

9 $\alpha$ -homotriaster-9-ene-3,7-dione (**5**) was obtained (for spectra, see section 6) together with 0.109 g of a brown oil from which 0.029 g of a white solid was separated, consisting – according to its <sup>1</sup>H-NMR-spectrum – of about 50% of **15**.

## REFERENCES

- [1] 'IUPAC-Nomenclature of Organic Chemistry', Butterworths, 1969: a) p. 108, 115; b) p. 108, see also IUPAC/IUB 1967 revised rules for nomenclature of steroids (IUPAC Information Bulletin, Nr. 33, Dec. 1968); c) p. 31, 68.
- [2] C. B. Chapleo & A. S. Dreiding, *Chimia* 28, 394 (1974).
- [3] I. A. McDonald, A. S. Dreiding, H.-M. Hutmacher & H. Musso, *Helv.* 56, 1385 (1973).
- [4] I. A. McDonald & A. S. Dreiding, *Helv.* 56, 2523 (1973).
- [5] J. Thiele & J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 369, 287 (1909).
- [6] B. Föhlich, *Synthesis*, 1972, 564.
- [7] B. Föhlich, E. Widmann & E. Schupp, *Tetrahedron Letters* 1969, 2355.
- [8] E. M. Engler, L. Chang & P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Letters* 1972, 2525.
- [9] M. P. Doyle, R. Hafter & W. Parker, *Tetrahedron Letters* 1971, 3985.
- [10] M. P. Doyle & W. Parker, *Chem. Commun.* 1969, 319.
- [11] G. A. Russel & R. G. Keske, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 4460 (1970).
- [12] J. Heller, A. Yogev & A. S. Dreiding, *Helv.* 55, 1003 (1972); *Chimia* 23, 411 (1969).
- [13] G. C. Levy & G. L. Nelson, 'Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists' p. 57, Wiley-Interscience, 1972.
- [14] *Organic Synthesis*, Coll. Vol. II, 1943, p. 446.

## 264. Über die säurekatalysierte Umlagerung von $\beta$ -Jonon-5,6-epoxid

von Werner Skorianetz und Günther Ohloff

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(19. IX. 74)

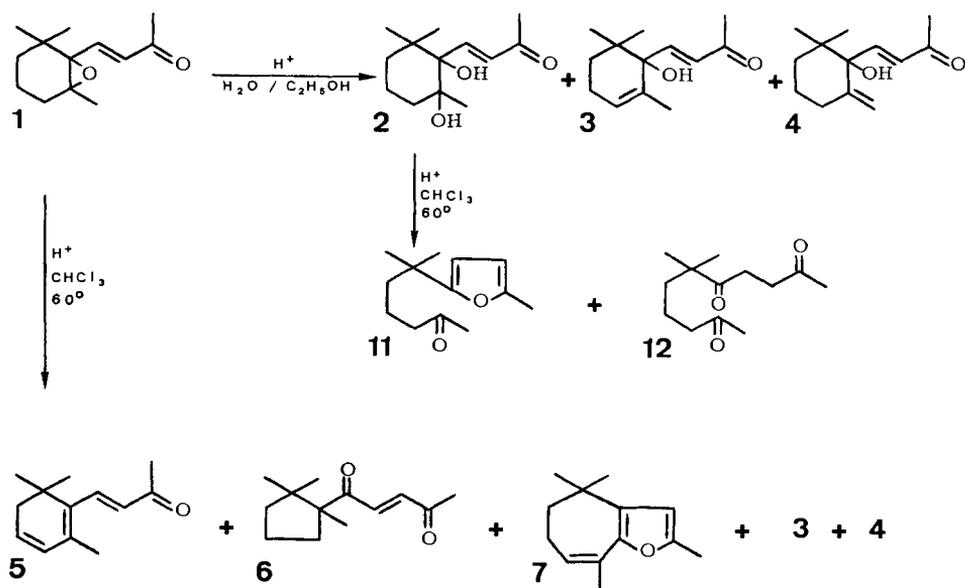
*Summary.*  $\beta$ -Ionone-5,6-epoxide (**1**) undergoes acid-catalyzed ring contraction and enlargement, concurrently, by [1,2]-alkyl shifts, to give the isomeric cyclopentane derivative **6** and the cycloheptafurane derivative **7**. Spectroscopic and chemical evidence for the structures of **6** and **7** is presented.

