

- [18] *J. A. Cifonelli & F. Smith*, *Analyt. Chemistry* **26**, 1132 (1954); *H. T. Gordon, W. Thornburg & N. L. Werum*, *ibid.* **28**, 849 (1956); *D. F. Mowery*, *ibid.* **29**, 1560 (1957).
- [19] *C. Djerassi*, «Optical Rotatory Dispersion Applications to Organic Chemistry», McGraw-Hill Book Comp., New York – Toronto – London 1960; *W. Klyne*, *Advances organ. Chemistry I*, 239 (1960); *P. Crabbé*, «Optical Rotary Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry», Holden Day, San Francisco – London – Amsterdam 1965.
- [20] *D. A. Prins*, *Helv.* **29**, 378 (1946), u. frühere Lit. daselbst.
- [21] *E. Vischer & T. Reichstein*, *Helv.* **27**, 1332 (1944), u. frühere Lit. daselbst.
- [22] *H. Allgeier*, *Helv.* **51**, 311 (1968), u. frühere Lit. daselbst.
- [23] *W. Neudert & H. Röpke*, «Steroid-Spektrenatlas» (Engl. Übersetz. von *J. B. Leane*), Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York 1965.
- [24] *A. T. Nielsen*, *J. org. Chemistry* **22**, 1539 (1957).
- [25] *J. Cason & M. J. Kalm*, *J. org. Chemistry* **19**, 1947 (1954).
- [26] *B. M. Kapur, H. Allgeier & T. Reichstein*, *Helv.* **50**, 2147 (1967).
- [27] *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 108 (1951); *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 357 (1953); *E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **37**, 680 (1954).
- [28] Vgl. Fussnote ^{4b} in *B. Fechtig, J. v. Euw, O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **43**, 1570 (1960).
- [29] *A. P. McLennan, H. M. Randall & D. W. Smith*, *Analyt. Chemistry* **31**, 2020 (1959).
- [30] *F. Scheffer & R. Kickuth*, *Z. analyt. Chem.* **191**, 116 (1962).
- [31] *F. Brown & L. P. Hall*, *Nature* **166**, 66 (1950); *E. R. Hiscox & N. J. Berridge*, *Nature* **166**, 522 (1950); *F. Brown*, *Biochem. J.* **47**, 598 (1950); *A. G. Long, I. R. Quayle & R. J. Stedman*, *J. chem. Soc.* **1951**, 2197.
- [32] *D. Waldi* in *E. Stahl*, «Dünnschichtchromatographie», S. 496, Springer-Verlag, Berlin 1962.
- [33] Vgl. *K. A. Jaeggi, Ek. Weiss, W. Wehrli & T. Reichstein*, *Helv.* **50**, 1201 (1967).
- [34] *O. Renkonen & O. Schindler*, *Helv.* **31**, 1490 (1956).
- [35] *E. Stahl*, «Dünnschichtchromatographie», Springer-Verlag, Berlin 1962.
- [36] *F. Schaub, H. Kaufmann, W. Stöcklin & T. Reichstein*, *Helv.* **51**, 738 (1968).
- [37] *H. Kaufmann, P. Mühlradt & T. Reichstein*, *Helv.* **50**, 2287 (1967).
- [38] *G. R. Duncan*, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).
- [39] *L. D. Metcalfe*, *Nature* **188**, 142 (1960); *B. R. Baumgardt*, *Dep. Bull. Nr. 1*, Dep. of Dairy Science, Univ. of Wisconsin, Madison, June 1964, zitiert nach *L. Sawlewicz, Ek. Weiss & T. Reichstein*, *Helv.* **50**, 504 (1967).

29. Säurekatalysierte Isomerisierung von (–)- α -Copaen-epoxid

von **G. Ohloff** und **M. Pawlak**

Laboratoire de Recherches, *Firmenich & Cie*, Genève

(19. XII. 69)

