

- [7] G. Ohloff, Liebigs Ann. Chem. 627, 79 (1959).
 [8] A. G. Armour, G. Büchi, A. Eschenmoser & A. Storni, Helv. 42, 2233 (1959).
 [9] J. A. Marshall & J. P. Arrington, J. org. Chemistry 36, 214 (1971).
 [10] A. van Wageningen & H. Cerfontain, Tetrahedron Letters 1972, 3679.
 [11] H. R. Wolf & M. P. Zink, Helv. 56, 1062 (1973).
 [12] C. Krug, Th. J. de Boer, H. G. Having, R. Ter Heide & H. Boelens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 87, 641 (1968).
 [13] G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. B 26, 274 (1970).
 [14] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 214, Kynoch Press, Birmingham 1962.
 [15] R. F. Stewart, E. R. Davidson & W. T. Simpson, J. chem. Physics 42, 3175 (1965).
 [16] C. K. Johnson, ORTEP, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 3794 (1965).
 [17] G. Ohloff & G. Uhde, Helv. 53, 531 (1970).
 [18] W. Skorianetz & G. Ohloff, Helv. 59, 1 (1976).
 [19] R. R. Sauers, W. Schinski, M. M. Mason, E. O'Hara & B. Byrne, J. org. Chemistry 38, 642 (1973).
 [20] N. C. Yang, M. Nussim & D. R. Coulson, Tetrahedron Letters 1965, 1525.
 [21] D. R. Arnold, Advances in Photochemistry 6, 301 (1968).
 [22] N. J. Turro & P. A. Wriede, J. Amer. chem. Soc. 92, 320 (1970).
 [23] W. K. Robbins & R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 92, 6077 (1970).
 [24] W. C. Herndon, Fortschr. chem. Forsch. 46, 141 (1974).
 [25] D. C. Nonhebel & J. C. Walton in 'Free Radical Chemistry', S. 498, Cambridge University Press 1974; M. J. Perkins in 'Organic Reaction Mechanisms', herausgeg. von B. Capon & C. W. Rees, Interscience, London 1968, S. 293.
 [26] R. A. Cormier, W. L. Schreiber & W. C. Agosta, J. Amer. chem. Soc. 95, 4873 (1973); R. A. Cormier & W. C. Agosta, *ibid.* 96, 618 (1974).
 [27] J. C. Dalton & N. J. Turro, Ann. Rev. physic. Chemistry 21, 499 (1970).
 [28] K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, Tetrahedron Letters 1964, 1143.
 [29] K. Ratcliffe & R. Rodehorst, J. org. Chemistry 35, 4000 (1970).
 [30] H. C. Brown, S. Ikegami & J. H. Kawakami, J. org. Chemistry 35, 3243 (1970).
 [31] D. Guénard, Diss. Université de Paris-Sud 1974.
 [32] M. Stoll, Helv. 38, 1587 (1955).
 [33] P. de Tribolet, Diss. ETH Zürich, 1955.
 [34] A. Skita, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 3312 (1912).

5. Neue Ambra-Riechstoffe durch photochemische Reaktionen von 15, 16-Dinorlabd-8(20)-en-13-on

Photochemische Reaktionen [1], 84. Mitteilung

von **Günther Ohloff** und **Christian Vial**

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

und von **Hans Richard Wolf** und **Oskar Jeger**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen
 Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(25. IX. 75)

