

## TERPENE UND TERPENDERIVATE—IX

### $\alpha$ -CURCUMEN, $\beta$ -CURCUMEN UND ar-TURMERON DURCH ALKYLIERUNG VON C<sub>5</sub>- UND C<sub>10</sub>-DITHIANEN

H. H. BOKEL, A. HOPPMANN und P. WEYERSTAHL\*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, Germany

(Received in Germany 30 March 1979)

**Zusammenfassung**—Das Dithian 11 wird mit Prenylbromid zu 12 alkyliert. Dessen Hydrogenolyse mit Raney-Nickel ergibt  $\alpha$ -Curcumen (6), die Hydrolyse das Keton 13. Prenal-dithian (14) wird mit 8 zu 15 alkyliert, das bei der Hydrolyse ar-Turmeron (16) liefert. Die Umsetzung von 15 mit Natrium in Ammoniak führt zu einem Gemisch von  $\alpha$ -Curcumen (6) und  $\beta$ -Curcumen (10).

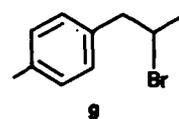
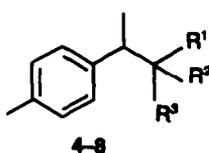
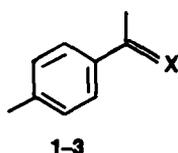
**Abstract**—The dithiane 11 is alkylated with prenyl bromide to give 12. Hydrogenolysis of 12 with Raney-Nickel yields  $\alpha$ -curcumene (6), hydrolysis of 12 gives the ketone 13. Prenal dithiane (14) is alkylated with 8 to give 15. ar-Turmerone (16) is formed by hydrolysis of 15. Reaction of 15 with sodium in liquid ammonia leads to a mixture of  $\alpha$ -curcumene (6) and  $\beta$ -curcumene (10).

Um sesquiterpenoide Verbindungen aus einem C<sub>5</sub>- und einem C<sub>10</sub>-Baustein durch Corey-Seebach-Alkylierung aufzubauen,<sup>1</sup> bieten sich zwei Möglichkeiten an. Entweder wird das Dithian eines C<sub>10</sub>-Aldehyds mit Prenylbromid oder Prenal-dithian (14) mit einem geeigneten C<sub>10</sub>-Bromid alkyliert. Da der jeweilige C<sub>5</sub>-Baustein leicht in grösseren Mengen erhältlich ist, ist die Hauptaufgabe die Darstellung des C<sub>10</sub>-Partners.

Zur Synthese von  $\alpha$ -Curcumen (6) bot sich der Weg über die Umsetzung des C<sub>10</sub>-Dithians 11 mit Prenylbromid zu 12 und dessen Hydrogenolyse mit Raney-Nickel an, da bei der reduktiven Entschwefelung der Dithiane von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen wie z.B. 15 Komplikationen auftreten.<sup>1</sup>

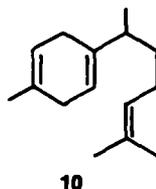
–20°C mit Butyllithium metalliert und anschliessend mit Prenylbromid zu 12 alkyliert wurde. Bei der Hydrogenolyse von 12 mit Raney-Nickel in absolutem Ethanol wurde  $\alpha$ -Curcumen (6) erhalten. Allerdings musste chromatographisch von Nebenprodukten, die durch Isomerisierung bzw. Hydrierung der Doppelbindung entstanden, abgetrennt werden. Bei der Anwendung von Raney-Nickel in DMSO, wodurch solche Nebenreaktionen vermieden werden sollen,<sup>3</sup> wird das Dithian 12 unverändert zurückerhalten. Die Hydrolyse von 12 mit HgO/HgCl<sub>2</sub> in wässrigem Methanol ergab glatt das Keton 13, ein Isomeres des ar-Turmerons (16), das bisher noch nicht in der Natur gefunden wurde.

