

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. C. Brunet, B. Resibois & J. Bertrand, Bull. Soc. chim. France 1969, 3424.
 [2] W. Fink, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [3] W. H. Atwell, D. R. Weyenberg & H. Gilman, J. org. Chemistry 32, 885 (1967).
 [4] I. U. Khand, P. L. Pauson & W. E. Watts, J. chem. Soc. C 1969, 2024.
 [5] J. Müller, G. E. Herberich & H. Müller, J. Organometal. Chemistry 55, 165 (1973).
 [6] D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer & A. E. Bey, J. org. Chemistry 30, 4096 (1965).
 [7] M. D. Rausch & R. A. Genetti, J. Amer. chem. Soc. 89, 5502 (1967); J. org. Chemistry 35, 3888 (1970).

16. Synthese von (\pm) Seychellen¹⁾

von György Fráter

Socar AG, Dübendorf

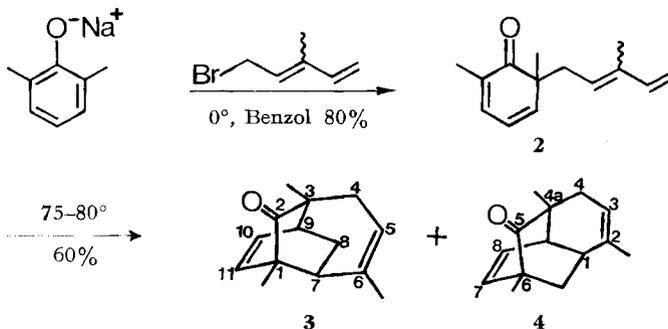
(13. XI. 73)

Summary. A four step synthesis of Seychellene (**1**) is described. Intramolecular *Diels-Alder* reaction of dienon **2** furnished the tricyclic ketones **3** and **4** in good yield. Hydrogenation of **3** gave **5** and **6**. The higher reactivity of **6** with methylolithium compared to **5** allowed the selective preparation of **8**, which, on subsequent acid-catalyzed rearrangement afforded Seychellen in 57,5% yield. In an analogous manner epi-Seychellene was synthesized *via* the intermediates **5** and **7**.

Der tricyclische Sesquiterpenkohlenwasserstoff Seychellen (**1**) ist ein Bestandteil des Patchouli-Öls und wurde zuerst von *Tsubaki et al.* [2] isoliert. Über seine Struktur und Stereochemie berichteten *Wolff & Ourisson* [3] [4]. In kurzer Folge, nach der Strukturaufklärung, wurden drei Synthesen dieses strukturell neuartigen Kohlenwasserstoffs ausgearbeitet [5]–[9]. In dieser Arbeit wird über eine neue Synthese von (\pm) Seychellen berichtet.

Wie bereits mitgeteilt [10], liefert die Reaktion von Natrium-2,6-dimethylphenolat mit *cis*- und *trans*-5-Brom-3-methyl-1,3-pentadien in Benzol bei 0–5° in ca. 80proz. Ausbeute **2** (Schema 1).

Schema 1

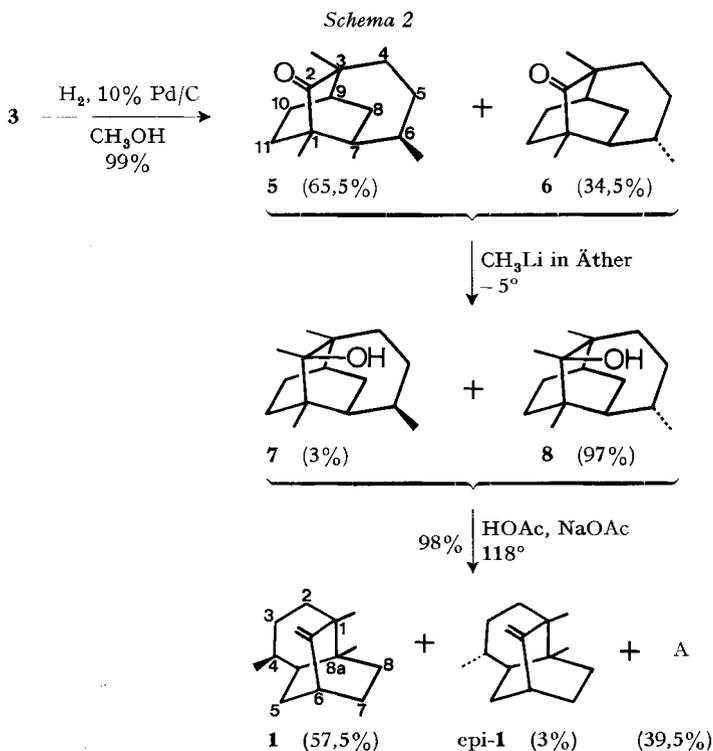


¹⁾ Teilweise vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft am 14. 10. 1972 [1].

Das UV.-Spektrum des Dienons zeigt bei 302 nm ein intensives Maximum ($\epsilon = 4270$) [11]. Das wegen der *cis*-/*trans*-Isomerie in der Seitenkette komplizierte NMR.-Spektrum ist ebenfalls im Einklang mit publizierten Daten ähnlicher *o*-Dienone [12].

