

193. Inhaltsstoffe des *Osmanthus*-Absolues
6. Mitteilung. (7*S*, 10*S*, 5*E*)- und (7*R*, 10*S*, 5*E*)-2,6,10-Trimethyl-7,10-epoxy-
2,5,11-dodecatrien

von Roman Kaiser und Dietmar Lamparsky

Givaudan Forschungsgesellschaft AG, 8600 Dübendorf-Zürich

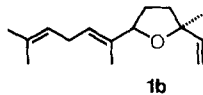
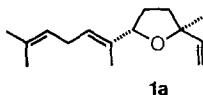
(12. VI. 79)

Constituents of *Osmanthus* Absolute, 6th Communication. (7*S*, 10*S*, 5*E*)- and (7*R*, 10*S*, 5*E*)-2,6,10-Trimethyl-7,10-epoxy-2,5,11-dodecatriene

Summary

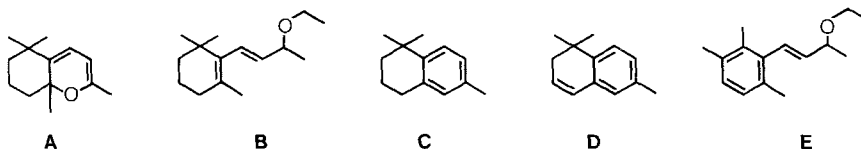
Two novel sesquiterpenoid oxides **1a** and **1b** from *Osmanthus* absolute have been identified. Their structural proof is based on spectral data and synthesis starting from the known methyl [5-methyl-5-vinyl-tetrahydrofurfuryl] ketones (**4a** and **4b**, respectively), whose configuration is well established. The thus obtained compounds **1a/1b** identical with the natural products, were accompanied by their corresponding 6-methylidene isomers **3a** and **3b** which could not be detected in the natural substrate.

Einleitung. – In vorgehenden Mitteilungen [1a–e] haben wir über eine Reihe neuer Jonon- bzw. Megastigman-Derivate berichtet, deren Strukturaufklärung zu einer Bereicherung unseres Wissens über die Zusammensetzung des *Osmanthus*-Absolues führte. Neben den zahlreichen Produkten, die sich auf den Carotinoid-Bereich in der Pflanze zurückführen lassen, enthält das untersuchte Material jedoch auch eine Reihe von Verbindungen mit Mono- bzw. Sesquiterpen-Charakter. So liessen sich im Destillationsbereich 85–110°/0,07 Torr zwei zueinander isomere Verbindungen **1a** und **1b** mit dem MG. 220 lokalisieren, deren Massenspektren einerseits eine auffallende Verwandtschaft zu jenen der 5-Isopropenyl-2-methyl-2-vinyl-tetrahydrofurane (**2a/b**) [2] zeigen, andererseits aber auch Schlüsselfragmente bei *m/e* 151 (Basis-Pik) und 69 aufweisen, die die Vermutung nahe legen, dass es sich hier um Sesquiterpenverbindungen vom Typ **1a** bzw. **1b** handeln könnte.



Isolierung. – Der Destillationsbereich 85–110°/0,07 Torr des *Osmanthus*-Absolues wurde säulenchromatographisch aufgetrennt. Die apolarsten Fraktionen (Eluierungsmittel Hexan/Äther 40:1) enthielten die beiden Sesquiterpen-oxide

1a/b neben *trans*-Geraniumsäuremethyl- und -äthylester, Benzoesäure[*cis*-3-hexenyl]- und [*trans*-2-hexenyl]ester, den Äthylestern der unverzweigten Carbonsäuren mit C₁₀-C₁₆ und C₁₈ sowie 2,5,5,8a-Tetramethyl-6,7,8,8a-tetrahydro-5*H*-1-benzopyran (**A**), Äthyl(β -jonyl)äther (**B**), die als Naturprodukte bereits von einigen Substraten her bekannten Verbindungen ar-Jonen (**C**) und Dehydro-ar-jonen (**D**) sowie 3-Äthoxy-1-(2,3,6-trimethylphenyl)-1-buten (**E**), das vor einiger Zeit auch als Inhaltsstoff von Rum und Cognac [3] nachgewiesen wurde.