Die durch *Karrer* [1] begründete Chemie des  $\beta$ -Jonon-5,6-epoxids (**1**) hat in den letzten Jahren eine Renaissance erfahren. Dies nicht zuletzt wegen der Bedeutung von **1** als Glied in der Kette des Carotinoid Metabolismus. So wurde das Epoxid **1** in verschiedenen Naturprodukten<sup>1)</sup> nachgewiesen oder zur Synthese von Naturstoffen<sup>2)</sup>, teils unter biomimetischen Aspekten, eingesetzt.

Epoxid **1** geht in Gegenwart verdünnter, alkoholischer Mineralsäuren bekanntlich in die Hydroxyderivate **2**, **3** und **4** über [1] [7] [9]. Zu einem überraschend unterschiedlichen Ergebnis gelangt man jedoch bei der Einwirkung von Säuren auf **1** im wasserfreien Medium. Es wurde nämlich gefunden, dass **1** beim Erhitzen in Chloroform unter Rückfluss in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure neben den Allylalkoholen **3** und **4** (18%), 3,4-Dehydro- $\beta$ -jonon (**5**, 14%), ein Diketon **6** (3%) und das

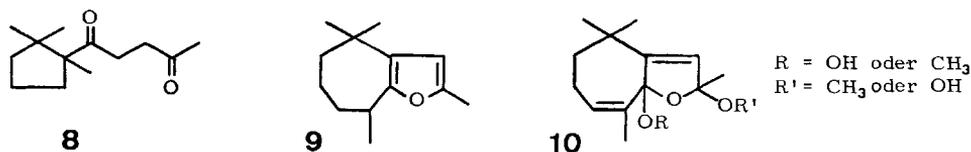
<sup>1)</sup> Z. B. in Tomaten [2], Karotten [3], in der Himbeere [4], im Schwarztee [5] und im Tabak [6].

<sup>2)</sup> Z. B. zur Synthese von Abscisinsäure [7] und Theaspirin [8].



bicyclische Furanderivat **7** (15%) liefert. Während **3**, **4** and **5** durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert werden konnten, gelang die Strukturaufklärung der beiden bisher unbekanntenen Verbindungen **6** und **7** durch kombinierte Anwendung chemischer und spektroskopischer Methoden.

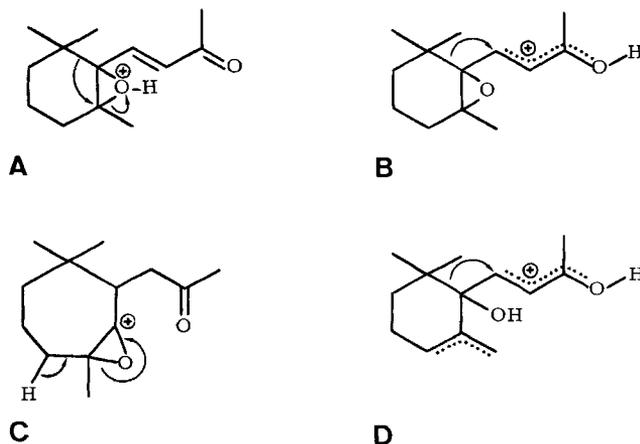
Nach Massenspektrum ( $M^+$ , 208) und Elementaranalyse ( $C_{13}H_{20}O_2$ ) ist Reaktionsprodukt **6** mit dem Epoxid **1** isomer. Absorptionsbanden bei 1680, 1612 und  $979\text{ cm}^{-1}$  im IR.-Spektrum zeigen ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Carbonylsystem an. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen zwei olefinische Protonen als AB-Spektrum bei 6,94 ppm; die darin gefundene Kopplungskonstante von 16 Hz zeigt, dass diese Protonen *trans*-ständig sind. Vier Singulette bei 2,30, 1,19, 1,10 und 0,86 ppm sprechen für das Vorhandensein einer Acetylgruppe sowie von drei weiteren Methylgruppen. Den Nachweis zweier Carbonylgruppen in **6** brachte das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, in dem sich zwei Singulette bei 204,4 und 198,2 ppm finden. Unter Aufnahme von einem Mol Wasserstoff ging **6** in das gesättigte Diketon **8** über, dessen Spektren gegenüber denen von **6** die zu erwartenden Veränderungen zeigen.



