

## 185. Inhaltsstoffe des Verbenaöls

## 2. Mitteilung

**Caryophyllan-2,6- $\beta$ -oxid, eine neue Sesquiterpenverbindung aus dem Öl von *Lippia citriodora* KUNTH.<sup>1)</sup>**VON **Roman Kaiser** und **Dietmar Lamparsky**

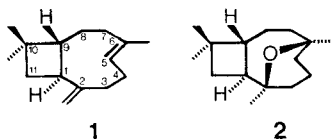
Givaudan Forschungsgesellschaft AG, 8600 Dübendorf-Zürich

(6. V. 76)

**Caryophyllane-2,6- $\beta$ -oxide, a New Sesquiterpenoid Compound from the Oil of *Lippia citriodora* KUNTH. (Constituents of Verbena Oil, 2nd communication).** – Summary. Caryophyllane-2,6- $\beta$ -oxide (**2**), a new sesquiterpenoid ether, was identified in Verbena oil. Configuration as well as synthesis from known Kobusone (**10**) are discussed together with the preparation of the corresponding caryophyllane-2,6- $\alpha$ -oxide (**8**) not occurring in the cited essential oil.

Verbena oil contains also caryophyllene, isocaryophyllene, their epoxides and trace amounts of Kobusone (**10**).

In der vorangehenden Mitteilung [1] berichteten wir über die Identifizierung der bereits seit 1963 als Syntheseprodukt bekannten Photocitral-Isomeren und ihrer entsprechenden Alkohole aus dem Verbenaöl. In der gleichen Fraktion fanden wir einen neuen Sesquiterpenäther, dem anhand der Spektren und der partialsynthetischen Verknüpfung mit (–)-Caryophyllen (**1**) die Struktur des Caryophyllan-2,6- $\beta$ -oxides (**2**) zugeordnet werden konnte.



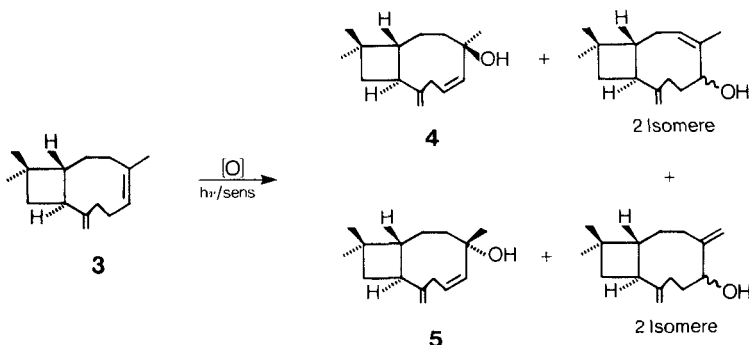
**2** liess sich nach erster Anreicherung auf destillativem und säulenchromatographischem Weg schliesslich mittels präparativer Gas-Chromatographie in einer Reinheit von 92% (GC) isolieren. Es besass eine optische Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -53,7^\circ$  ( $c = 0,538$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Die zunächst aus dem Massenspektrum erwartete Summenformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  konnte später durch Elementaranalyse einer spektrometrisch identischen, synthetischen Probe bestätigt werden. Die IR.-,  $^1\text{H-NMR}$ .- und Massenspektren der neuen Sesquiterpenverbindung liessen bei ihrer Interpretation ein Tetrahydropyran-Derivat (IR.-Bande bei  $1095\text{ cm}^{-1}$ ) mit insgesamt vier im  $^1\text{H-NMR}$ .-Spektrum nicht kopplungsfähigen und daher an quaternäre C-Atome gebundene Methylgruppen (Singulette bei  $\delta = 1,01$ ;  $1,05$  u.  $1,13$  ppm) erkennen. Das

<sup>1)</sup> Von *R. Kaiser* an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Aarau, Oktober 1975, vorgetragen.

