

requires 261.6) and we thus formulate it as II, whereas in [19] the compound is formulated as III. A further important difference concerns the monochloroacetonitrile adduct. The resonance frequencies in Table 2 show clearly that the compound we have prepared has the structure I, as does the infra-red spectrum ($\nu_{C\equiv N} = 2338 \text{ cm}^{-1}$); however *Meller & Ossko* formulated this compound as III [20]. It is possible that all three forms of these complexes can exist in some cases and that the product obtained depends critically on the reaction conditions. Further investigations of this point are under way.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *W. Kynaston, B. E. Larcombe & H. S. Turner*, J. chem. Soc. 1960, 1772.
 [2] *A. M. Prokhorov & G. P. Shipulov*, Optics and Spectroscopy 8, 218 (1960).
 [3] *S. Geller & J. L. Hoard*, Acta crystallogr. 4, 399 (1951).
 [4] *D. R. Lide, R. W. Taft & P. Love*, J. chem. Physics 31, 561 (1969).
 [5] *H. A. Levy & L. O. Brockway*, J. Amer. chem. Soc. 59, 2085 (1937).
 [6] *F. G. A. Stone*, Chem. Reviews 58, 101 (1958).
 [7] *R. J. Gillespie & J. S. Hartman*, Canad. J. Chemistry 46, 2147 (1968).
 [8] *P. N. Gates, E. J. McLauchlan & E. F. Mooney*, Spectrochim. Acta 21, 1445 (1965).
 [9] *E. A. C. Lucken*, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Chap. 7, Academic press Inc., New York 1969.
 [10] *M. Kaplansky & M. A. Whitehead*, Canad. J. Chemistry 48, 697 (1970).
 [11] *T. Chiba*, J. physic. Soc. Japan 13, 860 (1958).
 [12] *J. P. Bray, S. Moskowitz & H. O. Hooper*, J. chem. Physics 28, 99 (1958).
 [13] *W. G. Saurita & W. S. Kooki*, J. Amer. chem. Soc. 81, 3179 (1959).
 [14] *D. A. Tong*, Chem. Commun. 1969, 790.
 [15] *C. W. Fryer & J. A. S. Smith*, J. organometall. Chemistry 18, P35 (1969).
 [16] *J. D. Greybeal & P. J. Green*, J. physic. Chemistry 73, 2947 (1969).
 [17] *W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Physzora & J. W. Wallis*, J. chem. Soc. 1960, 2182.
 [18] *J. Graybeal*, J. chem. Physics 62, 483 (1958).
 [19] *A. Meller & W. Maringgele*, Mh. Chem. 99, 2504 (1968).
 [20] *A. Meller & A. Ossko*, Mh. Chem. 100, 1187 (1969).

16. Pyrolysen- und Hydrierungsversuche in der Elemol- und Dihydrogeijeren-Reihe

von **C. Ganter** und **Frau B. Keller-Wojtkiewicz** [1]

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

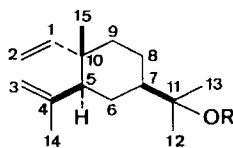
(27. XI. 70)

Summary. 1. The pyrolysis of elemol (**1**) in the presence of benzoic or *p*-nitrobenzoic acid, and of elemyl-*p*-nitrobenzoate (**3**) was studied. From the many products formed, the compounds **6**, **7**, **8**, **10**, **11**, **14**, **15**, and **18** were isolated and identified. On the basis of systematic experiments in the elemol (**1**) and dihydrogeijerene (**26**) series the sequence of the formation of these products could be determined. Several factors influencing the compositions of the pyrolysis mixtures are discussed.

2. The products of pyrolysis of both series [elemol (**1**) and dihydrogeijerene (**26**), respectively] were catalytically hydrogenated, yielding the saturated hydrocarbons **34**, **35–37**, and **38–40**, respectively.

3. The synthesis of racemic dihydrogeijerene (**26**) was achieved starting from germacrone (**41**).

Verschiedene Arbeitsgruppen untersuchten die Pyrolysenreaktion von Elemol (1)¹⁾ allein, Elemol in Gegenwart von Benzoe- und *p*-Nitrobenzoesäure, sowie von einigen Estern von Elemol (2: Benzoat, 3: *p*-Nitrobenzoat, 4: Phenylurethan).



1	R = H
2	R = CO - C ₆ H ₅
3	R = CO - C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂
4	R = CO - NH - C ₆ H ₅
5	R = Ac

Doll & Nerdel [12] haben bereits 1940 Elemyl-*p*-nitrobenzoat (3) bei 180–200° thermisch zersetzt. Das isolierte Reaktionsgemisch wurde nicht auf Einheitlichkeit geprüft.

Sorm und Mitarbeiter [13] erhielten aus Elemyl-benzoat (2) durch kurzes Erhitzen unter vermindertem Druck einen monocyclischen Kohlenwasserstoff, welchem sie die Struktur des β -Elemens (6) zugeordnet hatten.

Wicki, Kalvoda & Jeger [14] beobachteten, dass bei einer länger dauernden Pyrolyse von Elemyl-benzoat (2) bzw. Elemyl-*p*-nitrobenzoat (3) in offenen Gefässen, ein optisch aktives, aus mehreren Komponenten bestehendes Kohlenwasserstoffgemisch entsteht. Mangels geeigneter analytischer und spektroskopischer Methoden, konnte es jedoch nicht aufgetrennt und dementsprechend die einzelnen Verbindungen nicht charakterisiert werden. *Wicki* [14] [15] beschreibt ferner, dass bei katalytischer Hydrierung (Platinoxid in Eisessig) des Pyrolysen gemisches ein einziger gesättigter Kohlenwasserstoff (C₁₅H₂₈) entstanden sei, welcher mit bekanntem Selinan (35) identisch sein soll. Auch Elemol (1) und β -Elemen (6) lieferten beim Erhitzen unter Normaldruck in Gegenwart von Benzoe- oder *p*-Nitrobenzoesäure ein Kohlenwasserstoffgemisch. Wurde hingegen freies Elemol oder β -Elemen in Abwesenheit von Säuren während längerer Zeit auf 200° erhitzt, konnte grösstenteils nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Sutherland und Mitarbeiter [16] untersuchten die Pyrolyse von Elemyl-phenylurethan (4). Das Reaktionsgemisch zeigte nach 1 Std. bei 190–200°/25 Torr folgende Zusammensetzung: 6% Elemol (1), 81% β -Elemen (6)²⁾, 12% γ -Elemen (7)³⁾ und 1% δ -Elemen (8).

In der vorliegenden Arbeit untersuchte man vorerst erneut die Pyrolysenreaktionen von Elemol (1) in Gegenwart von Benzoe- und *p*-Nitrobenzoesäure, sowie seines Esters 3 (*p*-Nitrobenzoat), welche komplexe Gemische von isomeren Kohlenwasserstoffen lieferten. Alle isolierten Verbindungen zeigen die Zusammensetzung C₁₅H₂₄. Die Vielfalt der Produkte lässt sich teilweise durch Elimination von Wasser in 1 bzw. Säure in 3 erklären, was zur Ausbildung einer neuen Doppelbindung zwischen C-11 und C-12 bzw. zwischen C-7 und C-11 führt, welche durch anschliessende Isomerisierung auch in den Ring wandern kann (z. B. zwischen C-6 und C-7 oder zwischen C-7 und C-8 usw.). Zudem kann das jeweilige Dien-System in 1 bzw. 3 bei der Pyrolyse

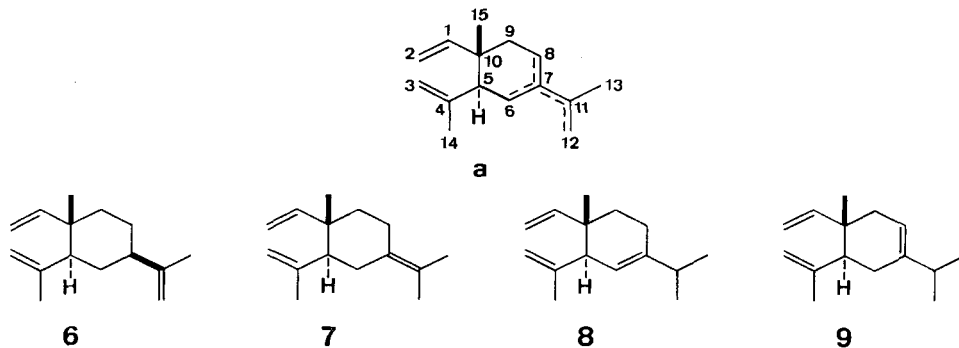
1) Von den zahlreichen Arbeiten über Elemol (1) vgl. u. a. [2] [3b] [4]–[11] sowie die dort angegebenen Literaturstellen.

2) Wiederholung dieser Pyrolyse (vorliegende Arbeit, vgl. exper. Teil, Versuch 42), bestätigte die fast quantitative Bildung von β -Elemen (6).

3) Diese Struktur konnte von den genannten Autoren [16] nicht vollständig gesichert werden.

entweder unverändert bleiben oder ebenfalls reagieren. Alle diese Reaktionen können somit vorwiegend zu Verbindungen der drei, in den Formelschemata 1–3 dargestellten, allgemeinen Typen **a** (6–9)⁴⁾, **b** (10–21)⁵⁾ und **c** (22–25)⁶⁾ führen.

Formelschema 1. Typus **a**: Keine Veränderung des Dien-Systems⁴⁾



1. Pyrolysenreaktionen. – a) *Isolierte Verbindungen und Reihenfolge der Produktbildung.* Unsere ersten Pyrolysenversuche (unter Normaldruck in offenen Gefässen) bei ca. 195–200° mit Elemyl-*p*-nitrobenzoat (**3**) und Elemol (**1**) in Gegenwart von Benzoe- oder *p*-Nitrobenzoesäure bestätigten die von *Wicki, Kalvoda & Jeger* [14] beobachteten Bildungen von optisch aktiven, aus mehreren Komponenten bestehenden Kohlenwasserstoffgemischen. Zur Abklärung der einzelnen Aspekte der Pyrolysenreaktionen galt es, möglichst viele Verbindungen aus den Pyrolysenmischungen von Elemol (**1**) bzw. seiner Ester **3** (*p*-Nitrobenzoat) und **5** (Acetat) zu isolieren und zu identifizieren⁷⁾ sowie deren Entstehungsweisen und Verhalten zu überprüfen.

⁴⁾ **6**: (–)- β -Elemen [2] [3b] [4] [5] [13] [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23];

7: γ -Elemen [16] [18] [24] [25];

8: δ -Elemen [2] [16] [18] [26];

9: [27].

⁵⁾ **10**: (+)-Selina-3,11-dien, (+)- α -Selinen [2] [3b] [4] [5] [6] [18] [24] [28] [29] [30] [31];

11: Selina-3,7(11)-dien, γ -Selinen [2] [3b] [4] [29] [31] [32] [33];

12: Selina-3,6-dien, (δ -Selinen) [3b] [5] [28] [31];

13: Selina-3,7-dien, ϵ -Selinen [3b] [5] [28] [31];

14: (+)-Selina-4(14),11-dien, (+)- β -Selinen [2] [3b] [4] [5] [6] [7] [18] [21] [24] [25] [31] [32] [34] [35] [36] [37];

15: Selina-4(14),7(11)-dien [25] [29];

16: Selina-4(14),6-dien [38];

17: Selina-4(14),7-dien, (vgl. Vetiselinen [7] [34]);

18: (+)-Selina-4,11-dien, (+)- α -Cyperen [3b] [5] [39];

19: Selina-4,7(11)-dien, θ -Selinen [3b] [30];

20: (+)-Selina-4,6-dien, (+)- δ -Selinen, ζ -Selinen [3b] [7] [30] [34] [38] [40] [41];

21: Selina-4,7-dien.

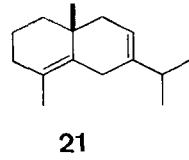
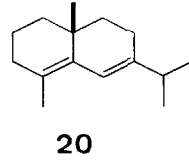
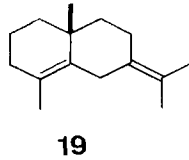
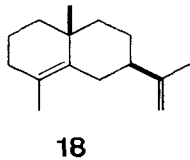
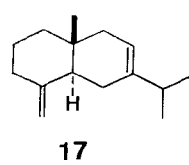
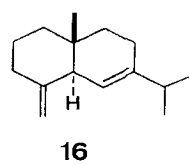
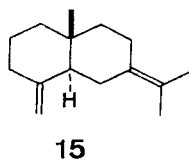
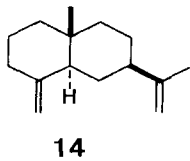
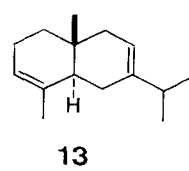
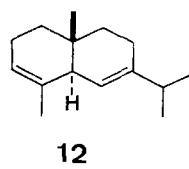
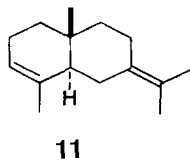
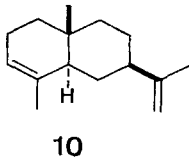
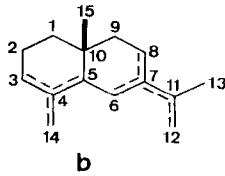
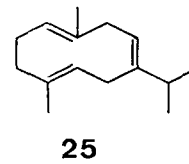
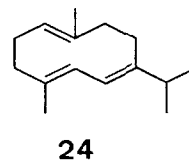
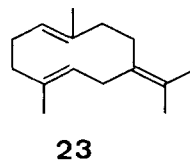
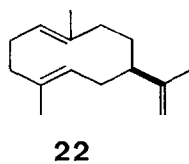
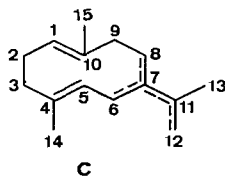
⁶⁾ **22**: (+)-Germacra-1(10),4,11-trien, (+)-Germacren-A [38], vgl. auch [42];

23: Germacra-1(10),4,7(11)-trien, Germacren-B, Germacratrien [25] [38] [43];

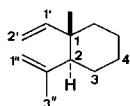
24: Germacra-1(10),4,6-trien, Germacren-C [38];

25: Germacra-1(10),4,7-trien.

