

wasserstoff in Anwesenheit von Diäthylamin behandelt. Ausbeute: 69,4%.  $[\alpha]_D^{20} = -12,0'$  (ohne Lösungsmittel). Nach gas-chromatographischer Analyse bestand das Gemisch aus etwa 70% **1** und 30% **2**.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Gildemeister & Fr. Hoffmann in W. Treibs & K. Bournot, «Die Ätherischen Öle», Bd. V, 4. Auflage, S. 438, Akademie-Verlag, Berlin 1959.  
 [2] W. Klein & W. Rojahn, Dragoco Report 1967, 183.  
 [3] G. Ohloff, J. Osiecki & C. Djerassi, Chem. Ber. 95, 1400 (1962).  
 [4] M. Fétizon, J. Goré, P. Laszlo & B. Waegell, J. org. Chemistry 31, 4047 (1966).  
 [5] W. Schöniger, Mikrochim. Acta 1956, 869.  
 [6] H. Wagner, Mikrochim. Acta 1957, 19.

194. Synthesen der stereoisomeren ( $\pm$ )- $\gamma$ -Damascone

von K. H. Schulte-Elte, V. Rautenstrauch und G. Ohloff

Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. Roger Firmenich zum 65. Geburtstag gewidmet

(28. VIII. 71)

*Summary.* Under the conditions of the Wharton reaction, the ( $\pm$ )-epoxy- $\gamma$ -dihydroionones **2** and **3** are transformed into the allylic alcohols **4-10**.  $\gamma$ -Damascols **4**, **5**, and **8** were oxidised to *cis*- and *trans*- $\gamma$ -damascone **12** and **13**. Alternatively, dehydro- $\gamma$ -damascol **18** was obtained by Wittig rearrangement of butinyl ether **17**, and converted into damascones **12** and **13**.

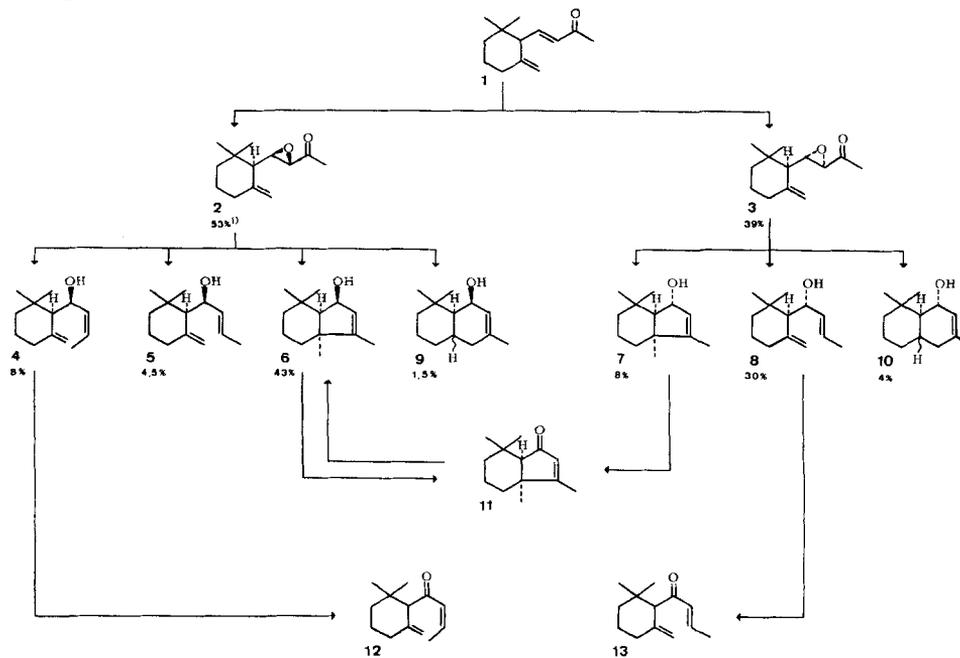
Wie vor kurzem gefunden wurde, reagiert (+)-Epoxy- $\alpha$ -dihydrojonon unter den Bedingungen der Wharton-Reaktion zum grössten Teil unter Cyclisation, wobei es zur Bildung von (-)-1,5,5,9-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-8-en-7-ol (**6**) kommt [1]. Um den Umfang dieser neuartigen Verhaltensweise von  $\alpha,\beta$ -Epoxy-carbonyl-Verbindungen kennenzulernen, haben wir uns nun mit den ( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojononen beschäftigt.

Im Gegensatz zur basenkatalysierten Epoxydation des (+)- $\alpha$ -Jonons [1] verläuft diejenige des ( $\pm$ )- $\gamma$ -Jonons (**1**) [2] nicht stereospezifisch. Es bilden sich beide diastereomeren  $\alpha,\beta$ -Epoxyketone **2** und **3** im Verhältnis von 3:2, welche sich durch fraktionierte Destillation an einer Drehbandkolonne leicht trennen lassen. Das Vorliegen von *trans*-substituierten Oxiranringen in **2** und **3** gab sich im NMR.-Spektrum durch den charakteristischen Wert der Kopplungskonstanten ihrer Ätherprotonen zu erkennen, der jeweils um 2 Hz lag [3].

