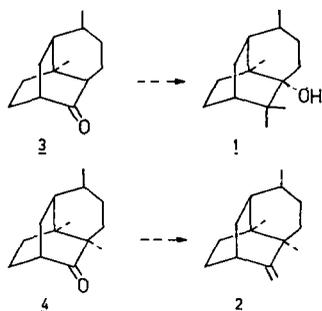


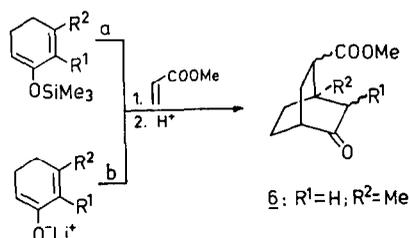
SYNTHESEN IN DER REIHE DER TRICYCLISCHEN SESQUITERPENE
 SYNTHESE VON 7-DESMETHYL-11-NORSEYCHELLANON

Dietrich Spitzner, Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Garben-
 straße 30, D 7000 Stuttgart 70

Die in den Blättern von Pogostemon patchouli enthaltenen wohlriechenden
 Sesquiterpene mit einem Tricyclo[5.3.1.0^{3,8}] undecan -Skelett Patchoulol (1) und
 Seychellen (2) wurden bisher auf verschiedenen Wegen synthetisiert ¹⁾. Uns inter-
 essierte die Darstellung von 1 aus 3 über eine gezielte Oxidation des Brücken-
 kopfes C-7.

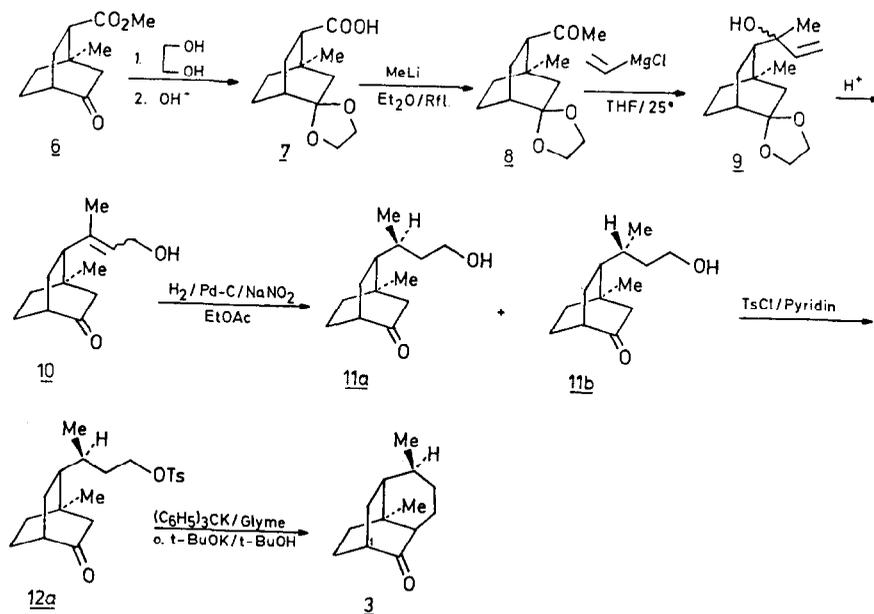


In diesem Zusammenhang stellten wir 3 und 4, die Vorläufer für 1 bzw. 2 durch
 eine neue Reaktionsfolge dar. Ausgangsverbindung dieser Sequenz ist der Bicyclo
 [2.2.2]octanon-ester (6), den man entweder über eine Diels-Alder-Reaktion (Weg
 a) ²⁾ oder durch eine doppelte, aprotische Michael-Reaktion (Weg b) ³⁾ in guter
 Ausbeute erhält:



Der Ester 6 wird nach der Ketalisierung zu 7 verseift. Nachfolgende Gilman-Keton-
 synthese (Methylolithium in Ether) ergibt das Methylketon 8 (84,2%; Kugelrohr:
 110-115^o/0.02 mm). Mit Vinylmagnesiumchlorid in THF erhält man den Vinylalkohol
9 (68,2%; Kugelrohr: 100-105^o/0.01 mm) als Epimerengemisch, das nicht getrennt,
 sondern sofort unter Protonenkatalyse umgelagert wird. Unter diesen Bedingungen
 (10 proz. wässr. H₂SO₄/Dioxan 1:2; 23^o) wird gleichzeitig die Ketonfunktion an

C-5 regeneriert; es entsteht 10 (77.0%; Kugelrohr: 120°/0.01 mm; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.3$ ppm br. t., 6 Hz, 1 H; 4.06 ppm d, 6 Hz, 2 H). 10 wird zu den beiden gesättigten Alkoholen 11a,b ($\approx 4:1$) mit 10% Pd-C in Essigester unter Zusatz von NaNO_2 ⁴⁾ hydriert. Die epimeren Alkohole 11a,b werden gemeinsam in die Tosylate überführt und an Kieselgel 60 (Merck) mit Petrolether-Ether (1:1) getrennt. Auf bekanntem Wege ⁵⁾ (Triphenylmethylkalium in Ethylenglykoldimethylether) oder mit Kalium-*t*-butylat in *t*-Butanol wird das Tosylat 12a zum tricyclischen Keton 3 (81.5%; Kugelrohr 85-90°/0.01 mm $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.99$ ppm, s, 3H; 0.80 d, 6,5Hz, 3H) umgesetzt. Analog enthält man aus 2.3-Dimethylcyclohexenon 4, den Vorläufer für 2.



Literatur:

- 1) C. H. Heathcock in "The Total Synthesis of Natural Products" Vol. 2, Interscience, New York, 1973
- 2) M. E. Jung und C. A. McCombs, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2935
G. M. Rubottom und D. S. Krueger, *ibid.* 1977, 611
- 3) R. A. Lee, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3333
- 4) H. Dart und H. Henbest, *J. Chem. Soc. [London]* 1960, 3563
s.a. S. Danishefsky und D. Dumas, *Chem. Comm.* 1968, 1287
- 5) R. N. Mirrington und K. J. Schmalzl, *J. Org. Chem.* 37, 2877 (1972)

(Received in Germany 22 June 1978; received in UK for publication 6 July 1978)