

149. Isolierung und Strukturaufklärung epimerer 1(5),6-Guaiadiene aus Tolubalsam

von Horst Dieter Friedel und Rudolf Matusch*

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

(10. VII. 87)

Isolation and Structure Elucidation of Epimeric 1(5),6-Guaiadienes from Tolubalsam

Two epimeric 1(5),6-guaiadienes, which have very similar spectroscopic properties, were isolated from tolu-balsam. Their structures were elucidated by NMR spectroscopy, acid-catalyzed isomerisation of γ -gurjunene, and Diels-Alder reactions.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Inhaltsstoffe des Tolubalsams (*Balsamum toltanum*, *Myroxylon balsamum* LINNÉ var. *balsamum* HARMS, Fabaceae) isolierten wir neben anderen Sesquiterpenen zwei Guaiadiene mit *cisoiden*, konjugierten Doppelbindungen, die sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften sehr ähneln (*Tab.*). Die Konstitution der Verbindungen **1** und **2** lässt sich eindeutig aus der Summenformel und den NMR-Daten ermitteln. Durch Spinentkopplung lassen sich alle ¹H-NMR-Signale

Tab. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten von **1** und **2**^{a)} (¹H-NMR, 400 MHz, C₆D₆; ¹³C-NMR, 22,5 MHz, C₆D₆)

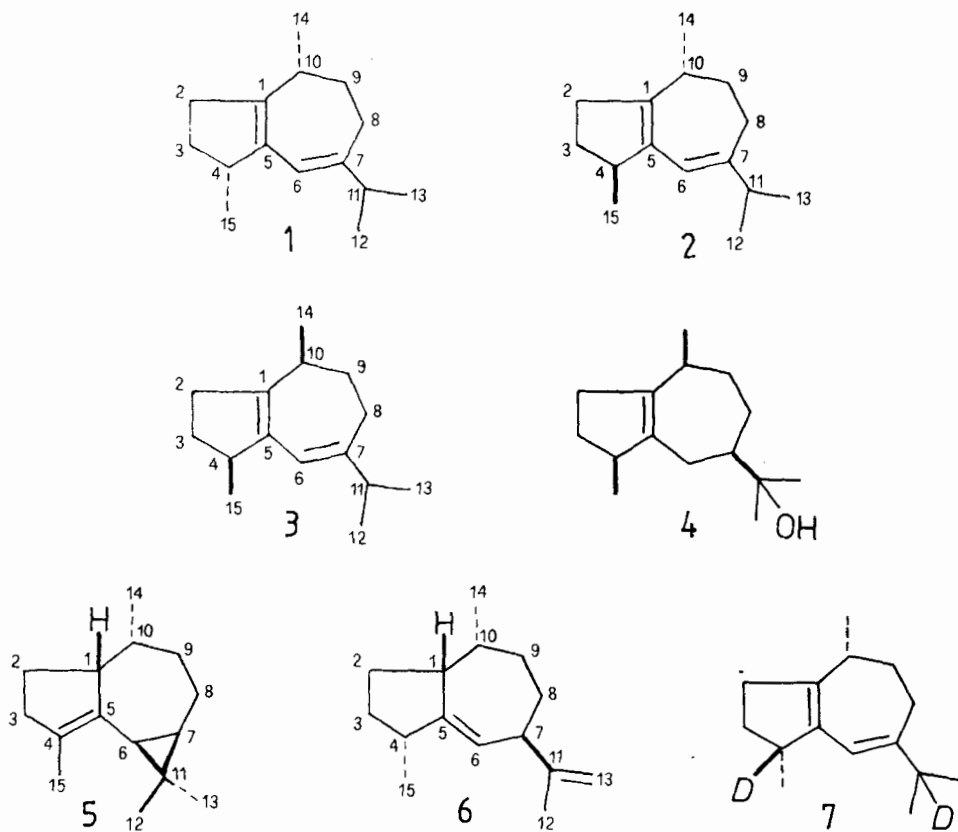
	1	2		1	2
H-C(2)	2,64 (<i>ddd</i>)	2,49 (<i>ddd</i>)	C(1)	141,95 (<i>s</i>)	142,27 (<i>s</i>)
H-C(2)	2,18 (<i>m</i>)	2,32-2,24 (<i>m</i>)	C(2)	36,03 (<i>t</i>)	36,13 (<i>t</i>)
H-C(3)	2,01 (<i>dddd</i>)	2,01 (<i>dddd</i>)	C(3)	31,42 (<i>t</i>)	31,85 (<i>t</i>)
H-C(3)	1,39 (<i>dddd</i>)	1,37 (<i>dddd</i>)	C(4)	45,34 (<i>d</i>)	45,13 (<i>d</i>)
H-C(4)	2,72 (<i>br. m</i>)	2,73 (<i>ddq</i>)	C(5)	136,37 (<i>s</i>)	136,04 (<i>s</i>)
H-C(6)	5,70 (<i>s</i>)	5,72 (<i>s</i>)	C(6)	117,73 (<i>d</i>)	117,57 (<i>d</i>)
H-C(8)	2,09 (<i>ddd</i>)	2,13 (<i>ddd</i>)	C(7)	150,89 (<i>s</i>)	150,77 (<i>s</i>)
H-C(8)	2,18 (<i>ddd</i>)	2,17 (<i>ddd</i>)	C(8)	27,79 (<i>t</i>)	27,90 (<i>t</i>)
H-C(9)	1,75 (<i>dddd</i>)	1,80 (<i>dddd</i>)	C(9)	33,91 (<i>t</i>)	34,02 (<i>t</i>)
H-C(9)	1,60 (<i>m</i>)	1,58 (<i>dddd</i>)	C(10)	36,68 (<i>d</i>)	36,84 (<i>d</i>)
H-C(10)	2,40 (<i>ddq</i>)	2,41 (<i>ddq</i>)	C(11)	37,98 (<i>d</i>)	38,14 (<i>d</i>)
H-C(11)	2,29 (<i>sept.</i>)	2,32-2,24 (<i>m</i>)	C(12)	21,61 (<i>q</i>)	21,88 (<i>q</i>)
CH ₃ -C(11)	1,02 (<i>d</i>)	1,02 (<i>d</i>)	C(13)	21,50 (<i>q</i>)	21,67 (<i>q</i>)
CH ₃ -C(11)	1,02 (<i>d</i>)	1,02 (<i>d</i>)	C(14)	20,69 (<i>q</i>)	20,69 (<i>q</i>)
CH ₃ -C(10)	1,02 (<i>d</i>)	1,01 (<i>d</i>)	C(15)	20,42 (<i>q</i>)	20,69 (<i>q</i>)
CH ₃ -C(4)	1,11 (<i>d</i>)	1,13 (<i>d</i>)			