Die Umsetzung der ( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojonone (**2** und **3**) mit Hydrazinhydrat nach Wharton [4] führte zu zwei Serien von diastereomeren Produkten (s. Formelschema). Die Proportionen der jeweils gebildeten Diastereomeren sind verschieden. So lieferte das flüssige Epoxyketon **2** den bicyclischen Allylkohol **6** als Hauptprodukt, während sein Diastereomeres **7** nur als Nebenprodukt aus dem kristallinen Epoxyketon **3** (Smp. 43°) entstand. Die gleichen Unterschiede wurden bei der Bildung der  $\gamma$ -Damascole **4**, **5** und **8** beobachtet. Zudem scheint **8** stereospezifisch aus **3** zu entstehen, während **2** die *cis*- und *trans*- $\gamma$ -Damascole (**4** bzw. **5**) zu etwa gleichen Teilen

liefert. In seinen physikalischen Eigenschaften stimmte das kristalline Hauptprodukt aus **2** (Smp. 56°) bis auf die fehlende optische Drehung in allen Eigenschaften mit dem bereits früher dargestellten bicyclischen Allylalkohol **6** [1] überein. Im NMR-Spektrum unterscheidet sich **6** von **7** durch die Verschiebung des Vinylprotons um 0,12 ppm nach höherem Feld und durch den grösseren Wert der Kopplungskonstante ( $J = 8,5$  Hz) zwischen Carbinolproton und benachbartem Methin-Proton, die für **7** zu 5 Hz gemessen wurde.

Die Festlegung der Stereochemie beider 1,5,5,9-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-8-en-7-ole im Sinne der Formeln **6** und **7** weist zwangsläufig allen in dieser Arbeit erwähnten Produkten, die sich von ( $\pm$ )- $\gamma$ -Jonon (**1**) ableiten und mehr als ein chirales Zentrum aufweisen, die relative Konfiguration zu. Dies ist besonders dem Umstand zu verdanken, dass die *Wharton*-Reaktion unter Retention der Konfiguration verläuft [5].



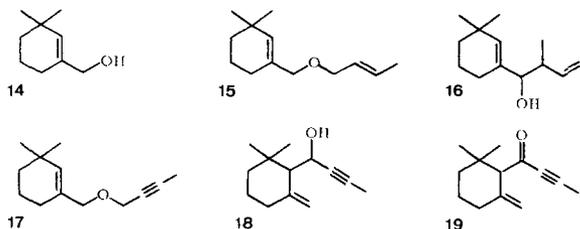
Auf Grund der spektroskopischen Daten kennen wir von den jeweils beiden übrigen Nebenprodukten aus **2** bzw. **3** die wesentlichen Strukturelemente, besitzen aber noch keine lückenlose Konstitutionsaufklärung. So stellen die kristallinen Verbindungen von Smp. 95° bzw. 79° diastereomere Allylalkohole der Octalin-Reihe dar, wofür wir die provisorischen Strukturformeln **9** bzw. **10** vorschlagen.

Die unter *Wharton*-Bedingungen beobachtete Cyclisierung der diastereomeren ( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojonone (**2** und **3**) verläuft in Analogie zu der des (+)-Epoxy- $\alpha$ -dihydrojonons [2] wahrscheinlich über ein Vinyl-Anion als zentrales Zwischenprodukt. Die nach den spektroskopischen Daten als Octalin-Derivate **9** und **10** anzusprechenden

1) Der Prozentgehalt entspricht der Ausbeute bezogen auf die Theorie. Im experimentellen Teil sind die Prozentanteile im erhaltenen Gemisch angegeben.

Cyclisationsprodukte ordnen sich zwanglos in diese mechanistischen Vorstellungen ein. Allerdings kann die hohe Spezifität der Bildungsweise des bicyclischen Allylalkohols **6** aus **2** nach dem heutigen Stand unserer mechanistischen Kenntnisse ebensowenig erklärt werden wie die bevorzugte Entstehung von *trans*- $\gamma$ -Damascol (**8**) aus dem Diastereomeren **3**.

Die beiden bicyclischen Allylalkohole **6** und **7** gingen durch Chromtrioxidoxydation erwartungsgemäss in das Keton **11** über und **4** liess sich ohne Verschiebung einer der beiden Doppelbindungen in *cis*- $\gamma$ -Damascon (**12**) überführen. *trans*- $\gamma$ -Damascon (**13**) entstand auf gleiche Weise aus den entsprechenden Alkoholen **5** und **8**.



Da das bis dahin unbekannte  $\gamma$ -Damascon olfaktorisch interessant ist, die Gesamtausbeute aus  $\gamma$ -Jonon (**1**) jedoch 36% in keinem der beiden Fälle übersteigt, sollte ein einfacher Zugang zu **12** oder **13** gesucht werden. Vor kurzem vorgenommene mechanistische Studien über die *Wittig*-Umlagerung von Diallyläthern [6] führten uns zu der Wahl von **15** als Ausgangsmaterial<sup>2)</sup>, zumal der primäre Allylalkohol **14** nach bekanntem Verfahren [7] leicht zugänglich war. Durch Behandlung von **15** mit *n*-Butyllithium in Äther in Gegenwart von Tetramethyläthylendiamin bei  $-30^\circ$  wurde nach Hydrolyse ein Gemisch von Allylalkoholen erhalten, das zu 70% aus den beiden Diastereomeren von **16** sowie zu 30% aus den *trans*- $\gamma$ -Damascolen **5** und **8** bestand. Eine gezielte Metallierung erreichte man beim Einsatz der Acetylenverbindung **17**. In über 65-proz. Ausbeute bildete sich dabei ein Gemisch (3:5) der diastereomeren Dehydro- $\gamma$ -damascole **18**. Bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in THF ging **18** glatt in die *trans*- $\gamma$ -Damascole **5** und **8** über. Chromtrioxidoxydation lieferte aus **18** in 72-proz. Ausbeute Dehydro- $\gamma$ -damascon **19**, das durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von *Lindlar*-Katalysator vollständig in ein Gemisch der stereoisomeren  $\gamma$ -Damascone **12** und **13** übergeführt wurde.