Für die präparative Weiterverarbeitung erübrigte sich die Reinigung des rohen Dienons. **2** wurde in Gegenwart der gleichen Gewichtsmenge 2,6-Dimethylphenol in siedendem Benzol durch 6stdg. Erhitzen in guter Ausbeute in ein 3:1 Gemisch der beiden tricyclischen Ketone **3** und **4** umgewandelt²⁾ (Schema 1).

Katalytische Reduktion von **3** in Methanol mit 10proz. Pd/C als Katalysator führte quantitativ zu einem Gemisch der an C(6) epimeren gesättigten Ketone **5** und **6**. Die Zuordnung der zu 65,5% und 34,5% anfallenden Epimeren gelang durch Verwendung von Tris (dipivaloylmethanato) europium ($\text{Eu}(\text{DPM})_3$). Bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ verschiebt sich das intensivere, bei 1,04 ppm erscheinende $\text{CH}_3\text{-C}(6)$ -Dublett von **5** mehr nach tieferem Feld als dasjenige von **6** bei 0,9 ppm. Ausserdem konnten im Europium-Spektrum, im komplizierten Multiplett, die C(6)-Methinprotonen durch deren Einstrahlung und Entkopplung der $\text{CH}_3\text{-C}(6)$ -Dublette gefunden werden. Das zu **6** gehörende H-C(6) wird erwartungsgemäss mehr nach tieferem Feld verschoben als dasjenige von **5**. Letztlich ist die Überführung von **6** in (\pm) Seychellen der Beweis für die C(6)-Stereochemie der Hydrierungsprodukte. Versuche, das Verhältnis **5/6** mehr zugunsten des gewünschten **6** zu verändern, schlugen fehl.



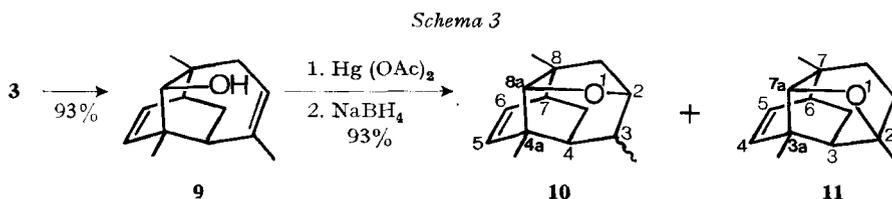
²⁾ Für spektrale Charakterisierung vgl. [10]. Eine ausführliche Beschreibung soll später erscheinen.

Hydrierung von **3** in Hexan mit 10proz. Pd/C als Katalysator ergab das gleiche 5/6-Verhältnis wie jene in Methanol. Bei Verwendung von Tris(triphenylphosphin)-rhodiumchlorid in Benzol wurde die selektive Reduktion der disubstituierten 10, 11-Doppelbindung beobachtet.

Behandelt man das **5**+**6**-Gemisch mit überschüssigem Methylolithium in Äther bei 35°, so erhält man in praktisch quantitativer Ausbeute ein Gemisch, bestehend aus **7**+**8** in gleichem Verhältnis wie das der eingesetzten Edukte (65,5% **7**, 34,5% **8**). Die Stereochemie an C(2) folgt aus Modellstudien und Analogien. Modelle zeigen, dass die C(3), C(7)-Brücke die Carbonylgruppe für einen nucleophilen Angriff von dieser Seite unzugänglich macht. Diese Überlegung wurde durch die Überführung des ungesättigten Ketons **3** in die tetracyclischen Äther **10**+**11** bestätigt (*Schema 3*). Reduktion von **3** mit Lithiumaluminiumhydrid oder Natrium-dihydro-bis-(2-methoxy-äthoxy)-aluminat lieferte **9**. Im NMR.-Spektrum (CDCl₃) erscheint das Methinproton an C(2) als ein $d \times d$ bei 2,93 ppm, das Proton am Sauerstoff als ein d bei 2,46 ppm. Die Kopplungskonstante H-C(2), O-H beträgt 12,5 Hz. Durch Zusatz von D₂O fällt das Signal des C(2)-Protons zu einem breiten s zusammen; H-C(2) koppelt noch mit H-C(7) *ca.* 1 Hz.

Die Behandlung von **9** mit Quecksilberacetat in Tetrahydrofuran mit anschließender Reduktion der Mercuroverbindung mit Natriumborhydrid nach *Brown et al.* [13] führte zu den tetracyclischen Äther **10** und **11**. Im GC. erscheinen drei Pike im Verhältnis von *ca.* 1:1:1. **10** und **11** konnten mit präparativer GC. aufgetrennt werden. Aus dem NMR.-Spektrum von **10** konnte ermittelt werden, dass es sich bei dem *ca.* 1:1 Gemisch um die an C(3) epimeren Verbindungen handelt. H-C(6) erscheint bei 6,42 ppm mit $J_{6,5} = 8$ Hz und $J_{6,7} = 6,5$ Hz, H-C(5) bei 5,68 ppm bzw. 5,58 ppm als zwei $d \times d$ mit $J_{5,6} = 8$ Hz und $J_{5,7} = 1,5$ Hz. H(2) ist ein kompliziertes Multipllett bei 4,08–3,86. Bei 3,13 bzw. 3,09 ppm erscheint H(8a), $J_{8a,4} = 2$ Hz. Die Dublette der CH₃-C(3)-Gruppen sind scharf getrennt und erscheinen bei 1,28 bzw. 0,77 ppm.