^{a)} J [Hz] für **1**: $J(8\alpha, 8\beta) = 16,1$; $J(8\alpha, 9\alpha) = 2,2$; $J(8\alpha, 9\beta) = 7,1$; $J(8\beta, 9\alpha) = 9,7$; $J(8\beta, 9\beta) = 1,0$; $J(9\alpha, 9\beta) = 13,2$; $J(9\alpha, 10) = 4,9$.

J [Hz] für **2**: $J(8\alpha, 8\beta) = 16,1$; $J(8\alpha, 9\alpha) = 2,2$; $J(8\alpha, 9\beta) = 7,5$; $J(8\beta, 9\alpha) = 9,6$; $J(8\beta, 9\beta) = 2,2$; $J(9\alpha, 9\beta) = 13,3$; $J(9\alpha, 10) = 4,7$; $J(9\beta, 10) = 6,6$.

von **1** und **2** zuordnen. Verbindungen **1** und **2** können sich nur an den Asymmetriezentren C(4) oder C(10) unterscheiden.

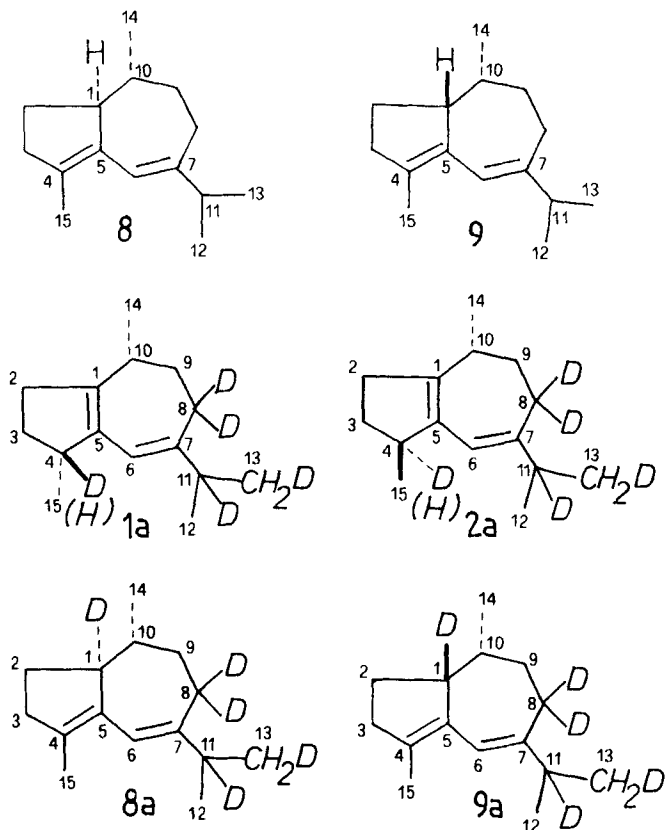
In der Literatur sind von den vier möglichen Stereoisomeren das Enantiomerenpaar Iso- α -gurjunen A, dem die Struktur **1** zukommen soll [1], und γ -Guaien, für das die Struktur **3** vorgeschlagen wird, bekannt. γ -Guaien wurde durch saure Isomerisierung (TsOH, AcOH) aus Guaiol (**4**) gewonnen [2–4], Iso- α -gurjunen A aus α -Gurjunen (**5**) und γ -Gurjunen (**6**) [1].



