

**Über die Zusammensetzung des Pyrolysates von Weihrauch  
„Aden“, dem Gummiharz von *Boswellia carteri* Birdw.,  
2. Mitt.<sup>1</sup>**

**Matthias Pailer<sup>a,\*</sup>, Otto Scheidl<sup>a</sup>, Hans Gutwillinger<sup>a</sup>, Erich Klein<sup>b</sup> und  
Hugo Obermann<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien,  
Österreich

<sup>b</sup> Forschungsabteilung der Dragoco GmbH, D-3450 Holzminden, Bundes-  
republik Deutschland

(Eingegangen 17. September 1980. Angenommen 12. November 1980)

*Constituents of Pyrolytic Products obtained from Gum Resin of *Boswellia carteri*  
Birdw. (Incense “Aden”); II*

5-Hydroxy-*p*-menth-6-en-2-one (**1**) and 10-hydroxy-4-cadinen-3-one (**2**) were isolated from pyrolytic products of Incense “Aden” (gum resin of *Boswellia carteri* Birdw.). The relative and absolute configurations of these compounds were determined on the basis of spectral and chemical evidences.

(*Keywords: Configuration; 10-Hydroxy-4-cadinen-3-one; 5-Hydroxy-p-menth-6-en-3-one; IR-spectroscopy; Mass spectroscopy; <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy*)

### Einleitung

In Fortsetzung unserer Untersuchungen<sup>1</sup> über die Zusammensetzung der Carbonyl-Fraktion des Pyrolysates von Weihrauch „Aden“, dem Gummiharz von *Boswellia carteri* Birdw., mittels GC/MS-Kombination haben wir uns mit der Isolierung und Strukturaufklärung einzelner Verbindungen beschäftigt, deren Identifizierung auf Grund der vorliegenden GC/MS-Daten allein nicht möglich war. Dabei haben wir von der Vielzahl der Substanzen zuerst solche ausgewählt, die im letzten Drittel der säulenchromatographischen (SC) Fraktionen der Vortrennung\* aufzufinden sind.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Isolierung und Charakterisierung zweier Carbonyl-Verbindungen **1** und **2** berichtet.

\* Für Darstellung und Auftrennung des Weihrauchpyrolysates einschließlich der SC-Vortrennung siehe<sup>1</sup>.

## Isolierung und Konstitutionsermittlung von 1

**1** wurde durch präparative Schichtchromatographie (PSC) an Kieselgel (KG) aus den säulenchromatographischen Carbonyl-Fractionen SC7/265—281 und SC9/1401—1440 in ausreichender Menge isoliert.

Anhand von  $^1\text{H-NMR}$ - (60 MHz, 100 MHz), Infrarot- und Massenspektren sowie Massenspektren, die von Trimethylsilylierungs-Produkten mittels GC/MS-Kombination aufgenommen wurden, konnte **1** die Struktur eines *5-Hydroxy-p-menth-6-en-2-on* ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ) zugeordnet werden.

Das Massenspektrum von **1** zeigt einen relativ stabilen Molekular-Peak  $m/e = 168$  (19%). Das intensivste Signal ( $m/e = 98$ , 100%) ist einem Bruchstückchen zuzuschreiben, das aus einer *Retro-Diels-Alder-Reaktion* (*RDA*) resultiert, welche durch die Doppelbindung von C-6 nach C-1 induziert wird. Dieses *RDA*-Fragment zerfällt anschließend unter CO-Verlust zu einem Ion mit der Massenzahl  $m/e = 70$  (76%), welches das zweitintensivste Signal des Massenspektrums bildet. Neben den signifikanten Signalen der *RDA*-Produkte ist im Massenspektrum von **1** auch ein sehr intensiver Peak bei  $m/e = 126$  (62%) zu beobachten, der auf eine Keten-Abspaltung vom Molekularion hinweist. Das Massenspektrum von **1** liefert darüber hinaus noch weitere Strukturinformationen wie die Existenz einer Hydroxyl-Gruppe [ $M^+ - 18 (\text{H}_2\text{O}) = 150$  (9%)] und das Vorhandensein einer Isopropyl-Gruppierung [ $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ; Fragmentationen bei 43 (48%) und 125 (19%) Masseneinheiten].