### Experimenteller Teil

Die Smp. (*Kofler*-Block) sind nicht korrigiert. Die angegebenen Retentionszeiten ( $R_t$ ) in Min. wurden mit einem *Varian*-Autoprep 700 A an einer 2-m-Carbowax-Kolonnen (Durchmesser  $\approx 4$  mm; 15% auf Chromosorb 20M) ermittelt; Gasstrom 150 ml He/Min. Alle übrigen Apparaturen und Methoden sind bereits in [1] ausführlich beschrieben worden. Die NMR.-Spektren sind in  $\text{CCl}_4$ -Lösung, Tetramethylsilan als innerer Standard, aufgenommen ( $\delta$ -Skala). Metallorganische Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Die Reinheit des eingesetzten  $\gamma$ -Jonons [2] überstieg nach gas-chromatographischer Analyse 98%<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> Über hierzu vorgenommene Modellversuche soll an anderer Stelle (*V. Rautenstrauch*) berichtet werden.

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn *J. Becker* für die Bereitstellung des Ausgangsmaterials.

1. *Darstellung der diastereomeren ( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojonone 2 und 3.* 50 g  $\gamma$ -Jonon (**1**) wurden mit 120 ml 30-proz.  $H_2O_2$  in 3 l Methanol gelöst und unter Eisbadkühlung und Röhren langsam mit 30 ml 6N NaOH versetzt. Man lieferte noch zweimal nach je 24 Std. je 50 ml 30-proz.  $H_2O_2$  und soviel Methanol nach, dass die Lösung homogen blieb. Nach 3-tägigem Stehen zeigte die gas-chromatographische Analyse einer Probe einen Umsatz von 95% an, und man arbeitet wie üblich auf. Ausbeute: 46 g Gemisch, bestehend aus 3 g Ausgangsmaterial **1** (6%) und 43 g Gemisch der beiden Epoxyketone **2** (53%) und **3** (39%). Durch fraktionierte Destillation über eine Drehbandkolonne wurden rein erhalten:

( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojonon (**2**): Pik I.  $R_t = 11$ ; Sdp. 88–89°/10<sup>-1</sup> Torr;  $n_D = 1,4890$ ;  $d^{20} = 0,9972$ . – IR.-Spektrum (Film): 3080, 1650, 885 cm<sup>-1</sup> (semicyclische Doppelbindung); 1715 cm<sup>-1</sup>

(Carbonylgruppe). – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 0,99 und 1,01 ppm (2 s, je 3H);  $\text{—C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 1,97 ppm (1 s, 3H);  $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ : 2,85 bis 3,18 ppm (Signalgruppe für 2H);  $\text{>C}=\text{CH}_2$ : 4,42 und 4,75 ppm (2 m, je 1H). – MS.:  $M^+$  208 (1);  $m/e$ : 193 (9), 175 (3), 165 (37), 157 (8), 147 (20), 135 (14), 121 (22), 109 (30), 95 (38), 81 (42), 69 (78), 55 (30), 43 (100), 41 (65), 27 (20).

$C_{13}H_{20}O_2$  (208,3) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 75,01 H 9,86%

( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojonon (**3**): Pik II.  $R_t = 12$ ; Sdp. 90–91°/10<sup>-1</sup> Torr; Smp. 43–44°. – IR.-Spektrum (Film): 3080, 1650, 885 cm<sup>-1</sup> (semicyclische Doppelbindung); 1715 cm<sup>-1</sup> (Carbonylgruppe); das IR.-Spektrum ist dem des Epoxides **2** sehr ähnlich. – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ :

0,95 und 0,98 ppm (2 s, je 3H);  $\text{—C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 1,97 ppm (1 s, 3H);  $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ : 3,0 bis 3,18 ppm (m, 2H);  $\text{>C}=\text{CH}_2$ : 4,75 und 4,84 ppm (2 m für je 1H). – MS.:  $M^+$  208 (0,5);  $m/e$ : 193 (4), 175 (2), 165 (26), 147 (19), 135 (18), 121 (20), 119 (25), 95 (30), 81 (34), 69 (71), 55 (28), 43 (100), 27 (15).

$C_{13}H_{20}O_2$  (208,3) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,54 H 9,57%

2. *Wharton-Reaktion von ( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojonon 2.* Eine Lösung von 12,5 g Epoxid **2** in 20 ml Methanol wurde unter  $N_2$  über einen Zeitraum von ca. 2 Std. zu einer auf 0° gehaltenen Lösung von 15 ml Hydrazinhydrat (100-proz.) in 20 ml Methanol getropft. Nach Stehen der Mischung über Nacht im Kühlschrank isolierte man die Reaktionsprodukte durch Verdünnen mit Wasser und Aufnehmen in Petroläther. Rohausbeute: 10,4 g, die durch Destillation 6,3 g (55%) eines farblosen Öles lieferten, das nach gas-chromatographischer Analyse 4 Verbindungen im Verhältnis von 7:8:78:3 enthielt. Ihre Reindarstellung durch präparative Gas-Chromatographie ergab in der Reihenfolge ihrer Retentionszeiten ( $R_t$ ):