Elementaranalyse ( $C_{13}H_{18}O$ ) sowie Massenspektrum ( $M^+$ , 190) von Verbindung **7** deuteten an, dass bei seiner Bildung aus **1** ein Mol Wasser abgespalten worden war. Im IR.-Spektrum von **7** liessen sich weder Hydroxyl- noch Carbonylgruppen erkennen. Dagegen wiesen starke Absorptionen bei  $1562$  und  $801\text{ cm}^{-1}$  auf eine Furanstruktur in der Molekel hin. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum stimmten mit diesem

Befund überein. Ein Quartett bei 5,77 ppm kennzeichnet das Proton am Furanring, während ein gesplittertes Triplett bei 5,58 ppm dem olefinischen Wasserstoffatom entspricht. Die Methylgruppe des Furanringes erscheint als Dublett bei 2,00 ppm, die Methylgruppe an der Doppelbindung als Quartett bei 1,90 ppm. Die beobachteten allylischen und homoallylischen Kopplungen über die olefinische Doppelbindung stützen die Struktur im Siebenring ausgezeichnet. Das Signal der Methylenprotonen neben der geminalen Dimethylgruppe bei *ca.* 1,55 ppm ist typisch für den AA'-Teil eines AA'BB'-Systems. Der BB'-Teil (bei 2,11 ppm, allerdings noch weiter aufgespalten) entspricht den allylischen Protonen. In beiden Fällen besitzen die Methylenprotonen jeweils die gleiche chemische Verschiebung. Dieser Befund sowie die Tatsache, dass die beiden geminalen Methylgruppen als Singulett bei 1,27 ppm erscheinen, weist auf ein rasches Umklappen des Siebenringes in **7** hin. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum findet man 6 ungesättigte und 7 gesättigte Kohlenstoffatome. Die durch 'off resonance'-Technik ermittelten Multiplizitäten dieser C-Atome, die im experimentellen Teil dieser Arbeit angegeben sind, stehen in Einklang mit Struktur **7**. Die katalytische Hydrierung von **7** führte zu dem Dihydroderivat **9**, dessen Struktur ebenfalls spektroskopisch gesichert wurde. Weder **7** noch **9** liessen sich zu den entsprechenden 1,4-Diketonen hydrolysieren. Dennoch gelang der chemische Nachweis der Furanstruktur durch Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit **7** und anschließende Alkoholaddition an das intermediär gebildete Furanperoxid (Ozonid). Die Photoxygenierung von **7** in Methanol lieferte so in 43proz. Ausbeute ein kristallines Produkt, bei dem es sich aufgrund seiner analytischen und spektroskopischen Daten um das Methoxyhydroperoxid **10** handelt. Die Stellung der neu eingeführten sauerstoffhaltigen Substituenten wurde nicht aufgeklärt. Es genügte uns lediglich die Feststellung, dass **7** ein für Furane allgemein bekanntes Verhalten zeigt [10] [11].

Die im nichtwässrigen Lösungsmittel verlaufende säurekatalysierte Bildung der Reaktionsprodukte **6** und **7** kann man durch [1,2]-Alkylwanderungen in **1** erklären. Das durch Protonierung des Epoxidringes entstandene Oxoniumion **A** geht eine, durch die Pfeile symbolisierte, Pinakol-Umlagerung ein und liefert durch Ringverengung das Cyclopentyl-penten-1,4-dion **6**. Diese Reaktion, die hier u. W. zum ersten Mal an einem Jononderivat nachgewiesen worden ist, besitzt wahrscheinlich eine



biochemische Relevanz, denn sie macht die Bildung von Carotinen mit Cyclopentylresten wie Capsanthin, Capsorubin und Kryptocapsin in natürlichen Substraten verständlich [12]. Die Protonierung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppen von **1** führt zu dem mesomeren Kation **B**, das diesmal unter ringerweiternder [1,2]-Alkylverschiebung über Kation **C** in das dem Furan **7** zugrunde liegende 1,4-Diketon übergeht. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von **7** besteht in der entsprechenden Umlagerung des Kations **D**, das durch Protonierung der Allylalkohole **3** bzw. **4** entsteht. Tatsächlich gingen **3** und **4** unter analogen Bedingungen u. a. in Verbindung **9** über. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass das Diol **2** unter den gleichen Bedingungen weder **6** noch **7**, sondern das Furylketon **11** und Triketon **12** bildet [13].

### Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von G. Buffler)

**1. Allgemeine Bemerkungen.** – Die Gas-Chromatogramme (GC.) wurden mit den Geräten A-700 und 1700 der Firma *Varian-Aerograph* erhalten (3 m Säulen, gefüllt mit Silicon (SE 30) (10proz.) bzw. Carbowax (10proz.) auf Chromosorb W). Für die Säulenchromatographie wurden 1 m lange Säulen (Pyrex) mit einem Durchmesser von 2,8 cm verwendet. Als Adsorbens diente Kieselgel G für Dünnschichtchromatographie der Firma *Merck*. Es wurde unter einem Überdruck von 1 atm (Pressluft) chromatographiert. Die so erreichten Trennungen entsprachen denen der Dünnschichtchromatographie. Als Lösungsmittel wurden Mischungen aus Cyclohexan (CH) und Essigester (EE) verwendet. Die Mischungsverhältnisse sind in Volumenanteilen angegeben. Für die Dünnschichtchromatogramme (DC.) wurden DC.-Fertigplatten (Kieselgel F<sub>254</sub>) der Firma *Merck* verwendet. Entwickler: 5 ml Anisaldehyd, 5 ml konz. Schwefelsäure, 90 ml Äthanol. Die physikalischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **6**, **7**, **8**, **9** und **10** sind in Abschnitt 3 des exper. Teils zusammengefasst.

