemistry* **10**, 352 (1957); G. W. K. CAVILL & H. D. LOCKSLEY, *ibid.* **9**, 288 (1956).
- [6] M. PAVAN, *Trans. Ninth Int. Congr. Entomol.* **1**, 321 (1952).
- [7] G. W. K. CAVILL & D. L. FORD, *Austral. J. Chemistry* **13**, 296 (1960); G. W. K. CAVILL & D. L. FORD, *Chemistry & Ind.* **1953**, 351.
- [8] Y. SEBE & T. NAITO, *J. Taiwan Pharm. Assoc.* **2**, 23 (1950) (*Chem. Abstr.* **45**, 6163 (1951)).
- [9] T. IKEDA & S. TAKADA, *J. chem. Soc. Japan* **57**, 71 (1937) (*Chem. Abstr.* **31**, 3001 (1937)).
- [10] M. STOLL & A. COMMARMONT, *Helv.* **32**, 1354 (1949).
- [11] E. SZ. KOVÁTS & H. STRICKLER, *J. Gas Chromatogr.* **1965**, 244.
- [12] A. WEHRLI, *Diss. Prom. Nr. 3032*, ETH, Zürich 1960; A. WEHRLI & E. SZ. KOVÁTS, *Helv.* **42**, 2709 (1959); Übersichtsref.: E. SZ. KOVÁTS in «*Advances of Chromatography*» (M. Dekker Inc., New York 1965; Ed. J. C. GIDDINGS & R. A. KELLER), Bd. **7**, Seite 229.
- [13] E. VOGEL, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 172 (1961); G. S. HAMMOND & C. D. DE BOER, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 899 (1964); D. J. TRECKER & J. P. HENRY, *ibid.* **86**, 902 (1964).
- [14] K. ALDER, F. PASCHER & A. SCHMITZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **76**, 27 (1943); vgl. auch K. ALDER & H. v. BRACHEL, *Liebigs Ann. Chem.* **657**, 141 (1962).
- [15] W. D. HUNTSMANN & P. H. PARRY, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2252 (1958).
- [16] W. E. v. DOERING & W. R. ROTH, *Tetrahedron* **18**, 67 (1962).
- [17] P. TOH, E. KUGLER & E. SZ. KOVÁTS, *Helv.* **42**, 2519 (1959).
- [18] E. HEILBRONNER, E. SZ. KOVÁTS & W. SIMON, *Helv.* **40**, 2410 (1957); E. SZ. KOVÁTS, W. SIMON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 275 (1958).
- [19] A. WEHRLI & E. SZ. KOVÁTS, *J. Chromatogr.* **3**, 313 (1960).
- [20] E. KUGLER & E. SZ. KOVÁTS, *Helv.* **46**, 1480 (1963).