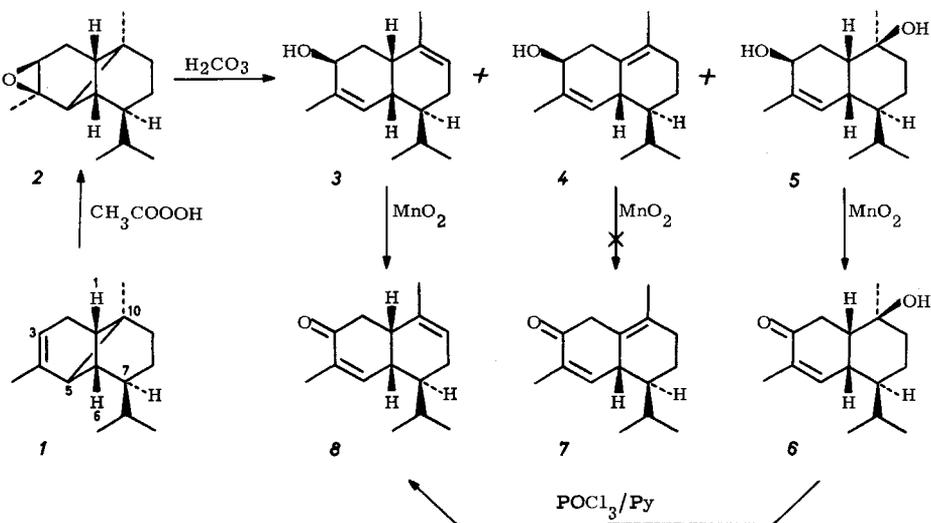
Zusammenfassung. Die Epoxy-Verbindung **2** des (–)- α -Copaens (**1**) geht bei der Behandlung mit schwachen Säuren unter molekularer Umlagerung in zwei Alkohole (**3** und **5**) der (–)- α -Muurolen-Reihe über, während sich der dritte (**4**) vom (+)- δ -Cadinen ableitet. (–)-3 β -Hydroxy-T-muurolo (**5**) ist ebenso wie der entsprechende Ketoalkohol **6** mit den beiden Naturprodukten identisch.

(–)-3 β -Hydroxy-T-muurolo (**5**) und das entsprechende α,β -ungesättigte Keton (–)-3-Oxo-T-muurolo (**6**) wurden unter anderen Sesquiterpenderivaten aus einer in Aceton löslichen Fraktion des Holzextraktes von *Taiwania cryptomerioides Hayata* isoliert [1] und ihre Struktur auf Grund spektroskopischer Daten sowie durch Verknüpfung mit dem T-Muurolo [2] festgelegt. (–)-T-Muurolo andererseits ist kürzlich

mit dem (–)- α -Copaen (**1**) korreliert worden [3], dessen absolute Stereochemie bekannt ist [4].

Im Rahmen einer Untersuchung über die protoneninduzierte Isomerisierung des hier erstmals beschriebenen Copaen-epoxids (**2**) gelang uns die stereospezifische Darstellung der neuen Naturprodukte **5** und **6** auf direktem Wege, worüber wir im folgenden berichten werden.

Bei der Behandlung des tetracyclischen (–)- α -Copaen-epoxids (**2**) mit einer gesättigten Lösung von Kohlensäure in Wasser erhält man nämlich nach praktisch quantitativem Umsatz drei bicyclische Reaktionsprodukte, die durch Kristallisation und präparative Gas-Chromatographie in je einen kristallisierten und einen flüssigen Alkohol sowie ein Diol getrennt werden können.



(–)-3 β -Hydroxy-T-muurolol (**5**). Aus dem mit Hexan versetzten Reaktionsgemisch von **2** gewann man nach dem Abkühlen linksdrehende Kristalle ($[\alpha]_D^{20} = -118,5^\circ$) vom Smp. 166–167°, die 37% der Isomerisierungsprodukte ausmachen. Das Massenspektrum der Verbindung wies ein relativ stabiles Molekular-Ion (7,3%) von m/e 238 auf. Die Bildung von Fragment m/e 220 (5,8%) erklärt sich aus der Abspaltung einer Hydroxylgruppe ($M^+ - 18 = 220$), während m/e 195 (5,3%) den Verlust einer Isopropylgruppe anzeigt. Das Isopropyl-Ion m/e 43 stellte das stärkste Fragment dar. Im NMR.-Spektrum der kristallisierten Verbindung erkennt man die zusätzlichen Protonen zweier Hydroxylgruppen, von denen die eine sekundär und allylständig angeordnet sein muss (Carbinolproton als Multipllett bei 4,09 ppm). Das Auftreten von Signalen einer tertiären Methylgruppe (Singulett bei 1,08 ppm) weist darauf hin, dass diese mit einer Hydroxylgruppe ein chirales Zentrum bildet. Der Doppelbindung ist die Trisubstitution zuzuschreiben, denn man erkennt ein stark gekoppeltes Vinylproton (Multipllett bei 5,52 ppm) und eine Methylgruppe als Singulett bei 1,70 ppm. Eine weitere Indikation stellt die Absorptionsbande mittlerer Stärke im IR.-Bereich bei 815 cm^{-1} in Verbindung mit der schwachen Valenzschwingung bei 1640 cm^{-1} für die Art der Doppelbindung dar.