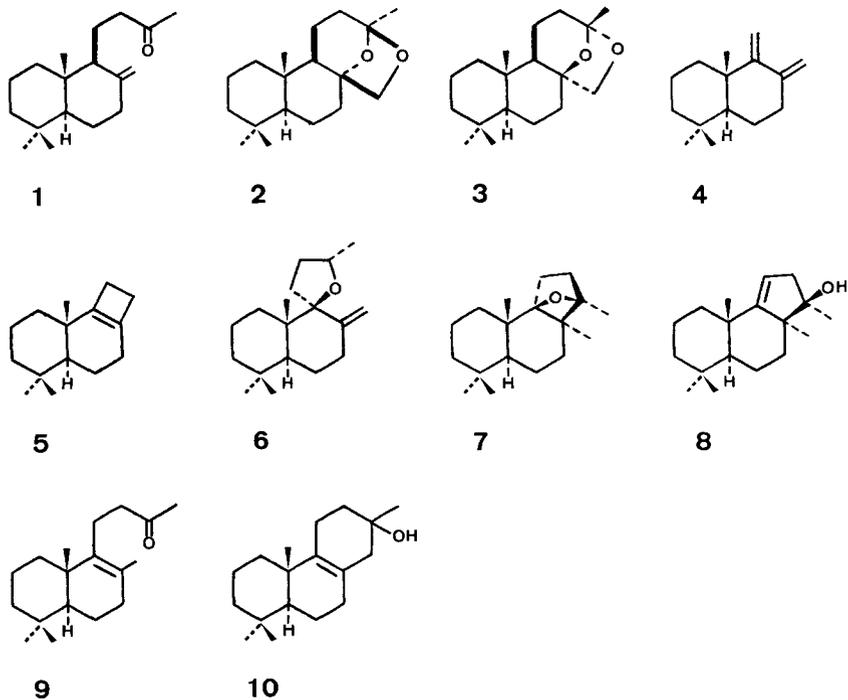
New Ambra Odorants by Photoreactions of 15, 16-Dinorlabd-8(20)-en-13-one.

Summary. UV-irradiation of 15,16-dinorlabd-8(20)-en-13-one (**1**) led to the fragmentation product **4** and its photo-cyclisation product **5**. Ethers **6** and **7** and the β , γ -unsaturated alcohols **8** and **10** were formed *via* ketone **9**, a double bond isomer of **1**. The olfactory properties of the photo-products are described.

Diterpenoide Äther der nor-Labdanreihe wurden als Geruchsstoffe mit den Geruchsqualitäten der grauen Ambra entwickelt [2]. Einen Zugang zu dieser neuen Riechstoffklasse verschaffte man sich unter anderem über das C₁₈-Keton des Manools **1**, das als Ausgangsmaterial zur Herstellung der diastereomeren intramolekularen Acetale **2** und **3** diente [3] [4]. Um unsere Kenntnisse über die Zusammenhänge von Geruch und Konstitution der Riechstoffe vom Ambra-Typus [5] [6] zu erweitern, wurde das Methylketon **1** einer Photolyse unterzogen, in der Hoffnung, auf diese Weise zu sauerstoffhaltigen Verbindungen bisher unbekannter Struktur zu gelangen. Unsere Annahme, neue Modellverbindungen kennenzulernen, gewann um so mehr an Wahrscheinlichkeit, nachdem neue und originelle Photolyseprodukte von dem in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Dihydro- γ -jonon erhalten wurden [1]. Dieses Jononderivat weist alle funktionellen Merkmale vom Methylketon **1** auf.

Beim Bestrahlen von **1** in Pentanlösung mit einem Quecksilberhochdruckbrenner über eine längere Zeitspanne entstand ein komplexes, ambraartig riechendes Reaktionsgemisch von mehr als zwölf Substanzen. Durch Chromatographie an Silicagel und anschliessende präparative Gas-Chromatographie wurden die sechs Hauptprodukte, welche insgesamt 80% des Reaktionsgemisches darstellen, in reiner Form gewonnen. Aufgrund der spektroskopischen Daten, die im Detail dem experimentellen Teil zu entnehmen sind, wurden ihre Strukturen im Sinne der Formeln **4** und **6–10** festgelegt.

Der Sesquiterpenkohlenwasserstoff **4**, offensichtlich durch *Norrish*-Typ II-Fragmentierung in 18proz. Ausbeute aus **1** entstanden, zeigt ein dem monoterpenoiden



1,1-Dimethyl-2,3-dimethylidencyclohexan [7] verwandtes IR.-Spektrum mit starken Banden seiner exocyclischen Doppelbindungen bei 890, 1620, 1630 und 3085 cm^{-1} . In Gegenwart von dienophilen Reagentien geht das Dien **4** erwartungsgemäss eine *Diels-Alder*-Reaktion ein. So liefert es mit Acrolein ein Gemisch aus zwei [4 + 2] Addukten. Allerdings geht **4** unter den Belichtungsbedingungen sofort nach seiner Entstehung in das isomere Cyclobutanderivat **5** über. Der tricyclische Kohlenwasserstoff **5** lässt sich durch Chromatographie des rohen Photolysegemisches an SiO_2 und unter Vermeidung erhöhter Temperaturen während seiner Aufarbeitung ohne Schwierigkeiten isolieren. Unter gas-chromatographischen Bedingungen wird **5** quantitativ in **4** zurückverwandelt.