Das Infrarot-Spektrum von **1** (in  $\text{CHCl}_3$ ) zeigt eine starke Valenzschwingung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Gruppierung bei  $1675\text{ cm}^{-1}$  sowie zwei Hydroxyl-Banden, eine scharfe Absorptionsbande freier HO-Gruppen bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  und eine breite Bande der intermolekular assoziierten HO-Gruppen um  $3440\text{ cm}^{-1}$ .

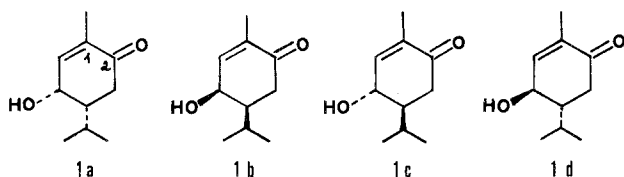
Die auf Grund des Massenspektrums und IR-Spektrums abgeleiteten Strukturelemente stehen auch mit den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten von **1** im Einklang. So erscheinen die Methyl-Protonen der Isopropylgruppe im 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , *TMS*) als zwei Dubletts (0,82 und 0,90 ppm;  $J = je\ 7\text{ Hz}$ ), da durch die Anwesenheit eines Chiralitätszentrums (C-4) die magnetische Äquivalenz der Methylgruppen des Isopropylrestes aufgehoben wird.

Im 100 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , *TMS*) sind die Signale dieser beiden Methylgruppen triplettartig, im Verhältnis 1:2:1, aufgespalten, was auf Überlagerung der beiden Methylprotonen-Dubletts zurückzuführen ist. Ferner tritt im 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** bei  $\delta = 1,75\text{ ppm}$  ein Signal mit der Intensität von drei Protonen auf, das der Methylgruppe an C-1 zuzuordnen ist. Die Resonanzlage dieses Signals, das auf Grund einer allylischen Kopplung mit dem Proton an C-6 sowie einer homoallylischen Kopplung mit dem Carbinolproton an C-5 aufgespalten ist, wird durch die Doppelbindung von C-6 nach C-1 und die Carbonylgruppe (C-2) beeinflusst. Im Bereich von 4,40 ppm weist das Kernresonanzspektrum von **1** eine relativ breite Bande ( $W_{H_{1,2}} = 14\text{ Hz}$ ) auf, die nach der Integration von einem Proton stammt und dem Carbinolproton an C-5 zuzuordnen ist. Das mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbare Resonanzsignal des Hydroxylprotons selbst zeigt eine chemische Verschiebung von 2,40 ppm. Die bei

tiefstem Feld ( $\delta = 6,65/6,77$  ppm; 1H) auftretenden Resonanzen sind dem  $\beta$ -olefinischen Proton der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppierung mit substituierter  $\alpha$ -Stellung zuzuordnen.

### Zur Stereochemie von **1**

Da die für **1** auf Grund der spektroskopischen Daten postulierte Struktur zwei Chiralitätszentren aufweist, sind die vier Konfigurationen **1 a**—**1 d** möglich.



**1** zeigt jedoch keine meßbare optische Aktivität, so daß das Vorliegen eines racemischen Gemisches eines oder beider Enantiomerenpaare **1 a/1 b** und **1 c/1 d** zu vermuten war.

Zur Klärung dieser Frage und zur weiteren Stützung der vorgeschlagenen Struktur, wurde **1** mit N,O-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid (welches 3% Trimethylchlorsilan enthielt) umgesetzt. Im Gaschromatogramm war dann eine Auftrennung im Verhältnis 1:3 (Peak **1<sub>1</sub>**:**1<sub>2</sub>**) zu beobachten. Die durch GC/MS-Analyse erhaltenen Massenspektren von **1<sub>1</sub>** und **1<sub>2</sub>** lieferten — da sie sich nur hinsichtlich der Signalintensitäten einzelner Bruchstückionen unterschieden — den Beweis, daß mit **1<sub>1</sub>** und **1<sub>2</sub>** diastereomere Trimethylsilylether-Derivate von **1** vorliegen. Damit konnte aber auch gezeigt werden, daß **1** ein Gemisch aller vier möglichen stereoisomeren Verbindungen (**1 a**—**1 d**) darstellt.