( $\pm$ )-trans- $\gamma$ -Damascol (**5**): Pik I.  $R_t = 8$ ;  $n_D = 1,4940$ ;  $d^{20} = 0,9340$ . – IR.-Spektrum (Film): 3400 cm<sup>-1</sup> (OH-Valenzschwingung); 3070, 1650 und 888 cm<sup>-1</sup> (semicyclische Doppelbindung); 1655 und 965 cm<sup>-1</sup> (trans-disubstituierte Doppelbindung). – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 0,9 und 1,02 ppm (je 1 s, 6H);  $\text{>C}=\text{CHCH}_3$ : 1,62 ppm (m, 3H);  $\text{—C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ : 2,4 ppm (m, 1H);  $\text{HO} \begin{matrix} \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ :

3,9 bis 4,35 ppm (breites m, 1H);  $\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ : 4,4 bis 4,85 ppm (m, 2H);  $\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ : 5,3 bis 5,6 ppm (m, 2H). – MS.:  $M^+$  194 (0,1);  $m/e$ : 176 (1), 161 (3), 150 (0,1), 133 (1), 124 (30), 109 (100), 91 (9), 81 (28), 71 (78), 55 (13), 41 (35), 27 (10).

$C_{13}H_{22}O$  (194,3) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,4 H 11,52%

( $\pm$ )-cis- $\gamma$ -Damascol (**4**): Pik II.  $R_t = 8,8$ ;  $n_D = 1,4950$ ;  $d^{20} = 0,9360$ . – IR.-Spektrum (Film) 3400 cm<sup>-1</sup> (OH-Valenzschwingung); 3070, 1650 und 890 cm<sup>-1</sup> (semicyclische Doppelbindung) keine Bande für trans-disubstituierte Doppelbindung, dafür starke Banden bei 730 und 755 cm<sup>-1</sup> (cis-Doppelbindung). – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 0,9 und 1,08 ppm (2 s, 6H);  $\text{>C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ :

1,7 ppm (d;  $J = 6$  Hz; 3H);  $\text{>C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ : 4,55 ppm (m, 2H) und 4,65 ppm (m);  $\text{>C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$

5,25 bis 5,48 ppm (*m*, 2H). – MS.:  $M^+$  194 (1); *m/e*: 176 (2), 101 (4), 150 (0,5), 139 (3), 124 (25), 109 (100), 91 (10), 81 (27), 71 (63), 55 (15), 41 (33).

$C_{13}H_{22}O$  (194,3) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,04 H 11,52%

1,5,5,9-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-8-en-7-ol (**6**): Pik III.  $R_t = 14$ ; Smp. 56° (Nadeln aus Petroläther); nach Misch-Smp. und IR.-Spektrum identisch mit der authentischen Verbindung [1].

3,8,8-Trimethyl- $\Delta^2$ -octal-1-ol (**9**): Pik IV.  $R_t = 17$ ; stellt einen bicyclischen Alkohol dar mit Smp. 95° (Nadeln aus Petroläther). Seine genaue Strukturzuordnung, die noch nicht ganz abgeschlossen ist, soll später beschrieben werden.

3. Wharton-Reaktion von ( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojonon **3**. Die Umsetzung von 4,8 g **3** (Smp. 43°) in 10 ml Methanol mit 7 ml Hydrazinhydrat in 10 ml Methanol nach der unter 2 beschriebenen Verfahrensweise lieferte 2 g (42%) Öl, das nach seinem Gas-Chromatogramm aus 3 Verbindungen im Verhältnis von 18:17:9 bestand. Die präparative gas-chromatographische Trennung ergab rein:

( $\pm$ )-trans- $\gamma$ -Damascol (**8**): Pik I.  $R_t = 8$ ;  $n_D = 1,4913$ ;  $d^{20} = 0,9283$ . – IR.-Spektrum (Film): 3400  $cm^{-1}$  (OH-Valenzschwingung); 3070, 1650 und 888  $cm^{-1}$  (semicyclische Doppelbindung); 1655 und 965  $cm^{-1}$  (*trans*-disubstituierte Doppelbindung). – NMR.-Spektrum:  $\begin{matrix} >C < \\ & \diagup CH_3 \\ & \diagdown CH_3 \end{matrix}$ ; 0,88 und 1,02 ppm (je 1s, 6H);  $>C=CHCH_3$ : 1,65 ppm (*d*;  $J \approx 6$  Hz; 3H);  $-OH$ : 1,92 ppm (*m*, 1H);  $\begin{matrix} >C=C < \\ & \diagup H \\ & \diagdown H \end{matrix}$ : 4,52 und 4,80 ppm (2*m*, 2H);  $\begin{matrix} >C=C < \\ & \diagup H \\ & \diagdown H \end{matrix}$ : 5,32 bis 5,6 ppm (*m*, 2H). – MS.:  $M^+$  194 (0,1); *m/e*: 176 (1), 161 (3), 150 (0,1), 133 (2), 124 (28), 109 (100), 95 (7), 81 (22), 71 (65), 55 (12), 41 (26), 27 (8).