Von **1a** und **1b**, die im Verhältnis von 1:1 zu ca. 0,005–0,01% im *Osmanthus*-Absolue vorlagen, liessen sich je 4 mg in ca. 85proz. Reinheit mit Hilfe der präp. GC. isolieren. Ihre ¹H-NMR.-Spektren zeigen neben einer quaternären Methylgruppe drei Methylgruppen an Doppelbindungen, zwei trisubstituierte Doppelbindungen, ein zu einem Sauerstoffatom α -ständiges Proton und eine doppelt allylische Methylengruppe. Damit lassen sich die bereits vermuteten Strukturen der 2,6,10-Trimethyl-7,10-epoxy-2,5,11-dodecatriene¹⁾ (**1a** und **1b**) weiter untermauern. Der Vergleich der spektralen Daten – speziell der ¹³C-NMR.-Spektren – mit jenen des (+)-Davanons [4] erhärtete ausserdem diese Hypothese. Die chemische Verschiebung von H₃C–C(6) von **1a** bzw. **1b** befindet sich im Falle des ¹³C-NMR.-Spektrums zusätzlich in guter Übereinstimmung mit derjenigen der entsprechenden Methylgruppen in *trans*-Ocimen [4] [11], so dass die (*E*)-Konfiguration der C(5), C(6)-Doppelbindung als gesichert angesehen werden darf.

Als biogenetischer Vorläufer von **1a/b** wird das zu 0,1% im *Osmanthus*-Absolue vorkommende (+)-(*S*)-Nerolidol ($[\alpha]_D^{22} = +12,0^\circ$ ($c = 1,030$, CHCl₃))²⁾ angenommen, so dass **1a** die (7*S*, 10*S*) und **1b** die (7*R*, 10*S*)-Konfiguration an der Epoxybrücke zukäme. Leider konnten für die beiden Naturprodukte wegen Substanzmangel keine zuverlässigen Drehwerte bestimmt werden, so dass auf die zur Beweisführung notwendige experimentelle Verknüpfung mit (+)-(*S*)-Nerolidol verzichtet werden musste.

Synthese. – Struktur und Konfiguration der beiden neuen Sesquiterpen-oxide **1a** und **1b** liessen sich schliesslich durch ihre stereospezifische Synthese, jeweils im Gemisch mit den rein synthetischen, nicht im *Osmanthus*-Absolue vorkommenden Isomeren **3a** und **3b**, endgültig beweisen. Ausgangsprodukte waren die aus **2a/b** gut zugänglichen Methyl[5-methyl-5-vinyl-tetrahydrofuran-1-yl]ketone (**4a/b**) [6], die ebenso wie **2a/b** auch als Spurenkomponenten im Absolue nachgewiesen wurden.

Die Grignard-Reaktion von 4-Methyl-3-penten-1-yl-magnesiumbromid mit dem bei seiner Herstellung als (2:1)-Gemisch anfallenden **4a/b** führte zu den Diastereo-

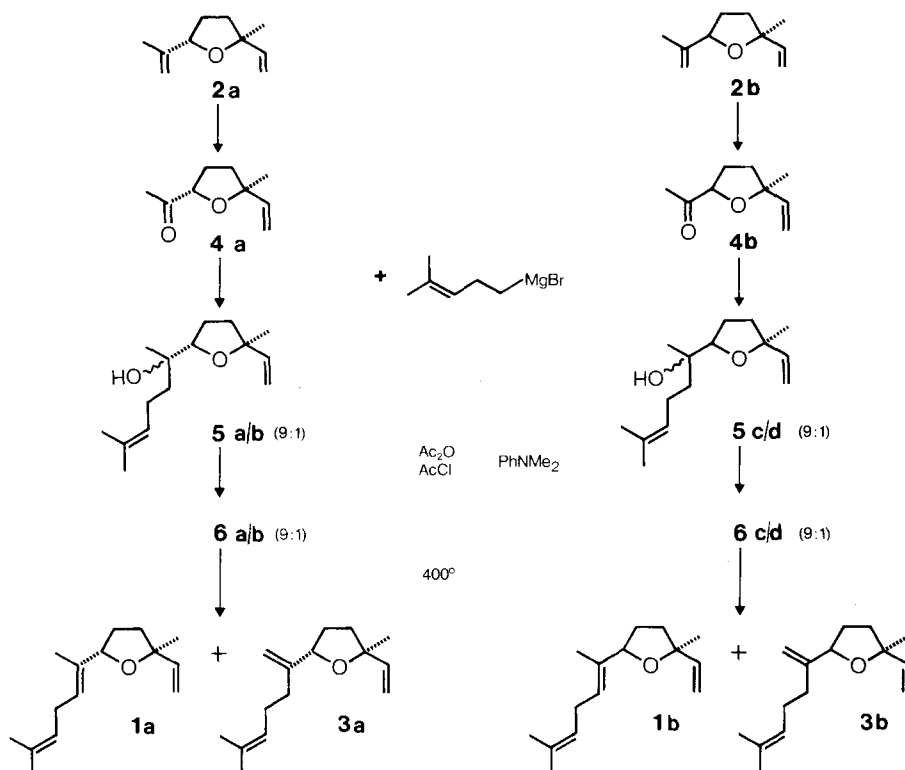
1) Die Verbindungen **1**, **3**, **5** und **6** werden als Epoxyderivate acyclischer Sesquiterpene benannt. Der systematische Name von **1** lautet: 5-(1',5'-Dimethyl-1',4'-hexadienyl)-2-methyl-2-vinyl-tetrahydrofuran.