$^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum zeigte unter anderem zwei tertiäre C-Atome ( $\delta = 73,60$  und  $71,84$  ppm), die mit einem Sauerstoffatom verbunden sein müssen, und zwei gewöhnliche tertiäre C-Atome ( $\delta = 43,89$  ppm und  $40,54$  ppm), so dass für den vorliegenden Körper die Struktur eines Caryophyllan-2,6-oxides wahrscheinlich erschien. Diese Hypothese wurde auch durch das Massenspektrum gestützt, welches ein für Verbindungen mit Caryophyllangerüst typisches Fragment  $m/e = 222 - 56 = 166$  ( $\text{M}^+$ -Isobuten) zeigt.

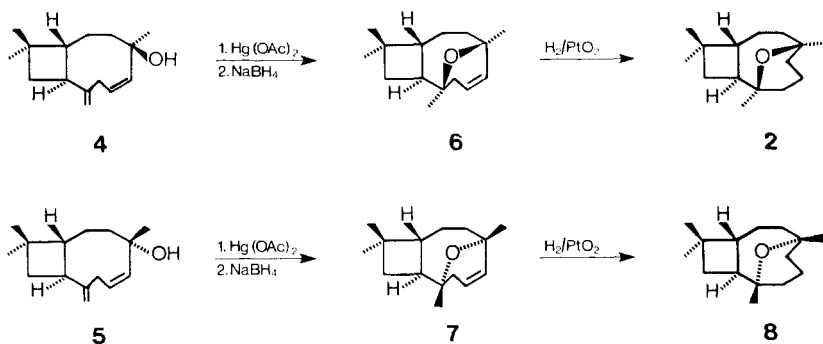
Struktur und Konfiguration des hiermit erstmals in der Natur aufgefundenen Sesquiterpenoxids **2** liessen sich nach diesen ersten spektralen Informationen und den sich daran anknüpfenden Überlegungen auf folgendem Weg beweisen:

Wie *Schulte-Elte & Ohloff* [2] beschrieben, entstehen bei der farbstoffsensibilisierten Photooxydation von (-)-Isocaryophyllen (**3**) und anschliessender Reduktion der erhaltenen Hydroperoxyde neben den vier diastereomeren sekundären Allylalkoholen die zwei tertiären Caryophylladienole **4** und **5** zu 19 bzw. 21%, deren Konfiguration an C(6) durch Verknüpfung mit den entsprechenden Isocaryophyllenepoxiden gesichert wurde.



Das Caryophylla-2(12), 4-dien-6 $\beta$ -ol (**4**) und sein C(6)-Epimeres **5** lassen sich aus dem Produktgemisch durch Säulenchromatographie und fraktionierte Kristallisation in reiner Form isolieren [2].

Die Behandlung des reinen Alkohols **4** bzw. **5** mit Quecksilber(II)-acetat in Tetrahydrofuran und anschliessender Reduktion des entstandenen Mercuri-oxides mit

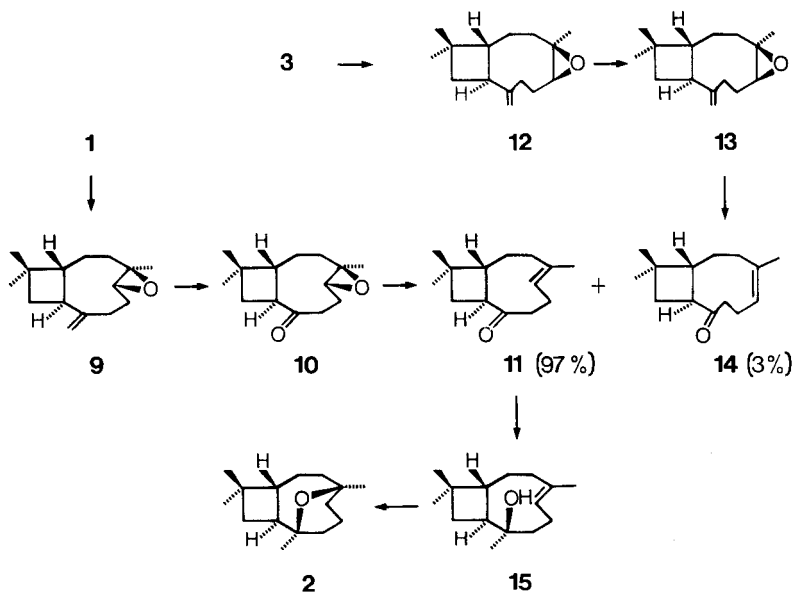


Natriumborhydrid nach der Methode von Brown [3] ergab in rund 70proz. Ausbeute das Caryophyll-4-en-2,6- $\beta$ -oxid (**6**) bzw. das entsprechende  $\alpha$ -Oxid **7**.