Zur Turmeron-Synthese wurde nun die Darstellung des



	X
1	O
2	CHOCH <sub>3</sub>
3	CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
4			H
5			CH <sub>2</sub> CH = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
6	H	H	CH <sub>2</sub> CH = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
7	H	H	OH
8	H	H	Br



Zuerst sollte die nach Lit.<sup>2</sup> unbefriedigende Darstellung des Aldehyds 4 verbessert werden. Wittig-Synthese des Ketons 1 mit Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in Gegenwart von NaH in DMSO ergibt in sehr guter Ausbeute den Enolether 2. Mit Butyllithium in Ether sind die Ausbeuten nur mässig, wobei noch grössere Mengen des Nebenprodukts 3 entstehen. Zur Hydrolyse von 2 zu 4 erwies sich Perchlorsäure in Ether<sup>3</sup> bei Raumtemperatur als optimal. Über sein Bisulfid-Addukt wurde 4 rein erhalten. Danach wurde mit 1,3-Propanedithiol/BF<sub>3</sub><sup>1,4</sup> zu 11 umgesetzt, das bei –40° bis

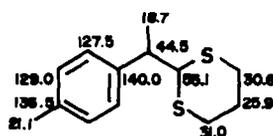
C<sub>10</sub>-Bromids 8 gegenüber einer älteren Arbeit<sup>4</sup> modifiziert. Durch Reduktion von 5 mit LiAlH<sub>4</sub> zum Alkohol 7 und dessen Umsetzung mit Dibrom-triphenylphosphoran<sup>7</sup> zu 8 konnten sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Reaktion von 7 mit PBr<sub>3</sub> nach einer Analogvorschrift<sup>8</sup> ergab dagegen ein Gemisch aus 8 und 9, das durch "falsche" Öffnung des als Zwischenstufe gebildeten Phenonium-Kations entsteht. Die Alkylierung des metallierten Dithians 14 mit 8 bei –70°C zu 15 verlief glatt. Nachfolgende Hydrolyse mit HgO/HgCl<sub>2</sub> lieferte ar-Turmeron. (16).

Der Versuch der reduktiven Entschwefelung mit Raney-Nickel ergab, wie vorhergesehen, nur schwer trennbare Gemische, die wenig 6 enthielten. Auch bei der Reduktion in DMSO ist dessen Anteil nicht wesentlich. Die Hydrogenolyse mit Natrium in flüssigem  $\text{NH}_3$  (Birch-Bedingungen) ist an sich für die Dithiane von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen gut geeignet,<sup>1</sup> sollte hier jedoch zu Komplikationen durch Angriff des aromatischen Rings führen. Andererseits war die Reduktion von  $\alpha$ -Curcumen (6) zu  $\beta$ -Curcumen (10) unter diesen Bedingungen bekannt.<sup>9</sup> Wir haben nun 15 mit Natrium in flüssigem  $\text{NH}_3$  umgesetzt und ein Gemisch von 6 und 10 erhalten, dessen Zusammensetzung von der angewandten Menge Natrium abhing. Eine Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe ist präparativ gaschromatographisch leicht möglich.

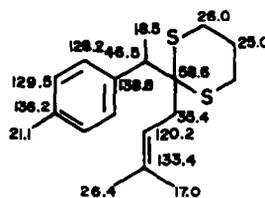
### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Zur Ergänzung unserer Untersuchungen der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Thioacetalen<sup>10</sup> haben wir 11, 12, 14 und 15 vermessen. Dabei zeigt sich, dass die Tieffeldverschiebung durch die Alkylierung einen relativ kleinen Wert (3.5 ppm) annimmt, wenn das Ausgangsdithian durch entsprechende Substitution bereits einen hohen  $\delta$ -Wert hat (11  $\rightarrow$  12). Anderenfalls (14  $\rightarrow$  15) ist die Verschiebung von 8.7 ppm normal.<sup>10</sup>

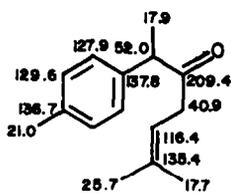
Wie eine Gegenüberstellung von 12 und 13 bzw. 15 und 16 zeigt, sind die  $\alpha$ -ständigen, gesättigten C-Atome bei Dithianen um etwa 5 ppm nach höherem Feld verschoben als die der jeweiligen Ketone.