2) Literaturwert: $[\alpha]_D^{22} = +15,1^\circ$ [5].

isomerengemischen der 2,6,10-Trimethyl-7,10-epoxy-2,11-dodecadien-6-ole (**5a-d**) im Verhältnis von 18:2:9:1, bzw. zu **5a/b** im Verhältnis von 9:1 und **5c/d** im Verhältnis von 9:1, wenn von den reinen Verbindungen **4a** bzw. **4b** ausgegangen wurde.

Überführung in die Acetate **6a/b** (9:1) und **6c/d** (9:1) und deren Pyrolyse bei 400° ergab nach Destillation der Rohprodukte die Verbindungen **1a/3a** bzw. **1b/3b** im Verhältnis von jeweils 1:2. Die einzelnen Isomeren liessen sich mit Hilfe der präp. GC. in reiner Form isolieren.

Die Pyrolyse der Acetate lieferte die vergleichsweise beste Ausbeute (rund 40%) für die Isomeren von **1** und **3**. Die Verbindungen **1** und **3** wurden jedoch auch direkt durch Dehydratisierung der Alkohole **5a/b** bzw. **5c/d** mit Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid in Pyridin erhalten.



Experimenteller Teil

(Unter Mitarbeit von Ernst Scholz und Edwin Schwendener)

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [1a].

Isolierung des (7*S*,10*S*,5*E*)- und (7*R*,10*S*,5*E*)-2,6,10-Trimethyl-7,10-epoxy-2,5,11-dodecatriens (**1a** und **1b**). Die säulenchromatographische Auftrennung des Destillationsbereiches von 54–82°/0,07 Torr (8,5% des *Osmanthus*-Absolues; enthält als Hauptkomponenten Dihydro- β -jonon, Dihydro- β -jonol.

β -Jonon, γ -Decalacton, 6-Pentyl- α -pyron und *trans*-Geraniumsäure) lieferte mit Hexan/Äther 40:1 Fraktionen, in denen **1a** und **1b** zu je 10% angereichert vorlagen. Mit Hilfe der präp. GC. liessen sich je 4 mg in ca. 85proz. Reinheit isolieren. In diesen Fraktionen waren ebenfalls die Komponenten A-E sowie *trans*-Geraniumsäuremethyl- und -äthylester, Benzoesäure-[*cis*-3-hexenyl]- und [*trans*-2-hexenyl]ester sowie die Äthylester der unverzweigten Carbonsäuren mit C₁₀-C₁₆ und C₁₈ enthalten. Spektrale Daten von **1a/b**, s. unten.

2,5,5,8a-Tetramethyl-6,7,8,8a-tetrahydro-5H-1-benzopyran (A). Spektrale Daten s. [7a-c].