Die nachfolgende katalytische Hydrierung ( $\text{PtO}_2/\text{Äthanol}$ ) führte **6** selektiv zu dem Caryophyllan-2,6- $\beta$ -oxid (**2**), welches die gleichen spektralen Daten und gleiches chromatographisches Retentionsverhalten wie das Naturprodukt zeigte und eine optische Drehung von  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72,9^\circ$  ( $c = 1,072$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) bei einer Reinheit von 99% (GC.) besass. In entsprechender Weise wurde aus **5** über **7** das Caryophyllan-2,6- $\alpha$ -oxid (**8**) erhalten, für das wir einen Drehwert von  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -27,7^\circ$  ( $c = 1,085$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) gemessen haben.

Dieses 2,6- $\alpha$ -Oxid **8** ist selektiv und in rund 70proz. Ausbeute ebenfalls durch direkte Behandlung von (-)-Caryophyllen (**1**) mit Quecksilber (II)-acetat in wässrigem Tetrahydrofuran und anschliessender Reduktion des entstandenen 5,12-Bismercuri-2,6- $\alpha$ -oxides mit Natriumborhydrid zugänglich. Ein entsprechendes Reaktionsverhalten von cyclischen Di-olefinen beschrieben *Bordwell & Douglass* [4] am Beispiel des 1,5-Cyclooctadiens.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung grösserer Mengen von **2** verwendeten wir das aus (-)-Caryophyllen (**1**) über das bekannte Caryophyllenepoxid **9** leicht zugängliche Epoxiketon **10** [5], welches auch unter dem Namen Kobuson als Inhaltsstoff von *Cyperus rotundus* bekannt ist [6]<sup>2)</sup>.



Kobuson (**10**) liess sich durch reduktive Eliminierung der Epoxygruppe mit schwach verkupferten Zink in siedendem Äthanol (7) in das nor-Caryophyll-5-en-2-on (**11**) [8] überführen, welchem noch zu rund 3% eine Nebenkomponente mit leicht

<sup>2)</sup> Im von uns untersuchten Verbenaöl sind neben grösseren Mengen (-)-Caryophyllen (**1**) und (-)-Caryophyllenepoxid (**9**) (vgl. [1]) als kleinere Komponenten ebenfalls (-)-Isocaryophyllen (**3**), (-)-Isocaryophyllenepoxid (**12**) und (-)-Kobuson (**10**) enthalten.

höherer Retentionszeit anhaftete. Diese zeigte gleiches Massenspektrum und gleiches Retentionsverhalten wie das aus dem Isocaryophyllenepoxid (**12**) über das entsprechende Epoxyketon **13** [9] erhaltene *cis*-nor-Caryophyll-5-en-2-on (**14**). Eine weitere Bestätigung für die *trans*-Konfiguration der Doppelbindung in **11** lieferte die unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführte Desepoxidierung des als Zwischenprodukt verwendeten Caryophyllenepoxids **9**, welche Caryophyllen (**1**)/Isocaryophyllen (**3**) im gleichen Verhältnis von rund 97:3 ergab, wie wir es auch im Fall von **11** und **14** aus **1** gas-chromatographisch ermittelt hatten.

Die Grignardierung von **11** mit Methylmagnesiumjodid führte in 90proz. Ausbeute selektiv zu einem tertiären Caryophyllenol, dem Modellbetrachtungen zufolge die Struktur des Caryophyll-5-en-2- $\beta$ -ols (**15**) zugesprochen wird. Seine Überführung in das Caryophyllan-2,6- $\beta$ -oxid (**2**) bestätigte die vermutete Konfiguration an C(2). Behandelt man den Alkohol **15** mit Quecksilber(II)-acetat und reduziert die Mercuriverbindung, so erhält man in 75 proz. Ausbeute ein Produkt, das zu 91% das angestrebte 2,6- $\beta$ -Oxid **2** ohne jede Beimengung des  $\alpha$ -Isomeren enthält.