$C_{13}H_{22}O$  (194,3) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,18 H 11,40%

1,5,5,9-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-8-en-7-ol (**7**): Pik II.  $R_t = 11$ ; Smp. 52° (Kristalle aus Petroläther). – IR.-Spektrum: 3400  $cm^{-1}$  (OH-Valenzschwingung); 825  $cm^{-1}$  (trisubstituierte Doppelbindung). – NMR.-Spektrum:  $\begin{matrix} >O < \\ & \diagup CH_3 \\ & \diagdown CH_3 \end{matrix}$ ; 1,05 und 1,09 ppm (2*s*, 6H);  $\begin{matrix} >C < \\ & \diagup CH_3 \\ & \diagdown CH_3 \end{matrix}$ : 1,19 ppm (*s*, 3H);  $\begin{matrix} >C=C < \\ & \diagup CH_3 \\ & \diagdown CH_3 \end{matrix}$ : 1,63 ppm (*s*, 3H);  $HO-\overset{|}{C}-H$ : 4,35 ppm (*m*, 1H);  $\begin{matrix} >C=C < \\ & \diagup H \\ & \diagdown H \end{matrix}$ : 5,38 ppm (*m*, 1H). – MS.:  $M^+$  194 (30); *m/e*: 179 (56), 161 (98), 151 (15), 133 (53), 109 (98), 94 (100), 79 (58), 69 (55), 55 (60), 41 (97), 27 (34).

$C_{13}H_{22}O$  (194,3) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,19 H 11,50%

3,8,8-Trimethyl- $\Delta^2$ -octal-1-ol (**10**): Pik III.  $R_t = 15,5$ ; Smp. 79° (Plättchen aus Petroläther); seine Strukturauflklärung wird später beschrieben werden.

4. *cis*- $\gamma$ -Damascol (**12**). 0,88 g gas-chromatographisch gereinigter Alkohol **4** wurden wie unter 2 beschrieben mit dem Komplex aus 1 g  $CrO_3/7$  ml abs. Pyridin bei 0° oxydiert. Man erhielt 0,7 g Oxydationsprodukt, aus dem durch gas-chromatographische Abtrennung 0,42 g reines Keton **12** isoliert wurde:  $R_t = 5,8$ ;  $n_D = 1,4892$ ;  $d^{20} = 0,9342$ . – IR.-Spektrum (Film): 1615, 1630 und 1690  $cm^{-1}$  ( $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylgruppe); 885  $cm^{-1}$  (semicyclische Doppelbindung); keine Bande für eine *trans*-Doppelbindung vorhanden. – NMR.-Spektrum:  $\begin{matrix} >C < \\ & \diagup CH_3 \\ & \diagdown CH_3 \end{matrix}$ ; 0,90 und 0,98 ppm (je 1*s*, 6H);  $>C=CHCH_3$ : 2,08 ppm (*d*;  $J = 6$  Hz; 3H);  $-\overset{|}{C}H$ : 3,03 ppm (*m*, 1H);  $>C=CH_2$ : 4,72 und 4,86 ppm (je 1*m*, 2H);  $\begin{matrix} >C=C < \\ & \diagup H \\ & \diagdown H \end{matrix}$ : 5,95 bis 6,4 ppm (*m*, 2H). – MS.:  $M^+$  192 (7); *m/e*: 177 (3), 164 (0,1), 159 (0,5), 149 (2), 135 (1), 123 (10), 109 (6), 93 (4), 81 (12), 69 (100), 55 (7), 41 (25), 27 (5).

$C_{13}H_{20}O$  (192,3) Ber. C 81,20 H 10,48% Gef. C 79,93 H 10,53%

5. *trans*- $\gamma$ -Damascon (**13**). In einem 100-ml-Dreihalskolben (Rührer, Kühler, Tropftrichter) kühlte man unter  $N_2$  25 ml abs. Pyridin durch ein Eisbad auf 0–5° ab und löste darin unter starkem Rühren 3,5 g  $CrO_3$  in kleinen Portionen auf. Es bildete sich ein gelber Niederschlag. Zu der Suspension tropfte man bei 0–5° die Lösung von 2,0 g des Alkohols **8** in 10 ml abs. Pyridin, rührte 24 Std. bei gleicher Temperatur, goss auf Eis, versetzte mit 200 ml 10-proz. HCl und ätherte aus. Man erhielt 1,8 g Rohprodukt, aus dem 1,62 g einer farblosen Flüssigkeit destillierten (Sdp.

≈ 55°/0,1 Torr). Nach gas-chromatographischer Analyse lagen darin 1,28 g (88%) Keton **13** vor. Ausbeute: 62% d. Th. Eine gereinigte Probe zeigte:  $R_t = 6,5$ ;  $n_D = 1,4939$ ;  $d^{20} = 0,9335$ . – IR.-Spektrum: 1630, 1670 und 1690  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylgruppe); 960  $\text{cm}^{-1}$  (*trans*-disubstituierte Doppelbindung); 890  $\text{cm}^{-1}$  (semicyclische Doppelbindung). – NMR.-Spektrum:

$\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ : 0,85 und 0,90 ppm (2s, 6H);  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ : 1,82 ppm (*d*;  $J = 7$  Hz; 3H);  $\text{>C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ : 4,57 und 4,72 ppm (2*m*, 2H);  $\text{>C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ : 5,7 bis 6,7 ppm (*m*, 2H). – MS.:  $M^+$  192 (7);  $m/e$ : 177 (2), 164 (0,1), 159 (0,1), 149 (2), 136 (2), 123 (5), 109 (4), 93 (2), 81 (8), 69 (100), 55 (4), 41 (21), 27 (3).  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  (192,3) Ber. C 81,20 H 10,48% Gef. C 79,93 H 10,53%