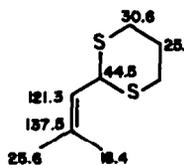
11



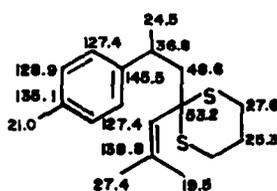
12



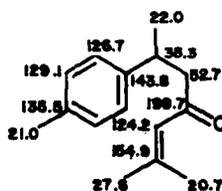
13



14



15



16

### EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Perkin-Elmer 257, in  $\text{CCl}_4$ . <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM-390, in  $\text{CCl}_4$ ; Bruker WH-270, in  $\text{CDCl}_3$  (TMS als innerer Standard). <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian CFT-20, in  $\text{CDCl}_3$

(TMS als innerer Standard). Massenspektren: Varian-MAT 711 (70 eV). Analyt. GC: Perkin-Elmer F-7, Säule SE 52 auf Chromosorb W,  $\text{N}_2$  als Trägergas. Präp. GC: Varian Autoprep A 700, Säule SE 52 auf Chromosorb W,  $\text{H}_2$  als Trägergas. Alle organischen Extrakte wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet.

### Darstellung der Ausgangsverbindungen

1 - Methoxy - 2 - (4 - tolyl) - 1 - propen (2), E, Z - Gemisch. a. Mit NaH in DMSO: Aus 6.0 g 80-proz. NaH in Paraffinöl (0.20 mol), das unter  $\text{N}_2$  mit Ether gewaschen und trocken gesaugt wird, und 100 ml über  $\text{CaH}_2$  destilliertem DMSO wird bei 80°C innerhalb 1 h eine Lösung hergestellt. Diese wird auf 15°C abgekühlt und eine Lösung von 68.4 g (0.20 mol) Methoxymethyl - triphenyl - phosphoniumchlorid<sup>11</sup> in 200 ml DMSO so zuge tropft, dass die Temp. nicht über 25°C steigt. Nach weiteren 5 min werden 13.4 g (0.10 mol) 4 - Methyl - acetophenon (1) zugegeben und 30 min bei langsamen Erwärmen auf 35°C gerührt. Danach wird in 300 ml Wasser gegossen, 3 mal mit Benzin extrahiert, mit Wasser gewaschen und eingeeengt. Nach Destillation bei 80°C/3 Torr werden 14.8 g (87%) 2 erhalten. IR: 1655  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-OCH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (EM-390):  $\delta$  = 1.82 (d,  $J$  = 1.5 Hz; Z-CH<sub>3</sub>), 1.90 (d,  $J$  = 1.5 Hz; E-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 3.60 (s; E-OCH<sub>3</sub>), 3.65 (s; Z-OCH<sub>3</sub>), 5.96 (q,  $J$  = 1.5 Hz; Z-HC=), 6.26 (q,  $J$  = 1.5 Hz; E-HC=), 6.9-7.4 (m; 4 Ar-H). MS:  $m/e$  (%): 162 ( $\text{M}^+$ , 91), 147 (M-CH<sub>3</sub>, 33), 119 (100), 91 (57). b. Mit Butyllithium in Ether: 17.2 g (50 mmol) Methoxymethyl - triphenylphosphoniumchlorid werden bei -60°C unter  $\text{N}_2$  in 30 ml Ether suspendiert und unter Rühren 33.2 ml 15% ige Butyllithium-Lösung in Hexan (55 mmol) zuge tropft. Nach 2 h Rühren bei -50°C werden 4.05 g (30 mmol) 1 zugegeben, langsam auf Raumtemp. erwärmt und noch 15 h gerührt. Nach Eingießen in Wasser wird ausgeethert, eingeeengt und am Kugelrohr destilliert. Bei 70-