Wahrscheinlich wird die *syn* zu der Ätherbrücke stehende CH₃-Gruppe stark negativ abgeschirmt und ihr Signal nach tieferem Feld (1,28 ppm) verschoben. Das Auftreten des Epimerengemisches von **10** ist in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Radikalmechanismus bei der Reduktion von Mercuroverbindungen mit Natriumborhydrid [14]. Das NMR.-Spektrum des Isomeren **11** zeigt die 2 Vinylprotonen H-C(4) bzw. H-C(5) bei 6,5 ppm bzw. 5,72 ppm als $d \times d$, analog zu **10** und **9**. H(7a) erscheint bei 3,08 ppm mit $J_{7a,3} = 2$ Hz. Die zwei CH₃-Gruppen an C(3a) und C(7) sind als Singulette bei 1,36 bzw. 1,34 ppm, diejenige an C(2) bei 0,77 ppm sichtbar. Das Auftreten von einem einzigen Alkohol bei der Reduktion von **3** und dessen praktisch quantitative Umwandlung in **10** und **11** lässt keinen Zweifel daran, dass es sich bei **9** um die in *Schema 3* angegebene Stereochemie handelt.

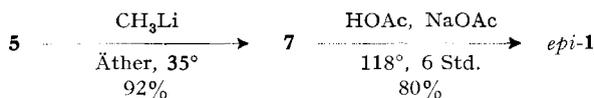


Analog dazu entstehen aus **5** + **6** mit Methyllithium auch nur zwei Alkohole **7** + **8**. Wir ordnen ihnen deshalb die in *Schema 2* angegebene Stereochemie zu.

Führt man die Reaktion von **5** + **6** mit einem Unterschuss an Methyllithium (0,6 mol) bei -5° durch, so beobachtet man die selektive Reaktion **6** \rightarrow **8**. Das Keton **5** reagiert unter diesen Bedingungen nur zu einem zu vernachlässigenden Teil. Das isolierte Gemisch besteht aus 64,5% **5**, 0,5% **6**, 1% **7** und 34% **8**. Die unterschiedliche Reaktivität der beiden an C(6) epimeren Ketone **5** bzw. **6** ist wohl auf die verschiedenen sterischen Verhältnisse in den Alkoholen **7** bzw. **8** zurückzuführen. An Modellen kann man sehen, dass in **7** zwischen der *syn*-C(2)-Hydroxylgruppe und der *syn*-C(6)-Methylgruppe eine sehr starke sterische Wechselwirkung besteht. Der Alkohol **8** wurde nicht rein isoliert, wohl aber der Alkohol **7**, aus dem, bei erfolgter Seychellensynthese anfallenden, zu 99% reinen Keton **5** (*vide infra*).

Die Isolierung von **8** erübrigt sich auf dieser Stufe und es ist aus präparativer Hinsicht vorteilhaft, sie zu unterlassen. Behandlung des erhaltenen Gemisches aus **5**, **6**, **7** und **8** mit Eisessig bei $100-120^{\circ}$ resultiert in der quantitativen Umwandlung der Alkohole in Kohlenwasserstoffe, deren chromatographische Abtrennung von den Ketonen einfacher ist. Es entsteht ein Kohlenwasserstoffgemisch, bestehend aus 57,5% Seychellen (**1**), 3% *epi*-Seychellen (*epi-1*), entstanden durch Wanderung der C(3), C(4)-Bindung, und 39,5% einer noch unbekanntem isomeren Verbindung A³⁾ 4). A konnte leicht auf einer mit Silbernitrat imprägnierten Kolonne von **1** + *epi-1* getrennt werden. Der spektroskopische Vergleich von unserem synthetischen mit natürlichem Seychellen zeigte vollständige Übereinstimmung, ebenfalls die Retentionszeiten an zwei Kapillarkolonnen.

Aus dem bei der obigen Seychellensynthese in hoher Reinheit anfallenden unerwünschten Isomer **5** wurde *epi*-Seychellen (*epi-1*) durch die Reaktionsfolge



leicht zugänglich.

Das NMR.-Spektrum von **5** bestätigte die Interpretation des Gemisch-Spektrums **5** + **6**. Aus dem Multiplett bei 2,15–1,0 ppm ragen bei 1,1 ppm das 6-Protonen-Singulett der C(1)- und C(3)-Methylgruppen und bei 1,04 ppm das Dublett der C(6)-Methylgruppen heraus. Unter relativ forcierten Reaktionsbedingungen, 2 Std. 35° , 3 mol Überschuss, reagiert **5** in über 90proz. Ausbeute mit Methyllithium zu **7**. Abgesehen vom komplizierten Multiplett bei 2,2–1,0 ppm erkennt man die tert. Methylgruppen bei 1,22, 1,03 und 0,83 ppm, und das Dublett der C(6)-CH₃-Gruppe bei 1,1 ppm.