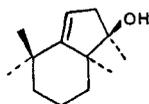
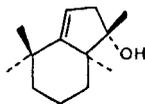
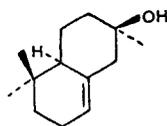
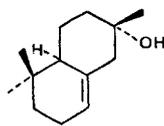
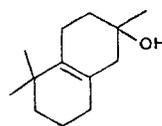
Die nach vollständigem Umsatz von Keton **1** erfolgte photochemische Bildung der beiden Äther **6** und **7** (13,2 bzw. 12,3%) ebenso wie diejenige der tertiären β,γ -ungesättigten Alkohole **8** und **10** (5,7 bzw. 9%) erklärt sich eher aus dem tetrasubstituierten Methylketon **9** (20,4%) als aus dem ursprünglich semicyclischen Isomeren **11**). Bei einem nach 30 Min. Belichtungsdauer erfolgten Eduktumsatz von 30% lagen **1** zu 40% und **9** zu 60% vor. Für die Entstehung von **4** sowie anderer Photoprodukte gab es zufolge der ^1H -NMR.-Analyse noch keinen Hinweis. Nach 3stdg. Photolyse war jedoch das Methylketon **1** praktisch vollständig in sein Isomeres **9** umgewandelt worden. Der Kohlenwasserstoff **4** hatte sich bis dahin bereits gebildet, während die übrigen Photolyseprodukte erst etwa zur Hälfte entstanden waren. Mit fortschreitender Belichtungsdauer nimmt der Gehalt an **6**, **7**, **8** und **10** auf Kosten des Methylketons **9** proportional zu.

Der flüssige Tetrahydrofuranyläther **6** zeigt im IR.- und NMR.-Spektrum die typischen Banden bzw. Signale einer semicyclischen Doppelbindung. Das einem Proton entsprechende Sextett ($J = 6$ Hz) um 3,73 ppm ist dem Wasserstoffatom neben der Ätherfunktion zuzuordnen. Aus Modellbetrachtungen geht hervor, dass **6** mit axialer Spiroätherbindung und quasiaxialer α -Methylgruppe am Tetrahydrofuranring die für die Molekel günstigste Konfiguration aufweist. Im Einklang mit diesen Überlegungen steht die Tatsache seiner stereospezifischen Bildungsweise, die mit der intramolekularen Abstraktion eines Allylwasserstoffatoms von der Methylgruppe in **9** beginnt. Die Struktur des kristallinen β,γ -ungesättigten Alkohols **10** wurde durch Vergleich mit einem Cyclisierungsprodukt sichergestellt, das durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Keton **1** nach dem Vorbild der α -Ambrinolbildung aus Dihydro- γ -jonon [8] gewonnen wurde. Der ebenfalls nur in einer diastereoisomeren Form gebildete Alkohol **8** (5,7%) zeigte im NMR.-Spektrum erwartungsgemäss Signale für fünf tertiäre Methylgruppen im Bereich zwischen 0,85 und 1,11 ppm. Das Vinylproton trat als doppeltes Dublett bei 5,13 ppm auf, während die Allylwasserstoffatome um 2,03 und 2,43 ppm erschienen und für die eine Kopplungskonstante von jeweils 16 Hz gemessen wurde. Mit FOD als Verschiebungsreagens wurde für das allylische α -Proton und die Hydroxylgruppe die gleiche Konfiguration nachgewiesen. Der tetracyclische Äther **7**, in 12proz. Ausbeute in kristalliner Form gewonnen, ist durch eine intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition im Sinne einer

1) Im Gegensatz dazu wird das der Verbindung **10** analoge β -Ambrinol (**15**) direkt bei der Bestrahlung von Dihydro- γ -jonon gebildet und nicht erst nach vorhergehender Isomerisierung der Doppelbindung in die tetrasubstituierte Lage; **15** war nämlich nicht unter den Photolyseprodukten des Dihydro- β -jonons aufzufinden [1].