90°C/3 Torr werden 2.35 g Rohprodukt erhalten, das nach GC neben 40% 1, 40% 2 und 20% 3 enthält. Durch präp. GC wird erhalten:

2-(4-Tolyl)-2-hexen (3). <sup>1</sup>H-NMR (EM-390):  $\delta$  = 0.98 (t,  $J$  = 7

H<sub>z</sub>; 6-H), 1.5 (m; 5-H), 1.62 (s, br; 1-H), 2.2 (m; 3-H), 2.30 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 5.67 (t, br; J = 7 Hz; 3-H), 7.1 (m; Ar-H).

2-(4-Tolyl)-propanal (4). Zu 450 ml Ether werden unter Rückfluss 100 ml 60%ige HClO<sub>4</sub> so zugegossen, dass die Lösung mässig siedet. Nach Abkühlen werden 12.8 g (77 mmol) 2 zugegeben und 1 h gerührt. Dann werden 100 ml 40% ige Natronlauge und soviel gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben, bis die wässrige Phase neutral ist. Die Etherphase wird auf 50 ml eingeeengt und 40 min intensiv mit 100 ml gesättigter NaHSO<sub>3</sub>-Lösung und 10 ml Ethanol gerührt. Der Kristallbrei wird abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen. Das Bisulfit-Addukt wird dann mit einer Lösung von 30 g Soda in 100 ml Wasser und 100 ml Ether 3 h gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase 2 mal ausgeethert. Nach Einengen der Etherphasen wird im Kugelrohr destilliert. Ausb. 8.75 g (77%), Sdp. 125°C/15 Torr (Lit.<sup>12</sup> Sdp. 92–93°C/10 Torr). IR: 2810, 2175 (CHO), 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (EM-390): δ = 1.38 (d, J = 7 Hz; CH<sub>3</sub>), 2.31 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 3.49 (qd, J = 7 + 1 Hz; CH), 6.9–7.2 (m; 4 Ar-H), 9.55 (d, J = 1 Hz; CHO).

2-(4-Tolyl)-1-propanol (7). 8.75 g (59 mmol) 4 werden in 50 ml Ether mit 0.585 g (16 mmol) LiAlH<sub>4</sub> wie üblich reduziert und aufgearbeitet. Nach Destillation im Kugelrohr werden 8.65 g (97%) 7 erhalten. Sdp. 100°C/7 Torr (Lit.<sup>5</sup> Sdp. 102°C/5 Torr). IR: 3600–3200 (OH), 1045 cm<sup>-1</sup> (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (EM-390): δ = 1.21 (d, J = 7 Hz; CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, br; OH), 2.30 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 2.80 (sext., J = 7 Hz; CH), 3.55 (d, J = 7 Hz; CH<sub>2</sub>O), 7.04 (s; 4 Ar-H). MS: m/e (%): 150 (M<sup>+</sup>, 21), 132 (M–H<sub>2</sub>O, 2), 119 (M–CH<sub>2</sub>OH, 100), 91 (17).