³⁾ Bei A könnte es sich um A-1 oder A-2 handeln, je nachdem, ob die C(3), C(9)- oder C(1), C(7)-Bindung wandert.



⁴⁾ **1**, *epi-1* und A sind unter den Umlagerungsbedingungen stabil.

7 wurde unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Herstellung von **1** beschrieben, in 99proz. Ausbeute in ein Kohlenwasserstoffgemisch übergeführt. Die an der Kapillarkolonne ermittelte Zusammensetzung war 5,8%, 6,3%, 7,7% dreier unbekannter Produkte, 80,1% *epi-1*. An einer mit 10% Silbernitrat imprägnierten Kieselgel-Kolonne wurde *epi-1* in 96proz. Reinheit erhalten. Im Gegensatz zu Seychellen, das bei Raumtemperatur ein leicht bewegliches Öl ist, ist *epi*-Seychellen fest (Smp. 107–108° (CH₃OH)). Die IR.- und Massenspektren unterscheiden sich nur sehr geringfügig von denen des Seychellens. Das NMR.-Spektrum zeigt den markantesten Unterschied: der Pik der C(4)-Methylgruppe erscheint bei 1,08 ppm (*d*, *J* = 7,3 Hz) während er sich im Seychellen bei 0,76 ppm befindet.

Ich danke Herrn Dr. *Teisseire* für authentisches Seychellen, Herrn Dr. *Hrivnac* für seine Hilfe bei gas-chromatographischen Problemen, Herrn Dr. *Neuner* für die Massenspektren und Herrn Dr. *Arnold* für NMR.-Spektrn.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Smp. mit dem Büchi-Smp.-Apparat nach Dr. *Tottoli*. UV.-Spektrn in Hexan (Uvasol, *Merck*); Angaben in nm (ϵ). IR.-Spektrn in CHCl₃ oder als Film; Angaben in cm⁻¹. NMR.-Spektrn in CDCl₃ bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Standard Tetramethylsilan (TMS) = 0; *s* = Singulett; *d* = Dublett; *t* = Triplett; *q* = Quartett; *m* = Multiplett. Massenspektrn (MS.) an einem EC 21–110-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). Gas-Chromatogramme an einem *C. Erba*-Gerät an 3 m 2% XE-60 bzw. 3 m 2% Apiezon Chromosorb G (AWDMCS, 80–100 mesh) und an 20 m Glaskapillarkolonnen beladen mit Ucon 50 HB 5100 und OV-101.

cis, trans-5-Brom-3-methyl-1,3-pentadien. 480 g (5 mol) *cis*-3-Methyl-pent-2-en-4-in-1-ol wurden in 500 ml Äthanol in Gegenwart von 25 g *Lindlar*-Katalysator und 0,7 g 1,2-bis-(2-hydroxyäthylthio)äthan hydriert. Die Hydrierung kommt nach Aufnahme von 1 mol Wasserstoff nicht ganz zum Stillstand. Die Ausbeute an 82proz. Produkt betrug 93%. Dieses enthält noch wenig Edukt und hauptsächlich höher hydrierte Verunreinigungen. Die Fraktion von 60–63° bei 11 mm besteht zu über 90% aus dem gesuchten Alkohol. – NMR. (CDCl₃): 6,78 (*d* × *d*, $J_{4,5}^{trans} = 17$ Hz, $J_{4,5}^{cis} = 11$ Hz, H–C(4)); 5,6 (*t* mit Feinstruktur, *J* = 7 Hz, H–C(2)); 5,29 (*d* × *d*, $J_{5,4}^{trans} = 17$ Hz, $J_{6,5} = 2$ Hz, H–C(5)); 5,19 (*d* × *d*, $J_{5,4}^{cis} = 11$ Hz, $J_{5,5'} = 2$ Hz, H–C(5)); 4,29 (*d*, *J* = 7 Hz, O–CH₂–); 3,1 (breites *s*, OH); 1,88 (*d*, *J* ~ 1,5 Hz, CH₃–).

Zur Lösung von 270 g (2,75 mol) *cis*-3-Methyl-2,4-pentadien-1-ol in 1,5 l Äther wurde bei –20° die Lösung von 500 g (1,85 mol) Phosphortribromid in 0,5 l Äther getropft. Es wurde 1,5 Std. bei Raumtemp. gerührt, dann auf 5 l Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit kalter NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet, eingedampft, und das sehr unangenehm Schleimhaut-reizende Bromid bei 53–56°, 10 Torr destilliert. Ausbeute: 370,7 g (83,7%). – NMR. (CDCl₃): 6,82 (*d* × *d*, $J_{4,5}^{trans} = 17$ Hz, $J_{4,5}^{cis} = 11$ Hz, H–C(4) des *cis*-Isomeren); 6,42 (*d* × *d*; $J_{4,5}^{trans} = 17$ Hz, $J_{4,5}^{cis} = 11$ Hz, H–C(4) des *trans*-Isomeren); 6,0–5,0 (*m*; H–C(2), H–C(5) der beiden Isomeren, 3H); 4,14 (*d*; *J* = 8,5 Hz, O–CH₂–), 1,96–1,82 (*m*; CH₃–). Das Produkt besteht zu ca. 95% aus den im Verhältnis von 3:1 anfallenden *cis*- und *trans*-5-Brom-3-methyl-1,3-pentadienen.