Paternò-Büchi-Reaktion aus **9** gebildet worden. Durch Thermolyse oberhalb 190° liess sich der tetracyclische Äther **7** praktisch vollständig in sein Edukt **9** zurückverwandeln.

Von den hier beschriebenen Verbindungen **1**, **4** und **6-10** besitzen lediglich die Photolyseprodukte **4**, **7** und **8** olfaktorische Eigenschaften, während sich alle übrigen Komponenten **1**, **6**, **9** und **10** als geruchlos herausstellten²⁾. Während der Geruch des 1,3-Diens **4** als holzig und harzig beschrieben werden kann, handelt es sich bei dem tetracyclischen Äther **7** und dem β,γ -ungesättigten Alkohol **8** um Riechstoffe vom Ambra-Typus. Dabei weist der diterpenoide Alkohol **8** die gleichen molekularen Merkmale auf wie das in der vorausgegangenen Arbeit [1] beschriebene sesquiterpenoide Analoge **11**. Bemerkenswerterweise besitzt **11** einen ausserordentlich starken ambraartigen Geruch, der demjenigen des α -Ambrinols (**13**) [8] sehr ähnlich ist³⁾. Sein Epimeres **14** ist hingegen ebenso geruchlos wie **12**. Leider besitzen wir nicht den der Verbindung **8** entsprechenden α -Alkohol⁴⁾, um den Ring der stereochemischen Analogie für die Auslösung der Sinneswahrnehmung bei allen 3 diastereoisomeren

**11****12****13****14****15**

Paaren schliessen zu können. Schliesslich stellen wir fest, dass der tricyclische Alkohol **10** ebenso geruchlos ist wie das bekannte β -Ambrinol **15**³⁾.

Die ETHZ-Gruppe dankt der *Ciba-Geigy AG*, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Smp. sind unkorrigiert. Die Analysen und Bestimmungen der physikalischen Konstanten führte unser mikroanalytisches Laboratorium unter der Leitung von Dr. F. Gautschi aus.

²⁾ Die organoleptischen Analysen wurden in der *Firmenich SA*, Genf, von einem Experten-ausschuss unter Leitung von Herrn Dr. D. Kastner vorgenommen. Die der Verbindung **6** entsprechenden C(13)-epimeren Äther mit Δ^7 -Doppelbindung [9] erwiesen sich ebenfalls als geruchlos

³⁾ Diese Beobachtung [8b] wurde in unserem Laboratorium an reinen Verbindungen verifiziert. Wir danken Herrn W. Giersch für die ausgeführten Experimente und Herrn Dr. F. Gautschi für die gas-chromatographische Reinigung der Ambrinole **13-15**.

⁴⁾ Die Experimente zu seiner Darstellung sind im Gange.

Die präparativen gas-chromatographischen Trennungen von Substanzgemischen erfolgten mit einem *Aerograph*-Gas-Chromatographen der Firma *Wilkins*, Modell A 700 Autoprep; 2,50 m Säule mit 10% Carbowax beladen. Arbeitstemperatur 220–230°.

Spezifische Drehungen: *Perkin-Elmer* Polarimeter 141 oder *Schmidt und Hänsch* Polatronic I.