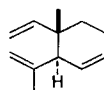
⁷⁾ Gas-chromatographische (GC.) Untersuchungen (insbesondere bei Verwendung von Säulenfüllungen der Typen Carbowax und Apiezon L) sowie dünnschichtchromatographische (DS.) Versuche (besonders geeignet sind aus Kieselgel und Silbernitrat zubereitete Platten) zeigten, dass die Anwendung dieser beiden Methoden weitgehende Trennung der Gemische ermöglicht.

Formelschema 2. *Typus b*: Ausbildung von bicyclischen Verbindungen⁵⁾Formelschema 3. *Typus c*: Cope-Umlagerungsprodukte⁶⁾

Synthese und anschliessende Pyrolyse [unter den gleichen Bedingungen wie bei Elemol (1)] von racemischem Dihydrogeijeren (26)⁸⁾ erlaubte vor allem die Frage der Cyclisation des Dien-Systems besser zu überprüfen, da infolge der Abwesenheit einer Seitenkette an C-4 in 26 die Produktzahl erheblich verringert wird.



26



d

Bei den systematisch durchgeführten Pyrolysenversuchen von Elemyl-*p*-nitrobenzoat (3) sowie von Elemol (1) in Gegenwart von Benzoe- oder *p*-Nitrobenzoesäure⁹⁾ konnten die folgenden acht Verbindungen isoliert und identifiziert werden: Drei des allgemeinen Typus a⁴⁾ [β -Elemen (6), γ -Elemen (7) und δ -Elemen (8)], sowie fünf Verbindungen des allgemeinen Typus b⁵⁾ [α -Selinen (10), γ -Selinen (11), β -Selinen (14), Selina-4(14),7(11)-dien (15) und α -Cyperen (18)¹⁰⁾]. Verbindungen des allgemeinen Typus c (22–25: Cope-Umlagerungsprodukte) konnten keine isoliert werden. Mit Hilfe von GC.- und DS.-Analysen liessen sich allerdings noch weitere Produkte in den Reaktionsgemischen nachweisen. Diese in sehr kleinen Mengen auftretenden Verbindungen sind schwer zu isolieren und wurden nicht weiter untersucht. Es dürfte sich dabei vorwiegend um solche wie z. B. 9⁴⁾, 12⁵⁾, 13⁵⁾, 16⁵⁾, 17⁵⁾, 19⁵⁾, 20⁵⁾, 21⁵⁾ usw. handeln.

 Tabelle 1. Pyrolyse von Elemyl-*p*-nitrobenzoat (3)

Ver- such Nr. ^{c)}	Elemyl- <i>p</i> -nitro- benzoat (3) mg	Reak- tionszeit Std.	Temp. °C	Pyrolysendgemisch C ₁₅ H ₂₄						
				prozentuale Zusammensetzung ^{a)}						
				mg Total	6	7	8	18	10+14 11+15	
2	67	4	195–200	28 (76%)	99	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
3	830	4	195–200	394 (86%)	39,5	5	Spuren	12,5	32	11,0
4	1300	4	195–200	548 (77%)	32	5,5	Spuren	17,5	35,5	8,5
5	4100	4	195–200	2051 (91%)	23,5	4,5	Spuren	18,5	42	11,5

a) Auf Grund der Abschätzung aus GC. (B^{b)}: 140° und D^{b)}: 118°).

b) Zur Erläuterung dieser hier und im folgenden verwendeten Abkürzungen vgl. allg. Bemerkungen im exp. Teil.

c) Versuch 1, vgl. exp. Teil, S. 201.

⁸⁾ Die Bezeichnung Dihydrogeijeren (26: 1 β -Methyl-1 α -vinyl-2 β -isopropenyl-cyclohexan) erfolgt in Anlehnung an das bekannte Geijeren (d) (vgl. [8] [44]). Die Synthese von Dihydrogeijeren ist im Abschnitt 3 beschrieben.

⁹⁾ Die ausgeführten Versuche sind übersichtshalber fortlaufend numeriert (Versuche 1–27) und tabelliert (Tabellen 1–6).

¹⁰⁾ Die isolierten acht Verbindungen 6, 7, 8, 10, 11, 14, 15 und 18 (vgl. Tabellen 1–6) sind alle bereits von anderen Autoren beschrieben worden^{4) 5)}. Da in der Literatur jedoch einerseits z. T. sich sehr widersprechende, andererseits nur wenige oder gar keine genauen analytischen und spektroskopische Daten aufgeführt sind, wurden diese in der vorliegenden Arbeit erneut bestimmt (vgl. exper. Teil).

Tabelle 2. *Pyrolyse von Elemol (1) in Gegenwart von Benzoesäure*

Ver- such Nr.	Ele- mol (1) mg	Benzoe- säure mg	Mol- ver- hältnis	Reak- tions- zeit	Temp. °C	Pyrolysendgemisch C ₁₅ H ₂₄						
						prozentuale Zusammensetzung ^{a)}						
						mg Total	6	7	8	18	10+14	11+15
6 ^{b)}	226	124	1:1	3	ca. 150	181	5	-	-	-	-	-
7	88	48	1:1	3	190-195	32 (39%)	60	10	1	6	19	Spuren
8	500	327	1:1,18	3	195-200	280 (62%)	37	7	Spuren	13	34	9
9 ^{c)}	1220	850	1:1,27	3	195-200	920 (82%)	14	5	3	19	17	13
10	110	63	1:1,04	3	189-193	38 (38%)	53	11	Spuren	5	26	4
11	104	63	1:1,12	3	200-203	37 (39%)	47	6	Spuren	8	28	10
12	110	84	1:1,39	3	200-203	37 (38%)	37	7	Spuren	11	37	7
13	115	122	1:1,94	3	200-203	40 (38%)	33	4,5	Spuren	16	39	7,5

^{a)} Auf Grund der Abschätzung aus GC. (B: 140°, 180° und D: 118°).

^{b)} Einziger Versuch, bei dem nach der Pyrolyse noch unverändertes Ausgangsmaterial (95%) isoliert werden konnte.

^{c)} Ca. 25% des Pyrolysendgemisches bestand aus weiteren, nicht näher untersuchten Verbindungen.

Tabelle 3. *Pyrolyse von Elemol (1) in Gegenwart von p-Nitrobenzoesäure*

Ver- such Nr.	Ele- mol (1) mg	p-Nitro- säure mg	Mol- ver- hältnis	Reak- tions- zeit	Temp. °C	Pyrolysendgemisch						
						prozentuale Zusammensetzung ^{a)}						
						mg Total	6	7	8	18	10+14	11+15
14	71	54	1:1	3	195-200	39 (60%)	64	16	4	5	10	Spuren
15	183	145	1:1,05	3	195-200	91 (54%)	55	12	Spuren	8	10	15
16	500	376	1:1	3	195-200	290 (63%)	14	9,5	2	35,5	23	13,5
17	768	580	1:1	3	195-200	500 (71%)	15,5	17,5	5,5	32,5	15	14
18	2240	1685	1:1	3 ^{1/2}	195-200	1280 (62%)	5	11	3	59	13	8
19	107	80	1:0,99	3	200-203	36 (37%)	55	13	4	9	15	4
20	95	140	1:1,95	3	200-203	34 (39%)	45	14	2	12	20	7

^{a)} Auf Grund der Abschätzung aus GC. (B: 140°, 180° und D: 118°).

Tabelle 4. *Pyrolyse von β-Elementen (6) in Gegenwart von Benzoesäure*

Ver- such Nr.	β-Ele- men (6) mg	Benzoe- säure mg	Mol- ver- hältnis	Reak- tions- zeit	Temp. °C	Pyrolysendgemisch						
						prozentuale Zusammensetzung ^{a)}						
						mg Total	6	7	8	18	10+14	11+15
21	96	68	1:1,19	3	195-198	53 (55%)	92	Spuren	-	Spuren	7	-
22	44	28	1:1,06	3	200-203	30 (68%)	77	3	-	4	15	Spuren

^{a)} Auf Grund der Abschätzung aus GC. (B: 140°, 180° und D: 118°).

Tabelle 5. *Pyrolyse von β -Elemen (6) in Gegenwart von p-Nitrobenzoesäure*

Ver- such Nr.	β -Ele- men (6) mg	p- Nitro- ben- zoe- säure mg	Mol- ver- hält- nis	Reak- tions- zeit Std.	Temp./ Druck °C/Torr	Pyrolysendgemisch							Ne- ben- pro- dukt
						prozentuale Zusammensetzung ^{a)}							
						mg Total	6	7	8	18	10+14	11+15	
23	21	18	1:1,05	3	195–200	17 (81%)	99	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	–
24	171	140	1:1	3	195–198	93 (54%)	89	Spuren	–	Spuren	10	–	–
25	34	28	1:1	3	220/10	30 (88%)	5	13	–	44	18	10	10
26	34	28	1:1	5	220/10	28 (82%)	3	9	–	34	18	10	24

a) Auf Grund der Abschätzung aus GC. (B: 140°, 180° und D: 118°).

 Tabelle 6. *Pyrolyse von α -Cyperen (18) in Gegenwart von Benzoesäure*

Ver- such Nr.	α -Cype- ren (18) mg	Benzo- säure mg	Mol- ver- hält- nis	Reak- tions- zeit Std.	Temp./ Druck °C/Torr	Pyrolysendgemisch							Ne- ben- pro- dukt
						prozentuale Zusammensetzung ^{a)}							
						mg Total	6	7	8	18	10+14	11+15	
27	50	42	1:1,4	3	205/8	41 (82%)	–	–	–	83	–	–	17

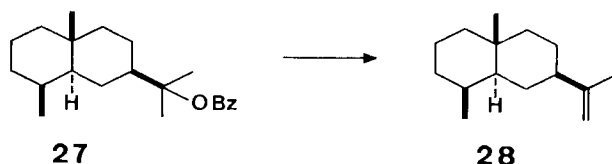
a) Auf Grund der Abschätzung aus GC. (B: 140°, 180° und D: 118°).

Die in den Tabellen 1–6 (Elemol-Reihe) sowie in den Tabellen 7–9 (Dihydrogeijeren-Reihe) zusammengestellten Resultate erlauben eine ziemlich vollständige Interpretation bezüglich der Pyrolysenreaktionen von Elemol (1), sowohl in Bezug auf die Reihenfolge der Produktenbildung als auch auf den Einfluss verschiedener Faktoren, welche die jeweiligen Zusammensetzungen der Pyrolysendgemische beeinflussen.

Alleiniges oder zumindest stark vorherrschendes Primärprodukt der Pyrolyse ist β -Elemen (6). Dies zeigen sowohl Versuch 6 (Tab. 2), bei welchem neben 95% unverändertem Elemol (1) als alleiniges Produkt 5% β -Elemen gebildet worden ist, als auch Versuch 2 (Tab. 1), bei welchem das isolierte Pyrolysendgemisch [76% bezüglich eingesetztem Elemol-*p*-nitrobenzoat (3)] praktisch quantitativ (99%) aus β -Elemen besteht¹¹⁾. Die leichte Abspaltung von Wasser in Elemol bzw. von Säure in dessen Ester 3 (*p*-Nitrobenzoat) unter bevorzugter Ausbildung einer Doppelbindung zwischen C-11 und C-12 gegenüber derjenigen zwischen C-7 und C-11 ist nicht überraschend. So isolierte man beim Versuch, Elemol (1) durch Behandlung bei Siedetemperatur mit Acetanhydrid in Pyridin in das entsprechende Acetat 5 zu überführen, je nach der Reaktionszeit neben 67% Acetat 5 bereits 21% β -Elemen (6) oder ein Gemisch,

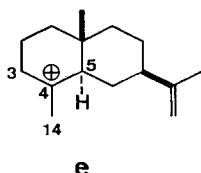
¹¹⁾ Vgl. auch [13] [41].

welches aus 14% Acetat **5**, 36% β -Elemen (**6**) und 10% γ -Elemen (**7**) bestand. Auch die Pyrolyse (40 Min. bei 230°/110 Torr) von Dihydroeudesmyl-benzoat (**27**) lieferte in fast quantitativer Ausbeute in analoger Weise Dihydro- β -selinen (**28**) [45] [46].



Aus dem Primärprodukt β -Elemen (**6**) kann einerseits durch Wanderung der Doppelbindung (C-11)–(C-12) nach (C-7)–(C-11) unter Erhaltung des Dien-Systems γ -Elemen (**7**) gebildet werden. Unterwirft man reines β -Elemen denselben Pyrolysenbedingungen wie Elemol (**1**), d. h. in Gegenwart von Benzoesäure (Versuch 22, Tab. 4) bzw. *p*-Nitrobenzoesäure (Versuch 25, Tab. 5), so wird tatsächlich γ -Elemen (**7**) gebildet. Natürlich besteht auch die Möglichkeit, dass bei der Pyrolyse von Elemol bzw. dessen Ester **3** (*p*-Nitrobenzoat) γ -Elemen direkt entstehen kann. Obige Befunde lassen aber die Reaktionsfolge *via* β -Elemen als bevorzugt erscheinen.

Tritt andererseits bei β -Elemen (**6**) eine Cyclisation des Dien-Systems ein, so entsteht vorerst ein Gemisch der beiden bicyclischen Produkte α -Selinen (**10**) und β -Selinen (**14**)¹²). Dies geht klar aus den durch Pyrolyse von reinem β -Elemen (**6**) erhaltenen Kohlenwasserstoffgemischen der Versuche 21 (Tab. 4) und 24 (Tab. 5) hervor: Neben 92% (bzw. 89%) unverändertem β -Elemen identifizierte man 7% (bzw. 10%) als Gemisch von α -Selinen (**10**) und β -Selinen (**14**). Weitere Produkte konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. Die ausschliessliche Bildung von α -Selinen und β -Selinen, Cyclisationsprodukte mit je einer Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 bzw. zwischen C-4 und C-14, und das Nicht-Auftreten einer Verbindung mit einer tetrasubstituierten Doppelbindung zwischen C-4 und C-5 [vgl. α -Cyperen (**18**)] ist bemerkenswert, könnten doch aus dem intermediär auftretenden Carbonium-Ion **e** *a priori* alle drei Isomeren **10**, **11** und **18** entstehen¹³).