Nach den üblichen Vorstellungen der Konformationsanalyse sollte bei allen vier möglichen Isomeren die Isopropylgruppe die äquatoriale Position einnehmen. Dies bedeutet gleichzeitig, daß die Hydroxyl- und Isopropylgruppen bei **1 c** und **1 d** diäquatorial orientiert sind, während sie bei **1 a** und **1 b** axiale-äquatoriale Lage einnehmen, woraus bei **1 a** und **1 b** zwischen den Protonen an C-5 und C-6 ein Diederwinkel von ca. 90° und bei **1 c** und **1 d** von ca. 30° resultiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der diastereomeren Verbindungen von **1** müßten sich daher bezüglich der Aufspaltung des Vinyl-Protons unterscheiden. Das bei **1 a** und **1 b** mehr oder weniger scharf erscheinen bzw. bei **1 c** und **1 d** in einer Größenordnung von ca. 6 Hz aufgespalten sein sollte.

Diese Überlegungen stimmen mit den Kernresonanzspektren von **1** weitgehend überein. So erscheint im 100 MHz Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, TMS) neben einem verhältnismäßig scharfen Resonanzsignal bei  $\delta = 6,65$  ppm noch ein zweites Vinyl-Protonen-Signal von geringerer Intensität mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 6,77$  ppm, das zu einem dublet-

tischen Dublett aufgespalten ist ( $J_{\text{vic}} = 6 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{allyl}} = 1,5 \text{ Hz}$ ). Durch das Resonanzsignal bei  $\delta = 6,65 \text{ ppm}$  wird das der Doppelbindung benachbarte H-Atom als axial charakterisiert (entspricht **1 a** und **1 b**), während durch das Signal bei  $\delta = 6,77 \text{ ppm}$  die Anordnung dieses Wasserstoffatoms äquatorial sein sollte (entspricht den Isomeren **1 c** und **1 d**). Auf Grund dieser  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde, welche durch Entkoppelungsexperimente eine Bestätigung fanden, und auf Grund der fehlenden optischen Aktivität müßten daher in **1** jeweils racemische Gemische der enantiomeren Verbindungen (**1 a**:**1 b** = **1 c**:**1 d** = 1:1) und hinsichtlich der diastereomeren „cis“- und „trans“-Formen Gemische im Verhältnis von 1:3 vorliegen (**1 a** + **1 b**:**1 c** + **1 d** = 1:3).

### Isolierung und Konstitutionsermittlung von **2**

Für die Verbindung **2**, welche durch wiederholte präparative Schichtchromatographie aus säulenchromatographischen Carbonylfraktionen von SC 7, SC 9 und SC 10 analysenrein isoliert wurde, konnte mit Hilfe spektroskopischer Methoden folgende Struktur vorgeschlagen werden: *10-Hydroxy-4-cadinen-3-on* ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ).

Das Massenspektrum von **2** weist ein relativ instabiles Molekular-Ion (4%) von  $m/e = 236$  auf. Die Bildung eines Fragmentes  $m/e = 218$  (21%) erklärt sich aus der Abspaltung von Wasser ( $M^+ - 18$ ), während  $m/e = 193$  (12%) den Verlust der Isopropylgruppe ( $M^+ - 43$ ) bzw.  $m/e = 203$  (3%) den Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  und einer Methylgruppe ( $M^+ - 18 - 15$ ) anzeigt. Als Hauptbruchstückion tritt bei **2** das Fragment  $m/e = 175$  (100%) auf, das nach Dehydratisierung ( $m/e = 218$ ) und anschließender Abspaltung des Isopropylrestes entsteht. Das Isopropyl-Ion  $m/e = 43$  (39%) selbst stellt das zweitintensivste Fragment des Massenspektrums dar.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) von **2** erkennt man ein mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbares Proton einer Hydroxylgruppierung bei  $\delta = 1,55 \text{ ppm}$ . Das Auftreten eines Resonanzsignals einer tertiären Methylgruppe (Singulett bei  $\delta = 1,18 \text{ ppm}$ ) weist darauf hin, daß C-10 ein chirales Zentrum ist. Die Doppelbindung ist trisubstituiert; man erkennt nämlich ein stark gekoppeltes Vinylproton (Multiplett bei  $\delta = 6,85 \text{ ppm}$ ) und das Resonanzsignal einer Methylgruppe als relativ breites Singulett bei  $\delta = 1,78 \text{ ppm}$ . Durch die Signallagen des Vinylprotons und der Methylprotonen in den Kernresonanzspektren sowie durch die starke Valenzschwingung der Carbonylgruppe im Infrarot-Spektrum bei  $1670 \text{ cm}^{-1}$  läßt sich das Vorliegen einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppierung mit Methyl in  $\alpha$ -Stellung ableiten. Ein weiterer Hinweis für diese Art der Doppelbindung stellt die Absorptionsbande mittlerer Stärke im IR-Bereich bei  $885 \text{ cm}^{-1}$  dar. Das Signal der Methylgruppe an der Doppelbindung zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei entsprechenden Aufnahmebedingungen einerseits eine Aufspaltung durch allylische Kopplung mit dem Vinyl-Proton an C-5 ( $J = 1,25 \text{ Hz}$ ) und andererseits eine Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von 2,4 Hz, die auf Grund einer Wechselwirkung mit dem homoallylständigen Proton an C-6 verursacht wird.