UV.-Spektren: *Unicam* SP 701. Die IR.-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer* Spektralphotometer Modell A-21 mit NaCl-Optik aufgenommen und die Absorptionsbanden sind in cm^{-1} angegeben. Zur Aufnahme der NMR.-Spektren diente, wenn nichts anderes vermerkt, ein *Varian* A-60 Spektrophotometer mit einer Frequenz von 60 MHz. Normalerweise wurden für die Spektrenaufnahme 3–5proz. Lösungen in CCl_4 mit Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internem Standard verwendet. Die Signale sind als δ -Werte in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten in Hz. Wenn nichts anderes vermerkt, wird ihre Struktur durch folgende Abkürzungen angegeben: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; q = Quadriplett; m = Multiplett; br. = breites, mehr oder weniger strukturiertes Signal. Die Massen-Spektren (MS.) wurden mit Hilfe eines *Atlas*-CH4-Gerätes angefertigt. Elektronenenergie 70 V, Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Es wird jeweils nur das stärkste Signal einer Fragmentgruppe angegeben. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals.

Belichtung von 15,16-Dinorlabd-8(20)-en-13-on (1). Das für unsere Untersuchungen notwendige C_{18} -Keton **1** wurde durch Abbau von (+)-Manool [10] (Smp. 43–46°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +30,7$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$)) nach der von *Demole & Wüest* [11] ausgeführten Modifikation des Verfahrens von *Schenk et al.* [3] gewonnen und im Vakuum destilliert (Sdp. 138–140°/0,1 Torr). Zur besonderen Reinigung wurde Keton **1** über Silicagel (*Merck*) chromatographiert und mit Hexan/Äther 9:1 eluiert. Konstanten von **1**: $d_4^{20} = 0,9740$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5069$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36,5^\circ$ ($c = 10,6/\text{CHCl}_3$). – IR. (NaCl -Pille): 1715 (Carbonylgruppe); 885, 1640 und 3080 (exocyclische Doppelbindung). – NMR. (CCl_4): 0,70, 0,81 und 0,88/3s/9 H: $\text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\text{C}}-$; 2,02/s/3 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$; 4,38 und 4,75/2s/2 H: $\text{H}_2\text{C}=\overset{|}{\text{C}}-$. – MS.: M^+ 262 (15); m/e : 43 (100), 137 (85), 81 (63), 41 (62), 95 (60), 69 (49), 55 (41), 107 (39), 204 (27), 247 (16).

1,241 g (47,36 mmol) C_{18} -Keton **1** wurden unter Argon in 190 ml *n*-Pentan hinter Quarz mit dem vollen Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners (QM 125, *MEDA-Licht AG*, Basel) bestrahlt. Der Photolyseverlauf wurde gas-chromatographisch verfolgt (5proz. SE-30 auf Chromosorb W (60–80), 240°). Nach 30 Min. (Eduktumsatz 11%), nach 60 Min. (Eduktumsatz 23%) und nach 90 Min. (Eduktumsatz 30%) wurden der Photolyselösung je 20 ml entnommen. Man engte die Proben ein und nahm ihre ^1H -NMR.-Spektren auf. Die Integration über die Signale zeigte für die Proben folgende Produktverteilung: Die 1. Probe (30 Min.) enthielt 75% **1** und 25% **9**, die 2. Probe (60 Min.) 50% **1** und 50% **9** und die 3. Probe (90 Min.) 40% **1** und 60% **9**. Neben den Protonensignalen der isomeren Ketone **1** und **9** wurden keine Signale aufgefunden, die auf die Bildung weiterer Produkte hinweisen.

In einem präparativen Ansatz wurden 15 g Keton **1** in 2500 ml gasfreiem Pentan in einer Quarzapparatur 118 Std. lang mittels einer Quecksilberhochdrucklampe (*Hanau* TQ 700 Watt) unter Argon-Atmosphäre belichtet. Danach wurde das Lösungsmittel im RV. (*Büchi*) abgedampft und der eduktfreie Rückstand in einem Kugelrohr destilliert: Sdp. 100–180°/0,3 Torr. 13,7 g dieses Destillats wurden daraufhin an 500 g SiO_2 (*Merck*) chromatographiert, wobei man zunächst mit 1000 ml Hexan und anschliessend mit Hexan/Äther 9:1 eluierte. Dabei erhielt man die folgenden Verbindungen, die in der Reihenfolge ihrer Eluierung aufgeführt werden.