6. 1,5,5,9-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-8-en-7-on (**11**). Eine Lösung von 2,2 g Alkohol **6** (Smp. 56°) in 30 ml Benzol wurde zu einem kräftig gerührten und auf 0° gekühlten Gemisch von 3,0 g  $\text{CrO}_3/2$  ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 20 ml Wasser getropft. Nach 3 Std. Röhren trennte man die Benzolschicht ab, wusch sie mit Wasser und Hydrogencarbonatlösung neutral und dampfte ein. Aus dem Rückstand destillierten 1,82 g (82%) farbloses, nach Gas-Chromatogramm praktisch einheitliches Öl.  $n_D = 1,5028$ ;  $d^{20} = 0,98874$ . Diese Verbindung wurde als **11** durch IR.-Spektrenvergleich mit dem einer authentischen Probe [1] identifiziert.

Die Oxydation von Alkohol **7** (0,3 g) nach der gleichen Methode ergab ebenfalls **11** (0,17 g) als einziges Produkt.

7. Reduktion des bicyclischen Ketons **11** mit  $\text{LiAlH}_4$ . Eine Lösung von 1,2 g **11** in 20 ml abs. Äther wurde unter  $\text{N}_2$  bei 0° zu einer Mischung von 0,6 g  $\text{LiAlH}_4$  in 20 ml Äther abs. getropft. Nach 1 Std. Röhren goss man auf wenig Eis und trennte die ätherische Phase ab. Eindampfen hinterliess 1,2 g Kristallisat (Roh-Smp. 50–54°), dessen gas-chromatographische Untersuchung lediglich das Vorliegen des Alkohols **6** anzeigte. Der Alkohol **7** liess sich nicht nachweisen.

8. (3,3-Dimethyl-1-cyclohexen-1-carbinyl)-*trans*-crotyl-äther (**15**). Zu einer auf –80° abgekühlten Lösung von 7,0 g (50 mMol) 3,3-Dimethyl-1-cyclohexen-1-carbinol (**14**) [6] in 30 ml Äther wurden innerhalb ca. 10 Min. 31 ml 1,6*N* *n*-Butyllithium in Hexan (50 mMol) getropft. Man liess 5 Min. bei –80° stehen, rührte nach Auftauen 20 Min. bei Raumtemperatur und zog dann die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Zu dem Rückstand (viskoses, farbloses Öl) gab man rasch hintereinander 25 ml Dimethylsulfoxid und 7,5 ml *trans*-Crotylbromid (10 g, 74 mMol) und schüttelte kräftig durch. Die freiwerdende Wärme fing man durch Eintauchen in Eis-Wasser ab. Unter häufigem Umschütteln liess man 3 Std. bei Raumtemperatur reagieren. Die entstandene trübe, viskose Suspension goss man in Wasser und extrahierte zweimal mit Pentan. Die vereinigten Pentanextrakte wurden gründlich mit Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und auf dem Wasserbad über eine kurze Spiralkolonne eingedampft. Der Rückstand wurde über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp. 107–112°/12 Torr; 7,6 g (39 mMol, 78%). – NMR.-Spektrum:

$\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ : 0,98 ppm (*s*, 6H);  $\text{>C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$ : 1,70 ppm (dublettiertes Dublett;  $J_1 = 1$  Hz,  $J_2 = 3,5$  Hz; 3H);  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ : 3,63 ppm (*s*, 2H);  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ : 3,80 ppm (*m*, 2H);  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ : 5,26 ppm (*s* (breit), 1H);  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ : 5,47 ppm (*m*, 2H).

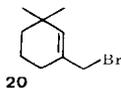
9. Wittig-Umlagerung von **15**. Eine Lösung von 970 mg (5,0 mMol) Äther **15** in 10 ml Äther wurde mit 1,75 ml (ca. 1,75 g, 10 mMol) Tetramethyläthylendiamin und dann bei –80° mit 9,4 ml 1,6*N* *n*-Butyllithium in Hexan (15 mMol) versetzt. Dann liess man  $2\frac{3}{4}$  Std. in einem Bad von –25° stehen, hydrolysierte bei –25° und schüttelte mit Pentan auf. Die organische Lösung wurde gründlich mit Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und über eine kurze Spiralkolonne auf dem Wasserbad eingengt. Der Rückstand (680 mg) enthielt nach gas-chromatographischer Analyse kein Ausgangsprodukt mehr. Neben Carbinol **14** (12%) lagen drei Produkte, nämlich die Diastereomeren **16a** und **16b** (zusammen 59%) und die diastereomeren *trans*- $\gamma$ -Damascole **5** und **8** (zusammen 29%), vor. **16a** und **16b** konnten gas-chromatographisch getrennt werden, nicht dagegen **5** und **8**; letztere wurden gemeinsam isoliert. Eine Zuordnung der Stereochemie von **16a** und **16b** gelang nicht. Das Gemisch von **5** und **8** wurde an Hand der NMR.-

und Massen-Spektren durch Vergleich mit den Spektren der reinen Verbindungen (Abschnitt 2 bzw. 3) identifiziert.