1 - Brom - 2 - (4 - tolyl) - propan (8). a. Mit Dibrom-triphenylphosphoran. Aus 4.60 g (18 mmol) Triphenylphosphoran und 2.65 g (17 mmol) Brom frisch bereitetes Dibrom-triphenylphosphoran wird bei 0°C vorgelegt. Dazu werden 1.66 g (11 mmol) 7, gelöst in 25 ml abs Pyridin, innerhalb 15 min zugegossen. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird in 40 ml gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegossen, 4 mal mit Benzin extrahiert und der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Einengen wird im Kugelrohr destilliert. Ausb. 1.92 g (91%) 8, Sdp. 110°C/3 Torr (Lit.<sup>5</sup> Sdp. 88°C/6 Torr) <sup>1</sup>H-NMR (WH-270): δ = 1.39 (d, J = 7 Hz; CH<sub>3</sub>), 2.33 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 3.10 (sext., J = 7 Hz; CH), 3.46, 3.56 (d AB-System, J = 7 + 10 Hz; CH<sub>2</sub>Br), 7.1 (m; 4 Ar-H). MS: m/e (%): 212, 214 (M<sup>+</sup>, 12), 133 (M–Br, 8), 132 (M–HBr, 14), 119 (M–CH<sub>2</sub>Br, 100), 91 (13). b. Mit PBr<sub>3</sub>: Zu 2.0 g (12 mmol) 7 werden unter Rückfluss 5.0 g (19 mmol) PBr<sub>3</sub> gegeben, danach 1 h bei Raumtemp. und 30 min bei 100°C gerührt. Dann wird auf Eis gegossen, 2 mal mit Benzin extrahiert und der Extrakt mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach Einengen wird im Kugelrohr bei 115°C/3 Torr destilliert, wobei 1.3 g eines Gemisches von 8 und 9 erhalten werden. Durch präp. GC wird abgetrennt: 2 - Brom - 1 - (4 - tolyl) - propan (9). <sup>1</sup>H-NMR (WH-270): δ = 1.68 (d, J = 7 Hz; CH<sub>3</sub>), 2.33 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 3.03, 3.18 (d AB-System, J = 7 + 14 Hz; CH<sub>2</sub>), 4.28 (sext., J = 7 Hz; CHBr), 7.1 (m; 4 Ar-H).

2-[1-(4-Tolyl)ethyl]-1,3-dithian (11). Aus 4 nach der allg. Vorschrift in Lit.<sup>1</sup>, Ausb. 91%, Sdp. 120°C/0.02 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (WH-270): δ = 1.46 (d, J = 7 Hz; CH<sub>3</sub>), 1.7–1.9 (5-CH<sub>2</sub> ax), 2.0–2.1 (m; 5-CH<sub>2</sub> eq), 2.33 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 2.75–2.9 (m; 4- und 6-CH<sub>2</sub>), 3.06 (qui, J = 7 Hz; CH-Ar), 4.24 (d, J = 7 Hz; SCHS), 6.8–7.2 (m; 4 Ar-H), MS: m/e (%): 238 (M<sup>+</sup>, 8), 119 (100), 91 (6). C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (238.4) Ber. C, 65.49; H, 7.61. Gef. C, 65.11; H, 7.72%.

#### Alkylierung, Hydrogenolyse bzw. Hydrolyse der Dithiane

2 - (3 - Methyl - 2 - butenyl) - 2 - [1 - (4 - tolyl) - ethyl] - 1,3 - dithian (12). Aus 11 und Butyllithium bei –40°C bis –20°C nach der allg. Vorschrift in Lit.<sup>1</sup>, danach Zugabe von Prenylbromid bei –70°C. 12 kristallisiert nach der Chromatographie, Schmp. 42°C, Ausb. 78%. <sup>1</sup>H-NMR (WH-270): δ = 1.49 (d, J = 7 Hz; CH<sub>3</sub>-CH), 1.55 (s, br; CH<sub>3</sub>-C=), 1.76 (s, br; CH<sub>3</sub>-C=), 1.7–2.0 (m; 5-CH<sub>2</sub>), 2.31 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 2.45–2.95 (m; 4- und 6-CH<sub>2</sub>), 2.55, 2.78 (d AB-System, J = 7 + 15 Hz; CH<sub>2</sub>-C=), 3.19 (q, J = 7 Hz; CH), 5.37 (t, br; J = 7 Hz; HC=), 7.08, 7.25 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System, J<sub>AB</sub> = 8 Hz; 4 Ar-H). C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub> (306.5) Ber. C, 70.53; H, 8.55. Gef. C, 70.32; H, 8.55%.