Herstellung von Äthyl(β -jonyl)äther (B). Zu einer Suspension von 9,75 g (0,23 mol) 55-60proz. Natriumhydrid in 300 ml Toluol wurde im Verlauf von 10 Min. eine Lösung von 35,0 g (0,18 mol) β -Jonol in 60 ml Toluol getropft und dann 8 Std. bei Rückflusstemp. gerührt. Die auf 50° abgekühlte Alkoholat-Suspension wurde mit 23,2 g (0,21 mol) Äthylbromid versetzt, nochmals 20 Std. bei 80° gerührt, abgekühlt und vorsichtig mit 10 ml Methanol und nach 20 Min. mit 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde mit Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Destillation des Rohproduktes über eine 20-cm-Widmer-Kolonnen ergab 27,4 g (68%) reines B vom Sdp. 121°/10 Torr, n_D^{20} = 1,4752. - IR.: 1157, 1135, 1095, 975, 960, 850. - NMR.: 1,00 (2s, zusammenfallend, 2 H₃C-C(1)); 1,22 (t, $J \approx 6,5$, CH₃CH₂O); 1,30 (d, $J \approx 6,5$, 3 H-C(10)); 1,71 (s, H₃C-C(5)); 3,50 (m, CH₃CH₂O); 3,90 (m, H-C(9)); 5,30 (d, $J(7,8) \approx 16$, $J(8,9) \approx 7$, H-C(8)); 6,05 (d, $J(7,8) \approx 16$, H-C(7)). - MS.: 222 (M^+ , 66), 207 (47), 161 (93), 133 (30), 121 (55), 105 (63), 91 (52), 73 (60), 55 (41), 43 (100), weitere charakteristische Fragmente bei 163 (40), 119 (48), 107 (57), 99 (21), 95 (38), 93 (49), 86 (22), 81 (30), 45 (50), 41 (54).

1,1,6-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (= *ar*-Jonen; C), vgl. [8a-b]. - IR.: 1612, 1498, 1455, 1380, 1360, 1278, 1238, 1202, 1143, 1075, 1050, 900, 885, 870, 810. - NMR.: 1,20 (2s, zusammenfallend, 2 H₃C-C(1)); 1,5-2,0 (m, 2 H-C(2) und 2 H-C(3)); 2,27 (s, H₃C-C(6)); 2,72 (m, 2 H-C(4)); 6,8-7,3 (m, H-C(5), H-C(7) und H-C(8)). - MS.: 174 (M^+ , 14), 159 (100), 144 (9), 131 (15), 128 (13), 115 (13), 105 (12), 91 (11), 77 (9), 51 (7), 41 (8).

1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (= *Dehydro-ar-jonen*; D). Spektrale Daten s. [9].

3-Äthoxy-1-(2,3,6-trimethylphenyl)-1-buten (E). Spektrale Daten s. [9].

Herstellung der (7S,10S)- und (7R,10S)-2,6,10-Trimethyl-7,10-epoxy-2,11-dodecadien-6-ole (**5a/b** bzw. **5c/d**; **5a-d**). Zur Grignard-Lösung, hergestellt aus 5,08 g (0,031 mol) 4-Methyl-3-penten-1-ylbromid [10] in 20 ml Äther und 0,76 g (0,031 mol) Magnesiumspänen in 10 ml Äther, wurden bei 0° im Verlaufe von 20 Min. 4,0 g (0,026 mol) **4a** [6] in 10 ml Äther getropft. Dann wurde 1 Std. bei Rückflusstemp. gerührt, abgekühlt und auf übliche Art aufgearbeitet. Das Rohprodukt enthielt das Diastereoisomerenpaar **5a/b** im Verhältnis von 9:1.

Analog wurden aus 3,4 g (0,022 mol) **4b** [6] 4,1 g Rohprodukt erhalten, welches **5c/d** im Verhältnis von 9:1 enthielt. Zur Charakterisierung wurden **5a-d** mit Hilfe der präp. GC. in reiner Form isoliert.