(1*S*,6*S*)-1,7,7-Trimethyl-2,3-dimethylen-trans-bicyclo[4.4.0]dekan (**4**). Nach gas-chromatographischer Analyse machte **4** 17,8% des destillierten Photolyseproduktes aus. $d_4^{20} = 0,9215$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5092$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -165,2^\circ$ ($c = 11,5/\text{CHCl}_3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (204,34) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,38 H 11,64%

UV. (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 216 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6000$)⁵⁾. – IR. (flüssig): 890, 1620, 1635, 1790, 3085 (2 konjugierte exocyclische Doppelbindungen). – NMR. (CCl_4): 4,65/m br.; $J = 24 \text{ Hz/4 H}$: 2 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$; 0,88 und 0,94 2s/9 H: $\text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\text{C}}-$. – MS.: M^+ 204 (82); m/e : 41 (100), 91 (93), 133 (90), 107 (85), 105 (85), 119 (82), 93 (75), 55 (73), 189 (70), 79 (68).

⁵⁾ Vgl. das UV.-Spektrum von 1,1-Dimethyl-2,3-dimethylen-cyclohexan [7].

0,4 g **4** und 0,4 g frisch destilliertes Acrolein wurden in einem geschlossenen Rohr unter Stickstoff $1\frac{1}{2}$ Std. lang auf 185° erhitzt. Kugelrohrdestillation (Büchi KR) zwischen 160 und 170° bei $0,1$ Torr ergab $0,4$ g (79% d. Th.) eines Aldehyds ($[\alpha]_D^{20} = +120,62$ ($c = 1,38/\text{CHCl}_3$)), der nach gas-chromatographischer Analyse aus zwei regioisomeren Verbindungen bestand.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$ (260,40) Ber. C 83,02 H 10,84% Gef. C 83,14 H 10,90%

IR. (flüssig): 1725 (starke Carbonylbande). – NMR.: $0,8\text{--}1,4/s/9$ H: $\text{H}_3\text{C--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}$; $9,7\text{--}9,8/m/1$ H: H--CO-- . – MS.: M^+ 260 (48%); m/e : 28 (100), 245 (74), 41 (56), 69 (49), 91 (44), 175 (40), 55 (37), 149 (28), 107 (27), 81 (26) und 105 (26).

(13S)-9,13-Epoxy-15,16-dinor-9 β -labd-8(20)-en (**6**). Der tricyclische Äther **6**, der 13,2% des Photolysegemisches ausmachte, wurde durch präp. Gas-Chromatographie gereinigt: $d_4^{20} = 0,9815$; $n_D^{20} = 1,5059$; $[\alpha]_D^{20} = +30,6^\circ$ ($c = 9,8/\text{CHCl}_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ (262,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,43 H 11,82%

IR. (flüssig): $890, 1640, 1785, 3085$ (exocyclische Doppelbindung). – NMR.: $4,55$ und $4,85/2m/2$ H: $\text{H}_2\text{C=}$; $3,73/m$; $J = 34/1$ H: $\text{H--}\overset{|}{\text{C}}\text{--O--}$; $1,16/d$; $J = 6/3$ H: $\text{H}_3\text{C--}\overset{|}{\text{C}}\text{--O--}$; $0,90, 0,80$ und $0,77/3s/9$ H: 3 CH_3 . – MS.: M^+ 262 (26); m/e : 125 (100), 69 (39), 138 (36), 41 (21), 124 (20), 55 (16), 43 (10), 95 (7).

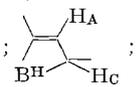
Oxetanderivat **7**. 12,3% der Photolyseprodukte. Smp. $54\text{--}56^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +8,9^\circ$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ (262,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,36 H 11,72%

NMR.: $1,06, 0,97, 0,88, 0,85$ und $0,75/5s/15$ H: 5 CH_3 ; die übrigen 15 Protonen erscheinen im Spektrum von $0,75$ bis 2 ppm als unaufgelöstes Multiplett. – MS.: M^+ 262 (3%); m/e : 191 (100), 109 (91), 121 (85), 43 (70), 41 (53), 95 (49), 189 (43), 69 (38), 173 (38), 55 (37), 163 (35).