Im Rahmen von Doppelresonanzversuchen konnte eine zusätzliche Bestätigung der genannten  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde erbracht werden. So ließ sich zeigen, daß bei Einstrahlung der Frequenz des Vinyl-Protons das Resonanzsignal der vinyllischen Methylgruppe als Dublett vorliegt, in dem die Kopplung zum homoallyllischen Wasserstoff an C-6 ( $J = 2,4$  Hz) deutlich zu erkennen ist. In einem weiteren Entkopplungsversuch gelang es durch die Einstrahlung der Resonanzfrequenz der Methylgruppe an der Doppelbindung, das Multipllett des Vinyl-Protons zu einem dublettischen Signal zu reduzieren, anhand dessen der exakte Wert der Kopplungskonstante ( $J = 1,5$  Hz) dieses Vinyl-Protons mit dem vicinalen Wasserstoff an C-6 ermittelt werden konnte.

Ferner ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , *TMS*) von **2** der AB-Teil eines ABX-Systems zu erkennen, welcher den zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständigen Methylenprotonen zuzuordnen ist. Bei der Analyse des AB-Teiles dieses Dreispinsystems findet man den Abstand von 16,2 Hz zwischen vier Linienpaaren, die unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten dem A- und B-Teil entsprechend zugeordnet werden können, woraus Resonanzen der Methylen-Protonen A und B bei  $\delta_A = 2,58$  ppm und  $\delta_B = 2,36$  ppm resultieren und sich für das ABX-System folgende Kopplungskonstanten ergeben:  $J_{AB} = 16,2$  Hz;  $J_{AX} = 4,8$  Hz;  $J_{BX} = 12,6$  Hz. Die Methylprotonen der Isopropylgruppe von **2** erscheinen im Kernresonanzspektrum als zwei Dubletts ( $\delta = 0,84$  und  $0,97$  ppm,  $J =$  je  $6,8$  Hz), da die Umgebung der beiden Methylgruppen auf Grund des benachbarten chiralen Zentrums C-7 nichtäquivalent also diastereotop ist.

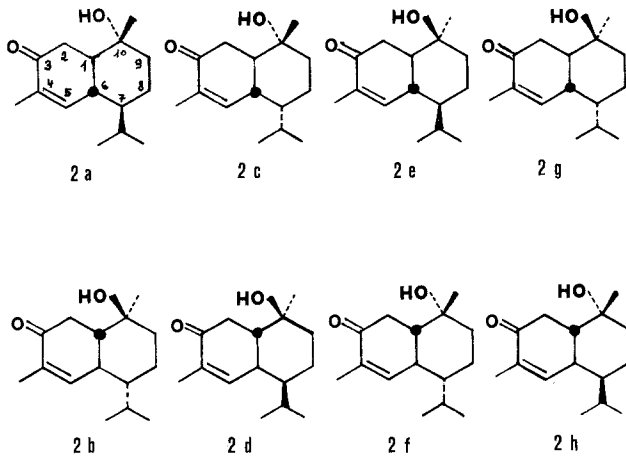
Die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und dem Massenspektrum eindeutig hervorgehende Struktur der Verbindung **2** stimmt auch mit den IR-spektroskopischen Befunden überein. Abgesehen von der starken Valenzschwingung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Gruppierung bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ , welche bereits erwähnt wurde, zeigt das IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ -Lsg.) zwei Hydroxyl-Banden ( $3630$  und  $3470\text{ cm}^{-1}$ ), die auf freie bzw. auf durch schwache H-Brücken intermolekular assoziierte Hydroxylgruppen zurückzuführen sind. Ferner beobachtet man im Bereich von  $3020$ — $2890\text{ cm}^{-1}$  die starken Absorptionsbanden von Valenzschwingungen der gesättigten C—H, bei  $1400$  und  $1385\text{ cm}^{-1}$  Banden symmetrischer Deformations-Schwingungen der Isopropyl-Methylgruppen, bei  $1140\text{ cm}^{-1}$  ein Signal der C—O Valenzschwingung und bei  $885\text{ cm}^{-1}$  eine Absorption mittlerer Stärke, welche der C—H „out of plane“-Deformationsschwingung des freien Wasserstoffatoms an der Doppelbindung zuzuschreiben ist.