Analog wurden aus 98,0 g (0,64 mol) (2:1)-Gemisch **4a/b** und 130,4 g (0,80 mol) 4-Methyl-3-penten-1-ylbromid 120 g Rohprodukt erhalten, aus welchem sich durch Destillation über eine 20-cm-Widmer-Kolonnen bei 93°/0,05 Torr 100,2 g (66%) **5a-d** im Verhältnis von 18:2:9:1 gewinnen liessen. Daten von **5a**. - IR.: 3560, 3460, 1640, 1180, 1150, 1120, 1090, 1050, 1020, 990, 918. - ¹H-NMR.: 1,10 (s, H₃C-C(10)); 1,32 (s, H₃C-C(6)); 1,64 und 1,70 (2s, 3 H-C(1), H₃C-C(2)); 3,84 (m, H-C(7)); 4,90-5,30 (m, 2 H-C(12)); 5,10 (m, H-C(3)); 5,75-6,05 (m, H-C(11)). - ¹³C-NMR.: 17,56 (qa, C(1)); 21,43 (qa, H₃C-C(6)); 22,57 (t, C(4)); 25,64 (qa, H₃C-C(2)); 26,14 (t, C(8)); 27,02 (qa, H₃C-C(10)); 37,44 (t, C(9)); 40,18 (t, C(5)); 72,57 (s, C(6)); 82,74 (s, C(10)); 84,13 (d, C(7)); 111,01 (t, C(12)); 124,75 (d, C(3)); 130,81 (s, C(2)); 143,70 (d, C(11)). - MS.: 238 (M^+ , 1), 155 (7), 138 (28), 127 (12), 111 (27), 109 (100), 93 (30), 81 (16), 69 (88), 55 (28), 43 (74), 41 (45).

Daten von **5b**. - IR.: 3550, 3460, 1640, 1180, 1125, 1095, 1050, 1025, 990, 918. - ¹H-NMR.: 1,22 (s, H₃C-C(10)); 1,32 (s, H₃C-C(6)); 1,64 und 1,70 (2s, 3 H-C(1), H₃C-C(2)); 3,82 (m, H-C(7)); 4,90-5,30 (m, 2 H-C(12)); 5,10 (m, H-C(3)); 5,75-6,05 (m, H-C(11)). - ¹³C-NMR.: 17,60 (qa, C(1)); 22,18 (t, C(4)); 23,96 (qa, H₃C-C(6)); 25,64 (qa, H₃C-C(2)); 25,84 (t, C(8)); 26,88 (qa, H₃C-C(10)); 37,49 (t, C(5)); 37,49 (t, C(9)); 72,67 (s, C(6)); 82,69 (s, C(10)); 84,97 (d, C(7)); 111,06 (t, C(12)); 124,60 (d, C(3)); 131,20 (s, C(2)); 143,65 (d, C(11)). - MS.: beinahe identisch mit demjenigen von **5a**.

Daten von **5c**. - IR.: 3550, 3460, 1640, 1160, 1110, 1085, 1050, 1030, 1015, 990, 955, 915. - ¹H-NMR.: 1,10 (s, H₃C-C(10)); 1,32 (s, H₃C-C(6)); 1,64 und 1,70 (2s, 3 H-C(1), H₃C-C(2)); 3,90 (m, H-C(7)); 4,90-5,30 (m, 2 H-C(12)); 5,10 (m, H-C(3)); 5,84-6,14 (m, H-C(11)). - ¹³C-NMR.: 17,57 (qa, C(1)); 21,51 (qa, H₃C-C(6)); 22,50 (t, C(4)); 25,63 (qa, H₃C-C(2)); 26,09 (qa, H₃C-C(10));

26,32 (*t*, C(8)); 37,94 (*t*, C(9)); 40,26 (*t*, C(5)); 72,65 (*s*, C(6)); 82,42 (*s*, C(10)); 84,21 (*d*, C(7)); 111,25 (*t*, C(12)); 124,79 (*d*, C(3)); 130,75 (*s*, C(12)); 144,33 (*d*, C(11)). – MS.: 238 (M^+ , 1), 155 (5), 138 (23), 127 (13), 111 (24), 109 (100), 93 (28), 81 (15), 69 (85), 55 (26), 43 (70), 41 (42).

Daten von **5d**. – IR.: 3560, 3460, 1640, 1180, 1110, 1055, 1025, 990, 915. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,24 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 1,32 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,62 und 1,68 (2*s*, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 3,88 (*m*, $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,90–5,30 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(12)$); 5,10 (*m*, $\text{H}-\text{C}(3)$); 5,83–6,12 (*m*, $\text{H}-\text{C}(11)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 17,62 (*qa*, C(1)); 22,19 (*t*, C(4)); 24,12 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 25,60 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 26,00 (*t*, C(8)); 26,00 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 37,56 (*t*, C(5)); 37,96 (*t*, C(9)); 72,77 (*s*, C(6)); 82,41 (*s*, C(10)); 84,95 (*d*, C(7)); 111,38 (*t*, C(12)); 124,52 (*d*, C(3)); 131,26 (*s*, C(12)); 144,23 (*d*, C(11)). – MS.: beinahe identisch mit demjenigen von **5c**.