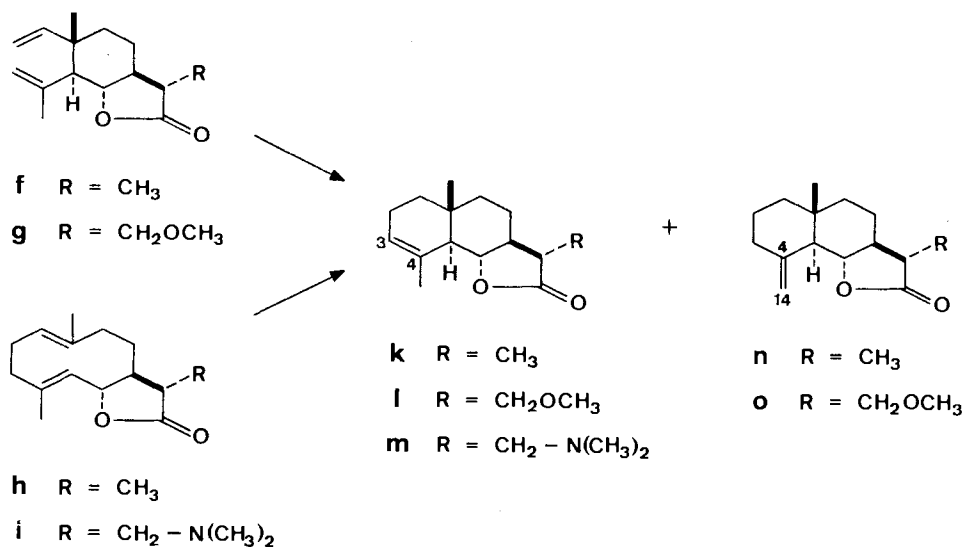


- ¹²) Eine Auftrennung des Gemisches von α -Selinen (**10**) und β -Selinen (**14**) kann mit Hilfe von Chromatographie (SiO₂ + AgNO₃) erzielt werden und wurde in drei Fällen durchgeführt: Versuche 1, 5 und 18. Dabei war das Verhältnis der beiden Verbindungen stets ca. 1:1. Bei den übrigen Versuchen (2–4, 7–17 und 19–26) wurde das Gemisch weder aufgetrennt noch das Verhältnis der beiden Komponenten bestimmt.
- ¹³) Analoge Resultate wurden auch bei den säurekatalysierten Cyclisationen von Saussurealacton (**f**) (4 Std. bei 180–190° in Anwesenheit von *p*-Nitrobenzoesäure, [47]: →**k**, **n**) und dessen 12-Methoxy-Derivates **g** (5 Tage bei Zimmertemperatur in Eisessig, [48]: →**1**, **o**), sowie von Dihydrocostunolid (**h**) (4 Std. Kochen unter Rückfluss in einem Gemisch von Eisessig und Acetanhydrid, [49]: →**k**; [50]: →**k**, **n**) und des Costunolid-dimethylamin-Adduktes **i** (4–5

Als Folgeprodukt sowohl von α -Selinen (**10**) als auch von β -Selinen (**14**) entsteht α -Cyperen (**18**). Bei der Pyrolyse von β -Elemen (**6**) bei etwas höherer Temperatur und unter vermindertem Druck (Versuch 25, Tab. 5) konnten im Gemisch 44% als α -Cyperen identifiziert werden. Diese hohe Ausbeute zeigt, dass α -Cyperen im Vergleich zu α -Selinen und β -Selinen bedeutend stabiler ist und nur unbedeutend isomerisiert wird. Dies wird durch einen unabhängigen Pyrolysenversuch mit α -Cyperen (Versuch 27, Tab. 6) bestätigt, bei welchem es grösstenteils (83%) unverändert zurückgewonnen wird¹⁴).

Diese Beobachtungen bezüglich der Cyclisation des Dien-Systems von β -Elemen (**6**) und der Stabilitäten der bicyclischen Produkte α -Selinen (**10**), β -Selinen (**14**) und α -Cyperen (**18**), insbesondere auch der Reihenfolge der Produktenbildung, konnten durch Pyrolysenversuche mit racemischem Dihydrogeijeren (**26**)⁸ eindeutig bestätigt werden¹⁵) (vgl. Formelschema 4). Infolge der Abwesenheit einer Seitenkette an C-4 sind bei der Pyrolyse von Dihydrogeijeren (**26**) *a priori* nur die drei Produkte **29**¹⁶),

Tagte bei Zimmertemperatur in Eisessig [51]: \rightarrow **m**) beobachtet. Vgl. auch u.a. die ebenfalls analogen Resultate der Cyclisationen von **f** und **h** mit N-Bromsuccinimid in Aceton [52].



¹⁴) Bei dieser Pyrolyse von α -Cyperen (**18**) (Versuch 27, Tab. 6) entstand ein Nebenprodukt (17%), das nicht identifiziert worden ist. Auf Grund der Stabilität der tetrasubstituierten Doppelbindung in α -Cyperen (vgl. dazu auch Verbindung **31** in der Dihydrogeijeren-Reihe und die diesbezügliche Besprechung auf Seite 193) und der erwiesenen Isomerisierungstendenz der Doppelbindung (C-11)–(C-12) in β -Elemen (**6**) nach (C-7)–(C-11) unter Ausbildung von γ -Elemen (**7**), könnte es sich bei diesem Nebenprodukt um Selina-4,7 (11)-dien (**19**) oder zumindest um ein Produktengemisch, in welchem **19** vorhanden ist, handeln. Das gleiche gilt auch für das in 10% bzw. 24% nachgewiesene, jedoch nicht identifizierte Produkt (oder Produktengemisch) bei den Versuchen 25 und 26 (Tab. 5).

¹⁵) Die Resultate sind wie bei der Elemol-Reihe ebenfalls fortlaufend nummeriert (Versuche 28–38) und tabelliert (Tabellen 7–9).

¹⁶) **29**: 1-Methylen-10-methyl-*trans*-decalin [53];

30: 1,10-Dimethyl- $\Delta^{1(2)}$ -*trans*-octalin [53];

31: 1,10-Dimethyl- $\Delta^{1(9)}$ -octalin [54], Argosmin c [55].

Tabelle 7. *Pyrolyse von rac.-Dihydrogeijeren (26) in Gegenwart von Benzoesäure*

Ver- such Nr.	<i>rac.</i> - Dihydro- geijeren (26) mg	Benzoe- säure mg	Mol- ver- hältnis	Reak- tions- zeit Std.	Temp./ Druck °C/Torr	Pyrolysendgemisch				
						prozentuale Zusammensetzung ^{a)}				
						mg Total	29	30	31	32
28 ^{b)}	724	540	1:1,0	3	205/8	630 (87%)	26	41	21,5	7
29	620	414	1:0,9	3	205/8	530 (85%)	26	40	26	5
30	128	126	1:1,32	3	205/8	100 (78%)	24	36	33	4,5
31	850	882	1:1,40	3	205/8	716 (84%)	17	37	38	4,5
32	185	182	1:1,32	5	205/8	157 (85%)	10	26	50	8

^{a)} Auf Grund der Abschätzung aus GC. (D: 105°, F: 215° oder G: 200°).

^{b)} Vgl. auch exp. Teil.

Tabelle 8. *Pyrolyse von rac.-Dihydrogeijeren (26) in Gegenwart von p-Nitrobenzoesäure*

Ver- such Nr.	<i>rac.</i> - Dihydro- geijeren (26) mg	<i>p</i> -Nitro- benzoe- säure mg	Mol- ver- hältnis	Reak- tions- zeit Std.	Temp./ Druck °C/Torr	Pyrolysendgemisch				
						prozentuale Zusammensetzung ^{a)}				
						mg Total	29	30	31	32
33	88	96	1:1,06	3 ¹ / ₂	200/760	52 (59%) ^{b)}	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
34	88	100	1:1,11	2 ¹ / ₂	205/8	50 (57%)	10	26	50	7
35	119	112	1:0,93	3 ¹ / ₂	205/8	85 (71%)	7	13	65	10

^{a)} Auf Grund der Abschätzung aus GC. (D: 105°, F: 215° oder G: 200°).

^{b)} Auf Grund von GC.-Analyse (D: 108°) vorwiegend Edukt **26**.

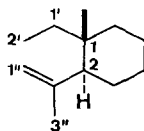
Tabelle 9. *Pyrolyse der Cyclisationsprodukte 29, 30 und 31 in Gegenwart von Benzoesäure*

Ver- such Nr.	Cyclisa- tions- produkte mg	Benzoe- säure mg	Mol- ver- hältnis	Reak- tionszeit Std.	Temp./ Druck °C/Torr	Pyrolysendgemisch				
						prozentuale Zusammensetzung ^{a)}				
						mg Total	29	30	31	32
36	29 56	49	1:1,18	3	205/8	45 (80%)	27	36	36	Spuren
37	30 32	34	1:1,43	3	205/8	24 (75%)	15	63	22	Spuren
38	31 32	34	1:1,43	3	205/8	25 (78%)	—	—	100	—

^{a)} Auf Grund der Abschätzung aus GC. (D: 105°, F: 215°).

30¹⁶⁾ und **31**¹⁶⁾ zu erwarten, welche durch Cyclisation des Dien-Systems entstehen können. Alle drei Verbindungen konnten auch tatsächlich isoliert und als solche identifiziert werden. In kleineren Ausbeuten entstand jeweils noch eine weitere Verbindung, der nach ihren analytischen und spektroskopischen Daten (vgl. exp. Teil)

die Struktur **32** zuzuordnen ist. Die Entstehungsweise von **32** wurde jedoch nicht weiter untersucht.



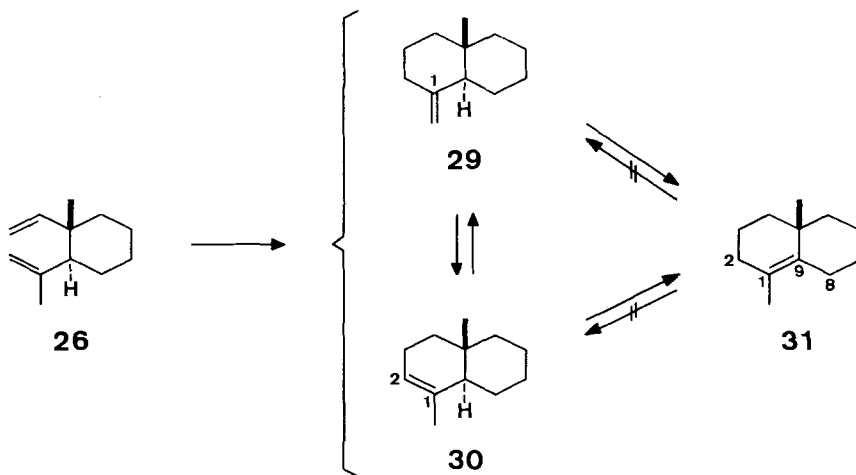
32

Die Pyrolysenversuche von Dihydrogeijeren (**26**) in Gegenwart von Benzoe- (Tab. 7) und *p*-Nitrobenzoesäure (Tab. 8) lassen klar erkennen, dass Verbindung **31** das stabilste der drei Cyclisationsprodukte **29–31** sein muss. Je kleiner nämlich der Anteil an **29** und **30** im Pyrolysendgemisch wird, um so grösser wird derjenige von **31**. Ein separater Pyrolysenversuch (Versuch 38, Tab. 9) unter denselben Bedingungen mit dem reinen Cyclisationsprodukt **31** bestätigt dies zudem eindeutig: **31** wird unverändert zurückerhalten. Behandelt man jedoch die Verbindungen **29** (Versuch 36, Tab. 9) bzw. **30** (Versuch 37, Tab. 9) einzeln, so zeigen die jeweiligen Pyrolysendgemische folgende Zusammensetzungen: 27% unverändertes Edukt **29** und je 36% der Produkte **30** und **31**, bzw. 63% unverändertes Edukt **30**, 15% **29** und 22% **31**. Daraus lässt sich eindeutig folgende Stabilitätsreihe ableiten: **31** > **30** > **29**.