Nach Vergleich der physikalischen Eigenschaften des Diols mit dem Naturstoff [1] besitzt unser Isomerisierungsprodukt die der Formel **5** entsprechende Struktur.

Durch Oxydation mit aktiviertem MnO_2 liess sich Diol **5** in eine kristallisierte α,β -ungesättigte Keto-hydroxyverbindung (Smp. 123–124°) überführen, deren optische Rotation ($[\alpha]_D^{20} = -106,4^\circ$) und spektroskopische Daten mit dem zweiten im Extrakt des Holzes von *Taiwania cryptomerioides* Hayata aufgefundenen Sesquiterpenderivat **6** [1] übereinstimmte.

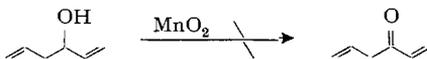
(–)-3 β -Hydroxy- α -muurolen (**3**). Das in 19% anfallende Reaktionsprodukt von **2** mit der geringsten Retentionszeit schmolz bei 116–117° und zeigte eine relativ hohe negative optische Rotation ($[\alpha]_D^{20} = -147,2^\circ$). Nach dem Molekularpik seines Massenspektrums handelt es sich um eine Verbindung vom Molekulargewicht 220 (51,1%). Zwei Vinylprotonen, jeweils als Multipllett um 5,33 und 5,52 ppm zentriert, charakterisierten die Verbindung als doppelt ungesättigten Sesquiterpenalkohol. Die Allylständigkeit der Hydroxylgruppe gab sich durch die Oxydierbarkeit mit aktiviertem MnO_2 zu erkennen. Das erhaltene kristalline Keton (Smp. 49–50°), dessen spektroskopische Eigenschaften mit denen der bekannten Verbindung **8** übereinstimmten [5], entstand ebenfalls, und in praktisch quantitativer Ausbeute, durch Einwirkung von POCl_3 in Pyridin auf Hydroxyketon **6**. Damit ist der strukturelle Zusammenhang von **3** zu **5** über **6** und **8** hergestellt.

(–)-3 β -Hydroxy- δ -cadinen (**4**). Das flüssige Hauptprodukt der säurekatalysierten Isomerisierung von (–)-Copaen-epoxid (**2**) mit dem Molekulargewicht von 220 zeigte im NMR.-Spektrum nur das Signal für ein Vinylproton bei $\delta = 5,33$ ppm. Da man andererseits zwei Methylgruppen auf je einer Doppelbindung (Singulette bei 1,63 bzw. 1,69 ppm) identifizieren konnte, hat man es bei diesem Sesquiterpenalkohol mit einer der Struktur **3** isomeren Verbindung zu tun. Für die tetrasubstituierte Anordnung der Doppelbindung kommt nur die $\Delta^{1(10)}$ -Stellung in Frage, so dass sich dieses Isomerisierungsprodukt als ein vom (+)- δ -Cadinen ableitbares Derivat **4** beschreiben lässt.

Gegen Oxydationsmittel, wie aktiviertem MnO_2 oder Jones-Reagenz, blieb der Allylalkohol **4** inert¹⁾, so dass es nicht zu der erwarteten Bildung von Keton **7** kam.

(–)- α -Copaen-epoxid (**2**). (–)- α -Copaen (**1**), mit 40-proz. Peressigsäure in Methylchlorid in Gegenwart von wasserfreier Soda behandelt, lieferte in 97-proz. Ausbeute ein einheitliches Reaktionsprodukt. Die charakteristische Absorption der Doppelbindung von **1** im IR.-Spektrum [4] (λ_{max} bei 784 cm^{-1}) war verschwunden. Dafür erschienen Banden des Oxiranringes bei 825, 908 und 1270 cm^{-1} . Der relativ starke Molekelpik (27,8%) des Massenspektrums ($m/e = 220$) zeigte für das Reaktionsprodukt ein Molekulargewicht von 220 an. Nach diesen spektroskopischen Beobachtungen muss das Copaen-Ringsystem während der Epoxidationsreaktion erhalten geblieben sein. Die Stereochemie von **2** liess sich dagegen aus seinem NMR.-Spektrum ableiten. Dort werden 9 Protonen um 0,85 ppm beobachtet, nämlich das Singulett der drei C(10)-Methylprotonen ($\delta = 0,86$ ppm; s) und das Dublett der die Isopropylgruppe bildenden Methylprotonen ($\delta = 0,83$ ppm; d; $J = 5,5$ cps). Die Methylgruppe neben dem Sauerstoff wird durch ein 3 Protonen aufnehmendes Singulett bei 1,27 ppm re-