1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexenyl)-2-methyl-3-buten-1-ol (**16a**). IR.-Spektrum: 3450  $\text{cm}^{-1}$  (OH-Bande); 1630  $\text{cm}^{-1}$  (Vinyl Valenzschwingung). – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 0,96 ppm (*s*, 6H);  $\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 0,87 ppm (*d*;  $J = 8$  Hz; 3H);  $\text{>C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ : 3,50 ppm (*d* (breit);  $J = 7,5$  Hz; 1H); vinyliche Protonen: 4,5 bis 6,2 ppm (*m*, 4H). – MS.: *m/e*: 139 (59), 109 (11), 95 (20), 93 (10), 81 (100), 69 (15), 67 (12), 57 (15), 55 (25), 43 (53), 41 (18).

**16b**. IR.-Spektrum: identisch mit dem von **16a**. – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 0,95 ppm (*s*, 6H);  $\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 1,0 ppm (*d*;  $J = 6$  Hz; 3H);  $\text{>C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ : 3,60 ppm (*d* (breit);  $J = 7,1$  Hz; 1H); vinyliche Protonen: 4,6 bis 6,0 ppm (*m*, 4H). – MS.: identisch mit dem von **16a**.

10. 1-Brommethyl-3,3-dimethyl-1-cyclohexen (**20**). In eine auf  $-20^\circ$  abgekühlte Lösung von 1,40 g (10 mMol) **14** in 5 ml Pentan wurden vorsichtig unter Rühren 2,71 g (10 mMol) Phosphortribromid zugetropft. Man liess unter Rühren auf Raumtemperatur kommen, rührte noch 30 Min., verteilte zwischen Pentan und Wasser und wusch die organische Phase gründlich mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wiederum mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde sie im Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad eingengt. Der Rückstand (1,49 g, 73%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 0,95 ppm (*s*, 6H);  $-\text{CH}_2-\text{Br}$ : 3,76 ppm (*s*, 2H);  $\text{>C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \end{matrix}$ : 5,45 ppm (*s* (breit)).



11. (3,3-Dimethyl-1-cyclohexen-1-carbinyl)-2-butinyl-äther (**17**). Eine auf  $-80^\circ$  abgekühlte Lösung von 2,76 g 2-Butin-1-ol (34 mMol) in 20 ml Äther wurde langsam mit 20,5 ml 1,65N *n*-Butyllithium in Hexan (34 mMol) versetzt. Nach 5 Min. Rühren bei  $-80^\circ$  taute man das Gemisch auf und rührte noch 20 Min. bei Raumtemperatur. Dann wurde im Rotationsverdampfer alles Lösungsmittel abgezogen und der feste weisse Rückstand unter Schütteln in 15 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Zur Lösung gab man auf einmal unter Rühren 7,00 g (34 mMol) **16**, wobei man anfangs mit Wasser von Raumtemperatur kühlte, liess 2 Std. bei Raumtemperatur rühren, verteilte zwischen Pentan und Wasser und extrahierte mit Pentan. Die Pentanextrakte wurden gründlich mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Pentan durch Abdestillieren über eine Spiralkolonne befreit. Der Rückstand wurde über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp. 116–117°/12 Torr; Ausbeute: 5,3 g **4** (81%). – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 0,95 ppm (*s*, 6H);  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ : 1,69 ppm (*t*;  $J = 2$  Hz; 3H);  $\text{>C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ : 3,91 ppm (*s*, 2H);  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ : 4,07 ppm (*q*;  $J = 2$  Hz; 2H);  $\text{>C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \end{matrix}$ : 5,50 ppm (*s* (breit), 1H).

12. Umlagerung von **17**. Eine Lösung von 7,68 g (40 mMol) **17** in 40 ml Äther wurde mit 4,0 ml Tetramethyläthylendiamin versetzt. Nach Abkühlen auf  $-75^\circ$  wurden 40 ml 1,7N *n*-Butyllithium in Hexan (68 mMol) zugetropft. Man liess 2 Std. bei  $-75^\circ$  und 2 Std. bei  $-30^\circ$  reagieren. Dann wurde hydrolysiert, mit Pentan extrahiert, der Pentanextrakt mit Wasser gründlich gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Pentan über eine Spiralkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Hochvakuum über eine kurze Vigreux-Kolonne fraktioniert. Vorlauf: Sdp. 22–48°/0,03 Torr; 790 mg. Hauptfraktion: Sdp. 50–52°/0,03 Torr; 4,85 g **18** (63%).

Die Hauptfraktion bestand nach Gas-Chromatogramm aus einem ca. 3:5-Gemisch der beiden Diastereomeren **18a** und **18b**. Der Vorlauf enthielt **17** und **14**. **18a** und **18b** wurden gas-chromatographisch getrennt und charakterisiert. Eine Zuordnung der Stereochemie gelang nicht.

**18a**. IR.-Spektrum: 3400  $\text{cm}^{-1}$  (OH-Valenzschwingung); 2210  $\text{cm}^{-1}$  (*w*) (Acetylenvalenzschwingung). – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ : 0,92 und 1,00 ppm (2*s*, 6H);  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ : 1,78 ppm (*d*;  $J = 2$  Hz; 3H);  $\text{>C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ : 4,5 ppm (*m*, 1H);  $\text{>C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ : 4,82 und 4,98 ppm (2*m*, 2H). –

MS.: *m/e*: 192 (4) ( $M^+$ ), 149 (14), 124 (24), 123 (18), 122 (13), 121 (13), 109 (100), 107 (12), 95 (15), 93 (15), 91 (10), 81 (43), 79 (14), 77 (10), 69 (35), 67 (28), 55 (18), 44 (19), 43 (14), 41 (34), 39 (19).