**2. Beschreibung der Versuche.** – *Säurekatalysierte Umlagerung von 1.* 3 g (0,0144 mol) **1** in 30 ml Chloroform wurden in Gegenwart einiger Kristalle *p*-Toluolsulfonsäure in einer Stickstoffatmosphäre 9 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutralgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Es wurde im Kugelrohr destilliert (100–130°/0,1 Torr). Ausbeute: 2,85 g (95%). Analog wurden 1 g (0,0048 mol) **1** in 15 ml Chloroform während 4,5 Std. erhitzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 785 mg (79%). Beide Rückstände wurden durch Säulenchromatographie (CH/EE, 8:2) aufgetrennt. In der folgenden Reihe wurden eluiert (in den Klammern ist die Farbe der Verbindungen im DC. angegeben): **7** (violett), **5** (gelb), **6** (blau), **1** (braun), **3** und **4** (grün). Die Ergebnisse der beiden Reaktionen sind in der *Tabelle 1* zusammengefasst.

Tabelle 1. Ausbeuten bei der säurekatalysierten Umlagerung von **1**

Verbindung	Reaktionsdauer			
	4, 5 Std.		9 Std.	
	mg	%	mg	%
<b>7</b>	107	11	422	14
<b>5</b>	-	-	402	13
<b>6</b>	33	3	76	3
<b>1</b>	365	37	788	26
<b>3,4</b>	153	15	810	27

**3** und **4** konnten durch erneute Säulenchromatographie (Toluol/Äther, 8:2) getrennt werden. **3**, **4** und **7** wurden aus Petroläther (30–50°) umkristallisiert. Smp. von **3**: 87° (Lit. [14]: 88°);

Smp. von **4**: 70–71° (Lit. [9]: 70°); Smp. von **7**: 41–42°. **5** wurde noch durch präparative Gas-Chromatographie (SE 30, 180°) gereinigt. Die isolierten Verbindungen **3**, **4** und **5** waren in allen Eigenschaften identisch mit authentischen Proben [7] [9] [14]. **6** wurde zur Aufnahme der Spektren noch gas-chromatographisch gereinigt (SE 30, 180°).

*Säurekatalysierte Umlagerung von 3 und 4.* 500 mg (0,0024 mol) eines Gemisches von **3** und **4** wurden in 15 ml Chloroform in Gegenwart einiger Kristalle *p*-Toluolsulfonsäure 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung (wie oben beschrieben) erhielt man 420 mg (84%), die nach GC. (SE 30, 180°) aus 22% **7**, 6% **5**, 62% **3** und **4** sowie aus 10% einer unbekannt Substanz bestanden. Die Identifizierung von **7**, **5**, **3** und **4** erfolgte gas- und dünn-schichtchromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben.

*Hydrierung von 7.* 2 g (0,0105 mol) **7** wurden in 100 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 500 mg 10proz. Pd/C hydriert. Nach Aufnahme von 240 ml Wasserstoff (95%) blieb die Reaktion stehen. Nach Abfiltrieren und Destillation (120°/0,1 Torr): 1,65 g (82%) **9**. Für die physikalischen Daten und Spektren wurde **9** gas-chromatographisch (SE 30, 180°) gereinigt.

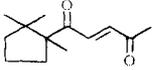
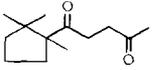
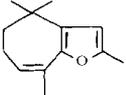
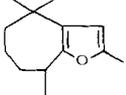
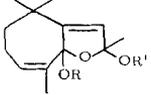
*Versuche zur Hydrolyse von 7.* 500 mg (0,0026 mol) **7** wurden in 125 ml einer alkoholischen Schwefelsäure (bereitet aus 10 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 ml H<sub>2</sub>O und 150 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 2 Std. unter Rückfluss gekocht und darauf über Nacht stehen gelassen. Im DC. (Cyclohexan/Essigester 8:2) war praktisch keine Reaktion nachweisbar. Nach Ausäthern, Neutralisieren und Trocknen konnten 420 mg (85%) **7** zurückgewonnen werden. Verlängertes Rückflusskochen von **7** (30 Std.) führte zu einem komplexen Reaktionsgemisch, das nicht weiter untersucht wurde.