2 - (2 - Methyl - 1 - propenyl) - 2 - [2 - (4 - tolyl) - propyl] - 1,3 -

dithian (15). Aus 14<sup>1</sup> und Butyllithium bei –65°C bis –30°C nach der allg. Vorschrift in Lit.<sup>1</sup>, danach Zugabe von 8 bei –70°C. Sdp. 105°C/0.02 Torr, Ausb. 85%. <sup>1</sup>H-NMR (WH-270): δ = 1.30 (d, J = 7 Hz; CH<sub>3</sub>-CH), 1.59 (d, J = 1.5 Hz; CH<sub>3</sub>-C=), 1.85 (d, J = 1.5 Hz; CH<sub>3</sub>-C=), 1.9–2.0 (m; 5-CH<sub>2</sub>), 2.31 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 2.33, 2.49, 3.08 (ABC-System, J<sub>AB</sub> = 14; J<sub>AC</sub> = 6.5; J<sub>BC</sub> = 5 Hz; CH<sub>2</sub>-CH 2.7–2.85 (m; 4- und 6-CH<sub>2</sub>), 5.26 (t, J = 1.5 Hz; HC=), 7.05–7.15 (m; 4 Ar-H). MS: m/e (%): 306 (M<sup>+</sup>, 0.5), 230 (11), 119 (100), 91 (13). C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub> (306.5) Ber. C, 70.53; H, 8.55. Gef. C, 70.58; H, 8.78%.

2-Methyl-6-(4-tolyl)-2-hepten (α-Curcumen) (6). 0.5 g (1.6 mmol) 12 und 8 g Raney-Nickel (BASF-Katalysator H 1–50 in Ethanol) in 80 ml abs. Ethanol werden 2 h bei 25°C gerührt. Danach wird filtriert und mehrfach mit Ether ausgewaschen. Nach dem Einengen wird mit Benzin chromatographiert und im Kugelrohr destilliert. Sdp. 110°C/2.5 Torr (Lit.<sup>13</sup> Sdp. 125–127°C/15 Torr). Ausb. 0.08 g (24%). <sup>1</sup>H-NMR (WH-270): δ = 1.21 (d, J = 7 Hz; 7-CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, br; CH<sub>3</sub>-C=), 1.67 (s, br; CH<sub>3</sub>-C=), 1.5–1.7 (m; 5-CH<sub>2</sub>), 1.88 (q, br, J = 7 Hz; 4-CH<sub>2</sub>), 2.32 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 2.66 (sext., J = 7 Hz; 6-H), 5.09 (t, br, J = 7 Hz; HC=), 7.1 (m; 4 Ar-H). (Lit.<sup>13</sup> <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.21 (d, J = 6.8 Hz), 1.52 (s), 1.66 (s), 1.3–2.0 (m), 2.31 (s), 2.65 (sext.), 5.09 (t, J = 7 Hz), 7.08 (s).

1 - (2 - Methyl - 2 - hepten - 6 - yl) - 4 - methyl - 1,4 - cyclohexadien (β-Curcumen) (10). Aus 15 mit Na/NH<sub>3</sub> nach der allg. Vorschrift in Lit.<sup>1</sup>. Nach der Destillation im Kugelrohr (Sdp. 120°C/2 Torr) werden 84% eines Gemisches aus 6 (45%) und 10 (55%) erhalten. Durch präp. GC (Ofentemp. 115°C) werden beide getrennt. 10: <sup>1</sup>H-NMR (WH-270): δ = 0.98 (d, J = 7 Hz; CH<sub>3</sub>-CH), 1.2–1.5 (m; CH<sub>2</sub>-CH), 1.56 (s, br; CH<sub>3</sub>-C=), 1.65 (s, br; 2 CH<sub>3</sub>-C=), 1.87 (q, br; J = 7 Hz; CH<sub>2</sub>-C=), 2.06 (sext., J = 7 Hz; CH-CH<sub>3</sub>), 2.55 (s, br; 3- und 6-CH<sub>2</sub>), 5.08 (t, br; J = 7 Hz; =CH in der Kette), 5.42 (s, br; =CH im Ring). MS: m/e (%): 204 (M<sup>+</sup>, 19), 202 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>, 6), 161 (13), 133 (14), 121 (44), 119 (88), 105 (75), 93 (100), 91 (68).

