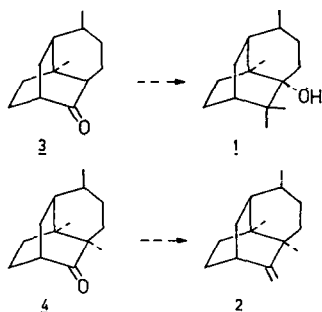


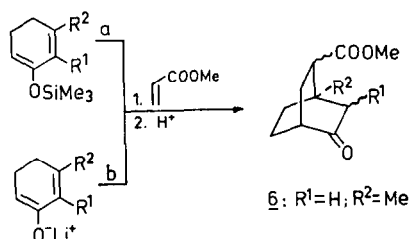
SYNTHESEN IN DER REIHE DER TRICYCLISCHEN SESQUITERPENE  
 SYNTHESE VON 7-DESMETHYL-11-NORSEYCHELLANON

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<sup>3,8</sup>] undecan -Skelett Patchoulol (1) und  
 Seychellen (2) wurden bisher auf verschiedenen Wegen synthetisiert <sup>1)</sup>. Uns inter-  
 essierte die Darstellung von 1 aus 3 über eine gezielte Oxidation des Brücken-  
 kopfes C-7.

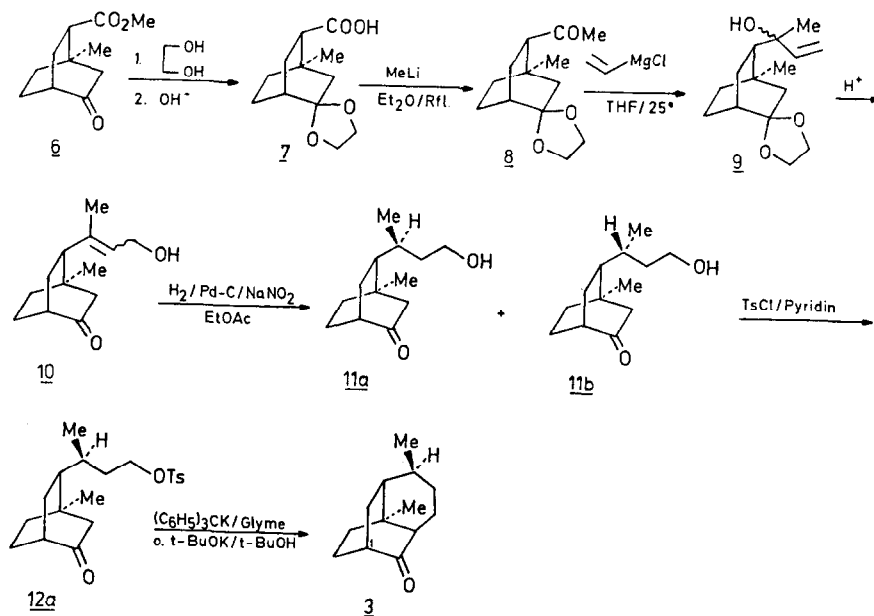


In diesem Zusammenhang stellten wir 3 und 4, die Vorläufer für 1 bzw. 2 durch  
 eine neue Reaktionsfolge dar. Ausgangsverbindung dieser Sequenz ist der Bicyclo  
 [2.2.2]octanon-ester (6), den man entweder über eine Diels-Alder-Reaktion (Weg  
 a) <sup>2)</sup> oder durch eine doppelte, aprotische Michael-Reaktion (Weg b) <sup>3)</sup> 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<sup>o</sup>/0.02 mm). Mit Vinylmagnesiumchlorid in THF erhält man den Vinylalkohol  
9 (68,2%; Kugelrohr: 100-105<sup>o</sup>/0.01 mm) als Epimerengemisch, das nicht getrennt,  
 sondern sofort unter Protonenkatalyse umgelagert wird. Unter diesen Bedingungen  
 (10 proz. wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Dioxan 1:2; 23<sup>o</sup>) wird gleichzeitig die Ketonfunktion an

C-5 regeneriert; es entsteht 10 (77.0%; Kugelrohr: 120°/0.01 mm; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 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 (≈4:1) mit 10% Pd-C in Essigester unter Zusatz von NaNO<sub>2</sub><sup>4)</sup> 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<sup>5)</sup> (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 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.99 ppm, s, 3H; 0.80 d, 6,5Hz, 3H) umgesetzt. Analog enthält man aus 2.3-Dimethylcyclohexanon 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)