Als Nebenkomponenten entstanden bei dieser Reaktionsfolge zu 1,5% bzw. 7% zwei weitere Sesquiterpenoxide mit höheren Retentionszeiten, deren Struktur jedoch noch nicht genau ermittelt werden konnte.

Der Alkohol **15** kann auch einer normalen säurekatalysierten Cyclisierung unterworfen werden (*p*-Toluolsulfonsäure, Benzol, 50°, 1 Std). Dabei entsteht ebenfalls ausschliesslich das  $\beta$ -Oxid **2**, jedoch liegt die Ausbeute als Folge von gleichzeitig verlaufender Dehydratisierung und Isomerisierung nur bei etwa 30% der Theorie.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen*, vgl. [1]. Das verwendete (–)-Caryophyllen ( $[\alpha]_D^{20} = 11,8^\circ$  ( $c = 1,073$ ,  $\text{CHCl}_3$ )) stammt aus der Kohlenwasserstoff-Fraktion des Nelkenöls (*Eugenia caryophyllata*). (–)-Isocaryophyllen ( $[\alpha]_D^{20} = -21,5^\circ$  ( $c = 1,036$ ,  $\text{CHCl}_3$ )) wurde durch Isomerisierung von (–)-Caryophyllen nach [10] erhalten.

*Isolierung des Caryophyllan-2,6- $\beta$ -oxides (2)*. Die Auftrennung des Verbenaöls (500 g) erfolgte wie unter [1] beschrieben. **2** wurde bei der säulenchromatographischen Auftrennung des interessierenden Bereiches (Eluierungsmittel: Hexan/Äther 20:1) zusammen mit den Photocitral-Isomeren eluiert und war in diesen Fraktionen zu 3 bis 5% angereichert. Mit Hilfe der präp. GC. wurden 20 mg **2** in 92proz. Reinheit isoliert. ( $[\alpha]_D^{20} = -53,7^\circ$ ,  $c = 0,538$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR.: 1280, 1230, 1095, 1071, 1052, 982, 964, 895, 839, 813. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 1,01 (2 zusammenfallende s, 6H); 1,05 (s, 3H); 1,13 (s, 3H). – MS. (*m/e*): 81 (100), 43 (73), 83 (85), 55 (50), 41 (44), 95 (43), 108 (38), 109 (33), 93 (33). 67 (29), 222 ( $M^+$ , 4) und weitere markante Fragmente bei 82 (23), 96 (21), 123 (20), 166 (7).

Die tertiären Caryophylladienole **4** und **5** wurden auf dem unter (2) beschriebenen Wege hergestellt.

*Caryophyll-4-en-2,6- $\beta$ -oxid (6)*. 0,88 g (4,0 mmol) **4** (nach [2] hergestellt, Smp. 123,5–124,0°,  $[\alpha]_D^{20} = -73,0^\circ$  ( $c = 1,306$ ,  $\text{CHCl}_3$ )), wurden in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und mit 1,38 g (4,3 mmol) Quecksilber(II)-acetat versetzt. Nach 18stdg. Rühren der Lösung bei RT. versetzte man mit 25 ml wässriger 1N NaOH und 0,5 g Natriumborhydrid, gelöst in 25 ml 1N NaOH, dekantierte nach 5 Min. das Gemisch vom ausgefallenen Quecksilber ab und arbeitete anschliessend mit Hexan/Wasser auf. Es resultierten 0,75 g (85%) eines farblosen Öles, welches nach GC. 90% der gewünschten Verbindung **6** enthält. Die restlichen 10% entfielen auf vier nicht näher untersuchte Nebenprodukte mit bedeutend höheren Retentionszeiten. Mit Hilfe der