¹⁾ Eine ähnliche Beobachtung wurde in der Zwischenzeit am Hexa-1,5-dien-3-ol gemacht [6].



präsentiert. Es liegt somit an der gleichen Stelle wie das entsprechende Signal im Spektrum des α -Pinen-epoxids ($\delta = 1,28$ ppm). Das einem Proton zugehörige breite Signal bei 2,83 ppm ist dem H-Atom am Oxiraning zuzuschreiben. Lage und Breite dieses Signals sind sehr ähnlich dem entsprechenden Proton beim α -Pinen-epoxid ($\delta = 2,90$ ppm). Der Brückenwasserstoff am C(5) erscheint in einem Singulett bei 2,05 ppm. Somit bildet er mit dem Nachbarwasserstoffatom am C(6) einen Winkel von nahezu 90° . Aus diesen Daten lässt sich für das (–)- α -Copaen-epoxid die Strukturformel **2** ableiten.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Smp. sind unkorrigiert. – Die präparativen gas-chromatographischen Trennungen von Substanzgemischen erfolgten mit einem *Aerograph*-Gas-Chromatographen der Firma *Wilkins*, Modell A-700 Autoprep.

Die IR.-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Spektralphotometer, Modell A-21, mit Kochsalz-Optik, bei kristallinen Substanzen mit Hilfe der KBr-Prestechnik, aufgenommen. – Zur Aufnahme der Kernresonanz-Spektren (NMR.) diente ein *Varian*-A-60-Spektrometer mit einer Frequenz von 60 MHz. Die Spektren wurden in 3–5-proz. CCl_4 -Lösung unter Zusatz von Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Die Signale sind in ppm angegeben worden. Ihre Struktur wird durch folgende Abkürzungen charakterisiert: *s* = Singulett; *d* = Dublett; *m* = Multiplett; *b* = breites, mehr oder weniger strukturiertes Signal.

Wir danken Herrn Dr. *B. Willhalm* für Aufnahme und Interpretation der Spektren. – Die Massenspektren (MS.) wurden mit einem *Atlas*-CH-4-Gerät aufgenommen. Elektronenenergie 70 eV, Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Es wird jeweils nur das stärkste Signal einer Fragmentgruppe angegeben. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in Prozent des stärksten Signals.

1. (–)- α -Copaen-epoxid (**2**). 10,2 g (0,05 Mol) (–)- α -Copaen (**1**)²⁾, 8,0 g (0,075 Mol) wasserfreies Natriumcarbonat und 200 ml Methylenchlorid wurden bei 0° unter stetigem Rühren mit 10,5 g (0,055 Mol) 40-proz. Peressigsäure tropfenweise innerhalb 15 Min. versetzt. Nach beendeter Peressigsäurezugabe rührte man noch 2 Std. bei $0-5^\circ$. Die vom Niederschlag befreite Methylenchloridphase wurde mit Wasser neutral gewaschen. Man trocknete die organische Phase über Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab 10,7 g (97,3% d. Th.) eines Epoxids folgender Konstanten: Sdp. $82-84^\circ/0,1$ Torr; $[\alpha]_D^{20} = -43,6^\circ$; $d_4^{20} = 0,9822$; $n_D^{20} = 1,4910$. Nach gas-chromatographischer Analyse lag die Substanz in 98-proz. Reinheit vor. – IR.-Spektrum: 1360 und 1370 cm^{-1} ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1270, 908 und 825 cm^{-1} (Oxiraning). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 = 0,83$ ppm (6 H; *d*; *J* = 5,5 cps);

 $= 1,27$ ppm (3 H; *s*); $-\text{CH}_3 = 0,86$ ppm (3 H; *s*); $-\text{C}-\text{C}-\text{H} = 2,83$ ppm (1 H; *m*);