1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-on (3). 305,5 g (2,5 mol) 2,6-Dimethylphenol wurden in 4 l Benzol bei 60–70° mit 48 g (2,0 mol) Natriumhydrid versetzt und anschliessend zwei Std. unter Rückfluss erhitzt. Worauf die Wasserstoffentwicklung praktisch aufhörte. Zu dem auf 5° gekühlten Gemisch wurden 322 g (2,0 mol) 5-Brom-3-methyl-1,3-pentadien getropft und es wurde 18 Std. bei dieser Temp. weitergerührt. Danach wurde die benzolische Lösung von 6-(3-Methyl-penta-2,4-dienyl)-2,6-dimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (*cis* und *trans*-**2**) mit 2 l Pentan verdünnt und zur Entfernung der Salze 2mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter Zusatz von 300 g 2,6-Dimethylphenol bei Normaldruck auf ca. 3 l eingeeengt. Die zurückgebliebene tief gelbe Lösung wurde anschliessend 6 Std. unter Rückfluss erwärmt, wobei die

Lösung allmählich heller wurde. Darauf wurde sie mit Pentan auf ca. 7 l verdünnt, mit *Claisen*-Lauge von den Phenolen befreit, getrocknet und eingedampft. Man erhält 320 g Rohprodukt, zur Hauptsache bestehend aus der Titelverbindung, ferner dem isomeren 4,4a, 6,8a-Tetrahydro-2,4a, 6-trimethyl-1,6-methano-naphtalen-5(1*H*)-on (**4**), wenig monomerem O-alkyliertem Produkt und höher siedenden, dimeren Verbindungen. Das Rohprodukt wurde bei 0,15 Torr destilliert: die zwischen 75–90° siedende Hauptfraktion wog 240 g (59,3%) und bestand aus 75% **3** und 25% **4**. **3** wurde aus dem Ketongemisch zum grossen Teil bei –30° aus Hexan ausgefällt und aus Hexan umkristallisiert: Smp. 54–55°. Die nach der Fällung von **3** erhaltene Mutterlauge enthält **3** und **4** im Verhältnis von ca. 1:3 und kann säulenchromatographisch auf Kieselgel weiter aufgetrennt werden²⁾.

cis, trans-6-(3-Methyl-penta-2,4-dienyl)-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**2**): 100 mg des rohen Dienons **2** wurden auf einer präp. DC-Platte (Kieselgel) mit Hexan/Essigester 9:1 als Elutionsmittel gereinigt und anschliessend im HV. getrocknet. – UV.: 230 (22000), 302 (4270). – IR. (Film): 1660 (konj. C = O), 1645 (HC = CH-konj.), 990 und 900 (–CH = CH₂ konj.). – NMR. (CDCl₃): 7,0–5,8 (*m*; 3-Vinylprotonen an C(3), C(4) und C(5)); 5,6–4,75 (*m*; 4-Vinylprotonen der Seitenkette); 3,2–2,0 (*m*; –CH₂–); 1,87 (*d*, *J* = 1,5 Hz, CH₃ an C(2)); 1,85–1,68 (*m*; CH₃ an C(3)); 1,2 (*s*; CH₃–C(6)).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,01 H 8,70%.

1,3,6-Trimethyl-tricyclo [5.4.0.0^{8,9}]undecan-2-on (**5** und **6**). 27 g 1,3,6-Trimethyl-tricyclo [5.4.0.0^{8,9}]undeca-5,10-dien-2-on (**3**) wurden in 200 ml Methanol mit 3 g 10proz. Pd/C hydriert. Nach 4,5 Std. war die Reduktion durch Aufnahme von 2 mol Wasserstoff beendet. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung eingedampft und das zurückgebliebene Öl bei 80–84°/0,03 Torr destilliert. Ausbeute: 27 g (98%). Das Produkt ist ein Gemisch, bestehend aus 65,5% **5** und 34,5% **6**. – IR. (Film): 1720. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 2,15–1,20 (*m*; 13 H); 1,1 (*s*; CH₃–C(1) und CH₃–C(3) von **5**; ~4 H); 1,04 (*s*; CH₃–C(1) oder CH₃–C(3) von **6**; ~1 H); 1,04 (*d*, *J* = 7 Hz; CH₃–C(6) von **5**; ~2 H); 0,98 (*s*; CH₃–C(1) oder CH₃–C(3) von **6**; ~1 H); 0,9 (*d*, *J* = 6,8 Hz; CH₃–C(6) von **6**; ~1 H). Bei Zugabe von Eu(DPM)₃ wird der intensivere CH₃–C(6)-Dublett mehr nach tieferem Feld verschoben. – MS.: 206 (*M*⁺, 100), 173 (13), 163 (25), 123 (60), 121 (63), 119 (79), 93 (95), 81 (55), 61 (40), 55 (55), 41 (82).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,82 H 10,82%