6 - Methyl - 2 - (4 - tolyl) - 5 - hepten - 3 - on (13). Aus 1 mmol 12, gelöst in 2 ml Ether und HgO/HgCl<sub>2</sub> nach der allg. Vorschrift in Lit.<sup>1</sup>, Ausb. 75%, Sdp. 160°C/5 Torr. IR: 1720 (C=O), 1510 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (EM-390): δ = 1.27 (d, J = 7 Hz; 1-H), 1.45 (s, br; CH<sub>3</sub>-C=), 1.69 (s, br; CH<sub>3</sub>-C=), 2.30 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 2.90 (d, J = 7 Hz; 4-H), 3.64 (q, J = 7 Hz; 2-H), 5.17 (t, br, J = 7 Hz; HC=), 7.04 (s; 4 Ar-H).

2 - Methyl - 6 - (4 - tolyl) - 2 - hepten - 4 - on (ar-Turmeron) (16). Aus 1.3 mmol 15, gelöst in 5 ml Ether und HgO/HgCl<sub>2</sub> nach der obigen Vorschrift. Ausb. 57%, Sdp. 135°C/3 Torr (Lit.<sup>14</sup> Sdp. 160–170°C/10 Torr). IR: 1690 (C=O), 1623 (C=C), 1510 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (EM-390): δ = 1.21 (d, J = 7 Hz; 7-H), 1.83 (s, br; CH<sub>3</sub>-C=), 2.09 (s, br; CH<sub>3</sub>-C=), 2.29 (s; CH<sub>3</sub>-Ar), 2.4–2.6 (m; 5-H), 3.25 (sext., J = 7 Hz; 6-H), 5.9 (m; HC=), 7.0 (s; 4 Ar-H). (Lit.<sup>14</sup> <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.2 (d, J = 7 Hz), 1.81 (d, J = 2 Hz), 2.09 (d, J = 2 Hz), 2.27 (s), 2.55 (d, J = 8 Hz), 3.10 (m), 5.91 (m), 7.02 (s).

Danksagung—Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

1. A. Hoppmann und P. Weyerstahl, *Tetrahedron* 34, 1723 (1978); In Tab. 1, S. 1725 sind folgende Ziffern zu korrigieren (alte Ziffern): 3 (2), 4 (3), 7 (6), 8 (7), 15 (14), 16 (15), 19 (22), 22 (19), 23 (20), 27 (29).
2. W. S. Johnson, J. S. Belew, L. J. Chinn und R. H. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4995 (1953).
3. S. G. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 6150 (1958).
4. D. Seebach, *Synthesis* 17 (1969).
5. J.-P. Demoute, D. Hainaut, E. Toromanoff, *Compt. rend. Acad. Sc. (C)* 277, 49 (1973).
6. S. M. Mukkerji, *J. Ind. Chem. Soc.* 24, 341 (1947).
7. F. Borch, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1616 (1977).
8. C. R. Hauser, P. S. Skell, R. D. Bright und W. B. Reafrow, *Ibid.* 69, 591 (1947).
9. A. J. Birch und S. M. Mukkerji, *J. Chem. Soc.* 2531 (1949).

- <sup>10</sup>A. Hoppmann, P. Weyerstahl und W. Zummack, *Liebigs Ann. Chem.* 1547 (1977).
- <sup>11</sup>G. Wittig und M. Schlosser, *Chem. Ber.* 94, 1373 (1961).
- <sup>12</sup>G. Gast und Y.-R. Naves, *Helv. Chim. Acta* 54, 1369 (1971).
- <sup>13</sup>S. S. Hall, F. J. McEnroe, Ho-Jane Shue, *J. Org. Chem.* 40, 3306 (1975).
- <sup>14</sup>O. P. Vig, S. D. Sharma, R. Vig und S. D. Kumar, *Indian J. Chem., Sect. B* 15, 991 (1977).