 $= 2,05$ ppm (1 H; *s*). – MS.-Spektrum: M^+ 220 (27,8); *m/e*: 205 (21,2), 191 (3,5), 177

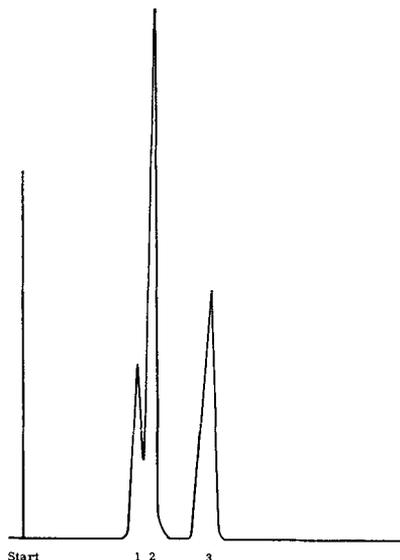
 (94,0), 159 (49,6), 149 (46,8), 135 (48,6), 121 (32,8), 107 (100), 93 (66,5), 81 (68,5), 69 (47,6), 55 (53,3), 43 (82,6), 27 (23,1).

2. *Umsetzung von (–)- α -Copaen-epoxid (2) mit Kohlensäure.* 10 g Trockeneis löste man in 200 ml dest. Wasser auf und versetzte die Lösung anschliessend mit 5,0 g (0,02 Mol) (–)- α -Copaen-epoxid³⁾. Das Gemisch wurde nun 5 Std. mit Hilfe einer 3-D-Schüttelmaschine bei Raumtemperatur geschüttelt und anschliessend mit 500 ml Äther extrahiert. Die ätherische Phase trocknete man über Natriumsulfat und destillierte im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel ab. Ausbeute: 5,0 g.

Das Gas-Chromatogramm (s. Figur) des Reaktionsgemisches setzte sich aus den Piken 1–3 zusammen. Quantitative Zusammensetzung: Pik 1 = 19%; 2 = 44%; 3 = 37%.

²⁾ Das Sesquiterpen **1** wurde aus dem ätherischen Öl des Copaivabalsams (*Oxystigma manii* *Harms*) durch fraktionierte Destillation isoliert. Es hatte folgende Konstanten: $[\alpha]_D^{20} = -1,8^\circ$; $n_D^{20} = 1,4905$; $d_4^{20} = 0,910$.

³⁾ Die Reaktionsbedingungen entsprechen denjenigen der Umsetzung von α -Pinen-epoxid [7].


 Gas-Chromatogramm der Reaktionsprodukte des (-)- α -Copaen-epoxids

Apparat: Varian-Aerograph, Modell 1700

Bedingungen: Stationäre Phase = 30% Carbowachs 20 M auf Chromosorb; Trägergas: Stickstoff; Temperatur 200°; Säulenlänge 1 m; Trägergasgeschwindigkeit = 60 ml/Min.

Aus dem mit 30 ml Hexan versetzten Rückstand kristallisierte bei -40° die Substanz von Pik 3 praktisch quantitativ in reiner Form aus. Mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie isolierte man die den Piken 1 und 2 entsprechenden Substanzen in reiner Form und bestimmte ihre Konstanten.

a) (-)-3 β -Hydroxy- α -Muurolen (**3**) (Pik 1). $[\alpha]_D^{20} = -147,2^\circ$ ($c = 11,48$ in CHCl_3); Smp. 116 bis 117° . – IR.-Spektrum: 3500 cm^{-1} ($-\text{CHCH}_2$); 815, 798 und 1645 cm^{-1} (trisubstit. Doppelbindung). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 = 0,82$ und $0,88$ ppm (6H; 2d; $J = \text{je } 6,6$ cps); 2mal

$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\text{C}}- = 1,68$ und $1,77$ ppm (6H; 2 sb); $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}- = 5,33$ ppm (1H; m); $-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}- = 5,52$

ppm (1H; m); $\text{H}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}- = 3,77$ ppm (1H; m). – MS.-Spektrum: $M^+ 220$ (51,1); m/e : 205 (6,3), 187 (7,7), 177 (59,8), 159 (96,0), 147 (16,7), 136 (42,0), 121 (39,8), 105 (81,9), 93 (96,8), 77 (30,3), 69 (34,4), 55 (42,1), 43 (100), 29 (29,4). Auf Grund dieser Daten handelt es sich bei Pik 1 (Figur) um die Verbindung der Struktur **3**.