1,3,6-Trimethyl-tricyclo [5.4.0.0^{8,9}]undecan-2-on (**5**). Isoliert wurde diese Substanz, rein, bei der Herstellung von Seychellen (**1**) (*vide infra*). Die gas-chromatographische Reinheit ist über 99%. – IR. (Film): 1719 (Carbonyl). – NMR. (CDCl₃): 2,15–1,2 (*m*; 13 Protonen); 1,1 (*s*; CH–C(1) und CH₃–C(3); 6 Protonen); 1,04 (*d*; *J* = 7 Hz; CH₃–C(6)). Durch Zugabe von Eu(DPM)₃ konnte auch hier die CH₃–C(6)-Gruppe verschoben werden und durch Einstrahlung bei 3,2 ppm (H–C(6)) entkoppelt werden.

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,41 H 10,84%

1,2,3,6-Tetramethyl-tricyclo [5.4.0.0^{8,9}]undecan-2-ol (**7**+**8**). 27 g (0,131 mol) eines Keton-gemisches, bestehend aus 65,5% **5** und 34,5% **6** wurden in 200 ml Äther gelöst und bei –5° tropfenweise mit 50 ml einer ca. 2*N* Lösung von Methylolithium (ca. 0,1 mol) in Äther versetzt. Nach der Zugabe wurde bei –5° zwei Std. weitergerührt, anschliessend das überschüssige Methylolithium mit wenig Äthanol zerstört, das Gemisch auf Wasser gegossen und die Wasserphase mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Eindampfen der Ätherphase wurde das zurückbleibende, farblose Öl im Kugelrohr bei 80–90°/0,03 Torr destilliert. Ausbeute: 27 g. Die gas-chromatographische Analyse zeigte folgendes Gemisch an: 64,4% **5**, 0,5% **6**, 1% **7** und 34% **8**. Der Alkohol **8** wurde nicht rein isoliert, und charakterisiert wurde er nur als Gemisch, bestehend aus 65,5% **7** und 34,5% **8**. Gemische dieser Zusammensetzung erhält man, wenn ein (**5**+**6**)-Gemisch (65,5% **5** und 34,5% **6**) vollständig mit ca. dreifachem Überschuss von Methylolithium in siedendem Äther umgesetzt wird. Sdp.: 85–90°/0,05 Torr. – IR. (CHCl₃): 3620 und 3480 (OH). – NMR. (CDCl₃): wenig aufschlussreich; alle Protonen zwischen 2,1–0,8. – MS.: 222 (*M*⁺, 14), 207 (11), 205 (21), 204 (100), 189 (27), 179 (24), 161 (11), 123 (34), 119 (61), 109 (49), 95 (30), 43 (35).

C₁₅H₂₆O (222,36) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,17 H 11,95%

1,2,3,6-Tetramethyl-tricyclo [5.4.0.0^{8,9}]undecan-2-ol (**7**). 6,2 g **5** wurden in 50 ml Äther gelöst und mit 50 ml einer ca. 2*M* Lösung von Methylolithium versetzt und anschliessend 3 Std. zum

Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit konnte kein Edukt mehr am GC. festgestellt werden und das Gemisch wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute: 6 g (90%). Sdp.: 90°/0,05 Torr. Gas-chromatographisch >99proz. rein. – IR. (Film): 3600 und 3450 (OH). – NMR. (CDCl₃): 2,2–1,0 (*m*; 23 Protonen); 1,22 (*s*; CH₃–C \leftarrow); 1,1 (*d*; *J* = 7 Hz, CH₃–C(6)); 1,03 (*s*; tert. CH₃-Gruppe); 0,83 (*s*; kal. CH₃-Gruppe). Zugabe von Eu(DPM)₃ verschiebt die tert. CH₃-Gruppen verschieden stark. Am wenigsten wird die CH₃–C(6)-Gruppe beeinflusst. Durch Einstrahlung in das Multiplet bei 2,7 ppm bei einer mit Eu(DPM)₃ verschobenen Spektrum konnte das Dublett der CH₃–C(6) bei 1,45 ppm entkoppelt werden.

C₁₅H₂₆O (222,36) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,72 H 11,88%

Decahydro-1,4,8a-trimethyl-9-methylen-1,6-methanonaphthalin (**1**, *Seychellen*) und **A**. 27 g des oben beschriebenen Gemisches aus **5**, **6**, **7** und **8** wurden mit 45 g Natriumacetat in 300 ml Eisessig 10 Std. auf 110° erhitzt. Dann wurde das Gemisch auf 2 l Wasser gegossen und mit Pentan extrahiert. Die Pentanphase wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl wurde an 750 g Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 chromatographiert: Fraktion 1: 8,6 g Kohlenwasserstoffe bestehend aus 57,5% **1**, 39,5% **A** und 3% *epi-1* (20 m Ucon-Kapillarkolonnen); Fraktion 2: 16 g Ketone, bestehend aus 99,7% **5** und 0,3% **6**.