Herstellung von (7S,10S)- und (7R,10S)-Essigsäure-[2,6,10-trimethyl-7,10-epoxy-2,11-dodecadien-6-yl]ester (6a/b bzw. 6c/d; 6a-d). Eine Lösung von 40,0 g (0,168 mol) **5a-d** in 70 ml Dimethylanilin wurde mit einer Mischung von 13,2 g (0,168 mol) Acetylchlorid und 8,6 g (0,084 mol) Essigsäureanhydrid versetzt und 15 Std. bei 60° gerührt. Das abgekühlte Gemisch wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Na_2CO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es resultierten 46,5 g Gemisch **6a-d**, welches anschliessend pyrolysiert wurde.

Analog wurden je 3,00 g **5a/b** bzw. **5c/d** in **6a/b** (9:1) bzw. **6c/d** (9:1) übergeführt und die erhaltenen Rohprodukte mit Hilfe der präp. GC. gereinigt.

Daten von **6a**. – IR.: 1738, 1250, 1175, 1130, 1060, 1020, 942, 920, 835. – NMR.: 1,30 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 1,40 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,60 und 1,69 (2*s*, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 2,00 (*s*, CH_3CO); 4,31 (*m*, $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,90–5,30 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(12)$); 5,10 (*m*, $\text{H}-\text{C}(3)$); 5,65–6,12 (*m*, $\text{H}-\text{C}(11)$). – MS.: 280 (M^+ , 1), 151 (67), 138 (100), 111 (98), 109 (90), 96 (30), 93 (51), 81 (30), 69 (50), 55 (21), 43 (85), 41 (37).

Daten von **6c**. – IR.: 1738, 1250, 1175, 1062, 1020, 980, 920, 835. – NMR.: 1,30 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 1,42 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,59 und 1,67 (2*s*, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,98 (*s*, CH_3CO); 4,32 (*m*, $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,80–5,30 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(12)$); 5,10 (*m*, $\text{H}-\text{C}(3)$); 5,60–6,20 (*m*, $\text{H}-\text{C}(11)$). – MS.: 280 (M^+ , 1), 151 (62), 138 (96), 111 (100), 109 (95), 96 (32), 93 (54), 81 (32), 69 (53), 55 (23), 43 (95), 41 (42).

Herstellung von (7S,10S,5E)- und (7R,10S,5E)-2,6,10-Trimethyl-7,10-epoxy-2,5,11-dodecatrien (1a bzw. 1b) sowie von (7S,10S)- und (7R,10S)-2,10-Dimethyl-6-methyliden-7,10-epoxy-2,11-dodecadien (3a bzw. 3b). Als Pyrolyseapparatur diente ein Quarzrohr von 50 cm Länge und 5 cm Durchmesser, welches mit Pyrexgläseringen 4×4 mm gefüllt und mit einem Heizmantel auf einer Temp. von 400±5° gehalten wurde. Eine Lösung von 46,5 g (0,165 mol) **6a-d** in 120 ml Hexan wurde innerhalb von 2 Std. unter gleichzeitiger Durchleitung eines N_2 -Stromes von 0,3 l/Min. in das Pyrolyserohr getropft. Das erhaltene Pyrolysegut wurde mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Destillation des Rohproduktes von 19,0 g über eine 20-cm-Widmer-Kolonne wurden 14,5 g Gemisch (**1a**, **3a**, **1b** und **3b** im Verhältnis 2:4:1:2) vom Sdp. 78–80°/0,05 Torr erhalten.

Ganz analog wurden je 2,5 g **6a/b** bzw. **6c/d** zu **1a/3a** (1:2) bzw. **1b/3b** (1:2) pyrolysiert und die einzelnen Isomeren mit Hilfe der präp. GC. in reiner Form isoliert.