präp. GC. wurden 0,48 g rund 99proz. **6** isoliert.  $[\alpha]_D^{20} = -88,60^\circ$  ( $c = 1,142$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR.: 1075, 1075, 1065, 991, 971, 830, 810, 739, 711. – NMR.: 0,95 u. 0,97 (*s*, je 3H); 1,10 und 1,17 (*s*, je 3H). – MS. (*m/e*): 43 (100), 109 (91), 121 (52), 81 (48), 164 (39), 41 (35), 55 (33), 93 (31), 106 (30), 107 (22)... 220 ( $M^+$ , 7) und weitere markante Fragmente bei 162 (16), 149 (14), 177 (12), 147 (12).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,88 H 11,16%

*Caryophyll-4-en-2,6- $\alpha$ -oxid* (**7**). Aus 1,38 g (6,28 mmol) **5** (nach [3] hergestellt, Smp. 80,5–81,0°,  $[\alpha]_D^{20} = +183,3^\circ$  ( $c = 1,04$ ,  $\text{CHCl}_3$ )) wurden in analoger Weise 1,10 g (80%) eines farblosen Öles erhalten, welches nach GC. ebenfalls rund 90% der gewünschten Verbindung **7** enthielt. **7** war von 0,3% **6** begleitet. Die Reinisolierung mit Hilfe der präp. GC. ergab 0,64 g über 99proz. **7**,  $[\alpha]_D^{20} = +19,16^\circ$  ( $c = 0,572$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR.: 1091, 1069, 1018, 973, 821, 809, 720. – NMR.: 0,98 (2 zusammenfallende *s*, 6H); 1,08 und 1,22 (*s*, je 3H); 5,73 (*m*, 3H). – MS. (*m/e*): 43 (100), 109 (91), 106 (65), 55 (46), 93 (44), 81 (41), 162 (39), 121 (38), 41 (37), 107 (25)... 220 ( $M^+$ , 3) und weitere markante Fragmente bei 177 (17), 149 (10), 147 (10), 135 (10).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  (220,34) Ber. C 81,76 H 11,98% Gef. C 82,00 H 11,20%

*Caryophyllan-2,6- $\beta$ -oxid* (**2**) aus **6**. 0,200 g (0,91 mmol) **6** wurden in 3 ml abs. Äthanol gelöst und in Anwesenheit von 10 mg Platin(IV)-oxid bis zur Sättigung hydriert (Wasserstoffverbrauch: 23 ml). Die Kugelrohrdestillation des Rohproduktes ergab 0,170 g über 99proz. **2** (GC.), welches auf zwei verschiedenen analytischen GC.-Säulen und auf einer 50-m-UCON-Glaskapillarsäule gleiches Retentionsverhalten wie das Naturprodukt zeigte.  $[\alpha]_D^{20} = -72,95^\circ$  ( $c = 1,072$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR.,  $^1\text{H-NMR.}$ - und Massen-Spektren sind identisch mit jenen des Naturproduktes.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  (222,36) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,85 H 11,74%

*Caryophyllan-2,6- $\alpha$ -oxid* (**8**) aus **7**. 0,243 g (1,1 mmol) **7** wurden in 3 ml abs. Äthanol gelöst und in Anwesenheit von 10 mg Platin(IV)-oxid bis zur Sättigung hydriert (Wasserstoffverbrauch 27 ml). Die Kugelrohrdestillation des Rohproduktes ergab 0,205 g über 99proz. **8** (GC.).  $[\alpha]_D^{20} = -27,74^\circ$  ( $c = 1,085$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR.: 1285, 1211, 1186, 1105, 1060, 1027, 1016, 970, 820. – NMR.: 1,01 (2 zusammenfallende *s*, 6H); 1,03 und 1,14 (*s*, je 3H). – MS. (*m/e*): 83 (100), 81 (98), 43 (72), 55 (61), 108 (43), 41 (38), 96 (33), 95 (31), 93 (30), 109 (28)... 222 ( $M^+$ , 2) und weitere markante Fragmente bei 67 (23), 121 (17), 123 (16), 139 (14), 166 (7).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  (222,36) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,17 H 11,93%