#### Zur Stereochemie von **2**

Zur Bestimmung der Konfiguration wurde wie **1** (siehe oben) auch die Verbindung **2** mit N,O-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid umgesetzt. Anhand der GC/MS-Analysen, welche in bestimmten Intervallen nach der Reagenzzugabe wiederholt wurden, zeigte das Reaktionsgemisch unterschiedliche Zusammensetzung, jedoch stets als Hauptprodukt das Mono-(trimethylsilyl)-derivat von **2**. Daneben konnten fünf Minuten nach der Reagenzzugabe noch unumgesetztes Ausgangsprodukt bzw. nach einer Woche zusätzlich Spuren eines Derivates, bei welchem sowohl die Hydroxylgruppe des tertiären Alkohols als auch die Hydroxylgruppe der enolisierten Carbonylgruppierung trimethylsilyliert worden war, gefunden werden. Bei den gaschromatographischen und

massenspektrometrischen Untersuchungen konnten jedoch keine Trimethylsilylether-Derivate diastereomerer Formen von **2** nachgewiesen werden, woraus sich der Schluß ziehen ließ, daß **2** entweder als Reinsubstanz oder als racemisches Gemisch vorliegt\*. Das gleiche Ergebnis lieferte trotz unvollständiger Umsetzung auch die mit 4-(Dimethylamino)-pyridin als Katalysator durchgeführte Acetylierung von **2** nach<sup>2</sup>.

Für **2** sind wegen der vier Chiralitätszentren 16 Stereoisomere (8 Enantiomerenpaare) möglich. Von diesen können auf Grund der anhand des 90 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ermittelten Kopplungskonstanten des ABX-Systems ( $J_{AB} = 16,2$  Hz;  $J_{AX} = 4,8$  Hz;  $J_{BX} = 12,6$  Hz) und der sich daraus ergebenden Diederwinkel zwischen dem Proton an C-1 und jenen an C-2 (ca. 60° bzw. 180°) die acht Konfigurationen mit *cis*-Ringverknüpfung ausgeschlossen werden. Für die *trans*-Verknüpfung der beiden Ringe von **2** spricht außerdem die durch Doppelresonanzversuche ermittelte Kopplungskonstante von  $J = 1,5$  Hz des Vinyl-Protons mit dem Wasserstoffatom an C-6, die nach der Beziehung von Karplus mit dem anhand eines *Dreiding*-Modelles abgeleiteten Diederwinkel von ca. 90° übereinstimmt.



Ferner können das bereits früher<sup>3</sup> beschriebene Stereoisomere **2a** (und somit auch das dazu enantiomere **2b**) ausgeschieden werden, da deren spektroskopische Daten nicht mit jenen der von uns isolierten Verbindung **2** übereinstimmen.

\* Da bei der Bestimmung des optischen Drehvermögens von **2** eine Aktivität ( $[\alpha]_D^{25} = -57^\circ$ ,  $c = 0,12$  EtOH) festgestellt wurde, konnte das Vorliegen eines racemischen Gemisches ausgeschlossen werden.

So erschienen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , *TMS*) der Verbindung **2a** mit bekannter Konfiguration die Protonen der tertiären Methylgruppe am Kohlenstoffatom C-10 — die, wie Betrachtungen am *Dreiding*-Modell zeigen, axial orientiert ist — als Singulett bei  $\delta = 1,14$  ppm. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , *TMS*) von **2** hingegen tritt das Signal der analogen Methylgruppe mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1,20$  ppm auf, was auf eine äquatoriale Orientierung dieses Methylrestes hinweist. Da **2c** und **2d** auf Grund ihrer axialen Methylgruppe an C-10 ebenfalls ausgeschlossen werden können, bleiben für **2** nur mehr die vier Stereoisomeren **2e**—**2h**.