*Sensibilisierte Photooxygenierung von 7.* 1,5 g (0,0079 mol) **7** wurden in 300 ml Methanol in Gegenwart von 100 mg Rose Bengale und 50 mg Hydrochinon photooxygeniert (Apparatur s. [15]). In rascher Reaktion wurden 150 ml (80%) Sauerstoff aufgenommen. Nach Verdampfen des Methanols wurde in Petroläther (30–50°) aufgenommen. Nach Eindampfen 1,79 g (90%) rötlich gefärbte, schmierige Kristalle. Sie wurden auf einer Tonplatte abgepresst und aus Petroläther unkristallisiert. 0,86 g (43%) Kristalle vom Smp. 62–64°. Positive Peroxidreaktion mit Kaliumjodid/Eisessig.

*Hydrierung von 6.* 72 mg (0,000346 mol) **6** in 20 ml Äthanol wurden in Gegenwart von 10 mg Palladium auf Aktivkohle (10%) hydriert. Aufnahme 9 ml. Nach Filtration und Eindampfen destillierte man im Kugelrohr (110°/0,01 Torr). 64 mg (88%) **8**.

**3. Physikalische und spektroskopische Daten.** – *Allgemeine Bemerkungen.* Die Elementaranalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. F. Gautschi) ausgeführt. – Die Smp. sind nicht korrigiert. – Die Brechungsindices wurden mit einem Zeiss-Refraktometer (System *Abbé*) bestimmt. – Die Infrarot-Spektren (IR.) wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Spektralphotometer, Modell A-21, Kochsalz-Optik, aufgenommen: Flüssigkeiten zwischen NaCl-Platten; bis 90° schmelzende Verbindungen als Schmelze zwischen NaCl-Platten; höher schmelzende Verbindungen mit KBr-Preßtechnik. Charakterisierung der IR.-Spektren: *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach. Wellenlängen in cm<sup>-1</sup>. – Die Protonenresonanz-Spektren (<sup>1</sup>H-NMR.) wurden mit den Geräten A 60 (60 MHz) und HA 100 (100 MHz) der Firma *Varian* sowie mit einem *Bruker* HSX 90 (90 MHz) aufgenommen. Die 60 MHz-Spektren wurden in CCl<sub>4</sub>, die 90 und 100 MHz-Spektren in CDCl<sub>3</sub> gemessen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in ppm angegeben. Es bedeuten *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett, *d* × *d* = Doppeldublett. Die hinter diesen Buchstaben in Klammern angegebenen Zahlen geben die Kopplungskonstante (*J*) in Hz an, die vor H angeführten Zahlen die durch Integration ermittelte Anzahl Protonen. – Zur Aufnahme der Kohlenstoff-13-Spektren (<sup>13</sup>C-NMR.) diente ein HA-100-Spektrometer der Firma *Varian*. Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$  in ppm; interner Standard: TMS. Abkürzungen der durch 'off resonance' ermittelten Feinstruktur: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett. – Die Massenspektren (MS.) wurden mit Hilfe eines *Atlas* CH4-Gerätes angefertigt. Einlassteil-Temperatur 150°, Ionenquellen-Temperatur ca. 250°, Elektronenenergie 70 V, Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals. – Zur Aufnahme der Ultraviolett-Spektren (UV.) diente ein *Unicam* SP 700 A. Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben, Äthanol; Wellenlängen in nm; dahinter in Klammern die Extinktion ( $\epsilon$ ). – Die 90 MHz-NMR.-Spektren sowie die MS.-Spektren wurden in der spektroskopischen Abteilung in Genf (Leitung Dr. B. Willhalm), die 60 MHz-NMR.-,

Tabelle 2. *Physikalische Daten der neuen Verbindungen*

Verbindung	Struktur	Elementarformel	Molekulargewicht	Elementaranalyse		Smp. (°C)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )
				C ber. gef.	H ber. gef.			
6		C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	208,29	74,96 74,75	9,68 9,61		1,4922	0,9974
8		C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	210,31	74,24 74,28	10,54 10,63		1,4702	0,9856
7		C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	190,27	82,06 82,02	9,54 9,55	41-42		
9		C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192,29	81,20 81,27	10,48 10,67		1,4928	0,9563 (24°)
10		C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	254,32	66,11 65,96	8,72 8,68	62-64		

R = OH oder CH<sub>3</sub>  
R' = CH<sub>3</sub> oder OH

IR.- und UV.-Spektren in der analytischen Abteilung in La Plaine (Leitung R. Starkemann) des Forschungslaboratoriums der Firmenich SA aufgenommen. Die 100 MHz-NMR.-Spektren wurden von Herrn Prof. W. von Philipsborn, Universität Zürich, vermessen.