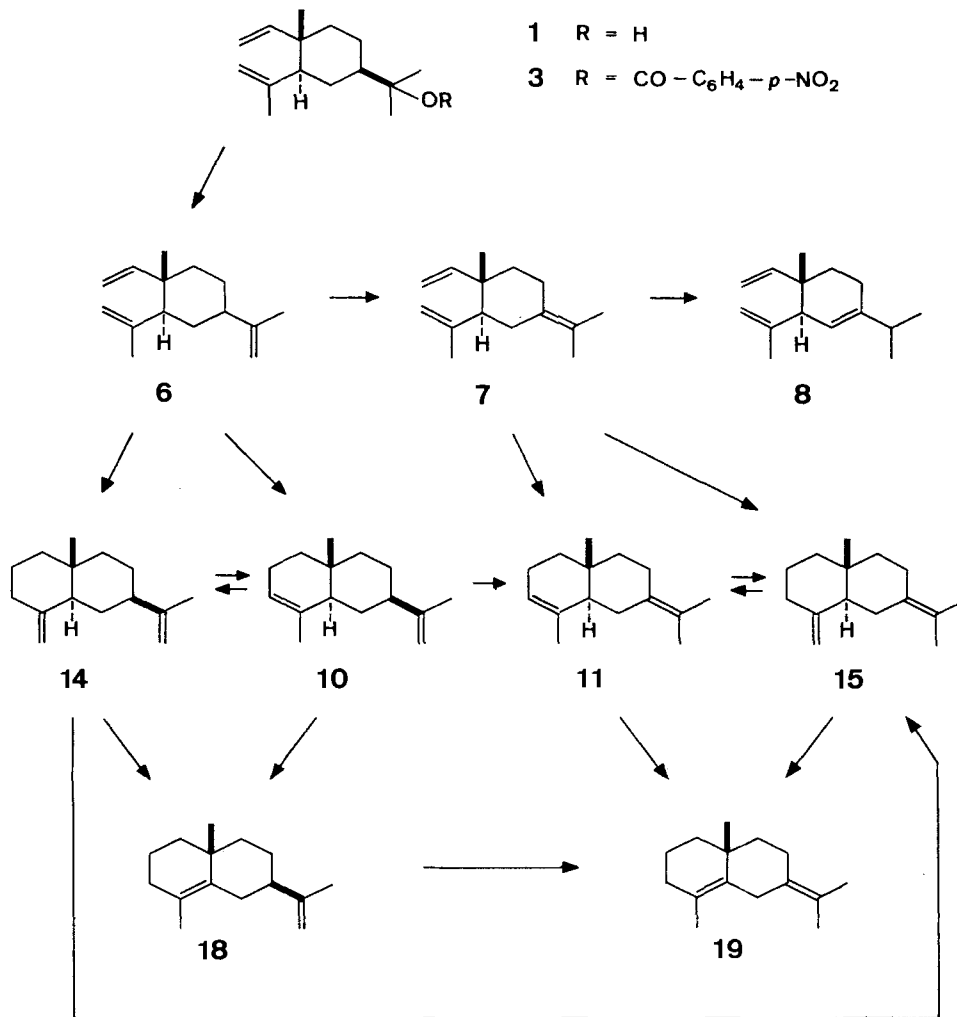
Die klaren Ergebnisse der Pyrolysenversuche in der Dihydrogeijeren-Reihe und zum grossen Teil auch in der Elemol-Reihe erlauben somit die im Formelschema 5 dargestellte Reihenfolge der Produktenbildung bei der Pyrolyse von Elemyl-*p*-nitrobenzoat (**3**) bzw. Elemol (**1**) in Gegenwart von Benzoe- oder *p*-Nitrobenzoesäure aufzustellen.

Im Einklang mit den im Formelschema 5 aufgestellten Reaktionssequenzen ist auch das gesamte Bild der vielen in den Tabellen 1–3 zusammengestellten Pyrolysenversuche (Versuche 2–20). Sinkt der prozentuale Anteil von β -Elemen (**6**), so verkleinert sich auch derjenige von γ -Elemen (**7**), hingegen steigen gleichzeitig die Werte

Formelschema 4. *Pyrolysenversuche in der Dihydrogeijeren-Reihe*



Formelschema 5. Reihenfolge der Produktenbildung bei den Pyrolysen in der Elemol-Reihe



für das Gemisch von α -Selinen (**10**) und β -Selinen (**14**) sowie der Anteil von α -Cyperen (**18**). Die beinahe ausnahmslos diese Tendenzen bestätigenden Resultate sind beachtenswert. Man vergleiche dazu folgende Versuchsgruppen: 2–5, 7–9¹⁷⁾, 10–13, 14–18¹⁷⁾ und 19–20.

b) *Einfluss verschiedener Faktoren auf die Zusammensetzung der Pyrolysendgemische.* Die prozentualen Zusammensetzungen der einzelnen Pyrolysendgemische (vgl. Versuche 2–38, Tab. 1–9) sind sehr unterschiedlich. Sie können durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden, die anhand einiger typischer Versuche diskutiert werden sollen.

¹⁷⁾ Kleine Abweichungen von der allgemeinen Tendenz zeigen sich nur beim Gemisch von α -Selinen (**10**) und β -Selinen (**14**).

Der *Einfluss der Reaktionstemperatur* zeigt sich u. a. sehr deutlich bei den Versuchen 6 und 7 (Tab. 2). Während Elemol (**1**) in Gegenwart von Benzoesäure nach 3 Std. Pyrolysendauer bei 150° zu 95% unverändert bleibt, ist im Gemisch der bei 200° ausgeführten Reaktion kein Edukt **1** mehr nachweisbar.

Den Einfluss der Temperaturerhöhung um 10° bei sonst identischen Bedingungen veranschaulichen die Versuche 10 (189–193°) und 11 (200–203°) (Tab. 2): Die prozentualen Anteile des Primärproduktes β -Elemen (**6**) sowie von γ -Elemen (**7**) nehmen ab, während gleichzeitig diejenigen des Gemisches von α -Selinen (**10**) und β -Selinen (**14**), des Gemisches von γ -Selinen (**11**) und Selina-4(14),7(11)-dien (**15**) sowie auch der Anteil von α -Cyperen (**18**) zunehmen.

In der β -Elemen (**6**)-Reihe wirkt sich ein Unterschied von 5° ebenfalls beträchtlich aus. Während im Versuch 21 (Tab. 4) bei 195–198° 92% als β -Elemen (**6**) identifiziert worden sind, beträgt dessen Anteil im Versuch 22 (Tab. 4) bei 200–203° nur noch 77%.

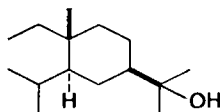
Auch die Versuche 33 und 34 (Tab. 8) in der Dihydrogeijeren (**26**)-Reihe zeigen eindeutig den Einfluss der Reaktionstemperatur. Trotz verkürzter Reaktionszeit (2½ Std. gegenüber 3½ Std.) bewirkt die kleine Temperaturdifferenz eine eindeutig verschiedene prozentuale Produktenverteilung.

Zwei Beispiele aus der Dihydrogeijeren (**26**)-Reihe mögen den *Einfluss der Reaktionszeit* veranschaulichen. Sowohl in den Pyrolysenversuchen in Gegenwart von Benzoesäure (Tab. 7, Versuch 31: 3 Std., bzw. Versuch 32: 5 Std.) wie auch bei denjenigen in Gegenwart von *p*-Nitrobenzoesäure (Tab. 8, Versuch 34: 2½ Std., bzw. Versuch 35: 3½ Std.) bewirken längere Reaktionszeiten eine deutliche Verschiebung der prozentualen Produktenverteilung zu Gunsten des stabilsten Cyclisationsproduktes **31**.

In den Versuchsgruppen 2–5 (Tab. 1), 7–9 (Tab. 2) und 14–18 (Tab. 3) zeigt sich klar, dass bei sonst identischen Bedingungen, die *Grösse des Ansatzes* wesentlich die prozentuale Zusammensetzung der Pyrolysen Gemische beeinflusst. Je grösser der Ansatz, desto grösser werden die prozentualen Anteile der Gemische von α -Selinen (**10**) und β -Selinen (**14**), von γ -Selinen (**11**) und Selina-4(14),7(11)-dien (**15**) sowie derjenige von α -Cyperen (**18**), eine mehrmals beobachtete und in der vorliegenden Arbeit erläuterte Erscheinung. Dieses Phänomen kann folgendermassen erklärt werden: Die Versuche wurden in offenen Glasgefässen bei Normaldruck ausgeführt. Die bei der Pyrolyse von Elemyl-*p*-nitrobenzoat (**3**) durch Elimination frei gewordene Säure (Versuche 2–5, Tab. 1) bzw. die bei den Reaktionen von freiem Elemol (**1**) zugegebene Benzoesäure (Versuche 7–9, Tab. 2) oder *p*-Nitrobenzoesäure (Versuche 14–18, Tab. 3) sublimiert langsam aus dem Reaktionsgemisch heraus. Dies kann auch tatsächlich beobachtet werden. Bei grösseren Ansätzen bleibt somit offensichtlich während längerer Zeit mehr Säure im Pyrolysen Gemisch als bei kleinen Ansätzen, d. h. die *unterschiedlichen Säurekonzentrationen* sind verantwortlich für die prozentual verschiedenen Zusammensetzungen der Pyrolysen Gemische.

Eine eindeutige Bestätigung dieser Annahme lieferten die Versuche 11–13 (Tab. 2) bzw. Versuche 19–20 (Tab. 3), die alle mit annähernd gleichen Mengen Elemol (**1**), während gleich langen Reaktionszeiten und bei identischen Temperaturen ausgeführt worden sind. Nur die Molverhältnisse Elemol zu Benzoesäure bzw. *p*-Nitrobenzoesäure sind variiert worden.

Aus obigen Resultaten erhebt sich die Frage, inwieweit Säure überhaupt notwendig ist für die Produktenbildung. Bereits *Wicki, Kalvoda & Jeger* [14] erhitzten freies Elemol (**1**) und β -Elemen (**6**) in Abwesenheit von Säuren während längerer Zeit auf 200° und konnten grösstenteils unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewinnen. Diese Beobachtungen konnten wir anhand eigener Versuche bestätigen. Pyrolyse von Elemol in Abwesenheit von Säuren (3 Std. bei 205°/8 Torr: Versuch 39, vgl. exp. Teil) lieferte 95% unverändertes Elemol, und eine solche von β -Elemen (3 Std. bei 205°/8 Torr: Versuch 40, vgl. exp. Teil) 100% unverändertes β -Elemen. Das gleiche Resultat zeigte auch Tetrahydroelemol (**33**) [56] unter analogen Reaktionsbedingungen (Versuch 41, vgl. exp. Teil).

**33**

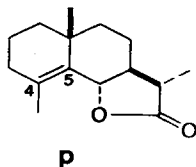
Die Anwesenheit von Base scheint ebenfalls nicht zu Cyclisationsprodukten zu führen, was aus den Pyrolysenversuchen mit Elemyl-phenylurethan (**4**) von *Sutherland & Mitarbeiter* [16] sowie einem eigenen analogen Versuch (Nr. 42, vgl. exp. Teil) hervorgeht. Es bildet sich vorwiegend β -Elemen (**6**) nebst kleineren Mengen von γ -Elemen (**7**), δ -Elemen (**8**) und Elemol (**1**). Die Versuche von *Patil et al.* [20], 3 Std. Erhitzen unter Rückfluss einer Lösung von Elemyl-benzoat (**2**) in Dimethylanilin, lieferten ebenfalls nur β -Elemen (**6**).

Alle diese Versuche lassen erkennen, dass zumindest unter den in der vorliegenden Arbeit angewandten Reaktionszeiten und -temperaturen die Anwesenheit von Säure sowohl für die Abspaltung von Wasser in Elemol (**1**) als auch für die Cyclisation des Dien-Systems in Elemol bzw. β -Elemen (**6**) erforderlich ist¹⁸⁾¹⁹⁾.

2. Katalytische Hydrierungen. – *Wicki, Kalvoda & Jeger* [14] beschrieben, dass bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig des durch Pyrolyse von Elemyl-benzoat (**2**), Elemyl- β -nitrobenzoat (**3**) bzw. Elemol (**1**) und β -Elemen (**6**) in

¹⁸⁾ Säurekatalysierte Cyclisationen von 1,5-Dienen spielen vor allem eine wichtige Rolle beim Übergang von acyclischen zu cyclischen Verbindungen, vgl. u. a. die Theorien zur Biogenese von Terpenen und Terpenoiden. Von den zahlreichen Arbeiten vgl. u. a. [57] und die dort angegebenen Literaturreferenzen.

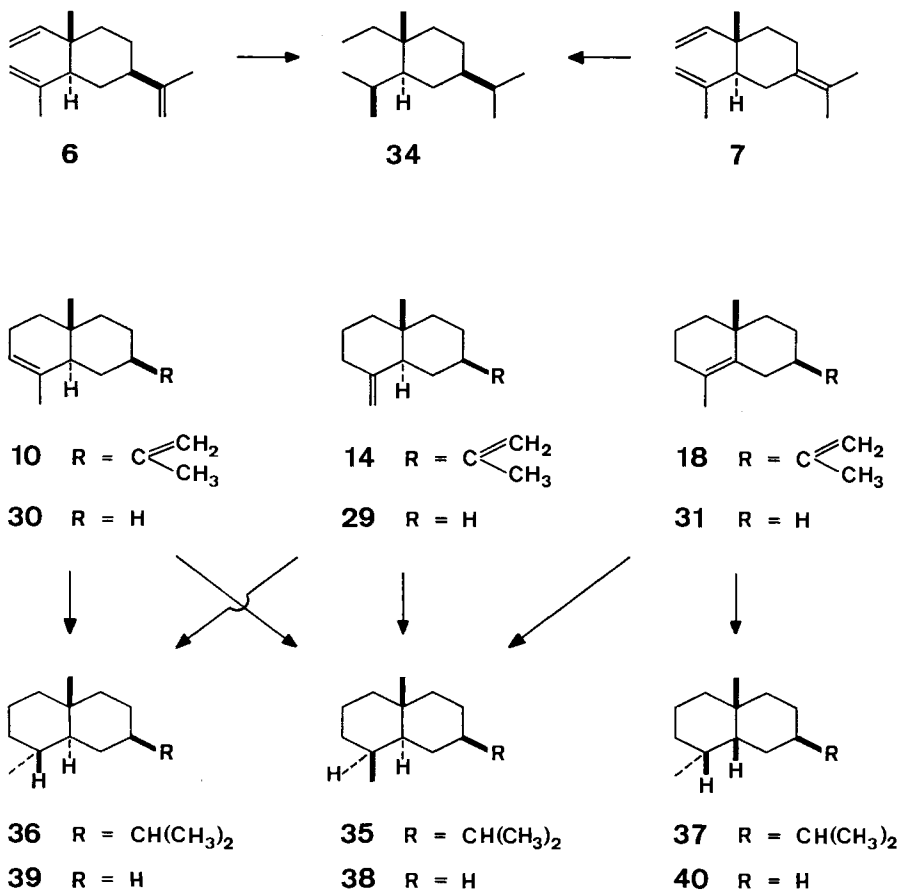
¹⁹⁾ Vor kurzem gelang es *Jain & McCloskey* [50], ein *trans,trans*-Cyclodeca-1,5-dien durch Thermolyse (6 Std. bei 230° ± 10° unter Stickstoff) in bicyclische Produkte überzuführen. Ausgehend von Dihydrocostunolid (**h**) konnten, im Gegensatz zu säurekatalysierten Cyclisationen solcher 1,5-Diene (vgl. Diskussion S. 190 sowie Fussnote ¹³⁾), nicht nur die beiden Verbindungen mit je einer Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 (vgl. **k**) bzw. zwischen C-4 und C-14 (vgl. **n**) isoliert werden, sondern zusätzlich noch eine solche mit einer tetrasubstituierten Doppelbindung zwischen C-4 und C-5 [γ -Santenolid (**p**)].