Um die räumliche Anordnung der CH_3 -Gruppen an C(4) und C(10) in γ -Gurjunen (**6**) und damit auch für Iso- α -Gurjunen A zu klären, führten Ehret und Ourisson [1] die Isomerisierung von α - und γ -Gurjunen ausserdem in CH_3COOD aus. Die Autoren isolierten neben anderen Komponenten als einziges *cisoides*, konjugiertes Dien die Verbindung **7** und vermuteten eine α -ständige CH_3 -Gruppe an C(4), obwohl ein D-Atom in 4-Stellung eingeführt wurde und damit die Konfiguration an diesem C-Atom unsicher ist. Sie postulierten deswegen Struktur **1** für Iso- α -gurjunen A ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +52^\circ$ in CHCl_3), weil dieses Produkt den entgegengesetzten Drehwert wie γ -Guaien (**3**) ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -45^\circ$ in CHCl_3) aufweist. Wir haben für **1** einen Drehwert von 80° ($c = 0,25$ in CHCl_3) und für **2** von $36,2^\circ$ ($c = 0,16$ in CHCl_3) gemessen, womit die Vermutung naheliegt, dass es sich bei Iso- α -gurjunen A und damit auch bei γ -Guaien um Gemische handelt.

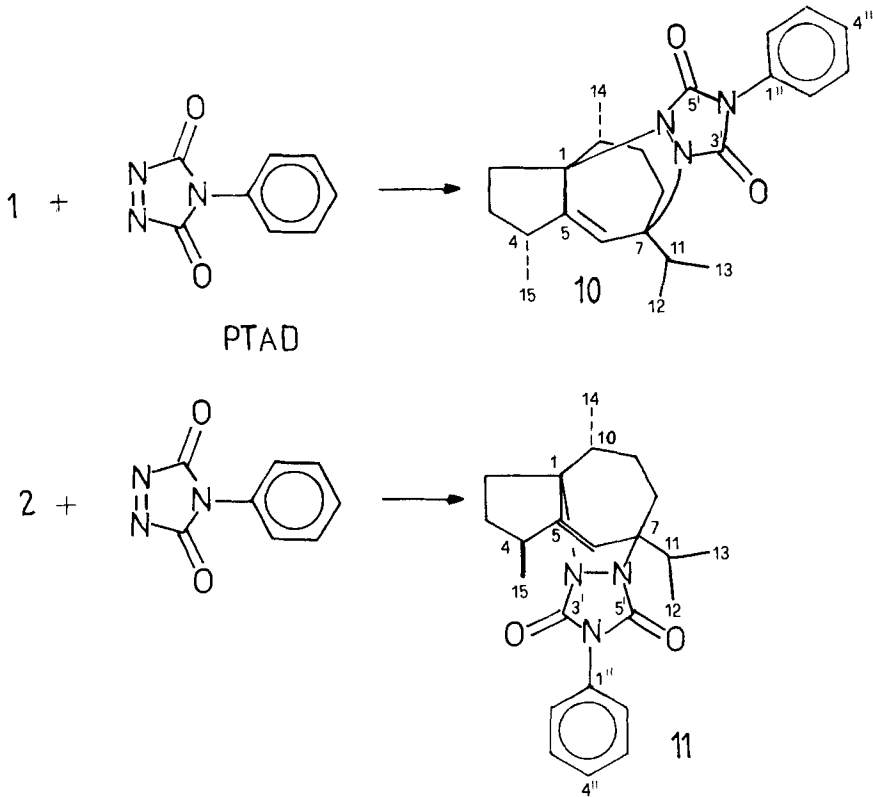
Um diese Behauptung zu untermauern und um zu genaueren Kenntnissen über die Konfiguration von **1** und **2** zu gelangen, wurde γ -Gurjunen (**6**) unter den von *Ehret* und *Ourisson* [1] gewählten Bedingungen sowohl in CH_3COOD als auch CH_3COOH und in Gegenwart von katalytischen Mengen an TsOH umgesetzt.