1-(1,2,2-Trimethylcyclopent-1-yl)pent-2(trans)-en-1,4-dion (**6**). IR.: 3300 w, 2940 s, 1680 s, 1612 m, 1460 s, 1360 s, 1290 s, 1240 s, 1165 m, 1099 w, 1081 w, 1037/1020 s Dublett, 979 s, 933 w, 860 w, 728 w. – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz): 6,94/AB-Spektrum ( $J_{AB}$  16), A-Teil: 7,13, B-Teil: 6,73/2H:

$\overset{H}{\text{C}}=\text{C}-$ ; 2,30/s/4 H:  $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$  und 1H am Ring;  $\sim 1,6/m/5$  H:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-$ ; 1,19/s/3 H,

$1,10/s/3$  H, 0,86/s/3 H:  $\text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$  und  $-\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$ . – <sup>13</sup>C-NMR.: 204,4/s, 198,2/s: 2  $-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ ;

136,4/d, 135,2/d: 2 =CH; 59,5/s:  $-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ ; 44,4/s:  $-\overset{|}{\text{C}}-$ ; weitere Stellen bei 40,5, 34,4, 29,0, 25,4, 24,6, 20,3, 19,7. – MS.: 208 ( $M^+$ , < 1), 69 (100), 98 (80), 43 (77), 55 (73), 111 (64), 41 (40), 97 (36), 70 (16,8), 109 (15,3), 125 (11,1), 29 (11,1), 27 (8,9), 95 (8,4), 140 (7,9), 67 (7,4), 53 (5,8). – UV.: 235 (36500); 351 (80).

1-(1,2,2-Trimethylcyclopent-1-yl)pentan-1,4-dion (**8**). IR.: 2940 s, 1720 s, 1695 s, 1460 s, 1395 m, 1365 s, 1311 w, 1226 w, 1190 w, 1160 m, 1062 m, 1020/1005 m Dublett, 985 w, 966 w, 938 w, 762 w. – <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz): 2,72/m/4 H:  $\text{O}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ ;  $\sim 2,4/m$ , br./1 H: 1 abgeschirmtes H am Ring; 2,22/s/3 H:  $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ ;  $\sim 1,6/m$ , br./5 H:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-$ ; 1,15/s, 1,10/s, zusammen 6 H, und 0,85/s/3 H:  $\text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$  und  $\text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ . – <sup>13</sup>C-NMR.:<sup>3)</sup> 214,3,

<sup>3)</sup> Es wurde kein 'off resonance'-Spektrum aufgenommen, die Zuordnungen wurden durch Vergleich mit dem Spektrum von **6** getroffen.

207,8: 2  $\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ ; 59,5:  $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ ; 44,3:  $\overset{\text{H}}{\text{C}}-$ ; 40,1, 37,0, 34,7 (2 C-Atome), 30,2, 25,5, 24,4, 21,0, 19,6. - MS.: 210 ( $M^+$ , < 1); 69 (100), 111 (89), 55 (66), 99 (64), 43 (57), 141 (43), 41 (37), 95 (27), 110 (17,5), 101 (16,2), 29 (10,5), 30 (9,7), 27 (9,7), 39 (9,4), 28 (8,4), 71 (7,9), 81 (7,3), 70 (6,0), 112 (5,8), 97 (5,8), 68 (5,8), 53 (5,0), 57 (4,2), 83 (3,1), 123 (2,6), 56 (2,6), 152 (1,6). - UV.: Endabsorptionen bei 208; 281 (62).

2, 4, 4, 8-Tetramethyl-5, 6-dihydro-4H-cyclohepta-[b]-furan (7). IR. (54°): 3100 w, 2900 s, 2710 w, 1650 w, 1615 w, 1562 m, 1450/1440 s Dublett, 1377 m, 1358 m, 1325 m, 1300 m, 1245 m, 1181 m, 1130 s, 1111 m, 1037 s, 1004 m, 995 w, 972 w, 957 w, 949 m, 910 m, 850 m, 801 s, 713 m, 698 w. - <sup>1</sup>H-NMR. (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz): 5,77/q (~1,2)/1H: H am Furanring; 5,58/t × q (6 und ~1,5)/1H:

$\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{C}-$ ; 2,11/m/2 H:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ; 2,00/d (~1,2)/3 H: CH<sub>3</sub> am Furanring; 1,90/