**p**

Gegenwart von Benzoe- oder *p*-Nitrobenzoesäure erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches ein einheitlicher, gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{28}$, $[\alpha]_D = +16^\circ$, entstanden sei, der mit dem bekannten Selinan (**35**) identisch sein soll.

Wie aus den systematischen Pyrolysenversuchen der vorliegenden Arbeit (vgl. Abschnitt 1) klar hervorgeht, bestehen die Pyrolysenmische sowohl aus Verbindungen des Typus **a** (*trans*-1,2-Divinylcyclohexan-Derivate, vgl. **6–9** im Formelschema 1) als auch des Typus **b** (Cyclisationsprodukte, vgl. **10–21** im Formelschema 2). Aus diesem Grunde erscheint es zumindest zweifelhaft, dass katalytische Hydrierung des Kohlenwasserstoffgemisches zu einer einzigen einheitlichen Verbindung, Selinan (**35**), führen soll. Dies würde bedeuten, dass die nicht-cyclisierten Produkte des Typus **a** sich dabei zu Verbindungen des Typus **b** cyclisieren müssten. Zur Abklärung dieser Frage wurden deshalb erneut sowohl die katalytischen Hydrierungen mit Platinoxid in Eisessig des durch Pyrolyse erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches, als

Formelschema 6. Hydrierungen in der Elemol- und Dihydroeijeren-Reihe²⁰⁾



²⁰⁾ **34**: Eleman [3a] [3c] [4] [10] [16] [19] [21] [23] [24] [58] [59] [60];

35: Selinan, Eudesman [3a] [3c] [4] [9] [14] [30] [32] [33] [35] [36] [61]–[65].

auch zusätzlich einzelner aus dem Pyrolysenngemisch isolierter Verbindungen untersucht.

Hydrierung des durch Pyrolyse von Elemyl-*p*-nitrobenzoat (**3**) erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches (Versuch 1, exp. Teil) lieferte ein Gemisch, welches anhand von GC.-Analyse u. a. aus 35% Eleman (**34**) und 49% Selinan (**35**) bestand. Zur genauen Identifikation wurden diese beiden Hauptkomponenten einzeln isoliert und deren analytische und spektroskopische Daten bestimmt.

Hydrierung sowohl von β -Elemen (**6**) als auch von γ -Elemen (**7**) lieferte je praktisch quantitativ Eleman (**34**). Es konnte in keinem Fall Selinan (**35**) nachgewiesen werden.

Diese Resultate sind beweisend, dass das von *Wicki, Kalvoda & Jeger* [14] durch katalytische Hydrierung des Pyrolysenngemisches isolierte Präparat nur angereichertes Selinan (**35**) gewesen sein kann. Die *trans*-1,2-Divinylcyclohexan-Derivate (Typus **a**) wie β -Elemen (**6**) und γ -Elemen (**7**) liefern unter diesen Bedingungen (Platinoxid in Eisessig) das monocyclische Eleman (**34**) und werden nicht oder höchstens in sehr geringem Masse cyclisiert.

Die bicyclischen Verbindungen α -Selinen (**10**), β -Selinen (**14**) und α -Cyperen (**18**), die an C-7 alle eine Isopropenyl-Seitenkette tragen, wurden ebenfalls unter denselben Bedingungen katalytisch hydriert. Jedes dieser drei Edukte lieferte dabei je die zwei, auf Grund der jeweiligen beiden Möglichkeiten des Wasserstoffangriffes an die Doppelbindung (C-3)–(C-4) in **10** bzw. (C-4)–(C-11) in **14** bzw. (C-4)–(C-5) in **18**, zu erwartenden Isomeren. So zeigte das Hydrierungsgemisch aus α -Selinen (**10**) anhand von GC.-Analyse 87% Selinan (**35**) und 13% der Verbindung **36**, dasjenige aus β -Selinen (**14**) 84% Selinan und 16% der Verbindung **36**. α -Cyperen (**18**) lieferte hingegen ein Gemisch, das aus folgenden zwei Hauptkomponenten bestand (anhand von GC.-Analyse): 68% Selinan und 22% der Verbindung **37**.

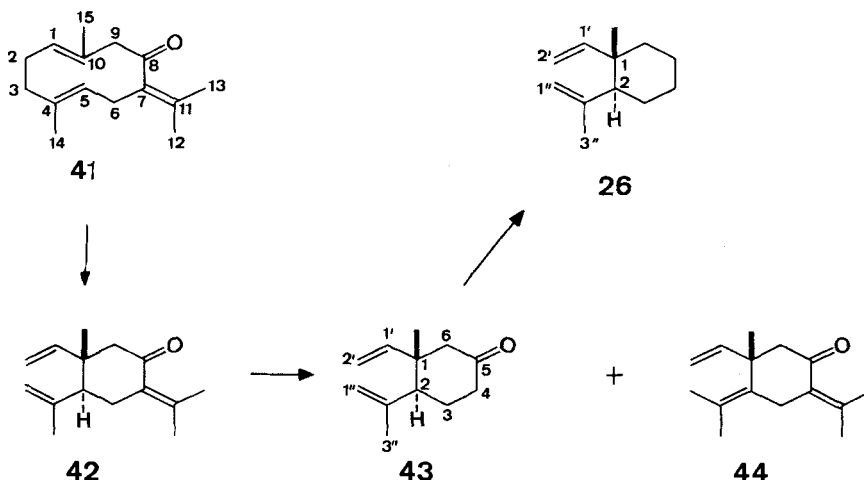
Analog zu den Versuchen in der Elemol-Reihe verliefen auch die Hydrierungen der durch Pyrolyse von Dihydrogeijeren (**26**) erhaltenen Cyclisationsprodukte **29**, **30** und **31**: Aus **29** entstand ein Gemisch der beiden gesättigten Kohlenwasserstoffe **38** und **39**, aus **30** bildete sich praktisch quantitativ nur **38**, während man bei der Hydrierung von **31** die Verbindungen **38** und **40** isolieren konnte (Formelschema 6).

3. Synthese von racemischem Dihydrogeijeren (26)^a. – Racemisches Dihydrogeijeren konnte auf einfache Weise, ausgehend vom bekannten Keton **43** (Desisopropyliden- β -elemenon), welches leicht aus Germacron (**41**)²¹ zugänglich ist, synthetisiert werden (vgl. Formelschema 7)²²).

Vakuumdestillation von Germacron (**41**) ergab annähernd quantitativ β -Elemenon (**42**) [21] [59] [68], welches durch Behandlung mit neutralem Alox in siedendem Petroläther unter hydrolytischer Acetonabspaltung 66% Desisopropyliden- β -elemenon (**43**) lieferte [3d] [59]. Wurde die Reaktion in Gegenwart von 70-proz. Ameisensäure durchgeführt [59], so resultierten nur 25% des Ketons **43**, neben 40% unverändertem

²¹) Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Germacron (**41**) wurde uns grosszügigerweise von Herrn Dr. G. *Ohloff* (Laboratoire de Recherche, *Firmenich & Cie*, Genève) und Herrn Professor Dr. F. *Šorm* (Institut für Organische Chemie und Biochemie, Tschechoslovakische Akademie der Wissenschaften, Prag) zur Verfügung gestellt, wofür herzlichst gedankt sei.

²²) Da in der Literatur die Reaktionsfolge **41** \rightarrow **42** \rightarrow **43** sowie die analytischen und spektroskopischen Daten dieser Verbindungen nur teilweise ausführlich beschrieben sind, werden diesbezügliche Angaben im exp. Teil der vorliegenden Arbeit aufgeführt.

Formelschema 7. Synthese von racemischem Dihydrogeijeren (26)²³⁾


β -Elemenon (**42**) und 35% einer Verbindung mit einer tetrasubstituierten Doppelbindung zwischen C-4 und C-5, welcher auf Grund der IR.- und NMR.-Daten eindeutig die Struktur **44** zugeordnet werden kann. *Wolff-Kishner*-Reduktion des Ketons **43** lieferte schliesslich in 68-proz. Ausbeute racemisches Dihydrogeijeren (**26**). Im IR.-Spektrum erkennt man u. a. die für eine Vinylgruppe und eine endständige Methylene-Gruppe charakteristischen Absorptionsbanden bei 3080, 1636, 908 und 896 cm^{-1} . Das NMR.-Spektrum ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der dargestellten Struktur.

Der *J. R. Geigy AG*, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Die *Aufarbeitung der Reaktionsgemische* erfolgte (wenn nichts anderes erwähnt) durch Aufnehmen des Gemisches in Äther, Waschen der organischen Phase mit gesättigter NaCl-Lösung bis zum Neutralpunkt, Trocknen mit MgSO_4 und Eindampfen unter Vakuum im Rotationsverdampfer.

Filtrationen erfolgten (wenn nichts anderes erwähnt) in Petroläther an neutralem Alox (*Woelm*, Akt. I).

Für die *Dünnschichtchromatographie* (DS.) dienten *Merck*-DS.-Fertigplatten Kieselgel F_{254} oder Platten die aus Kieselgel (*Merck*, Korngrösse unter 0,08 mm) und 15% AgNO_3 zubereitet wurden [70]. Der Nachweis der Substanzflecke erfolgte entweder unter UV.-Licht, oder durch Besprühen mit 50-proz. H_2SO_4 und anschliessendem Erhitzen, oder durch Einwirkung von Joddämpfen.

Präparative Säulenchromatographie erfolgte im allgemeinen an Kieselgel *Merck* (Korngrösse 0,05–0,2 mm, 100-fache Menge). Die Verwendung von Kieselgel *Merck* (Korngrösse unter 0,08 mm) mit 15% AgNO_3 wird im Text speziell erwähnt.

Für die *gas-chromatographischen Arbeiten* wurden folgende Apparatentypen verwendet: F 21 (*Perkin-Elmer*) und A 90 P3 (*Varian Aerograph*). Es wurden folgende Versuchsanordnungen (A–G) verwendet:

A: F 21, 20% Carbowax 20 M, Chrom. P, 45/60 mesh, Länge 4,5 m, Durchmesser 8 mm.

B: F 21, 25% Carbowax 20 M, Chrom. W, 80/100 mesh, $10' \times 1/5''$.

²³⁾ **41**: Germacra-1 (10), 4, 7 (11)-trien-8-on, Germacron [2] [3d] [4] [21] [59] [66] [67] [68] [69];

42: β -Elemenon, Pyrogermacron [2] [3d] [21] [59] [68];

43: Desisopropyliden- β -elemenon [3d] [59].

C: A 90 P 3, 15% oder 20% Carbowax 20 M, Chrom. W, 60/80 mesh, $10' \times 3/8''$.

D: A 90 P 3, 15% Carbowax 20 M, Chrom. W, 80/100 mesh, $5' \times 1/4''$.

E: A 90 P 3, 20% SE-30, Chrom. W, 60/80 mesh, $5' \times 1/4''$.

F: A 90 P 3, 20% Apiezon L, 60/80 mesh, Chrom. W, $10' \times 3/8''$.

G: A 90 P 3, 5% Apiezon L, 80/100 mesh, Chrom. W, $10' \times 1/4''$.

Destillationen wurden in einem Kugelrohr ausgeführt. Die Siedepunkte beziehen sich auf die Ofentemperaturen.

Smp. sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

Die *spezifischen Drehungen* ($[\alpha]_D$ -Werte, CHCl_3 , Rohrlänge 5 cm, Konzentrationen (c) in Klammern) wurden mit Hilfe des Lichtes einer Natriumlampe ($D = 589 \text{ nm}$) gemessen. Einige Werte wurden durch lineare Extrapolation aus den Messungen bei 546 und 578 nm bestimmt. Bei diesen sind die spezifischen Drehwerte bei 365, 405, 436, 546 und 578 nm in einer weiteren Klammer in dieser Reihenfolge aufgeführt.

IR.-Spektren: Flüssigkeitsfilm (falls nichts anderes erwähnt); ν_{\max} sind in cm^{-1} angegeben. Für die Angabe der Intensität sind die folgenden Abkürzungen verwendet worden: s = stark, m = mittel und w = schwach.

UV.-Spektren: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Lösungen; λ_{\max} sind in nm angegeben, die ϵ -Werte in Klammern beigefügt.

NMR.-Spektren: CDCl_3 -Lösung; 60 MHz (falls nichts anderes erwähnt). Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$); s = Singlett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadrupelett, m = Multipelett, b = breites, undeutlich strukturiertes Signal, J = Kopplungskonstante in Hz. Die durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahlen stimmen mit den jeweils angefügten Zuordnungen der entsprechenden Signale überein.

Massen-Spektren (MS.): Die Spektren wurden auf Spektrographen AEI MS 2/H und Hitachi RMU/6 A aufgenommen.

*Elemol (1)*¹. Rohes Elemol (**1**) wurde in Benzol-Aceton-(5:1) chromatographiert. Smp. 51,5–52,5°. $[\alpha]_D = -2,98^\circ$ (6,03). IR. (CHCl_3): 3600, 3070, 1825 (w), 1790 (w), 1635, 910, 895, 840. NMR.: 0,98/ s CH_3 -15; 1,19/ s CH_3 -12, -13 und 11-OH; 1,71/ s (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{3,14}^{\text{trans}} = 1,5$ und $J_{3,14}^{\text{cis}} = 0,8$) CH_3 -14; 4,60/ b CH-3_{cis} (oder *trans*); 4,81/ b CH-3_{trans} (oder *cis*); 4,86/ d / $J_{1,2}^{\text{cis}} = 10$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_2^{\text{cis, trans}} = 2$) CH-2_{cis}; 4,88/ d / $J_{1,2}^{\text{trans}} = 18$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{1,2}^{\text{cis}} = 10$) CH-1.