b) (-)-3 β -Hydroxy- δ -cadinen (**4**) (Pik 2). $[\alpha]_D^{20} = -9,5^\circ$ ($c = 10,4$ in CHCl_3); $d_4^{20} = 0,9658$; $n_D^{20} = 1,5170$. – IR.-Spektrum: 3340 cm^{-1} (assoz. OH-Valenzschwingung); 1365 und 1380 cm^{-1} ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 835 und 1660 cm^{-1} (trisubstit. Doppelbindung). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 =$

$0,78$ und $0,94$ ppm (6H; 2d; $J = \text{je } 6,6$ cps); 2mal $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\text{C}}- = 1,63$ und $1,69$ ppm (6H; 2 sb); $-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}- = 5,33$ ppm (1H; m); $\text{H}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}- = 3,83$ ppm (1H; m). – MS.-Spektrum: $M^+ 220$

(22,9); m/e : 202 (11,3), 187 (2,5), 177 (34,0), 159 (100), 150 (14,1), 132 (59,2), 121 (19,5), 105 (27,4), 91 (32,1), 77 (15,4), 69 (16,7), 55 (20,8), 41 (39,6), 27 (14,8). Die spektroskopischen Daten charakterisieren die dem Pik 2 (Figur) entsprechende Komponente als eine Verbindung der Struktur **4**.

c) (-)-3 β -Hydroxy-*T*-muurolol (**5**) (Pik 3). $[\alpha]_D^{20} = -118,5^\circ$ ($c = 1,2$ in CHCl_3); Smp. 166 bis 167° . – IR.-Spektrum: 3340 cm^{-1} (assoz. OH-Valenzschwingung); 1360 und 1370 cm^{-1} ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 815 und 1640 cm^{-1} (trisubstit. Doppelbindung). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 = 0,80$ und $0,90$

ppm (6H; 2d; $J = \text{je } 6,6$ cps); $-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 = 1,08$ ppm (3H; s); $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}\text{H}- = 1,70$ ppm (3H; sb);

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{CH}- \end{array} = 5,52 \text{ ppm (1H; } m); \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}- \end{array} = 4,09 \text{ ppm (1H; } m). - \text{MS.-Spektrum: } M^+ 238 (7,3); m/e: 220 (5,8), 195 (5,3), 187 (1,9), 177 (19,4), 159 (27,2), 149 (7,3), 135 (15,0), 119 (15,0), 104 (21,8), 93 (25,2), 81 (21,8), 69 (31,1), 55 (36,9), 43 (100), 27 (43,6). \text{ Durch die spektroskopischen Daten ist Pik 3 (Figur) als eine Verbindung mit der Struktur } \mathbf{5} \text{ charakterisiert (vgl. dazu Lit. [1]).}$

3. (-)- α -Muurolen-3-on (**8**). – a) *Durch MnO₂-Oxydation von 3*. 0,2 g des Alkohols **3** wurde in 50 ml Methylchlorid gelöst und mit 2,0 g aktiviertem Mangandioxid versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoff bei Raumtemperatur 12 Std. mechanisch gerührt. Anschliessend filtrierte man das Oxydationsmittel ab und verdampfte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei $100^\circ/5 \times 10^{-2}$ Torr destilliert. Ausbeute: 0,2 g. Das nach gaschromatographischer Analyse einheitliche Produkt hatte folgende Konstanten: $[\alpha]_D^{20} = -41,1^\circ$ ($c = 7,5$ in CHCl_3); Smp. $49-50^\circ$. – IR.-Spektrum: 1672 cm^{-1} (Carbonylgruppe); 810 und 1640 cm^{-1} (Doppelbindung); 1365 und 1378 cm^{-1} ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 = 0,92$ und $0,94 \text{ ppm (6H; } 2d; J = \text{je } 6,6 \text{ cps); } 2\text{mal } \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}- = 1,65 \text{ und } 1,72 \text{ ppm (6H; } 2 \text{ sb);}$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{CH}- \end{array} = 5,36 \text{ ppm (1H; } m); \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}- \end{array} = 6,65 \text{ ppm (1H; } m). - \text{MS.-Spektrum: } M^+ 218 (100); m/e: 203 (8,0), 190 (8,0), 175 (90,8), 157 (23,4), 147 (88,2), 133 (59,8), 119 (74,1), 105 (97,0), 95 (64,8), 77 (44,4), 69 (42,0), 55 (50,7), 41 (79,7), 27 (28,4). \text{ Die spektroskopischen Daten sind mit Struktur } \mathbf{8} \text{ vereinbar und entsprechen denjenigen der Lit. [5].}$