β, γ -ungesättigter Alkohol **8**. 5,7% der Photolyseprodukte. Smp. $68\text{--}70^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +41,7^\circ$ ($c = 9,8/\text{CHCl}_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ (262,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,38 H 11,54%

IR. (flüssig bei 60°): 3480 s, --OH . – NMR.: $5,13/2s$, $J_{AX} = 3$, $J_{BX} = 1,6/1$ H: ; $2,43/2$ d; $J_{AB} = 16$, $J_{BX} = 1,6/1$ H; $2,03/2$ d; $J_{AB} = 16$, $J_{AX} = 3/1$ H; $1,52/s/1$ H; $1,11, 1,02, 0,89$ und $0,85/4s/15$ H: 5 CH_3 . – MS.: M^+ 262 (9); m/e : 43 (100), 41 (67), 229 (65), 95 (63), 191 (60), 121 (58), 69 (50), 189 (50), 55 (47), 93 (44), 244 (22).

15,16-Dinorlabd-8-en-13-on (**9**). 20,4% der Photolyseprodukte. Eine säulen-chromatographisch abgetrennte Probe von Keton **9** wurde durch präp. Gas-Chromatographie gereinigt: $d_4^{20} = 0,9883$; $n_D^{20} = 1,5100$; $[\alpha]_D^{20} = +67,1^\circ$ ($c = 11,9/\text{CHCl}_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ (262,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,27 H 11,46%

IR. (flüssig): $>\text{C=O} = 1715$ s. – NMR.: $2,03/3$ H: $\text{O=C--}\overset{|}{\text{C}}\text{H}_3$; $1,52/s/3$ H: $=\overset{|}{\text{C}}\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{H}_3$; $0,92, 0,87$ und $0,83/3s/9$ H: 3 CH_3 . – MS.: M^+ 262 (5); m/e : 43 (100), 41 (65), 95 (48), 121 (45), 189 (45), 93 (41), 191 (41), 55 (39), 119 (39), 204 (22), 244 (6). Methylketon **9** stimmte in allen seinen Eigenschaften mit einem authentischen Präparat [12] überein.

β, γ -ungesättigter Alkohol **10**. 9% der Photolyseprodukte. **10** ist mit einem unbekanntem Photolyseprodukt (4,7% des Gesamtgemisches) verunreinigt, von dem es sich nur schwer trennen lässt. Es wurde daher mit einem Produkt verglichen, das wie folgt hergestellt wurde: 5 g Keton **1** in 50 ml Methanol wurden entsprechend den Bedingungen der Dihydro- γ -jonon-Cyclisierung [8a] mit 50 g 20proz. Schwefelsäure 7 Tage lang bei RT. unter starkem Rühren behandelt. Anschliessend wird 3mal mit Petroläther ($30\text{--}50^\circ$) extrahiert und die organische Phase zunächst mit 6proz. NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser neutral gewaschen. Über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, wird der Rückstand über 400 g Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt. III) chromatographiert. Es wird nacheinander mit 500 ml Hexan, 500 ml Hexan/Äther 19:1 und weitere 2mal mit 500 ml Hexan/Äther 18:2 bzw. 17:3 eluiert. Auf diese Weise wurden 1,7 g

reiner Alkohol **10** in kristalliner Form isoliert, der bei 60°/0,05 Torr sublimiert wurde. Smp. 89–90°. $[\alpha]_D^{20} = +77,2^\circ$ ($c = 8,9/\text{CHCl}_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ (262,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,14 H 11,38%

IR. (flüssig bei 95°): —OH = 3390 s. — NMR.: 1,57/s/OH; 1,08, 0,98, 0,84 und 0,83/4s/12 H: 4 CH_3 . Anzeichen für das Vorhandensein olefinischer Protonen waren nicht gegeben. — MS.: M^+ 262 (6); m/e : 229 (100), 244 (87), 43 (73), 41 (65), 105 (60), 121 (57), 120 (55), 91 (53). Dieses Produkt war nach gas-chromatographischer Analyse an 3 Kolonnen (1. Carbowax; 2. SE 30; 3. Apiezon L) mit dem Photolyseprodukt **10** identisch.