Bei der sauren Isomerisierung in CH_3COOH entstanden überwiegend die Verbindungen **1**, **2**, **8** und **9** und in CH_3COOD die entsprechenden Isotopomere **1a**, **2a**, **8a** und **9a**.



Da unter D^+ -Katalyse kein D-Atom in 10-Stellung eingeführt wurde, bleibt die CH_3 -Gruppe an diesem Zentrum in allen Umsetzungsprodukten α -ständig. Damit handelt es sich also bei **1** und **2** um C(4)-Epimere. Dieses Gemisch wurde als vermeintlich einheitliche Verbindung unter der Bezeichnung Iso- α -gurjunen A (ent- γ -Guaien) in die Literatur aufgenommen [1].

Um zu klären, in welchem Isomeren die CH_3 -Gruppe an C(4) α - oder β -orientiert ist, addierten wir 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (PTAD) an die konjugierten, *cisoiden* Diene **1** und **2**. Bei der *Diels-Alder*-Reaktion mit diesem sehr reaktiven Dienophil sollte der Angriff des Reagenzes bei **1** bevorzugt von der Oberseite, bei **2** bevorzugt von der Unterseite der Ringebene erfolgen. Für beide Diene erhält man in nahezu 100% Ausbeute jeweils ein definiertes Addukt (**10** bzw. **11**). Die recht stark voneinander abweichenden NMR-Verschiebungen bestätigen, dass die Reaktion des Dienophils tatsächlich von verschiedenen Seiten erfolgt.



Über 'shift'-Experimente mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (Europium(III)-7,7-dimethyl-1,1,1,2,2,3,3,3-heptafluor-4,6-octandionat) lässt sich die offenstehende Frage der räumlichen Anordnung der CH_3 -Gruppe an C(4) in **1** und **2** beantworten: Nach dem *Dreiding*-Modell besitzt die CH_3 -Gruppe C(14) in **11** von allen CH_3 -Gruppen in **10** und **11** den bei weitem kleinsten Abstand von dem Triazoldion-Rest. Damit kommt dem Derivat die Struktur **11** zu, in dem die CH_3 -Gruppe C(14) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ am stärksten tieffeld-verschoben wird. Aus dieser Information wird auf die Konfiguration an C(4) in den Ausgangsverbindungen geschlossen.

Herrn Priv. Doz. Dr. S. Berger, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, danken wir für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am *WH 400* Spektrometer der Fa. Bruker.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die für HPLC-Trennungen verwendeten Lsgm. besaßen *p.a.* Qualität und wurden zusätzlich über eine Kolonne destilliert. HPLC: ERC-Pumpen Modell 64, DuPont Pumpe Modell 830; ERC-7210-UV-Detektor, Schoeffel-SF-770-UV-Detektor. Optische Drehung: Perkin-Elmer-141; UV: Perkin-Elmer-124-Gitterspektrophotometer. IR: Perkin-Elmer-398; NMR: Bruker-WH-400, Jeol-FX-90. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und werden auf die δ -Skala bezogen. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde auf TMS kalibriert, in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren auf das Lsgm.-Signal (CDCl_3 : 77,00 ppm, C_6D_6 : 128,00 ppm). MS: Vacuum-Generators-7070, 70 eV.