b) *Durch Dehydratisierung von 6*. Eine Lösung von 0,05 g des Hydroxyketons **6** in 3 ml abs. Pyridin wurde unter Eisbadkühlung und stetigem Rühren mit 0,04 g Phosphoroxychlorid tropfenweise versetzt. Nach 20-stdg. Stehen bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit 10 ml Äther versetzt und danach vorsichtig in 20 ml Eiswasser gegossen. Die Lösungsmittelschicht wurde nacheinander mit kalter 20-proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (0,04 g) lieferte durch Destillation im Kugelrohr bei $100^\circ/5 \times 10^{-2}$ Torr eine reine Substanz, die auf Grund ihrer spektroskopischen Daten mit dem durch MnO_2 -Oxydation des Alkohols **3** gefundenen Keton **8** identisch war.

4. *Versuche zur Darstellung von (-)- δ -Cadinen-3-on (7) aus dem Alkohol 4*. Weder die unter 3. beschriebene Oxydation mit aktiviertem Mangandioxid noch die Jones-Oxydation von **4** lieferte das gewünschte Keton **7**; stets blieb das Ausgangsmaterial unverändert¹⁾.

5. (-)-3-Oxo-T-muurolool (**6**). Eine Lösung von 0,5 g Diol **5** in 100 ml Methylchlorid wurde mit 5,0 g aktiviertem Mangandioxid bei Raumtemperatur unter Stickstoff 12 Std. mechanisch gerührt und danach wie üblich aufgearbeitet. Bei -40° kristallisierte 0,5 g farblose Substanz aus 20 ml Hexan in groben Nadeln aus. Das Produkt war nach gas-chromatographischer Analyse einheitlich und hatte folgende Konstanten: $[\alpha]_D^{20} = 106,4^\circ$ ($c = 10,5$ in CHCl_3); Smp. $123-124^\circ$. – IR.-Spektrum: 3360 cm^{-1} (assoz. OH-Valenzschwingung), 1655 cm^{-1} (Carbonylgruppe); 1360 und 1370 cm^{-1} ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 835 cm^{-1} (trisubstit. Doppelbindung). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 = 0,90$

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{ppm (6H; } d; J = 6,6 \text{ cps); } -\text{C}-\text{CH}_3 = 1,14 \text{ ppm (3H; } s); \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}- = 1,72 \text{ ppm (3H; } sb); \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{C}=\text{CH}- \end{array} = 6,82 \text{ ppm (1H; } m). - \text{IR.- und NMR.-Spektren stimmen mit den in der Lit. [1] für Verbindung } \mathbf{6} \text{ gemachten Angaben weitgehend überein. - MS.-Spektrum: } M^+ 236 (11,2); m/e: 218 (14,0), 193 (23,5), 175 (30,2), 165 (11,7), 147 (10,0), 135 (19,0), 121 (11,2), 109 (64,8), 91 (19,0), 85 (16,8), 79 (20,6), 69 (34,1), 57 (44,7), 43 (100), 29 (38,0).$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. H. Kuo, Y. S. Cheng & Y. T. Lin, *Tetrahedron Letters* 1969, 2375.
- [2] Y. S. Cheng, Y. H. Kuo & Y. T. Lin, *Chem. Commun.* 1969, 565.
- [3] Y. Ohta, K. Ohara & Y. Hirose, *Tetrahedron Letters* 1968, 4148.
- [4] P. de Mayo & R. E. Williams, G. Büchi & S. H. Feairheller, *Tetrahedron* 21, 619 (1965).
- [5] Y. Ohta & Y. Hirose, *Tetrahedron Letters* 1969, 1601.
- [6] F. T. Bond, Abstracts, International Symposium «Synthetic Methods and Rearrangements in Alicyclic Chemistry», Oxford 22–24 July 1969, S. 34.
- [7] DAS 1096348 vom 5.1.1961, Food Machinery and Chemical Corporation, New York, N.Y. (USA).