Daten von **1a**. – IR.: 3080, 1642, 1235, 1125, 1098, 1020, 990, 920. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,34 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 1,64 (2*s*, zusammenfallend, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,68 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,80 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$ oder 2 $\text{H}-\text{C}(9)$); 1,88 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$ oder 2 $\text{H}-\text{C}(9)$); 2,72 (*d*×*d*, $J \approx 7$, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$); 4,32 (*m*, $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,90–5,30 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(12)$); 5,10 (*d*×*d*, $\text{H}-\text{C}(3)$); 5,43 (*d*×*d*, $J \approx 7$, $\text{H}-\text{C}(5)$); 5,72–6,04 (*m*, $\text{H}-\text{C}(11)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 11,66 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 17,66 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 25,64 (*qa*, C(1)); 26,83 (*t*, C(4)); 26,93 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 30,46 (*t*, C(8)); 37,30 (*t*, C(9)); 82,79 (*s*, C(10)); 83,88 (*d*, C(7)); 111,11 (*t*, C(12)); 122,77 (*d*, C(5) oder C(3)); 124,90 (*d*, C(3) oder C(5)); 131,15 (*s*, C(2)); 134,87 (*s*, C(6)); 143,80 (*d*, C(11)). – MS.: 205 ($M^+ - \text{CH}_3$, 1), 151 (100), 135 (9), 123 (11), 109 (27), 95 (32), 93 (25), 81 (27), 69 (53), 67 (52), 55 (23), 41 (36), weitere charakteristische Fragmente bei 82 (19), 67 (32), 53 (12), 43 (17).

Daten von **1b**. – IR.: 3080, 1642, 1245, 1122, 1098, 1052, 1022, 990, 920. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,32 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 1,64 (2*s*, zusammenfallend, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,68 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,70–2,10 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$ und 2 $\text{H}-\text{C}(9)$); 2,72 (*d*×*d*, $J \approx 7$, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$); 4,36 (*m*, $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,90–5,30 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(12)$); 5,10 (*d*×*d*, $\text{H}-\text{C}(3)$); 5,46 (*d*×*d*, $J \approx 7$, $\text{H}-\text{C}(5)$); 5,82–6,12 (*m*, $\text{H}-\text{C}(11)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 11,80 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 17,67 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 25,60 (*qa*, C(1)); 26,48 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 26,79 (*t*, C(4)); 30,66 (*t*, C(8)); 38,20 (*t*, C(9)); 82,39 (*s*, C(10)); 84,13 (*d*, C(7)); 111,13 (*t*, C(12)); 122,67 (*d*, C(5) oder C(3)); 125,25 (*d*, C(3) oder C(5)); 131,25 (*s*, C(2)); 134,48 (*s*, C(6)); 144,4 (*d*, C(11)). – MS.: 205 ($M^+ - \text{CH}_3$, 1), 151 (100), 135 (10), 123 (12), 109 (36), 95 (46), 93 (36), 81 (48), 69 (96), 67 (86), 55 (54), 41 (78), weitere charakteristische Fragmente bei 82 (29), 67 (65), 53 (24), 43 (40).

Daten von **3a**. – IR.: 3080, 1645, 1235, 1125, 1095, 1050, 1020, 988, 916, 892, 820. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,36 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 1,62 und 1,70 (2s, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 4,40 (m, $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,82 und 5,10 (2s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(6)$); 4,90–5,30 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(12)$); ca. 5,1 (m, $\text{H}-\text{C}(3)$); 5,75–6,05 (m, $\text{H}-\text{C}(11)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 17,67 (qa, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 25,64 (qa, $\text{C}(1)$); 26,74 (t, $\text{C}(4)$); 26,94 (qa, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 31,20 (t, $\text{C}(8)$); 32,09 (t, $\text{C}(5)$); 36,86 (t, $\text{C}(9)$); 81,35 (d, $\text{C}(7)$); 82,99 (s, $\text{C}(10)$); 108,48 (t, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(6)$); 111,26 (t, $\text{C}(12)$); 124,21 (d, $\text{C}(3)$); 131,21 (s, $\text{C}(2)$); 143,75 (d, $\text{C}(11)$); 150,0 (s, $\text{C}(6)$). – MS.: 220 (M^+ , 6), 152 (37), 137 (39), 119 (32), 109 (94), 93 (52), 81 (46), 69 (100), 67 (62), 55 (37), 41 (87), weitere charakteristische Fragmente bei 135 (25), 107 (47), 95 (50), 68 (37), 43 (35).