Elemyl-p-nitrobenzoat (3). Das Rohprodukt wurde aus Methanol-Petroläther umkristallisiert. Smp. 74,5–75°. $[\alpha]_D = -3,1^\circ$ (1,0). IR. (CHCl_3): 3080, 1715, 1645, 1590, 1289, 1115, 1101, 911, 894, 874, 842.

Elemyl-acetat (5). – a) 153 mg Elemol (**1**) wurden in je 1,5 ml Pyridin und Acetanhydrid während $5\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung und Filtration durch Alox II erhielt man 164 mg einer Flüssigkeit, welche in Benzol chromatographiert wurde. Man eluierte 29 mg (21%) β -Elemen (**6**) (Sdp. $140^\circ/9$ Torr; $n_D^{20} = 1,4950$. IR.: 3080, 1645, 1635, 1005, 910, 892. MS.: $M^+ = 204$) und 121 mg (67%) Elemyl-acetat (**5**): Sdp. 159–160°/8 Torr; $n_D^{20} = 1,4821$; $[\alpha]_D = -0,89^\circ$ (1,115). IR. (CHCl_3): 3075, 1730, 1645, 1635, 1250, 1018, 910, 892. NMR.: 0,99/ s CH_3 -15; 1,45/ s CH_3 -12, -13; 1,71/ bs CH_3 -14; 1,98/ s 11-OAc; 4,61/ b CH-3 (oder 3'); 4,83/ b CH-3' (oder 3); 4,90/ d / $J_{1,2}^{\text{cis}} = 10$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_2^{\text{cis, trans}} = 2$) CH-2_{cis}; 4,91/ d / $J_{1,2}^{\text{trans}} = 18$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_2^{\text{cis, trans}} = 2$) CH-2_{trans}; 5,85/ d / $J_{1,2}^{\text{trans}} = 18$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{1,2}^{\text{cis}} = 10$) CH-1. MS.: $M^+ = 264$, $M^+ - \text{AcOH} = 204$.

b) 145 mg Elemol (**1**) wurden in je 1,5 ml Pyridin und Acetanhydrid während 6 Std. unter Rückfluss acetyliert und dann 4 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie in Benzol isolierte man 61 mg eines Gemisches, welches nach GC-Analyse (B: 180°) aus 48 mg (36%) β -Elemen (**6**), 13 mg (10%) γ -Elemen (**7**) und 23 mg (14%) Elemyl-acetat (**5**) bestand. Identifikation mittels IR. und DS.

1. Pyrolysen-Reaktionen in der Elemol(1)- und Dihydroeijeren(26)-Reihe. – *Allgemeine Bemerkungen zu den Pyrolysen-Reaktionen.* Die Pyrolysenversuche (Versuche 1–42) in

der Elemol (1)- und Dihydrogeijeren (26)-Reihe wurden entweder unter Normaldruck (je nach Grösse des Ansatzes in einem Kugelrohr oder Rundkolben) oder bei vermindertem Druck (in zugeschmolzenen Pyrexglasröhrchen oder Ampullen) in vorgeheizten Ölbädern durchgeführt. Die Pyrolysenmische wurden jeweils in Äther aufgenommen und die organische Phase mit 2N Natronlauge und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Die so erhaltenen Rohprodukte wurden in Petroläther über die 30-fache Menge neutrales Alox I filtriert und anschliessend unter Vakuum destilliert. Die genauen Angaben bezüglich eingesetzter Mengen, Reaktionszeiten, Temperaturen, Drucke, Pyrolysenmische (Ausbeuten nach der Destillation in mg und prozentuale Zusammensetzungen) usw. sind mit Ausnahme der Versuche 1, 39, 40, 41 und 42, die speziell aufgeführt werden, in den Tabellen 1-9 zusammengestellt.

Versuch 1: Pyrolyse von Elemyl-p-nitrobenzoat (3). 6 g Elemyl-p-nitrobenzoat wurden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler in einem Ölbad innert 5-10 Min. von Zimmertemperatur auf 195° erhitzt und anschliessend 4 Std. bei Atmosphärendruck bei dieser Temperatur gehalten. Übliche Aufarbeitung ergab 3,33 g braunes Öl, welches nach Filtration durch Alox 2,68 g (81%) eines Kohlenwasserstoffgemisches lieferte. Auf Grund der Abschätzung aus GC. (B: 140°, und D: 118°) ergab sich dafür folgende Zusammensetzung: 27,6% β -Elemen (6), 6,0% γ -Elemen (7), Spuren von δ -Elemen (8), 8,0% α -Cyperen (18), 45% α -Selinen (10) + β -Selinen (14) und 13,0% γ -Selinen (11) + Selina-4 (14), 7 (11)-dien (15).

7,93 g des obigen Kohlenwasserstoffgemisches (aus drei gleich grossen Pyrolysenansätzen, Versuch Nr. 1) in 8 ml Benzol ergaben bei der gas-chromatographischen Auftrennung (A: 180°) folgende Fraktionen:

β -Elemen (6)	1204 mg
γ -Elemen (7) (verunreinigt)	124 mg ²⁴⁾
δ -Elemen (8)	10 mg
α -Selinen (10) und β -Selinen (14)	1800 mg ²⁶⁾
γ -Selinen (11) und Selina-4 (14), 7 (11)-dien (15)	306 mg ²⁶⁾
α -Cyperen (18)	664 mg
Restkomponente (Kohlenwasserstoffgemisch)	400 mg
	<hr/> 4,508 g ²⁶⁾

Reinigung der γ -Elemen (7)-Fraktion. 44 mg der γ -Elemen-Fraktion wurden dünnschichtchromatographisch (Kieselgel + 15% $AgNO_3$) in Benzol-Aceton-(19:1) aufgetrennt. Es resultierten 14 mg reines γ -Elemen (7).

Trennung des Gemisches von α -Selinen (10) und β -Selinen (14). 680 mg dieses Gemisches, an der 200-fachen Gewichtsmenge Kieselgel + 15% $AgNO_3$ in Benzol-Aceton-(19:1) chromatographiert, ergaben: 240 mg α -Selinen (10), 289 mg 10 und 14, und 109 mg β -Selinen (14). Da die Eluate $AgNO_3$ enthielten, wurden sie mit Wasser gewaschen und die einzelnen Fraktionen noch einmal über die 200-fache Gewichtsmenge Kieselgel in Benzol-Aceton-(19:1) filtriert.

Trennung des Gemisches von γ -Selinen (11) und Selina-4 (14), 7 (11)-dien (15). 115 mg dieses Gemisches wurden dünnschichtchromatographisch (Kieselgel + 15% $AgNO_3$) in Benzol-Aceton-(19:1) aufgetrennt. Die einzelnen Zonen wurden mit Essigester extrahiert. Zur Abtrennung von $AgNO_3$ wurden die Rückstände jeweils in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Man erhielt 53 mg γ -Selinen (11) und 53 mg Selina-4 (14), 7 (11)-dien (15).

β -Elemen (6)⁴⁾. Sdp. 117-119°/10 Torr. $n_D^{22} = 1,4946$. $[\alpha]_D = -11,8^\circ$ (4,63). IR.: 3080, 1636, 917, 900. NMR.: 1,00/s CH_3 -15; 1,74/m CH_3 -13, -14; 4,61/b CH_2 -3, -12; 4,89/d/ $J_{1,2}^{cis} = 10$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_2^{cis, trans} = 2$) CH-2_{cis}; 4,91/d/ $J_{1,2}^{trans} = 18$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_2^{cis, trans} = 2$) CH-2_{trans}; 5,86/d/ $J_{1,2}^{trans} = 18$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{1,2}^{cis} = 10$) CH-1. MS.: $M^+ = 204$.

$C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,21 H 11,75%

²⁴⁾ Vgl. Reinigung der γ -Elemen (7)-Fraktion.

²⁵⁾ Vgl. Trennung des Gemisches.

²⁶⁾ 57% bez. des zur gas-chromatographischen Trennung verwendeten Kohlenwasserstoffgemisches.

γ -Elemen (**7**)⁴). $n_D^{22} = 1,5043$. $[\alpha]_D = +3,93^\circ$ (?) (1,058) (verunreinigt). IR.: 3080, 1639, 916, 898. NMR.: 1,06/s CH₃-15; 1,68/s CH₃-12, -13; 1,71/bs CH₃-14; 4,66/b CH-3_{cis} (oder *trans*); 4,86/b CH-3_{trans} (oder *cis*); 4,90/d/ $J_{1,2}^{cis} = 10$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_2^{cis, trans} = 2$) CH-2_{cis}; 4,91/d/ $J_{1,2}^{trans} = 18$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_2^{cis, trans} = 2$) CH-2_{trans}; 5,86/d/ $J_{1,2}^{trans} = 18$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{1,2}^{cis} = 10$) CH-1.

δ -Elemen (**8**)⁴). Sdp. 120°/15 Torr. $[\alpha]_D = -2,88^\circ$ (?) (1,387). $n_D^{21} = 1,4870$. IR.: 3070, 1637, 1411, 910, 890, 810. NMR. (100 MHz): 0,96/s CH₃-15; 1,00/d/ $J_{11,12} = J_{11,13} = 7$ CH₃-12, -13; 1,74/bs CH₃-14; 4,74/bd CH-3_{cis} (oder *trans*); 4,84/bd CH-3_{trans} (oder *cis*); 4,84–5,20/m CH₂-2; 5,38/b CH-6; 5,82/d/ $J_{1,2}^{trans} = 18$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{1,2}^{cis} = 10$) CH-1. MS.: $M^+ = 204$.

C₁₅H₂₄ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,17 H 11,93%

α -Selinen (**10**)⁵). Sdp. 160–162°/24 Torr. $n_D^{24} = 1,5049$, $n_D^{22} = 1,5032$. IR.: 3070, 1645, 889. NMR.: 0,81/s CH₃-15; 1,61/bs CH₃-14; 1,75/bs CH₃-13; 4,73/b CH₂-12; 5,35/b CH-3. MS.: $M^+ = 204$.

C₁₅H₂₄ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,92 H 11,75%

γ -Selinen (**11**)⁵). Sdp. 135–145°/8 Torr. $n_D^{20} = 1,4970$. $[\alpha]_D = -6,0^\circ$ (0,484). IR. (CHCl₃): 1645 (*w*), 893 (*w*), 850 (*w*). NMR.: 0,88/s CH₃-15; 1,70/bs CH₃-12, -13 und -14; 5,36/b CH-3. MS.: $M^+ = 204$ (C₁₅H₂₄).

β -Selinen (**14**)⁵). Sdp. 155–158°/23 Torr. $n_D^{24} = 1,5042$. $[\alpha]_D = +43^\circ$ (0,95). IR.: 3072, 1645, 889. NMR. (100 MHz): 0,73/s CH₃-15; 1,76/s (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{12,13} = J_{12',13} = 1$) CH₃-13; 4,46/b CH-14 (oder 14'); 4,74/b CH-12, -12' und -14' (oder 14). MS.: $M^+ = 204$ (C₁₅H₂₄).

Selina-A(14), 7(17)-dien (**15**)⁶). IR. (CHCl₃): 3080, 1650, 893. NMR. (100 MHz): 0,83/s CH₃-15; 1,69/bs CH₃-12 und -13; 4,48/b CH-14 (oder 14'); 4,72/b CH-14' (oder 14).

α -Cyperen (**18**)⁵). Sdp. 122–125°/7 Torr. $n_D^{22} = 1,5092$. $[\alpha]_D = +56,3^\circ$ (1,95). IR.: 3070, 1642, 890. NMR.: 1,05/s CH₃-15; 1,6/s CH₃-14; 1,75/bs (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{12,13}^{cis} = 0,8$ und $J_{12,13}^{trans} = 1,5$) CH₃-13; 4,73/m (Halbwertsbreite = 3) CH₂-12. MS.: $M^+ = 204$.

C₁₅H₂₄ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,18 H 12,02%

Versuch 28: Pyrolyse von racemischem Dihydrogeijeren (**26**) in Gegenwart von Benzoesäure. 723 mg *rac.*-Dihydrogeijeren wurden mit 540 mg Benzoesäure in einem zugeschmolzenen Rohr 3 Std. bei 205°/8 Torr pyrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man 692 mg Kohlenwasserstoffgemisch [prozentuale Zusammensetzung anhand von GC-Analyse (D: 105°) s. Tab. 7], die an Kieselgel + 15% AgNO₃ chromatographiert wurden. Mit Benzol-Hexan-(1:1) eluierte man 125 mg **29** und 502 mg eines Gemisches von **30**, **31** und **32**. Gas-chromatographische (F: 215°) Auftrennung des Isomerengemisches lieferte 110 mg **30**, 135 mg **31** und 10 mg **32**.

1-Methylen-10-methyl-trans-decalin (**29**)¹⁶). Sdp. 110–112°/8 Torr. $n_D^{21} = 1,4968$. IR.: 3070, 1775 (*w*), 1649, 980 (*w*), 963 (*w*), 945 (*w*), 930 (*w*), 887, 860 (*w*), 845 (*w*), 836 (*w*), 820 (*w*), 787 (*w*). NMR. (100 MHz): 0,75/s 10-CH₃; 4,38/bs (Halbwertsbreite = 2) und 4,65/bs (Halbwertsbreite = 2) 1-CH₂. MS.: $M^+ = 164$ (C₁₂H₂₀).

1,10-Dimethyl- $\Delta^{1(9)}$ -trans-octalin (**30**)¹⁶). Sdp. 128–130°/8 Torr. $n_D^{21} = 1,4955$. IR.: 3030, 1660 (*w*), 980 (*w*), 932 (*w*), 850 (*w*), 830 (*w*), 796 (*m*). NMR.: 0,80/s 10-CH₃; 1,60/m 1-CH₃; 5,30/b CH-2. MS.: $M^+ = 164$ (C₁₂H₂₀).