Die Kohlenwasserstoffreaktion wurde auf 170 g mit 10% Silbernitrat imprägniertem Kieselgel aufgetrennt. Das Gemisch wurde mit Pentan aufgetragen und die Säule solange mit Pentan eluiert bis **A** vollständig herauskam. Darauf wurde mit Pentan/Äther 1:1 das Gemisch **1** + *epi-1* aus der Säule gewaschen.

Decahydro-1,4,8a-trimethyl-9-methylen-1,6-methanonaphthalin (**1**, *Seychellen*). Sdp. (Kugelrohr): 130°/12 Torr, 70°/0,04 Torr. GC. (Ucon-Kapillarkolonnen): 95,5% **1** + 4,5% *epi-1*. Ausbeute: 4,9 g. IR., NMR. und MS. waren identisch mit denen von authentischem Material (vgl. [3] [4]).

Decahydro-1,4,8a-trimethyl-9-methylen-1,6-methanonaphthalin (*epi-Seychellen*, *epi-1*). 2 g des reinen Alkohols **7** wurden mit 4 g Natriumacetat in 20 ml Eisessig während 10 Std. auf 110° erhitzt. Das Gemisch wurde, wie oben beschrieben aufgearbeitet. Rohausbeute: 2,1 g. An der Kapillarkolonnen erscheinen 4 Pike: 20% des Gemisches sind 3 nicht identifizierte Verbindungen, 80% sind *epi-1*. Analog zu der Reinigung von **1**, wurde dieses Gemisch an einer mit 10% Silbernitrat imprägnierten Kieselgelsäule aufgetrennt. Ausbeute: 1,05 g *epi-1*. GC.: 96%. Sdp.: 125°/12 Torr. Smp. (CH₃OH): 107–108°; weisse, fettige Kristalle.

Epi-1 erscheint an der Ucon-Kapillarsäule (Kolonnen 110°, 1 Atm He) nach 195 Sek. **1** dagegen nach 165 Sek. IR. (Film): 3060 w, 3000 m, 2920 s, 2865 s, 1642 m, 1461 s, 1382 s, 1370 m, 1113 w, 1104 w, 1060 w, 1018 w, 980 w, 973 w, 945 w, 888 s, 695 w, 652 w. – NMR. (CDCl₃): 4,81 und 4,61 (je ein *d* mit *J* = 1,5 Hz; 2 Vinylprotonen); 2,32–2,16 (*m*; H–C(6)); 2,13–0,83 (*m*; 21 Protonen); 1,08 (*d* mit *J* = 7,3 Hz, CH₃–C(4)); 0,96 und 0,93 (je ein *s*; CH₃–C(1) und CH₃–C(8a)). – MS.: 204 (*M*⁺, 30), 189 (15), 175 (5), 151 (10), 147 (10), 133 (10), 122 (100), 108 (22) 107 (19), 105 (17), 95 (21), 91 (16), 81 (9), 79 (12), 67 (5), 55 (11), 41 (14), 39 (7).

1,3,6-Trimethyl-tricyclo [5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-ol (**9**). Zu 100 ml einer 70proz. benzolischen Lösung von Natrium-dihydro-bis-(2-methoxyethoxy)-aluminat (0,358 mol) wurden 30,3 g (0,15 mol) des 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-ons (**3**) in 50 ml Benzol gelöst, getropft und anschliessend 1,5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit war kein Edukt mehr im GC. feststellbar, sondern nur ein neuer, einheitlicher Pik. Das Gemisch wurde auf Eiswasser gegossen und mit 1N NaOH wurden die Aluminiumhydroxide gelöst. Anschliessend wurde mit Äther/Hexan extrahiert. Das Produkt destilliert bei 66–70°/0,05 Torr. Ausbeute 28,6 g (93,4%). – IR. (Film): 3550 (OH). – NMR. (CDCl₃): 6,32 (*d* × *d*, *J*_{10,11} = 8 Hz, *J*_{10,9} = 6 Hz; H–10); 5,94 (*d* × *d*, *J*_{11,10} = 8 Hz, *J*_{11,9} = 1,5 Hz; H–11); 5,5–5,3 (*m*; H–5); 2,93 (*d* × *d*, *J*_{2,OH} = 12,5 Hz, *J*_{2,7} oder *J*_{2,4} = 1 Hz; H–2); 2,46 (*d*, *J*_{OH,2} = 12,5 Hz; O–H); 2,5–0,93 (*m*; 15 H); 1,85 (*m*; CH₃–C(6)); 1,33 bzw. 0,92 (2 × *s*; CH₃–C(1) und CH₃–C(3)). Bei Zusatz von D₂O verschwindet die H-2/OH-Kopplung bei 2,93 und 2,46. – MS.: 204 (*M*⁺, 28), 189 (4), 171 (15), 131 (15), 123 (100), 119 (22), 111 (46), 105 (28), 94 (21), 91 (28), 77 (20).

C₁₄H₂₀O (204,31) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,38 H, 10,10%.