Daten von **3b**. – IR.: 3080, 1645, 1245, 1122, 1095, 1050, 1020, 988, 915, 894. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,34 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 1,64 und 1,70 (2s, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 4,44 (m, $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,84 und 5,14 (2s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(6)$); 4,90–5,30 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(12)$); ca. 5,1 (m, $\text{H}-\text{C}(3)$); 5,83–6,12 (m, $\text{H}-\text{C}(11)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 17,66 (qa, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 25,60 (qa, $\text{C}(1)$); 26,41 (qa, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 26,69 (t, $\text{C}(4)$); 31,40 (t, $\text{C}(8)$); 32,09 (t, $\text{C}(5)$); 37,95 (t, $\text{C}(9)$); 81,50 (d, $\text{C}(7)$); 82,55 (s, $\text{C}(10)$); 108,64 (t, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(6)$); 111,26 (t, $\text{C}(12)$); 124,11 (d, $\text{C}(3)$); 131,26 (s, $\text{C}(2)$); 144,34 (d, $\text{C}(11)$); 149,46 (s, $\text{C}(6)$). – MS.: 220 (M^+ , 2), 152 (25), 137 (27), 119 (20), 109 (52), 93 (31), 81 (29), 69 (66), 67 (47), 55 (41), 41 (100), weitere charakteristische Fragmente bei 135 (20), 107 (27), 95 (26), 68 (24), 43 (35).

Dehydratisierung von **5a/b** bzw. **5c/d**. Zu einer auf -10° gekühlten Lösung von 0,80 g (3,4 mmol) **5a/b** in 80 ml Pyridin wurden 2,4 ml Phosphoroxychlorid in 8 ml Pyridin so getropft, dass -5° nicht überschritten wurden. Dann wurde 4 Std. bei -10° und 20 Std. bei RT. nachgerührt, dann mit 200 ml Hexan verdünnt, mit Wasser, verdünnter HCl-Lösung, NaHCO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es verblieben 0,63 g Rohprodukt, welches **1a/3a** im Verhältnis von 2:3 enthielt. Bei der säulenchromatographischen Auftrennung an der 40fachen Menge Kieselgel wurden mit Hexan/Äther 30:1 Fraktionen erhalten, in denen **3a** (0,25 g) und **1a** (0,14 g) stark angereichert enthalten waren.

Ganz analog wurden 0,80 g **5c/d** in vergleichbaren Ausbeuten zu **1b/3b** dehydratisiert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) R. Kaiser & D. Lamparsky, *Helv.* 61, 373 (1978); b) *idem*, *ibid.* 61, 383 (1978); c) R. Kaiser, A. Kappeler & D. Lamparsky, *ibid.* 61, 387 (1978); d) R. Kaiser & D. Lamparsky, *ibid.* 61, 2328 (1978); e) *idem*, *ibid.* 62, 1888 (1979).
- [2] a) D. Felix, A. Melera, J. Seibl & E. sz. Kovats, *Helv.* 46, 1513 (1963); b) G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte & B. Willhalm, *ibid.* 47, 602 (1964); c) G. Ohloff & W. Giersch, *ibid.* 53, 841 (1970).
- [3] R. J. C. Kleipool, A. C. Tas & S. van Straten, *Lebensm. Wiss. u. Technol.* 9, 296 (1976).
- [4] A. F. Thomas, W. Thommen, B. Willhalm, E. W. Hagaman & E. Wenkert, *Helv.* 57, 2055 (1974).
- [5] P. Vlad & M. Soucek, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 27, 1726 (1962).
- [6] A. F. Thomas & R. Dubini, *Helv.* 57, 2066 (1974).
- [7] a) G. Büchi & N. C. Yang, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2318 (1957); b) E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink & G. Zimmer, *ibid.* 88, 619 (1966); c) A. van Wageningen, H. Cerfontain & J. A. J. Geenevasen, *J. chem. Soc. Perkin II* 1975, 1283.
- [8] a) M. T. Bogert & V. G. Fourman, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 4670 (1933); b) C. Kruk, Th. J. de Boer, H. G. Haring, R. Ter Heide & H. Boelens, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 87, 641 (1968).
- [9] K. L. Stevens, R. Lundin & D. L. Davis, *Tetrahedron* 31, 2749 (1975).
- [10] F. Medina, A. Manjarrez, *Tetrahedron* 20, 1807 (1964).
- [11] F. Bohlmann, R. Zeisberg, E. Klein, *Org. magn. Res.* 7, 426 (1975).