$\overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \times t$  (~1,5 und ~1,5)/3 H:  $-\text{CH}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ; ~1,55/m/2 H:  $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ; 1,27/s/6 H: H<sub>3</sub>C- $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ . - Doppelresonanzexperimente: Einstrahlen bei 5,8 ppm führt zu einem s bei 2,0

ppm; Einstrahlen bei 5,6 ppm zu einem t bei 1,9 ppm. - <sup>13</sup>C-NMR.: 157,1/s und 148,8/s:  $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$ ;

128,0/s:  $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ; 126,2/d:  $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{}$ ; 118,9/s und 105,8/d:  $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H}$ ; 39,4/t:  $-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{}$ ; 37,4/s: H<sub>3</sub>C- $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ; 29,5/q (2 C-Atome): H<sub>3</sub>C- $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ; 24,8/t:  $-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{}$ ; 23,2/q:  $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ; 13,3/q:  $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ . - MS.: 190 ( $M^+$ , 47), 175 (100), 43 (39), 133 (20), 176 (16), 131 (13,5), 147 (13,0), 91 (12,6), 105 (9,2), 157 (8,2), 119 (7,7), 41 (7,7), 77 (5,8). - UV.: Endabsorption bei 213; 257 (4370).

2, 4, 4, 8-Tetramethyl-5, 6, 7, 8-tetrahydro-4H-cyclohepta-[b]-furan (9). IR.: 3100 w, 2900 s, 2710 w, 2675 w, 1620 m, 1588 w, 1560 m, 1450 s, 1370/1358 m Dublett, 1323/1308 m Dublett, 1255 s, 1205 w, 1177 m, 1153 w, 1120 s, 1093 w, 1049 w, 1020 m, 1000 m, 990 w, 968 m, 950 m, 930 w, 870 m, 824 w, 793 s, 758 w, 711 m. - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz): 5,62/s, gesplittert/1H: H am

Furanring; ~2,6/m, br./1H:  $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{C}=\text{}$ ; 2,17/s, gesplittert/3 H: CH<sub>3</sub> am Furanring; ~1,6/m,

br./6 H:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ; 1,25/s und 1,20/s, darunter bei ~1,1/d (~6), zusammen 9 H: H<sub>3</sub>C- $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$  und  $-\text{CH}=\text{CH}_3$ . - <sup>13</sup>C-NMR.: 155,3, 147,7, 124,0, 107,5: C-Atome des Furanringes; weitere Resonanzstellen bei 42,0, 37,3, 36,7, 30,4, 28,5, 28,0, 23,5, 21,8, 13,4. - MS.: 192 ( $M^+$ , 15,8), 177 (100), 43 (20), 178 (13,2), 149 (5,8), 42 (5,2), 135 (4,2), 91 (3,7), 77 (2,1), 55 (1,6). - UV.: 223 (8050).

1 (3)-Hydroperoxy-3(1)-methoxy-3, 6, 6, 10-tetramethyl-2-oxabicyclo[5, 3, 0]deca-4, 9-dien (10). IR. (KBr): 3280 s, 3100 w, 2970/2940 s Dublett, 2820 w, 1670 m, 1629 m, 1455/1435 s Dublett, 1375 s, 1355 w, 1312/1290 s Dublett, 1246 w, 1228 w, 1190/1180 s Dublett, 1118 s, 1095 s, 1045 s, 1018/1008 s Dublett, 978 w, 963 s, 948 w, 885 s, 870 m, 855 m, 843 m, 833 w, 817 w, 781 m, 725 m, 673 m. - <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz): 8,61/s/1H, verschwindet beim Zusatz von D<sub>2</sub>O: -OH; 5,9/s,

darunter t (~6), zusammen 2 H:  $-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{}$  und  $=\overset{\text{H}}{\text{C}}-$ ; 3,50/s/3 H: -OCH<sub>3</sub>; ~2,2 ppm/m, br./3 H:  $=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}$ ; 2,00/s, br./3 H:  $=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ; 1,64/s/3 H: O- $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{O}$ ; 1,18/s/3 H und 1,00/s/3 H:

H<sub>3</sub>C- $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ . - MS. (es sind nur die Hauptpeaks der wichtigsten Signalgruppen aufgezählt): 254 ( $M^+$ , fehlt), 43 (100), 31 (69), 29 (38), 107 (28), 150 (22), 59 (20), 41 (19,4), 79 (15,3), 122 (14,7), 91 (13,5), 135 (10,0), 180 (7,6), 204 (7,1), 161 (7,1), 189 (4,7), 236 (2,9), 222 (2,9).