Isolierung. Tolubalsam (200 g; Fa. *Caesar & Loretz*, Hilden FRG, CH. Nr. 80184323) wurde in 400 ml frisch destilliertem EtOH gelöst und nach Zusatz von 10% H₂O mit Pentan (Pentan reinst Fa. *Merck*, Darmstadt FRG) ausgeschüttelt. Aus dem Pentan-Extrakt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel *Si 60*, 0,063–0,200 mm der Fa. *Merck*) mit Pentan als Eluens ein unpolares Sesquiterpen-Gemisch erhalten. Oxidierte Substanzen wurden per 'reversed-phase'-HPLC (*Zorbax*[®] *ODS*, 5–6 µm, 21,2 × 250 mm der Fa. *DuPont*, Bad Nauheim) und MeOH als Fließmittel von den unpolaren Komponenten abgetrennt (Fluss: 12 ml/min, Druck: 3 MPa). Eine Vorfractionierung folgte auf einer Kieselgel HPLC Säule (*LiChrosorb*[®] *Si 60*, 5 µm, 25 mm × 250 mm, *E. Merck*) und Pentan als Fließmittel. Die Trennung von **1** ($k' = 0,38$) und **2** ($k' = 0,34$) gelang auf einer nachträglich mit AgClO₄ imprägnierten Kieselgel-HPLC-Säule (*LiChrosorb*[®] *Si 60*, 5 µm, 25 × 250 mm, *E. Merck*) [5] mit Pentan/Et₂O 9:1 (Fluss: 15 ml/min, Druck: 1,5 MPa).

1(5),6-Guaiadien (1,2,4,5-Tetrahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethyl)-3-H,6-H-azulen; 1). Farbloses Öl. IR (Film): 3040, 2940, 2910, 2850, 2820, 1640, 1450, 1370, 1355, 890, 870. $[\alpha]_D^{25} = +80,0^\circ$ ($c = 0,25$, CHCl₃). UV (Pentan): $\lambda_{max} = 258$. MS: 204 (78,4, M⁺), 189 (52,8), 161 (100), 133 (54,9), 119 (77,5), 105 (89,8) 91 (72,8), 41 (61,8).

1(5),6-Guaiadien (2). Farbloses Öl. IR (Film): 3038, 2940, 2910, 2860, 1640, 1455, 1380, 1370, 1360, 890, 872. $[\alpha]_D^{25} = +36,2^\circ$ ($c = 0,16$, CHCl₃). UV (Pentan): $\lambda_{max} = 258$. MS: 204 (31,8, M⁺), 189 (17,5) 161 (100), 133 (20,1), 119 (36,5), 105 (63,9), 91 (36), 41 (32,4).

Saure Isomerisierung von γ -Gurjunen (= 1,2,3,3a,4,5,6,7-Octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)azulen; 6). γ -Gurjunen (250 mg; **6**; Fa. *Fluka*, Neu-Ulm) wurden in AcOH (96%, *p.a.*) gelöst. Nach Zusatz von 7 mg TsOH · H₂O (*p.a.*) wurde der Ansatz 4 h bei 80° gehalten. Parallel dazu wurde die Reaktion unter Feuchtigkeitsschluss in CH₃COOD, die durch Rühren von 4 ml Ac₂O (*p.a.*) und 0,77 ml D₂O (99,75% D) gewonnen wurde, durchgeführt. Die Lsg. verfärbte sich dunkelviolett. Zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung wurde bei RT. über Nacht weitergerührt. Das Gemisch wurde mit H₂O versetzt, wobei die Violett-Färbung verschwand, und mit Pentan ausgeschüttelt. Zur Entfernung noch vorhandener Essigsäure wurde der Pentan-Extrakt mehrfach mit H₂O gewaschen. Man erhielt nach Einrotieren des Pentans ein dunkelbraun gefärbtes Öl (244 mg). Die braune Verunreinigung wurde durch Chromatographie über eine Kieselgelsäule (*TLC 60 H*, 15 µm, *Merck*) mit Pentan (Fluss 10 ml/min) entfernt. Es konnten 147 mg eines gelb gefärbten Öls aufgefangen werden, das weiter über eine mit AgClO₄ imprägnierte Kieselgelsäule (*TLC 60 H*, 15 µm, 25 mm × 250 mm, *Merck*) mit Pentan/Et₂O 4:1 (Fluss 10 ml/min; UV-Detektion: 225 nm) vorgetrennt wurde, bevor sich die eigentliche Trennung auf einer mit AgClO₄ imprägnierten Kieselgel-HPLC-Säule (*LiChrosorb Si 60*, 5 µm, 25 × 250 mm, *E. Merck*) anschloss (Pentan/Et₂O/4:1, Fluss: 10 ml/min, Druck: 0,5 MPa). Die Belegung der Kieselgel-HPLC-Fertigsäule mit AgClO₄ erfolgte nach der von uns beschriebenen Methode [5]. Man erhielt 7 mg **8** ($k' = 0,4$) und 54 mg **9** ($k' = 0,74$); die Fraktion **1** ($k' = 0,2$) lieferte nach Trennung mit Pentan/Et₂O 9:1 (Fluss: 10 ml/min, Druck 0,5 MPa) 31 mg **1** und 22 mg **2**. Bei der Aufarbeitung des Parallelansatzes konnten die deuterierten Spezies **1a**, **2a**, **8a** und **9a** in entsprechenden Ausbeuten isoliert werden.