Von diesen vier noch möglichen Konfigurationen lassen sich auf Grund des relativ großen Resonanzunterschiedes der nichtäquivalenten Methylgruppen des Isopropylrestes ( $\Delta\delta = 1,3$  ppm) **2e** und **2f** ausschließen. Die Größe dieses Resonanzunterschiedes kann, wie die in Lit.<sup>3</sup> und<sup>4</sup> angeführte Kernresonanzdaten indirekt bestätigen und Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen zeigen, auf die axiale Lage der Isopropylgruppe zurückgeführt werden, aus der die relativ große Inäquivalenz der isopropylischen Methylgruppen resultiert.

Die Tatsache, daß die meisten der in der Natur gefundenen Verbindungen des Cadinan-Typs eine  $\beta$ -orientierte Isopropylgruppe tragen, legt den Schluß nahe, daß auch **2** eine  $\beta$ -ständige Isopropylgruppe trägt und damit die Konfiguration 1 (*S*), 6 (*S*), 7 (*S*), 10 (*R*) (**2h**) besitzt.

### Experimenteller Teil

DC und PSC: DC-Fertigplatten Merck, KG 60 F<sub>254</sub>, 10 × 10 cm, Schichtdicke: 0,25 mm; PSC-Fertigplatten Merck, KG 60 F<sub>254</sub>, 20 × 20 cm, Schichtdicke: 2 mm. Detektion: UV 254 und 366 nm, Anisaldehyd- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Reag.<sup>5</sup>

GC: Varian 1400 (FID, Trägergas:  $\text{N}_2$ , 30 ml/min), Säule: Glas, 2,5 mm ID, 1,5 m lang, 3% SE 30, Chromosorb W AW DMCS 100/120 mesh, Temp. progr. 70—280 °C, 10°/min; iso 150 °C.

GC/MS: Varian MAT 111, Ionisierung: 80 eV, Emission: 270  $\mu\text{A}$ , Temp. I. Q.: 250 °C, Säule: siehe GC, Temp. progr. 70—280 °C, 12°/min, Trägergas: He 12,5 ml/min, Injektor: 290 °C, Spaltseparator: 300 °C. Eine Korrektur der angeführten Massenspektren hinsichtlich des Verlaufs des totalen Ionenstroms und eine Subtraktion des durch Säulenbluten verursachten Untergrundes wurden nicht durchgeführt. Die Angabe der MS erfolgt mit der Massenzahl  $m/e$  und der relativen Intensität (%) der Massenpeaks (Basispeak = 100%).

IR: Perkin-Elmer Modell 237. UV: Beckmann 25.

Spezifische Drehung: Perkin-Elmer-141-Polarimeter (1 ml Mikroküvetten, EtOH 96 Vol. %).

$^1\text{H-NMR}$ : Varian T 60 (60 MHz), Varian EM 390 (90 MHz), Varian XL 100 (100 MHz). Die Messungen erfolgten in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln mit *TMS* als internem Standard. Die Signale sind in  $\delta$  ppm Werten angegeben und ihre Struktur wird durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett bzw. breites, mehr oder weniger strukturiertes Signal.

Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Ing. *H. Begutter*, Herrn *W. Deimbacher* und Herrn *F. Slechta*. Herrn Doz. Dr. *E. Haslinger* danken wir für die Aufnahme der 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Durchführung der diversen Entkopplungsexperimente.

#### Isolierung und spektroskopische Daten von **1**

Die Isolierung von **1** erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (PSC-Fertigplatten KG 60 F<sub>254</sub>, Laufmittel: Benzol + Et<sub>2</sub>O (50 + 50) der vereinigten säulenchromatographischen Fraktionen SC 7/265—281 und SC 9/1401—1440<sup>1</sup>. Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>, Ausb. 55 mg (farbloses Öl), *R<sub>f</sub>* 0,40 (Benzol + Et<sub>2</sub>O/50 + 50; KG 60 F<sub>254</sub> DC-Fertigpl. Merck), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 0° (*c* = 0,35 in EtOH).

IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3 600 und 3 440 (O—H), 3 000—2 870 (C—H), 1 675 ( $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte C=O), 1 470, 1 450, 1 210, 1 138, 1 115, 1 090, 1 037, 1 005, 921, 891.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , 60 MHz): 0,82 und 0,90 [6 H, 2 d, *J* = je 7 Hz, —(H((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], 1,75 [3 H, m, *W*<sub>H1/2</sub> = 3 Hz, —C=C(CH<sub>3</sub>)-CO], 2,40 (1 H, überlagert, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, HO—CH—), 4,40 (1 H, m, *W*<sub>H1/2</sub> = 14 Hz, HO—CH—CH=C—), 6,65 und 6,77 (1 H, m, *W*<sub>H1/2</sub> = 10,5 Hz, dd, *J*<sub>vic</sub> = 6 Hz, *J*<sub>allyl</sub> = 1,5 Hz, —CH=C—CO—).