*Caryophyllan-2,6- $\alpha$ -oxid* (**8**) aus *Caryophyllen* **1**. 20,4 g (100 mmol) (–)-Caryophyllen wurden in 1100 ml Tetrahydrofuran/Wasser 1:1 gelöst und mit 66,92 g (210 mmol) Quecksilber(II)-acetat versetzt. Nach 9stdg. Rühren der Lösung bei RT. versetzte man mit 730 ml 1*N* NaOH und 14,68 g Natriumborhydrid, gelöst in 730 ml 1*N* NaOH, und arbeitet wie für **6** beschrieben auf. Es resultierten 21,5 g eines farblosen Öles (nach GC. 83% **8**), welches über die 5fache Menge Kieselgel (Eluierungsmittel Hexan/Äther 20:1) filtriert wurde. Die Destillation des so gereinigten Rohproduktes über eine 10-cm-Widmer-Kolonnen ergab 16,2 g (73%) rund 94proz. **8** (GC.) vom Sdp. 71°/0,05 Torr.

*12-nor-Caryophyll-5-en-2-on* (**11**). 35,5 g (0,16 mol) Kobuson (**10**, Smp. 60,0–60,5°,  $[\alpha]_D^{20} = -136,1^\circ$  ( $c = 1,546$ ,  $\text{CHCl}_3$ )) wurden in 3,5 l Äthanol gelöst und zusammen mit 700 g schwach verkupferten Zink [7] [11] während 20 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung des Gemisches wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Es resultierten 20,1 g (63%) eines farblosen Öles mit holzigem Geruch, das nach GC. rund 85% **11** enthielt. Durch Chromatographie an der 30fachen Menge Kieselgel (Eluierungsmittel: Hexan/Äther 7,5:1) liessen sich 14,5 g 97proz. (GC.) **11** gewinnen, dem noch 3% **14** anhafteten. Smp. 32,5°,  $[\alpha]_D^{20} = -78,70^\circ$  ( $c = 1,280$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR.: 1695, 1160, 113, 1090, 1059. – NMR.: 0,99 und 1,02 (*s*, je 3H); 1,78 (3H). – MS. (*m/e*): 41 (100), 55 (93), 108 (82), 93 (79), 81 (71), 67 (67), 95 (61), 107 (51), 79 (50), 69 (43)... 206 ( $M^+$ , 17) und weitere markante Fragmente bei 150 (38), 135 (26), 151 (25), 122 (22).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,33 H 10,69%

*cis-12-nor-Caryophyll-5-en-2-on* (**14**). 10,0 g (45 mmol) Epoxyketon **13** ( $[\alpha]_D^{20} = -76,9^\circ$  ( $c = 1,233$ ,  $\text{CHCl}_3$ )) wurden in 1 l Äthanol gelöst und zusammen mit 200 g schwach verkupferten

Zink während 20 Std. unter Rückfluss erhitzt. Durch Chromatographie des Rohproduktes (6,0 g) an der 50fachen Menge Kieselgel wurden 3,1 g einer Fraktion erhalten, die 80% **14** und 20% **11** enthielt (GC.). **14** liess sich mit Hilfe der präp. GC. in 98proz. Reinheit isolieren.  $[\alpha]_D^{20} = -114,2^\circ$  ( $c = 1,165$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR.: 1692, 1170, 1090, 1008, 890, 829, 729. – NMR.: 1,03 und 1,08 (s, je 3H); 1,69 (3H). – MS. ( $m/e$ ): 41 (100), 81 (93), 55 (90), 93 (89), 67 (73), 95 (69), 79 (59), 83 (58), 107 (56), 150 (52)... 206 ( $M^+$ , 18) und weitere markante Fragmente bei 108 (44), 109 (43), 135 (32), 151 (31), 163 (29).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  (206,3) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,36 H 10,76%

*Desepoxydierung von Caryophyllenoxid 9.* Analog **10**→**11** wurden 5,00 g (24,6 mmol) Caryophyllenoxid **9** durch 20stdg. Kochen mit 100 g schwach verkupferten Zink in 500 ml Äthanol desepoxydiert. Das Rohprodukt enthielt nach GC. 80% Caryophyllen (**1**) und Isocaryophyllen (**3**) im Verhältnis 97:3, 10% Ausgangsmaterial und rund 5% einer Verbindung mit höherer Retentionszeit. Die Säulenchromatographie an Kieselgel lieferte eine Hexanfraktion von 2,0 g, welche aus 97% **1** und 3% **3** bestand ( $[\alpha]_D^{20} = -12,5^\circ$  ( $c = 1,241$ ,  $\text{CHCl}_3$ )).