1,10-Dimethyl- $\Delta^{1(9)}$ -octalin (**31**)¹⁶). Sdp. 116–120°/8 Torr. $n_D^{21} = 1,5012$. IR.: 1655 (*w*), 1260 (*w*), 1250 (*m*), 1200 (*m*), 1146 (*m*), 984 (*m*), 972 (*m*), 926 (*w*), 892 (*w*), 850 (*w*), 829 (*w*), 804 (*w*). NMR.: 1,05/s 10-CH₃; 1,60/s 1-CH₃; 1,76–2,63/bm CH₂-2, -8. MS.: $M^+ = 164$ (C₁₂H₂₀).

1 α -Äthyl-1 β -methyl-2 β -isopropenyl-cyclohexan (**32**). IR. (CHCl₃): 3060, 1645, 895. NMR. (100 MHz): 0,82/t/ $J_{1,2} = 7$ CH₃-2'; 0,90/s 1-CH₃; 1,72/b ($J_{1',2',CH_3-3''}^{cis}$ und $J_{1',2',CH_3-3''}^{trans}$ ca. 0,8 und 1,5) CH₃-3''; 4,62 und 4,78/2 d/ $J_{1',2'}^{cis, trans} = 2,5$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{1',2',CH_3-3''}^{cis}$ und $J_{1',2',CH_3-3''}^{trans}$ ca. 0,8 und 1,5) CH₂-1''. MS.: $M^+ = 166$ (C₁₂H₂₂).

Versuch 39: Pyrolyse von Elemol (**1**). 75 mg Elemol wurden während 3 Std. auf 205°/8 Torr erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 70 mg eines Produktengemisches, welches bei 160–170°/9 Torr destilliert und anschließend gas-chromatographisch (C: 148°) aufgetrennt wurde [95% Elemol + 5% Nebenprodukte]. Das zurückgewonnene Elemol wurde anhand von DS., IR. und GC. identifiziert.

Versuch 40: Pyrolyse von β -Elemen (6). 48 mg β -Elemen wurden während 3 Std. auf 205°/8 Torr erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Produkt bei 125–130°/10 Torr destilliert und anhand von GC.-Analyse (D: 168°) als einheitliches β -Elemen identifiziert.

Tetrahydroelemol (33) [56]. 265 mg Elemol (1) wurden mit 19 mg PtO₂ in 10 ml Eisessig hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie in Benzol-Essigester-(19:1) wurden 252 mg Tetrahydroelemol isoliert. $[\alpha]_D = -2,66^\circ$ (1,31). IR. (CHCl₃): 3596, 960 (w), 935 (w), 910 (m), 870 (w), 840 (w). NMR.: 0,65–2,00/bm: deutliche Signale bei 0,75, 0,79, 0,81, 0,83, 0,90, 0,96, 1,20, 1,30. MS.: $M^+ = 226$, $M^+ - H_2O = 208$ (C₁₅H₃₀O).

Versuch 41: Pyrolyse von Tetrahydroelemol (33). 160 mg 33 wurden während 3 Std. bei 205°/8 Torr pyrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation bei 125–130°/10 Torr isolierte man 149 mg unverändertes Tetrahydroelemol, welches mittels IR., DS. und GC. (D: 173°) identifiziert wurde. $[\alpha]_D = -2,70^\circ$ (1,84).

Versuch 42: Pyrolyse von Elemyl-phenylurethan (4) (vgl. [16]). 110 mg Elemyl-phenylurethan wurden in einem zugeschmolzenen Rohr bei 205°/Torr während 1 Std. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und die organische Phase mit 15-proz. Zitronensäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Benzol-Aceton-(19:1) an Kieselgel chromatographiert. Man eluierte 50 mg β -Elemen (6). Identifikation erfolgte mittels GC. (D: 140°).

2. Katalytische Hydrierungen. - *Hydrierung eines Pyrolysen gemisches der Elemol(1)-Reihe.* 220 mg Pyrolysen gemisch (vgl. Versuch 1) wurden mit 104 mg vorhydriertem PtO₂ in 15 ml Eisessig hydriert, wobei 65,5 ml Wasserstoff (entsprechend 2,8 Mol-äquiv.) rasch aufgenommen wurden. Die übliche Aufarbeitung lieferte 238 mg eines Öles, das in Petroläther gelöst über die 100-fache Gewichtsmenge von Alox filtriert wurde (194 mg). Sdp. 150–160°/Torr. $n_D^{23} = 1,4750$ ([14]: 1,4794 bei 24°). GC.-Analyse (D: 140°) zeigte u. a. 35% Eleman (34) und 49% Eudesman (35). Zur Bestimmung der analytischen und spektroskopischen Daten wurde eine Probe gas-chromatographisch (C: 180°) aufgetrennt:

*Eleman (34)*²⁰. Sdp. 117–119°/8 Torr. $n_D^{23} = 1,4640$. $[\alpha]_D = +3,2^\circ$ (2,05). IR.: u. a. 2950, 2920, 2860, 1468, 1372, 1370, 1369. NMR.: 0,50–2,10/bm: deutliche Signale bei 0,71, 0,79, 0,80, 0,83, 0,90, 0,95 und 1,28/b. MS.: $M^+ = 210$.

C₁₅H₃₀ Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,65 H 14,46%

*Selinan 35*²⁰. Sdp. 128–130°/7 Torr. $n_D^{23} = 1,48442$. $[\alpha]_D = +16,68^\circ$ (0,513). IR.: 2950, 2920, 1462, 1383, 1367, 1175. NMR.: 0,70–1,70/bm: deutliche Signale bei 0,80, 0,83, 0,87, 0,92, 1,20. MS.: $M^+ = 208$.

C₁₅H₂₈ Ber. C 86,46 H 13,54% Gef. C 86,49 H 13,49%

Hydrierung von β -Elemen (6). 105 mg 6 ($[\alpha]_D = -11,8^\circ$ (4,638); $n_D^{21} = 1,4930$) wurden mit 50 mg vorhydriertem PtO₂ in 7,4 ml Eisessig hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 91 mg Eleman (34) mit folgenden Konstanten isoliert: Sdp. 115–116°/7 Torr; $n_D^{21} = 1,4639$; $[\alpha]_D = -7,76^\circ$ (1,03). Vergleich der analytischen und spektroskopischen Daten (IR., NMR., MS.) zeigte die Identität mit dem aus dem Pyrolysen gemisch durch Hydrierung erhaltenen Eleman (34).

Hydrierung von γ -Elemen (7). 20 mg 7 wurden mit 10 mg vorhydriertem PtO₂ in 5 ml Eisessig hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung resultierten 18 mg eines Öles, welches 82% Eleman (34) enthält. $n_D^{23} = 1,4669$; $[\alpha]_D = -13^\circ$ (0,15). Identifikation mittels IR. und GC. (D: 118°).

Hydrierung von α -Selininen (10). 45 mg 10 wurden mit 22 mg vorhydriertem PtO₂ in 3 ml Eisessig hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man 40 mg eines Öles. GC.-Analyse (D: 140°) zeigte 87% Selinan (35) [$n_D^{25} = 1,4809$; $[\alpha]_D = +20^\circ$ (1,70); Sdp. 150–154°/20 Torr] und 13% 4 α ,10 β -Dimethyl-7 β -isopropyl-trans-decalin (36). $[\alpha]_D = -5,7^\circ$ (0,18). IR. (CHCl₃): 2960, 2930, 1465, 1450, 1388, 1380, 1368. NMR.: 0,5–2,0/bm: deutliche Signale bei 0,81, 0,83, 0,87 und 0,90. (GC.-Isolierung mittels C: 180°.) MS.: $M^+ = 208$ (C₁₅H₂₈).

Hydrierung von β -Selininen (14). 80 mg 14 [$n_D^{23} = 1,5020$; $[\alpha]_D = +43,9^\circ$ (0,95)] wurden mit 40 mg vorhydriertem PtO₂ in 5,5 ml Eisessig hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man 77 mg eines Öles. GC.-Analyse (D: 140°) (gas-chromatographische Isolierung mittels C: 180°) zeigte: 84% Selinan (35) [$n_D^{23} = 1,4807$; $[\alpha]_D = +18,1^\circ$ (1,43)] und 16% 36 [$[\alpha]_D = -10^\circ$ (0,50)].

Hydrierung von α -Cyperen (18). 300 mg 18 [$[\alpha]_D = +50,27^\circ$ (5,39)] wurden mit 150 mg vorhydriertem PtO₂ in 22 ml Eisessig hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation (145–

150°/24 Torr) wurden 285 mg eines Öles erhalten [$n_D^{20} = 1,4800$; $[\alpha]_D = +10,06^\circ$ (1,19)], welches anhand der GC.-Analyse (D: 140°) aus zwei isomeren Hauptprodukten bestand: 68% Selinan (**35**) und 22% *4 α ,10 β -Dimethyl-7 β -isopropyl-cis-decalin* (**37**). Zur Bestimmung der analytischen und spektroskopischen Daten wurde das Isomerengemisch gas-chromatographisch (C: 180°) aufgetrennt. Dabei erhielt man 130 mg Selinan (**35**) [Sdp. 170–173°/22 Torr; $[\alpha]_D = +16,28^\circ$ (3,01); $n_D^{22} = 1,4818$] und 48 mg **37**: Sdp. 149–150°/22 Torr; $[\alpha]_D = -7,34^\circ$ (1,09); $n_D^{22} = 1,4760$. IR.: u. a. 2950, 2920, 2860, 2840, 1460, 1448, 1386, 1375, 1368. NMR.: 0,50–2,10/bm: deutliche Signale bei 0,80, 0,85, 0,88 und 0,92. MS.: $M^+ = 208$ (C₁₅H₂₈).

Hydrierung von 1-Methylen-10-methyl-trans-decalin (**29**). 10,8 mg **29** wurden in 3 ml Eisessig mit 3 mg vorhydriertem PtO₂ hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man 9 mg eines Gemisches, welches anhand von GC. (C: 215°) aus 64% **38** und 36% **39** bestand. Identifikation mittels MS. und GC.-Analyse. Analytische und spektroskopische Daten von **38** siehe unten.

Hydrierung von 1,10-Dimethyl- $\Delta^{1(2)}$ -trans-octalin (**30**). 72 mg **30** wurden mit 20 mg vorhydriertem PtO₂ in 4 ml Eisessig hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man 69 mg *1 β ,10 β -Dimethyl-trans-decalin* (**38**), welches gas-chromatographisch (C: 215°) gereinigt wurde. Sdp. 132–135°/25 Torr. $n_D^{23} = 1,4832$. IR.: 2985, 2965, 2920, 2865, 2840, 1465, 1460, 1446, 1385, 1268 (*w*), 1200 (*w*), 1174 (*w*), 1042 (*w*), 978 (*w*), 970 (*w*), 950 (*w*), 940 (*w*), 919 (*w*), 898 (*w*), 856 (*w*), 843 (*w*), 832 (*w*). NMR.: 0,88/d/J_{1,1-CH₃} = 7 1-CH₃; 0,93/s 10-CH₃. MS.: $M^+ = 166$ (C₁₂H₂₂).

Hydrierung von 1,10-Dimethyl- $\Delta^{1(9)}$ -octalin (**31**). 70 mg **31** wurden mit 20 mg vorhydriertem PtO₂ in 4 ml Eisessig hydriert. Das Hydrierungsgemisch (67 mg) wurde gas-chromatographisch (C: 215°) aufgetrennt. Man isolierte 26 mg **38** ($n_D^{23} = 1,4826$. Identifikation mittels IR. und GC.) und 20 mg *1 α ,10 β -Dimethyl-cis-decalin* (**40**). $n_D^{23} = 1,4786$. IR.: 2970, 2920, 2860, 2840, 1460, 1450, 1368, 962 (*w*), 940 (*w*), 912 (*w*), 856 (*w*), 829 (*w*). NMR.: 0,70–2,00/bm: deutliche Signale bei 0,75, 0,78, 0,83, 0,88, 0,97. MS.: $M^+ = 166$ (C₁₂H₂₂).

3. Synthese von rac.-Dihydrogeijeren (26). – *Germacon* (**41**)²³. Rohes Germacon wurde in Benzol an Kieselgel chromatographiert und zusätzlich aus Äthanol umkristallisiert. Smp. 54–55°. UV.: 310 (590), 245 (2950), Endabsorption bei 215 (10750). IR. (CHCl₃): 1675, 1655, 1002, 890 (*w*), 860. NMR.: 1,45/d/J_{5,14} (oder 1,15) = 0,7 CH₃-14 (oder -15); 1,62/d/J_{1,15} (oder 5,14) = 1 CH₃-15 (oder -14); 1,75/s CH₃-13; 1,78/s CH₃-12; 2,15/b CH₂-2 und -3; 3,16/m CH₂-6 und -9; 4,81/m CH-1 und -5.

β -Elemenon (**42**)²³. 21 g rohes Germacon (**41**) vom Smp. 51–52° wurden langsam bei 140–148°/8 Torr destilliert. 17,4 g des Destillates wurden in Benzol chromatographiert. Man eluierte 11,18 g *β -Elemenon* (**42**) und 4,6 g eines Gemisches von *β -Elemenon* und Germacon (**41**). Dieses wurde rechromatographiert und lieferte weitere 2,1 g **42**. Gesamtausbeute 13,28 g (63%). Sdp. 162–163°/9 Torr. $n_D^{24} = 1,5156$. UV.: 255 (845). IR.: 3080, 1680, 1645, 1640, 1000, 910 894. NMR.: 1,06/s CH₃-15; 1,78/m CH₃-12 und -14; 2,05/m CH₃-13; 2,3–2,8/m CH-5, CH₂-6 und -9; 4,78–5,06/m CH₂-2 und -3; 5,80/d/J_{1,2}^{trans} = 18 (zusätzliche Feinstruktur durch J_{1,2}^{cis} = 10) CH-1.