MS (GC/MS-Kombination): *m/e* = 168 (*M*<sup>+</sup>, 19%)

|              |     |    |     |    |    |    |     |    |    |    |    |    |    |     |
|--------------|-----|----|-----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|-----|
| <i>m/e</i> : | 98  | 70 | 126 | 69 | 41 | 43 | 111 | 97 | 39 | 55 | 79 | 42 | 82 | 135 |
| %:           | 100 | 76 | 62  | 58 | 48 | 48 | 48  | 39 | 28 | 26 | 26 | 25 | 24 | 23  |

#### Umsetzung von **1** mit *N,O*-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid (*BSA*)/Trimethylchlor-silan (*TMCS*)

10 mg (0,06 mmol) **1** wurden in 0,3 ml Pyridin (wasserfrei) gelöst und unter N<sub>2</sub> bei 20 °C mit 60  $\mu$ l *BSA* (0,4 mmol) (mit 3% *TMCS*) versetzt. Die Umsetzung wurde gaschromatographisch verfolgt. Die GC/MS-Analyse zeigte zwei Verbindungen (**1**<sub>1</sub> und **1**<sub>2</sub>) im Verhältnis von 1:3.

MS (GC/MS-Kombination):

**1**<sub>1</sub>: *m/e* = 240 (*M*<sup>+</sup>, 5%)

|              |     |    |     |     |     |    |     |     |    |    |     |     |    |    |
|--------------|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|----|-----|-----|----|----|
| <i>m/e</i> : | 73  | 75 | 170 | 198 | 169 | 79 | 183 | 127 | 45 | 52 | 147 | 197 | 43 | 74 |
| %:           | 100 | 92 | 68  | 50  | 35  | 32 | 32  | 27  | 22 | 22 | 20  | 18  | 17 | 17 |

**1**<sub>2</sub>: *m/e* = 240 (*MM*<sup>+</sup>, 10%)

|              |     |    |     |     |     |     |     |     |    |     |    |     |    |     |
|--------------|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|
| <i>m/e</i> : | 73  | 75 | 170 | 198 | 169 | 127 | 183 | 197 | 45 | 171 | 79 | 135 | 91 | 165 |
| %:           | 100 | 93 | 78  | 46  | 40  | 33  | 30  | 27  | 22 | 20  | 16 | 16  | 14 | 14  |

#### Isolierung und spektroskopische Daten von **2**

Die Verbindung **2** wurde durch mehrfache präparative Schichtchromatographie aus den säulenchromatographischen Fraktionen SC 7/282—297, SC 9/1147—1500, SC 10/1252—1280 und SC 10/1281—1345<sup>1</sup> isoliert. PSC-Fertigplatten KG 60 F<sub>254</sub>, Laufmittel: Benzol + Et<sub>2</sub>O (40 + 60) und dreimalige Entwickeln in *n*-Propanol + Benzol + Cyclohexan (6 + 40 + 54), Elutionsmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + MeOH (80 + 20), Ausb. 230 mg (zähes, schwach gelbliches Öl), *R<sub>f</sub>* 0,42 (Benzol + Et<sub>2</sub>O/40 + 60) und 0,39 (*n*-Propanol + Benzol + Cyclohexan/6 + 40 + 54, dreimalige Entwicklung), jeweils auf KG 60 F<sub>254</sub> DC-Fertigplatten Merck, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -57° (*c* = 0,12 in EtOH).

UV (EtOH):  $\lambda_{\max}$  = 241,5 nm,  $\epsilon$  = 8900.



IR ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 630 und 3 470 (O—H), 3 020—2 890 (C—H), 1 670 ( $\alpha, \beta$ -ungesättigte C=O), 1 475, 1 460, 1 400, 1 385, 1 140, 885.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 90 MHz): 0,84 und 0,97 [6 H, 2 d,  $J = j_e$  6,8 Hz,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 1,18 [3 H, s,  $-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)$ ], 1,55 (1 H, überlagert, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar, —OH), 1,78 [3 H, m,  $W_{H1/2} = 4$  Hz,  $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ ], 2,58, und 2,36 (2 H, AB-Teil eines ABX-Systems,  $J_{AB} = 16,2$  Hz,  $J_{AX} = 4,8$  Hz,  $J_{BX} = 12,6$  Hz,  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ), 6,85 (1 H, m,  $W_{H1/2} = 5$  Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-\text{CO}-$ ).