4,6-Guaiadien (= 1,2,6,7,8,8a-Hexahydro-3,8-dimethyl-5-(1-methylethyl)azulen; 8). Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{22} = +57,7^\circ$ ($c = 0,26$, Pentan). IR (Film): 3040, 2950, 2900, 2860, 2820, 1620, 1460, 1440, 1380, 1355, 1240, 875. ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): 6,20 (*s*, H-C(6)); 3,05 (*br. m.*, H-C(1)); 1,70 (*dd*, CH₃-C(4)); 1,04 (*d*, CH₃-C(11)); 1,02 (*d*, CH₃-C(11)); 0,86 (*d*, CH₃-C(10)). ¹³C-NMR (22,5 MHz, C₆D₆): 147,42 (*s*, C(7)); 135,88, 135,23 (2*s*, C(4), C(5)); 119,09 (*d*, C(6)); 52,71 (*d*, C(1)); 38,90 (*d*, C(11)); 38,14 (*t*, C(3)); 35,75 (*t*, C(9)); 35,27 (*d*, C(10)); 27,41 (2*t*, C(8), C(2)); 21,99 (2*q*, C(12), C(13)); 14,46 (*q*, C(15)); 13,97 (*q*, C(14)). MS: 204 (100, M⁺), 189 (78,8), 161 (99,3), 133 (35,9), 119 (58,6), 107 (34,6), 105 (68,7), 91 (52,8), 84 (40,3), 55 (41,2), 41 (56,6).

4,6-Guaiadien (9). Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{22} = -130,8^\circ$ ($c = 1,6$, Pentan). IR (Film): 3040, 2950, 2920, 2860, 2820, 1610, 1455, 1430, 1370, 1360, 870. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 6,18 (*s*, H-C(6)); 2,44 (*br. m.*, H-C(1)); 1,69 (*br. s.*, CH₃-C(4)); 1,04 (*d*, CH₃-C(11)); 1,03 (*d*, CH₃-C(11)); 0,94 (*d*, CH₃-C(10)). ¹³C-NMR (22,5 MHz, C₆D₆): 147,64 (*s*, C(7)); 137,23 (*s*, C(5)); 135,39 (*s*, C(4)); 118,98 (*d*, C(6)); 54,83 (*d*, C(1)); 39,82 (*d*, C(10)); 38,57 (*d*, C(11)); 36,95 (*t*, C(3)); 36,46 (*t*, C(9)); 30,28 (*t*, C(2)); 28,66 (*t*, C(8)); 21,94 (*q*, C(12)); 21,83 (*q*, C(13)); 14,73 (2 *q*, C(14), C(15)). MS: 204 (100, M⁺), 189 (86,6), 161 (90,3), 119 (54,4), 105 (68), 91 (50,8), 43 (59,5), 41 (65,8).

Isotomeres von 1: 1a. Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{22} = +105^\circ$ ($c = 0,3$, Pentan). IR (Film): 3030, 2950, 2920, 2860, 2180, 2150, 1635, 1450, 1370, 870. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): nur gegenüber **1** veränderte Signale: 2,14 (*ddd*, H-C(2)); 2,01 (*ddd*, H-C(3)); 1,75 (*m*, H-C(9)); 1,59 (*dd*, H-C(9)); 1,39 (*ddd*, H-C(3)); 1,09 (*s*, CH₃-C(4)); 1,01, (2 *s*, 2 CH₃-C(11)). MS: 210 (8,6, M⁺), 209 (27,1, M⁺), 208 (25,7, M⁺), 207 (7,8, M⁺), 194 (10,9), 193 (11,2), 165 (21), 164 (100), 163 (59,6), 162 (14,7), 136 (10,2), 135 (11), 122 (11,2), 121 (23,7), 120 (17), 108 (14,3) 107 (33,4), 106 (34,1), 105 (11,7), 94 (11,7), 93 (17,3), 92 (16,4), 42 (12,7), 41 (10,7).