Desisopropyliden- β -elemenon (**43**)²³ (*1 β -Methyl-1 α -vinyl-2 β -isopropenyl-5-oxo-cyclohexan*). – a) *Aus β -Elemenon* (**42**) *durch Erhitzen mit Aluminiumoxid*. 10,2 g **42** wurden mit 125 g neutralem Alox III und 350 ml Petroläther (Sdp. 40–50°) 6 Std. unter Rückfluss gekocht und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Aufarbeitung erhielt man 9,25 g eines Produktes, welches in Hexan-Essigester-(19:1) an Kieselgel chromatographiert wurde. Man eluierte 5,5 g (66%) rohes **43**, welches bei 130–140°/20 Torr destilliert wurde. $n_D^{24} = 1,4932$. IR.: 3075, 1820 (*w*), 1790 (*w*), 1715, 1640, 1005, 912, 896, 785 (*w*), 718 (*m*). NMR. (100 MHz): 0,99/s 1-CH₃; 1,75/s CH₃-3"; 2,30–2,55/m CH₂-4 und -6; 4,64/b CH-1"; 4,70–5,10/m CH-1" und CH₂-2'; 5,87/d/J_{1',2'}^{trans} = 18 (zusätzliche Feinstruktur durch J_{1',2'}^{cis} = 10) CH-1'.

Weitere Elution ergab noch 3,7 g unverändertes *β -Elemenon* (**42**).

b) *Aus β -Elemenon* (**42**) *durch Erhitzen mit 70-proz. Ameisensäure*. 103 mg **42** wurden während 3 Std. mit 2 ml 70-proz. Ameisensäure unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung und Destillation bei 120–150°/25 Torr erhielt man 98 mg Reaktionsprodukt. GC.-Analyse (E: 205°) zeigte: ca. 25% **43**, 40% *β -Elemenon* (**42**) und 35% **44**. Das gas-chromatographisch isolierte **44** wies fol-

gende spektroskopische Daten auf: IR.: 3070, 1690, 1615, 1000, 910. NMR. (100 MHz): 1,23/s CH₃-15; 1,65/s CH₃-3 (oder -14); 1,75/s CH₃-14 (oder -3); 1,89/s CH₃-12 (oder -13); 2,18/s CH₃-13 (oder -12); 2,25 und 2,49/2d/J_{6,6'} = 10 CH₂-9; 3,14 und 3,36/2bd/J_{6,6'} = 15 CH₂-6; 4,75–5,0/strukturiertes Multiplett CH₂-2; 5,83/strukturiertes Multiplett CH-1. MS.: M⁺ = 218 (C₁₅H₂₂O).

Racemisches Dihydrogeijeren (26) (1β-Methyl-1α-vinyl-2β-isopropenyl-cyclohexan). 4,63 g **43** wurden mit 30 g 100-proz. Hydrazinhydrat-Lösung und 50 ml Diäthylenglykol 1/2 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und nach Zugabe von 15 g KOH weitere 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Wasser, Hydrazin und gebildetes Dihydrogeijeren wurden abdestilliert, bis das Reaktionsgemisch eine Siedetemperatur von 190° erreichte, bei welcher es während 4 Std. gehalten wurde. Das Destillat und der Kolbeninhalt wurden in Äther aufgenommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt (3,2 g) wurde bei 105–110°/8 Torr destilliert, wobei 2,93 g (68%) *Dihydrogeijeren (26)* erhalten wurden. n_D²⁰ = 1,4795. IR.: 3080, 1636, 1000, 965, 908, 896, 850(w), 786(w). NMR.: 1,01/s 1-CH₃; 1,70/bs (zusätzliche Feinstruktur durch J_{1',2'}^{cis}, CH₃-3' = 0,8 und J_{2',3'}^{trans}, CH₃-3' = 1,5) CH₃-3'; 4,63/b und 4,81/b CH₂-1''; 4,85/d/J_{1',2'}^{cis} = 10 (zusätzliche Feinstruktur durch J_{2',3'}^{cis,trans} = 2) CH-2'_{cis}; 4,88/d/J_{1',2'}^{trans} = 18 (zusätzliche Feinstruktur durch J_{2',3'}^{cis,trans} = 2) CH-2'_{trans}; 5,88/d/J_{1',2'}^{trans} = 18 (zusätzliche Feinstruktur durch J_{1',2'}^{cis} = 10) CH-1'. MS.: M⁺ = 164 (C₁₂H₂₀).

Die Analysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung des organisch-chemischen Laboratoriums unter der Leitung von W. Manser ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in der Instrumentalabteilung (Leitung: Prof. W. Simon) aufgenommen. Die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren verdanken wir PD Dr. J. Seibl.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Frl. B. Wojtkiewicz*, Diss. ETH Zürich, 1966–1969.
- [2] *G. Ourisson, S. Munavalli & C. Ehret*, Tables internationales de constantes sélectionnées, Vol. 15 (Données relatives aux sesquiterpénoïdes), Pergamon Press, Paris, New York 1966.
- [3] *E. Gildemeister & Fr. Hoffmann*, «Die ätherischen Öle», 4. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin a) Band III b (1962); b) Band III a (1960); c) Band II (1960); d) Band III c (1963).
- [4] *J. Pliva, M. Horák, V. Herout & F. Šorm*, «Die Terpene, Sammlung der Spektren und physikalischen Konstanten, Teil 1: Sesquiterpene», Akademie-Verlag, Berlin 1960.
- [5] *J. Simonsen & D. H. R. Barton*, «The Terpenes», Vol. III, University Press, Cambridge 1952.
- [6] *E. Guenther*, «The Essential Oils», Vol. II, van Nostrand Company, Inc., New York 1949.
- [7] *N. H. Andersen*, Tetrahedron Letters 1970, 1755.
- [8] *R. V. H. Jones & M. D. Sutherland*, Chem. Commun. 1968, 1229.
- [9] *A. S. Bawdekar, G. R. Kelkar & S. C. Bhattacharyya*, Tetrahedron 23, 1993 (1967).
- [10] *A. D. Wagh, S. K. Paknikar & S. C. Bhattacharyya*, Tetrahedron 20, 2647 (1964).
- [11] *T. G. Halsall, D. W. Theobald & K. B. Walshaw*, J. chem. Soc. 1964, 1029.
- [12] *W. Doll & F. Nerdel*, Ber. Schimmel & Co. 1940, 46; Chem. Abstr. 37, 105* (1943).
- [13] *V. Sýkora, V. Herout & F. Šorm*, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 21, 267 (1956).
- [14] *W. Wicki, J. Kalvoda & C. Jeger*, Croat. chim. Acta, 29, 263 (1957).
- [15] *W. Wicki*, Diss. ETH Zürich 1959.
- [16] *J. H. Gough & M. D. Sutherland*, Austral. J. Chemistry, 17, 1270 (1964).
- [17] *O. P. Vig, K. L. Matta, J. C. Kapur & B. Vig*, J. Indian chem. Soc. 45, 973 (1968).
- [18] *J. A. Wenninger, R. L. Yates & M. Dolinsky*, J. Assoc. offic. anal. Chem. 50, 1313 (1967).
- [19] *R. Vlahov, M. Holub, I. Ognjanov & V. Herout*, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 32, 808 (1967).
- [20] *L. J. Patil, S. K. Kulkarni & A. S. Rao*, Indian J. Chemistry 4, 400 (1966).
- [21] *O. Motl & V. Lukeš*, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 27, 987 (1962).
- [22] *C. Asselineau & J. Asselineau*, Bull. Soc. chim. France 1957, 1359.
- [23] *F. Šorm, M. Holub, V. Sýkora, J. Mleziva, M. Streibl, J. Pliva, B. Schneider & V. Herout*, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 18, 512 (1953).
- [24] *J. A. Wenninger, R. L. Yates & M. Dolinsky*, J. Assoc. offic. anal. Chem. 50, 1304 (1967).
- [25] *E. D. Brown, M. D. Solomon, J. K. Sutherland & A. Torre*, Chem. Commun. 1967, 111.
- [26] *J. Gough, V. Powell & M. D. Sutherland*, Tetrahedron Letters 1961, 763.
- [27] *G. Ohloff, H. Farnow, W. Philipp & G. Schade*, Liebigs Ann. Chem. 625, 206 (1959).

- [28] *G. L. Chetty, G. S. K. Rao, Sukh Dev & D. K. Banerjee*, *Tetrahedron* **22**, 2311 (1966).
- [29] *R. G. Buttery, R. E. Lundin & L. Ling*, *Chemistry & Ind.* **1966**, 1225.
- [30] *Y.-R. Naves*, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 292.
- [31] *L. Ruzicka, A. H. Wind & D. R. Koolhaas*, *Helv.* **14**, 1132 (1931).
- [32] *J. Plíva, V. Herout, B. Schneider & F. Šorm*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **18**, 500 (1953).
- [33] *F. Šorm, M. Suchý, F. Vondáček, J. Plíva & V. Herout*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **16**, 268 (1951).
- [34] *N. H. Andersen, M. S. Falcone & D. D. Syrdal*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 1759.
- [35] *A. S. Bawdekar & G. R. Kelkar*, *Tetrahedron* **21**, 1521 (1965).
- [36] *B. Trivedi, O. Motl, V. Herout & F. Šorm*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **29**, 1675 (1964).
- [37] *R. Stevens*, *J. chem. Soc.* **1964**, 956.
- [38] *K. Morikawa & Y. Hivose*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 1799.
- [39] *P. T. Narasimha*, *Proc. Indian Acad. Sci.* **43A**, 156 (1956).
- [40] *E. Klein & W. Rojahn*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 279.
- [41] *B. S. Tyagi, B. B. Ghatge & S. C. Bhattacharyya*, *Tetrahedron* **19**, 1189 (1963).
- [42] *A. J. Weinheimer, W. W. Youngblood, P. H. Washecheck, T. K. B. Karns & L. S. Ciereszko*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 497.
- [43] *F. H. Allen & D. Rogers*, *Chem. Commun.* **1967**, 588.
- [44] *D. J. Robinson & C. H. L. Kennard*, *J. chem. Soc. (B)* **1970**, 965.
- [45] *G. D. Joshi, M. V. Kadival, S. N. Kulkarni & S. C. Bhattacharyya*, *Tetrahedron* **23**, 1985 (1967).
- [46] *K. R. Varma & S. C. Bhattacharyya*, *Tetrahedron* **20**, 2927 (1964).
- [47] *A. S. Rao, A. P. Sadgopal & S. C. Bhattacharyya*, *Tetrahedron* **13**, 319 (1961).
- [48] *G. H. Kulkarny, G. R. Kelkar & S. C. Bhattacharyya*, *Tetrahedron* **20**, 1301 (1964).
- [49] *A. S. Rao, G. R. Kelkar & S. C. Bhattacharyya*, *Tetrahedron* **9**, 275 (1960).
- [50] *T. C. Jain & J. E. McCloskey*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 4525.
- [51] *N. R. Unde, S. V. Hiremath, G. H. Kulkarni & G. R. Kelkar*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 4861.
- [52] *T. C. Jain, C. M. Banks & J. E. McCloskey*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2387; *Experientia* **25**, 906 (1969).
- [53] *J. A. Marshall & A. R. Hochstetler*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 648 (1969).
- [54] *J. A. Marshall & A. R. Hochstetler*, *J. org. Chemistry* **31**, 1020 (1966).
- [55] *N. N. Gerber*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 2971.
- [56] *G. D. Joshi, S. K. Paknikar, S. N. Kulkarni & S. C. Bhattacharyya*, *Tetrahedron* **22**, 1651 (1966).
- [57] a) *H. E. Ulery & J. H. Richards*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3113 (1964); b) *J. H. Richards & J. B. Hendrickson*, «The Biosynthesis of Steroids, Terpenes and Acetogenins», W. A. Benjamin, Inc., New York, N. Y. 1964; c) *W. S. Johnson*, *Pure appl. Chemistry* **7**, 317 (1963); d) *A. Eschenmoser, D. Felix, M. Gut, J. Meier & P. Stadler*, *Ciba Found. Symp. Biosyn. Terpenes and Sterols*, p. 217 (1959); e) *J. B. Hendrickson*, *Tetrahedron* **7**, 82 (1959); f) *L. Ruzicka*, in «Perspectives in Organic Chemistry» (Ed. *A. Todd*), S. 265, Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y. 1956.
- [58] *S. K. Pakniker & S. C. Bhattacharyya*, *Tetrahedron* **18**, 1509 (1962).
- [59] *I. Ognjanov, V. Herout, M. Horák & F. Šorm*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **24**, 2371 (1959).
- [60] *F. W. Semmler & F. Liao*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **49**, 794 (1916).
- [61] *R. E. Corbett & R. A. J. Smith*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 1009.
- [62] *P. S. Kalsi, C. B. Sharma & I. S. Bhatia*, *Perfum. essent. Oil Rec.* **58**, 84 (1967).
- [63] *E. Kurosawa, M. Izawa, K. Yamamoto, T. Masamune & T. Irie*, *Bull. chem. Soc. Japan* **39**, 2509 (1966).
- [64] *K. R. Varma, T. C. Jain & S. C. Bhattacharyya*, *Tetrahedron* **18**, 979 (1962).
- [65] *T. C. Jain, M. L. Maheshwari & S. C. Bhattacharyya*, *Perfum. essent. Oil Rec.* **53**, 294 (1962).
- [66] *R. N. Sathe, G. H. Kulkarni & G. R. Kelkar*, *Chemistry & Ind.* **1968**, 448.
- [67] *R. B. Bates & D. M. Gale*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5749 (1960).
- [68] *G. Ohloff*, *Angew. Chem.* **71**, 162 (1959).
- [69] *I. Ognjanov, D. Ivanov, V. Herout, M. Horák, J. Plíva & F. Šorm*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **23**, 2033 (1958).
- [70] *A. S. Gupta & Sukh Dev*, *J. Chromatogr.* **12**, 189 (1963).