**18b.** IR.-Spektrum: sehr ähnlich dem von **18a**. – NMR.-Spektrum:  $\begin{array}{l} >C < \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} : 0,95 \text{ und } 1,08 \\ \text{ppm (2s, 6H)}; -C \equiv C - CH_3 : 1,80 \text{ ppm (d; } J = 2 \text{ Hz; 3H)}; >C < \begin{array}{l} OH \\ H \end{array} : 4,48 \text{ ppm (m, 1H)}; \\ >C = C < \begin{array}{l} H \\ H \end{array} : 4,67 \text{ und } 4,82 \text{ ppm (2m, 2H)}. - \text{MS.: } m/e : 192 (2) (M^+), 177 (10), 149 (10), 135 (10), \\ 124 (23), 123 (26), 122 (15), 121 (15), 110 (10), 109 (100), 107 (14), 95 (24), 93 (17), 91 (17), 81 (55), \\ 79 (19), 77 (14), 69 (44), 67 (45), 55 (28), 53 (14), 45 (14), 44 (53), 43 (34), 41 (46), 39 (27). \end{array}$

13. *Dehydro-8-damascon* **19**. Eine Lösung von 24 g (0,24 Mol) Chromtrioxid in 24 ml Wasser wurde mit 15 ml Äther/Hexan 1:1 überschichtet. 4,85 g (25 mMol) **18** (**18a** und **18b**), gelöst in 30 ml Äther/Hexan 1:1, wurden unter Rühren und Eiskühlung während 30 Min. zugetropfelt. Dann rührte man 24 Std. kräftig bei Raumtemperatur, verdünnte mit Wasser und extrahierte mit Pentan. Die Pentanlösung wusch man gründlich mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte die Lösungsmittel über eine Spiralkolonnie auf dem Wasserbad ab. Der Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp. 66–70°/0,03 Torr; Ausbeute: 3,46 g **19** (72%). – IR.-Spektrum: 2200  $\text{cm}^{-1}$  (s) (Acetylenvalenzschwingung); 1660  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonylgruppe). – NMR.-Spektrum

$\begin{array}{l} >C < \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} : 0,90 \text{ und } 0,98 \text{ ppm (2s, 6H)}; -C \equiv C - CH_3 : 1,98 \text{ ppm (s, 3H)}; >C - CO - : 3,10 \text{ ppm} \\ \text{(s, 1H)}; >C = C < \begin{array}{l} H \\ H \end{array} : 4,75 \text{ und } 4,85 \text{ ppm (2s (breit), 2H)}. - \text{MS.: } m/e : 190 (9), 175 (23), 162 (10), \\ 147 (37), 134 (25), 133 (17), 123 (52), 122 (10), 120 (22), 119 (12), 109 (15), 108 (10), 107 (13), 105 \\ (12), 92 (12), 91 (22), 81 (53), 79 (16), 77 (13), 69 (22), 67 (100), 55 (21), 53 (12), 43 (12), 91 (38), \\ 39 (27). \end{array}$

14. *Reduktion der Dehydro- $\gamma$ -damascole* **18**. Eine Lösung von 285 mg (1,5 mMol) **18** in 1,5 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren zu einer Suspension von 57 mg (1,5 mMol/Lithiumaluminiumhydrid in 2 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 17 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung hydrolysiert und mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und die Lösungsmittel über eine Spiralkolonnie abdestilliert. Der Rückstand (250 mg) bestand im wesentlichen aus einem Gemisch von **5** und **8**, welches als solches durch Gas-Chromatographie isoliert, aber nicht aufgetrennt werden konnte. Das Gemisch wurde an Hand der IR.- und NMR.-Spektren identifiziert. Die Spektren der reinen Diastereomeren **5** und **8** sind in den Abschnitten 2 bzw. 3 beschrieben.

15. *Katalytische Hydrierung des Dehydro-8-damascons* **19**. Eine Lösung von 626 mg (3,3 mMol) **19** in 10 ml Hexan wurde mit 192 mg Lindlar-Katalysator versetzt. Hydrierung erfolgte unter Aufnahme von 85 ml  $\text{H}_2$  (unkorrigiert) innerhalb von 35 Min., dann hörte die Aufnahme sichtlich auf. Nach Filtration und Einengen im Rotationsverdampfer verblieben 630 mg Öl. Gas-Chromatographie zeigte kein **19** mehr, dafür zwei neue Produkte: **12** und **13** im Verhältnis von ca. 4:1. **12** und **13** wurden gas-chromatographisch isoliert. Die NMR.-, IR.- und Massen-Spektren der so erhaltenen Ketone **12** und **13** waren mit den unter Abschnitt 4 bzw. 5 beschriebenen Spektren identisch.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Ohloff & G. Uhde, *Helv.* **53**, 531 (1970).
- [2] G. Ohloff & G. Schade, *Angew. Chem.* **74**, 944 (1962).
- [3] J. Pierre, P. Chautemps & P. Arnaud, *C. r. Séances hebdom. Acad. Sci.* **261**, 4025 (1965).
- [4] P. S. Wharton & D. H. Bohlen, *J. org. Chemistry* **26**, 3615 (1931).
- [5] E. Klein & G. Ohloff, *Tetrahedron* **19**, 1091 (1963).
- [6] V. Rautenstrauch, *Chem. Commun.* **1970**, 4.
- [7] P. Seifert & H. Schinz, *Helv.* **34**, 728 (1951).