MS (GC/MS-Kombination):  $m/e = 236$  ( $M^+$ , 4%)

|         |     |    |     |     |     |    |    |     |    |    |     |     |     |    |
|---------|-----|----|-----|-----|-----|----|----|-----|----|----|-----|-----|-----|----|
| $m/e$ : | 175 | 43 | 218 | 109 | 176 | 41 | 69 | 147 | 85 | 55 | 135 | 148 | 193 | 79 |
| %:      | 100 | 39 | 21  | 19  | 18  | 17 | 17 | 17  | 15 | 14 | 14  | 14  | 12  | 11 |

#### Umsetzung von 2 mit BSA/TMCS

15 mg (0,06 mmol) von 2 wurden in 0,3 ml Pyridin (wasserfrei) gelöst und unter  $\text{N}_2$  bei 20 °C mit 60  $\mu\text{l}$  BSA (0,4 mmol) (mit 3% TMCS) versetzt. Die Umsetzung wurde mittels GC bzw. GC/MS verfolgt.

MS (GC/MS-Kombination):

Mono-(trimethylsilyl)-derivat von 2:  $m/e = 308$  ( $M^+$ , 2%)

|         |     |    |     |    |     |    |     |     |     |    |     |    |     |    |
|---------|-----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|----|-----|----|
| $m/e$ : | 175 | 73 | 143 | 75 | 218 | 43 | 176 | 135 | 147 | 69 | 144 | 41 | 148 | 79 |
| %:      | 100 | 60 | 52  | 40 | 32  | 17 | 17  | 14  | 13  | 12 | 12  | 10 | 10  | 9  |

Di-(trimethylsilyl)-derivat von 2:  $m/e = 380$  ( $M^+$ , 2%)

|         |     |    |     |    |     |     |     |    |     |    |     |     |     |     |
|---------|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| $m/e$ : | 175 | 73 | 143 | 75 | 218 | 247 | 147 | 43 | 135 | 69 | 176 | 144 | 115 | 174 |
| %:      | 100 | 92 | 72  | 80 | 43  | 40  | 25  | 23 | 23  | 22 | 20  | 18  | 17  | 17  |

#### Acetylierung von 2 mit 4-(Dimethylamino)-pyridin als Katalysator nach Steglich und Höfle<sup>2</sup>

Eine Mischung aus 2 (25 mg, 0,1 mmol), Triethylamin (1 ml, 7,5 mmol), Acetanhydrid (1 ml, 9,9 mmol) und 4-(Dimethylamino)-pyridin (5 mg, 0,04 mmol) wurde 24 h bei 20 °C stehen gelassen. Anschließend verteilte man zwischen  $\text{Et}_2\text{O}$  und 2 N HCl, schüttelte mit gesättigter wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung aus und dampfte die über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sicc. getrocknete Etherphase ein. Die GC/MS-Analyse zeigte ein (1:8)-Gemisch von Acetylderivat und Ausgangsprodukt.

MS (GC/MS-Kombination) des Acetylderivates von 2  $m/e = 278$  ( $M^+$ , 1%)

|         |     |     |    |     |    |     |     |     |    |     |     |     |     |    |
|---------|-----|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|----|
| $m/e$ : | 43  | 175 | 85 | 135 | 69 | 121 | 219 | 109 | 41 | 147 | 176 | 148 | 105 | 67 |
| %:      | 100 | 96  | 40 | 36  | 30 | 28  | 27  | 23  | 22 | 21  | 21  | 18  | 17  | 16 |

## Literatur

1. Mitt.: Pailer, M., Scheidl, O., Gutwillinger, H., Klein, E., Obermann, H., Mh. Chem. **112**, 341 (1981).
2. Höfle, G., Steglich, W., Vorbrüggen, H., Angew. Chem. **90**, 602 (1978).
3. Lin, Y. T., Cheng, Y. S., Kuo, Y. H., Tetrahedron Lett. **1968**, 3881.
4. Kuo, Y. H., Cheng, Y. S., Lin, Y. T., Tetrahedron Lett. **1960**, 2375.
5. Reichling, J., Becker, H., Deut. Apo. Ztg. **817**, 275 (1977).