3,4,4a,7,8,8a-Hexahydro-3,4a,8-trimethyl-2,8:4,7-dimethano-2H-1-benzopyran (**10**) und *2,3,3a,6,7,7a-Hexahydro-2,3a,7-trimethyl-2,7 ethano-3,6-methanobenzofuran* (**11**). 3 g (1,47 · 10⁻² mol) **9** wurden in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und mit 4,7 g Hg(OAc)₂ (1,47 · 10⁻²

mol) versetzt. Das Gemisch wurde 24 Std. bei Raumtemp. gerührt und danach mit 50 ml einer 1 N NaOH-Lösung und 50 ml einer alkalischen 2proz. NaBH₄-Lösung versetzt, wobei Quecksilber ausfällt. Das Gemisch wurde mit Wasser/Hexan aufgearbeitet. Es resultierten 2,8 g (93,5%) eines farblosen Öls, welches bei 70–75°/0,03 Torr destilliert wurde. Im GC. sind ausser 7% Edukt noch 3 Pike mit kürzerer Retentionszeit (Carbowax) sichtbar. Diese sind im Verhältnis von ca. 1:1:1. Zwei dieser Pike sind nicht ganz aufgetrennt und stellen das Epimerengemisch von **10** dar. **10** und **11** konnten durch präp. GC. aufgetrennt werden (3,8 m, 15 mm \varnothing , Carbowax 20 m – 10/7/5% auf Chrom. G, AWMCS 80–100 mesh). **10**: IR. (Film): 3040, 2950, 2920, 2900 (Sch), 1475, 1450, 1380, 1040, 1025, 940, 918, 905, 825, 695. – NMR. (CDCl₃): 6,42 ($d \times d$, $J_{6,5} = 8$ Hz, $J_{6,7} = 6,5$ Hz; H–C(6)); 5,68 und 5,58 (zwei $d \times d$, $J_{5,6} = 8$ Hz, $J_{5,7} = 1,5$ Hz; H-5 der beiden Epimeren); 4,08–3,86 (m ; H-2 der beiden Epimeren); 3,13 (d , $J_{8a,4} = 2$ Hz; H-8a); 3,09 (d , $J_{8a,4} = 2$ Hz; H-8a); 2,43–2,17 (m ; H-7 der beiden Epimeren); 2,14–0,7 (kompliziertes m von 15H); 1,28 und 0,77 (je ein d , $J = 7,5$ Hz; CH₃–C(3) der beiden Epimeren); 1,38 und 1,28 (je ein s , CH₃–C(4a) der beiden Epimeren); 1,01 (s , CH₃–C(8)). – MS.: 204 (M^+ , 18), 189 (1), 149 (3), 131 (5), 119 (7), 110 (100), 109 (85), 105 (10), 93 (40), 85 (10), 77 (15).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,59 H 10,03%

11: IR. (Film): 3040, 2950, 2923, 2865, 1450, 1350, 1080, 1048, 1020, 870, 860, 810, 710. – NMR (CDCl₃): 6,5 ($d \times d$, $J_{5,4} = 8$ Hz, $J_{5,6} = 6,5$ Hz; H-5); 5,72 ($d \times d$, $J_{4,5} = 8$ Hz, $J_{4,6} = 1,5$ Hz; H-4); 3,08 (d , $J_{7a,8} = 2$ Hz; H-7a); 2,15–0,68 (m , 17 Protonen); 1,36 und 1,34 (zwei s ; 2-CH₃); 0,77 (s ; 1-CH₃). – MS.: 204 (M^+ , 1), 146 (1), 131, 133 (2) 119 (3), 111 (100), 105 (4), 91 (8), 77 (5), 65 (2).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 81,79 H 9,71%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Gy. Fráter, *Chimia* 26, 657 (1972).
- [2] N. Tsubaki, K. Nishimura & Y. Hirose, *Bull. chem. Soc. Jap.* 40, 597 (1967).
- [3] G. Wolff & G. Ourisson, *Tetrahedron Letters*, 1968, 3849.
- [4] G. Wolff & G. Ourisson, *Tetrahedron* 25, 4903 (1969).
- [5] E. Piers, R. W. Britton & W. de Waal, *Chem. Commun.* 1969, 1069.
- [6] E. Piers, W. de Waal & R. W. Britton, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 5113 (1971).
- [7] K. J. Schmalzl & R. N. Mirrington, *Tetrahedron Letters*, 1970, 3219.
- [8] R. N. Mirrington & K. J. Schmalzl, *J. org. Chemistry*, 37, 2877 (1972).
- [9] N. Fukamiya, M. Kato & A. Yoshikoshi, *Chem. Commun.* 1971, 1120.
- [10] H. Greuter, Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* 55, 526 (1972).
- [11] F. Kalberer & H. Schmid, *Helv.* 40, 779 (1957); D. Y. Curtin & R. Crawford, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1391 (1958).
- [12] W. Regel & W. von Philipsborn, *Helv.* 51, 867 (1968).
- [13] H. C. Brown & Min-Hon Rei, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5646 (1969).
- [14] D. J. Pasto & J. A. Gontarz, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 719 (1969).