Tricyclischer Kohlenwasserstoff 5. Die rohen Photolyseprodukte von **1** wurden vor einer thermischen Behandlung an einer Silicagel-Kolonnen (SiO_2 Merck) unter den weiter oben angegebenen Bedingungen chromatographiert. 18% des Reaktionsgemisches bestand aus einem Kohlenwasserstoff, der sich durch Kugelrohrdestillation (automatische Apparatur Büchi KR) bei 100°/0,001 Torr unzersetzt destillieren liess und folgende Konstanten aufwies: $[\alpha]_D^{20} = +57,35$ ($c = 11,5/\text{CHCl}_3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (204,34) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,28 H 12,10%

Das IR.-Spektrum von **5** unterscheidet sich in charakteristischer Weise von demjenigen des Diens **4**, indem es im wesentlichen aus Gerüstschwingungen besteht. Anzeichen für das Vorhandensein von unsymmetrischen Doppelbindungen. — NMR.: 0,85, 0,89 und 1,0/3s/9 H: >C-CH_3 ; 2,35/s/4 H:



; keine Protonen unterhalb 2,35 ppm. — MS.: M^+ 204 (54); m/e : 41 (100), 161 (94), 28 (81), 91 (78), 105 (65), 119 (64), 107 (63), 189 (59), 93 (58), 55 (57), 69 (52) und 81 (48).

$1\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen von **5** auf 185° im geschlossenen Rohr unter Stickstoff liefert neben 20% eines harzartigen Produktes in 80proz. Ausbeute Dien **4**: $[\alpha]_D^{20} = -166,88^\circ$ ($c = 1,64/\text{CHCl}_3$). IR-, NMR.- und MS. dieser Verbindung war identisch mit den entsprechenden Aufnahmen des weiter oben beschriebenen Diens **4**.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 83. Mitt.: M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger, *Helv.* 59, 32 (1976).
- [2] M. Stoll & M. Hinder, *Helv.* 33, 1251, 1308 (1950); L. Ruzicka & C. F. Seidel, *ibid.* 33, 1285 (1950); C. Collin-Asselineau, E. Lederer, D. Mercier & J. Polonsky, *Bull. Soc. chim. France* 17, 722 (1950); vgl. dazu das Übersichtsreferat G. Ohloff, *Fortschr. chem. Forsch.*, Bd. 12, H. 2, S. 198, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1969.
- [3] H. R. Schenk, H. Gutmann, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* 35, 817 (1952).
- [4] U. Scheidegger, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 45, 400 (1962).
- [5] Zur Definition vgl. die Schlussbetrachtung auf S. 421 der Arbeit [4].
- [6] G. Ohloff in G. Ohloff und A. F. Thomas, *Gustation and Olfaction*, S. 178, Academic Press London-New York 1971; R. C. Cambie, A. F. Preston & P. D. Woodgate, *Austral. J. Chemistry* 26, 1821 (1973); R. C. Cambie, K. N. Joblin, N. K. McCallum, *ibid.* 23, 1439 (1970); P. K. Grant, H. T. L. Liau & M. Nicholls, *ibid.* 26, 1815 (1973) und *Tetrahedron* 29, 2769 (1973); W. Sandermann & K. Bruns, *DOS* 1.518.281; W. Sandermann & R. Casten, *Parf. Kosm.* 54, 335 (1973).
- [7] G. Ohloff, *Liebigs Ann. Chem.* 627, 79 (1959).
- [8] a) M. Stoll & M. Hinder, *Helv.* 38, 1593 (1955); M. Stoll, C. F. Seidel, B. Willhalm & M. Hinder, *ibid.* 39, 183 (1956); b) A. G. Armour, G. Büchi, A. Eschenmoser & A. Storni, *ibid.* 42, 2233 (1959).
- [9] M. S. Hadley & T. G. Halsall, *J. chem. Soc., Perkin I*, 1974, 1334.
- [10] G. Ohloff, *Helv.* 41, 845 (1958).
- [11] E. Demole & H. Wüest, *Helv.* 50, 1314 (1967).
- [12] L. Ruzicka, C. F. Seidel & L. L. Engel, *Helv.* 25, 621 (1942).