Isotomeres von 2: 2a. Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{22} = +23,9^\circ$ ($c = 0,22$, Pentan). IR (Film): 3038, 2950, 2920, 2860, 2830, 2180, 2140, 1635, 1450, 1365, 875. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): nur gegenüber **2** veränderte Signale: 2,27

(*ddd*, H-C(2)); 2,00 (*ddd*, H-C(3)); 1,80 (*m*, H-C(9)); 1,57 (*dd*, H-C(9)); 1,36 (*ddd*, H-C(3)); 1,11 (*s*, CH₃-C(4)); 1,01 (2 *s*, 2 CH₃-C(11)). MS: 210 (7,1, M⁺), 209 (25,3, M⁺), 208 (25,9, M⁺), 207 (12,8, M⁺), 194 (10,4), 193 (13,1), 192 (7,9), 165 (18,9), 164 (100), 163 (76), 162 (23,7), 122 (11,4), 121 (25,8), 120 (20,4), 108 (15,2), 107 (36,4), 106 (39,9), 105 (15,3), 94 (12,6), 93 (19), 92 (19,4), 42 (14,4), 41 (12,9).

Isotopomeres von 8: 8a. $[\alpha]_D^{25} = +58,3^\circ$ ($c = 0,1$, Pentan). IR (Film): 3020, 2960, 2920, 2860, 2830, 2180-2100, 1610, 1450, 1440, 1375, 1280, 880. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): nur gegenüber **8** veränderte Signale. 3,05 weitgehend verschwunden; 1,70 (*d*, ⁵*J* = 1, CH₃-C(4)); 1,03 (*s*, CH₃-C(11)); 1,01 (*s*, CH₃-C(11)). MS: 210 (32,5, M⁺), 209 (100, M⁺), 208 (90,6, M⁺), 207 (43, M⁺), 194 (43,9), 193 (62,9), 192 (40,7), 164 (85,7), 163 (62,8), 162 (29,9), 122 (29,5), 121 (34,6), 120 (31,2), 108 (33,7), 107 (43,2), 106 (39,3), 94 (29,1), 93 (33,5), 92 (30,2), 42 (31,6), 41 (29,4).

Isotopomeres von 9: 9a. Öl. $[\alpha]_D^{25} = -122,7^\circ$ ($c = 0,4$, Pentan). IR (Film): 3040, 2940, 2920, 2860, 2830, 2180, 2100, 1610, 1450, 1440, 1375, 870. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): nur gegenüber **9** veränderte Signale. 1,03 (*s*, CH₃-C(11)); 1,02 (*s*, CH₃-C(11)). MS: 210 (24,9, M⁺), 209 (80,4, M⁺), 208 (100, M⁺), 207 (62,9, M⁺), 206 (23,7, M⁺), 193 (65,6), 192 (55,8), 164 (74,4), 163 (95,5), 162 (49,4), 122 (28,8), 121 (38,4), 120 (34,1), 108 (32,8), 107 (49,7), 106 (48,8), 94 (28,1), 93 (37), 92 (32,3), 42 (33,3), 41 (34,4).

Umsetzungen mit 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion (PTAD). Bei 0° fügt man zu dem in Aceton gelösten Dien (**1**: 11,7 mg; **2**: 6,6 mg) tropfenweise eine ca. 0,5% Lsg. von PTAD in Aceton (*p.a.*). Das Reagenz entfärbt sich sofort. Es wird solange das Dienophil hinzugegeben, bis eine Rosa-Färbung bestehen bleibt. Dann lässt man das Gemisch auf RT. kommen und rührt 15 min weiter. Nach Entfernung des Lsgm. erhält man ohne weitere Reinigung ein einziges *Diels-Alder*-Addukt. Die Umsetzungen verliefen quantitativ.

Diels-Alder-Addukt von 1 mit PTAD: 10. $[\alpha]_D^{25} \approx 0^\circ$ ($c = 0,6$, CH₂Cl₂). IR (Film): 3060-2860, 1750, 1690, 1595, 1500, 750. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 5,99 (*d*, ⁴*J* = 2,5, H-C(6)); 3,27 (*sept.*, H-C(11)); 2,81 (*br. ddq*, H-C(4)); 2,37 (*br. ddq*, H-C(10)); 1,20 (*d*, CH₃-C(4)); 1,06 (*d*, CH₃-C(11)); 1,04 (*d*, CH₃-C(10)); 1,03 (*d*, CH₃-C(11)). ¹³C-NMR (22,5 MHz, CDCl₃): 152,14 (*s*, C(5)); 149,75, 148,94 (2 *s*, C(3'), C(5')); 131,87 (*s*, C(1'')); 128,56, 125,64 (2 *d*, C(2''), C(6''), C(3''), C(5'')); 127,43 (*d*, C(4'')); 120,76 (*d*, C(6)); 70,81 (*s*, C(1)); 67,83 (*s*, C(7)); 37,87 (*t*, C(2)); 36,03 (*d*, C(4)); 33,53 (*t*, C(3)); 33,15 (*t*, C(11)); 32,18 (*t*, C(9)); 31,80 (*t*, C(8)); 17,82, 17,71 (2 *q*, CH₃-C(4), CH₃-C(10)); 17,50 (*q*, CH₃-C(11)); 16,47 (*q*, CH₃-C(11)). MS: 379 (15,7, M⁺), 203 (33,8), 85 (65,3), 83 (100).