*Caryophyll-5-en-2 $\beta$ -ol (15).* Zum Grignard-Reagens aus 1,56 g (64 mmol) Magnesium und 9,10 g (64 mmol) Methyljodid liess man im Verlaufe von 10 Min. 8,8 g (43 mmol) **11** als 10proz. ätherische Lösung tropfen. Nach 15 Min. wurde das Gemisch unter Eiskühlung vorsichtig mit konz. Ammoniumchloridlösung versetzt, mit Äther extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes über eine 10-cm-Widmer-Kolonnen ergab 7,7 g **15** (81%, Sdp. 71–73°/0,05 Torr), welches nach GC. eine Reinheit von 97–98% besass. **15** besitzt einen charakteristischen holzig-erdigen Geruch.  $[\alpha]_D^{20} = -6,25$  ( $c = 1,473$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR.: 3490, 1670, 1199, 1105, 1080, 990, 939, 890. – NMR.: 0,96 (2 zusammenfallende s, 6H); 1,01 (s, 3H); 1,68 (3H). – MS. ( $m/e$ ): 41 (100), 43 (98), 81 (86), 151 (82), 93 (79), 148 (58), 108 (54), 133 (53), 55 (53)... 204 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 6) und weitere markante Fragmente bei 71 (43), 107 (41), 95 (40), 79 (39), 123 (27).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  (222,36) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,66 H 11,93%

*Caryophyllan-2,6- $\beta$ -oxid (2) aus 15.* 3,0 g (13,6 mmol) **15** wurden in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und mit 4,6 g (14 mmol) Quecksilber(II)acetat versetzt. Nach 18stdg. Rühren der Lösung bei RT. versetzte man mit 40 ml wässriger 1N NaOH und 0,80 g Natriumborhydrid, gelöst in ebenfalls 40 ml 1N NaOH, und arbeitete wie für **6** beschrieben auf. Es resultierten 2,5 g (83%) eines farblosen Öles, welches nach GC. 91% des angestrebten Oxides **2** enthielt. Mit Hilfe der präp. GC. wurden 1,7 g über 99proz. **2** erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = -75,4^\circ$  ( $c = 1,088$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Kaiser & D. Lamparsky, Helv. (vorstehendes Mitteilung).
- [2] K.H. Schulte-Elte & G. Ohloff, Helv. 51, 494 (1968).
- [3] H.C. Brown & Min-Hou Rei, J. Amer. chem. Soc. 91, 5646 (1969).
- [4] F.G. Bordwell & M.L. Douglas, J. Amer. chem. Soc. 88, 993 (1966).
- [5] D.H.R. Barton, T. Bruun & A.S. Lindsay, J. chem. Soc. 1952, 2210.
- [6] H. Hikino, K. Aota & T. Takemoto, Chem. pharm. Bull. 17, 1390 (1969).
- [7] S. Morris Kupchan & M. Maruyama, J. org. Chemistry 36, 1187 (1971).
- [8] E.J. Corey, Ragat B. Mitra & Hisashi Uda, J. Amer. chem. Soc. 85, 362 (1963); J.M. Greenwood, I.M. Greenwood, I.H. Quershi & J.K. Sutherland, J. chem. Soc. 1965, 3154.
- [9] G.R. Ramage & R. Whitehead, J. chem. Soc. 1954, 4336.
- [10] K.H. Schulte-Elte & G. Ohloff, Helv. 51, 548 (1968).
- [11] R.D. Smith & H.E. Simmens, Org. Synth. 41, 72 (1961).