Herrn Prof. W. von Philipsborn danken wir herzlich für die Aufnahme und Interpretation der 100 MHz-NMR.-Spektren.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *P. Karver & H. Stürzinger*, *Helv.* **29**, 1829 (1946).  
 [2] *Y. R. Naves*, *Prod. Symp. Perfumery, J. Soc. cosmetic Chem.* **22**, 439 (1971); *J. Tischer*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **243**, 103 (1936).  
 [3] *J. E. Ayers, M. J. Fishwick, D. G. Land & T. Swain*, *Nature* **203**, 81 (1964).  
 [4] *M. Winter & P. Enggist*, *Helv.* **54**, 1891 (1971).  
 [5] *F. Müggler-Chavan, R. Viani, J. Bricout, J. P. Marion, H. Mechtler, D. Raymond & R. H. Egli*, *Helv.* **52**, 549 (1969).  
 [6] *E. Demole & D. Berthet*, *Helv.* **54**, 681 (1971).  
 [7] *D. L. Roberts*, U. S. Pat. 3400158 (1968).  
 [8] *K. Ina, T. Takano, Y. Imai & Y. Sakato*, *Agr. biol. Chemistry* **36**, 1033 (1972).  
 [9] *S. Tamura & M. Nagao*, *Agr. biol. Chemistry* **33**, 1357 (1969).  
 [10] *K. H. Schulte-Elte*, Dissertation, Universität Göttingen, 1961.  
 [11] *K. Gollnick & G. O. Schenck* in '1,4-Cycloaddition Reactions', ed. by J. Hamer, S. 225, Academic Press New York-London, 1967.  
 [12] *B. C. L. Weedon* in 'Carotenoids' ed. by O. Isler, Verlag Birkhäuser AG, Basel, 1971.  
 [13] *W. Skorianetz & G. Ohloff*, *Helv.* **56**, 2025 (1973).  
 [14] *J. A. Findlay & W. D. MacKay*, *Canad. J. Chemistry* **49**, 2369 (1971).  
 [15] *W. Skorianetz & G. Ohloff*, *Helv.* **56**, 2151 (1973).

## 265. Synthese und pericyclische Reaktionen von 4,4a-Dehydro- $\alpha$ -bicyclofarnesensäureester

von György Fráter  
 SOCAR AG, Dübendorf

(19. IX. 74)

*Summary.* The title compound **3** was isolated after pyrolysis of *cis/trans*-**1** at 240°, respectively of *cis/trans*-**8** at 156°. Thermolysis of *cis/trans*-**8** at 111° resulted in the deconjugated product **9**, which subsequently could be rearranged *via* a [1,7] H-shift preferentially into the *trans*-isomer of **8**. Upon heating at 250°, **3** underwent a series of pericyclic reactions to furnish **11**, whereas *epi*-**3** did not react under these conditions.

Erhitzt man 3-Methyl-5 (2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-penta-2-*cis/trans*-4-*trans*-2,4-dien-carbonsäureäthylester (**1**, 82% *all-trans*, 18% 2-*cis*, 4-*trans*) während 6,5 Std. auf 240°, so werden in 80% Ausbeute zwei Hauptprodukte im Verhältnis von 3:1 gebildet. Da die zwei Ester sich nur auf Glaskapillarkolonnen (20 m SF-96) trennen liessen, wurde das Estergemisch zu den Säuren versieft und aus Hexan kristallisiert. Durch Veresterung der auskristallisierten Säure **2** (Smp. 128–130°) konnte das Hauptprodukt des Pyrolysegemisches zurückerhalten werden. Dabei handelt es sich um den *trans*-2,5,5,8a-Tetramethyl-1,5,6,7,8,8a-hexahydro-naphthalin-1-carbonsäureäthylester (*trans*-4,4a-Dehydro- $\alpha$ -bicyclofarnesensäureester) (**3**). Die UV.-Absorption  $\lambda_{\max} = 283$  nm ( $\epsilon = 5300$ ) und die IR.-Absorption bei 1738  $\text{cm}^{-1}$  bestätigen das Dienchromophor<sup>1)</sup> und die nicht konjugierte Estergruppe. Im NMR.-

<sup>1)</sup> Für **3** lässt sich  $\lambda_{\max} = 278$  nm berechnen [1]. Vgl. aber die UV.-Spektren von  $\alpha$ -Safransäureäthylester ( $\lambda_{\max} = 270$  nm) mit denjenigen des konjugierten Isomeren,  $\beta$ -Safransäureäthylester ( $\lambda_{\max} = 274$  nm) [2].