NMR-Shift-Experimente mit Eu(fod)₃ in CDCl₃ (90 MHz); chemische Verschiebungen in Hz:

Eu(fod) ₃ [mg]	Äquiv.	H-C(6)	H-C(12)	H-C(13)	H-C(14)	H-C(15)
0	0	537,05	93,9	94,9	92,7	107,8
3,5	0,11	558,7	113,8	113,8	105,2	117,4
5,25	0,17	571,5	116,4	126,1	112,5	123,1
7,0	0,22	584,7	120,1	138,0	125,2	128,9
8,75	0,28	598,5	128,0	150,5	134,0	135,0
10,5	0,34	612,5	136,2	163,4	143,4	141,3
14,0	0,45	637,6	150,5	186,6	159,9	153,0
17,5	0,56	662,5	163,8	210,0	176,5	163,8
21,0	0,67	685,3	177,2	232,2	191,1	173,5
24,5	0,79	707	189,1	253,4	205,0	182,8
31,5	1,01	736,4	204,4	283,9	223,6	195,8

Diels-Alder-Addukt von 2 mit PTAD: 11. $[\alpha]_D^{25} = -52,5^\circ$ ($c = 0,4$, CH₂Cl₂). IR (Film): 3060-2860, 1750, 1720-1640, 1595, 1500, 750. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 5,84 (*d*, ⁴*J* = 2,5, H-C(6)); 3,33 (*sept.*, H-C(11)); 2,71 (*m*, H-C(4)); 1,96 (*m*, H-C(10)); 1,22 (*d*, CH₃-C(4)); 1,05 (*d*, CH₃-C(10)); 1,04 (*d*, CH₃-C(11)); 1,03 (*d*, CH₃-C(11)). ¹³C-NMR (22,5 MHz, CDCl₃): 154,35 (*s*, C(5)); 149,26, 147,42 (2 *s*, C(3'), C(5')); 132,03 (*s*, C(1'')); 128,67, 125,80 (2 *d*, C(2''), C(6''), C(3''), C(5'')); 127,43 (*d*, C(4'')); 117,95 (*d*, C(6)); 68,67 (*s*, C(1)); 67,29 (*s*, C(7)); 37,49 (*d*, C(10)); 35,70 (*d*, C(4)); 34,94 (*t*, C(2)); 34,35 (*t*, C(8)); 32,50 (*t*, C(3)); 32,23 (*d*, C(11)); 32,02 (*t*, C(9)); 19,28 (*q*, CH₃-C(4)); 18,15 (*q*, CH₃-C(11)); 16,74 (2 *q*, CH₃-C(11), CH₃-C(10)). MS: 379 (3,2, M⁺), 85 (64,7), 83 (100), 47 (27,5).

NMR-Shift-Experimente mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in CDCl_3 (90 MHz); chemische Verschiebungen in Hz:

$\text{Eu}(\text{fod})_3$ [mg]	Äquiv.	H–C(6)	H–C(12)	H–C(13)	H–C(14)	H–C(15)
0	0	523,5	92,2	93,8	93,8	109,8
3,5	0,09	539,2	101,8	107,6	131,0	117,1
7,0	0,18	560,1	114,4	127,0	178,4	127,0
10,5	0,26	580,0	126,2	143,6	223,4	136,5
14,0	0,35	600,9	139,9	163,2	269,4	146,3
17,5	0,44	620,7	150,1	181,5	313,4	155,7
21,0	0,53	640,6	161,6	200,9	352,8	165,0
24,5	0,61	659,4	173,4	219,7	388,1	173,4
31,5	0,79	696	192,0	258,7	449,7	190,3

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. Ehret, G. Ourisson, *Tetrahedron* **1969**, 25, 1785.
- [2] G. Mehta, B. P. Singh, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 632.
- [3] R. B. Bates, R. C. Slagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1307.
- [4] M. V. Kadival, M. S. R. Nair, S. C. Bhattacharyya, *Tetrahedron* **1967**, 23, 1241.
- [5] H. D. Friedel, R. Matusch, *J. Chromatogr.*, im Druck.