

Zur Darstellung von Acorenon-B (g) wurde 5 methyliert (Kalium-tert. Butylat/ Butanol/Methyljodid) ⁹⁾. Das C-8-Epimerengemisch 6 (Ausbeute 54 %, farbloses Öl, nach GC zu 80 % ein Epimeres enthaltend) wurde wie 5 bromiert und dehydrohalogeniert ⁶⁾ und ergab rac. Acorenon-B (g) (Ausbeute 55 %; farbloses Öl. - MS: M^+ = 220 m/e. - IR, Film: 1670 cm^{-1} , CO. - NMR, CDCl_3 : δ 0.78 d, 4- CH_3 , 0.87, 0.95, 2 d, 1- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; jeweils $J = 6\text{ Hz}$; 1.77, m, 8- CH_3 ; 2.24 und 2.69, AB-Dubletts, 16.5 Hz, CH_2 -6 und 6.64 ppm, 9-H. - UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 240\text{ nm}$, $\log E = 3.81$. - 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. $125 - 128^\circ\text{ C}$). Rac. g entspricht nach IR- und NMR-Spektrum sowie seinem massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten dem aus *Bothriochloa intermedia* isolierten (-)-Acorenon-B (1a, 1b). Für alle dargestellten Verbindungen liegen zutreffende Elementaranalysen vor.

Abb. 1

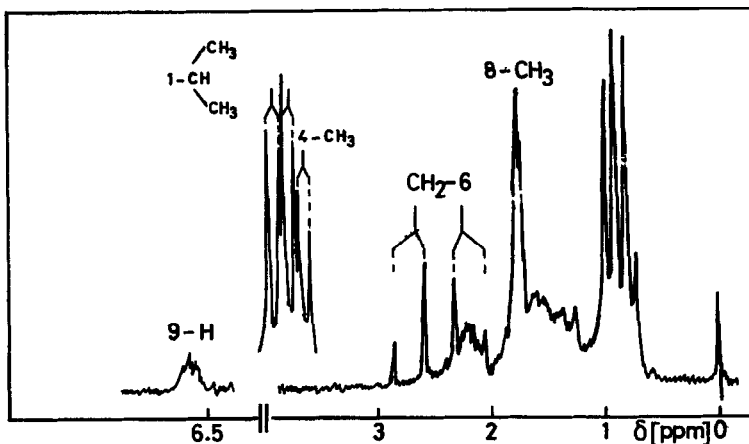
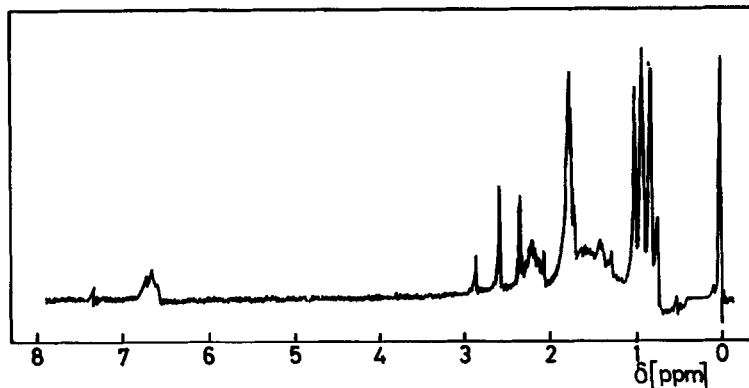


Abb. 2



¹H-NMR-Spektren (CDCl_3 , 60 MHz, TMS als innerer Standard) von:
 Rac. Acorenon-B (g). - Eingesetztes Spektrum:
 Methylgruppenbereich im 100 MHz-Spektrum (Abb. 1).
 (-)-Acorenon-B aus Lit. Ref. 1b (Abb. 2)

Literatur und Anmerkungen:

- x) Synthese von Spiro-Verbindungen, II.
Mitteilung I: H. Wolf, R. Jürß und K. Claussen, Chem. Ber. 107, 2887 (1974)
- 1) a) R.J. McClure, K.S. Schorno, J.A. Bertrand und L.H. Zalkow, Chem. Comm. 1968, 1135.
b) R.J. McClure jr., Dissertation, Institute of Technology, Georgia, USA, November 1968: C.A. 72, 133005p (1970).
- 2) Andere Synthesekonzepte für Spiro[4.5]decan-Derivate vom Acoran-Typ siehe: J.A. Marshall, St.F. Brady und N.H. Andersen in Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe (Zechmeister), Bd. 31, S. 283, Springer-Verlag, Wien 1974.
- 3, J. Golš, Bull. Soc. chim. Fr. 1948, 894.
- 4) J. Meinwald, J. Crandall und W.E. Hymans, Org. Syn. 45, 77 (1965).
- 5) "Aerograph Autoprep 705" der Fa. Wilckens Instruments Research Inc.; Säulenfüllmaterial: 5 % SAIB auf Chromosorb W AW, 80/100 mesh; Näheres siehe Mitteilung I .
- 6) B. Berkoz, E.P. Chavez und C. Djerassi, J. chem. Soc. 1962, 1323.
- 7) S.B. Laing und P.J. Sykes, J. Chem. Soc. C, 1968, 421.
- 8) Rac. trans-Dicarbonsäure (Schmp. 180 - 183° C) und ihr Dimethylester wurden inzwischen durch oxydativen Abbau von 4-epi-Acorenon-B erhalten (H. Wolf, M. Kolleck, W. Rascher und K. Claussen, unveröffentlicht).
- 9) R.M. Lukes, G.J. Poos, R.E. Beyler, W.F. Johns und L.H. Sarett, J. Am. Chem. Soc. 75, 1707 (1953).