

277. Einfache Synthese von 6-[4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl]-hept-5-en-2-on, einer Vorstufe für α -Bisabolen und dessen Isopropenyl-Isomeres

Terpene und Terpen-Derivate, 10. Mitteilung¹⁾

von Manfred Becker und Peter Weyerstahl²⁾

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

(I. VIII. 79)

Simple Synthesis of 6-[4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl]-5-hepten-2-on, a Precursor of α -Bisabolene and Its Isopropenyl Isomer

Summary

The alcohol **14** reacts with vinyl resp. isopropenyl ether by *Claisen* rearrangement to give the aldehyde **16/17** resp. the ketone **3/4**. Contrary to other reports this separable (*E/Z*)-mixture also occurs as a result of the synthesis following the pathway **7** \rightarrow **8/9** \rightarrow **10/11** \rightarrow **12/13** (see also [2]). The bisabolene isomers **5** resp. **6** are obtained by reaction of **3** resp. **4** with methyldiene triphenyl phosphorane. A mixture of **1** and **5**, however, is formed from **3** via the alcohol **18** and its acetate **19**. Likewise **4** reacts via **20** and **21** to give a (**2/6**)-mixture.

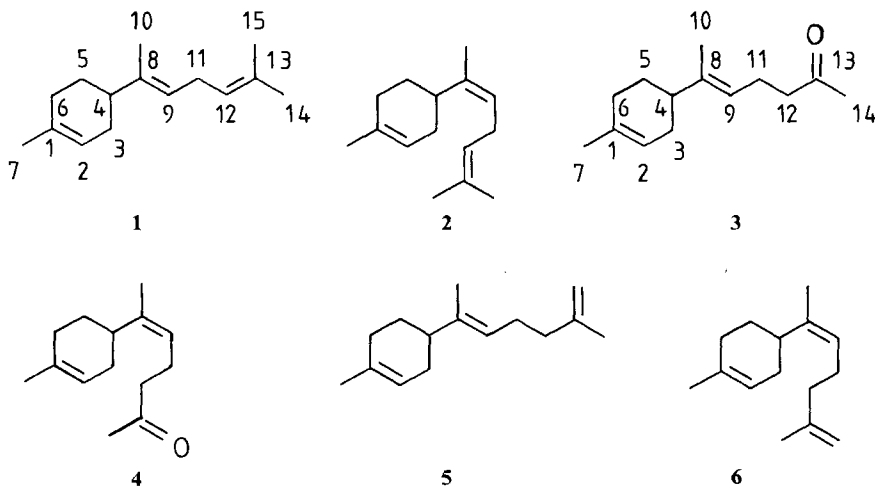
Im Rahmen unserer Arbeiten zur einfachen Synthese von Sesquiterpenen suchten wir nach Wegen, α -Bisabolen (**1**: (*E*)-Isomeres, **2**: (*Z*)-Isomeres) in wenigen Schritten und in grösseren Mengen herzustellen. Schlüssel-Substanz schien uns dabei das γ , δ -ungesättigte C₁₄-Keton **3** ((*E*)-Isomeres) bzw. **4** ((*Z*)-Isomeres) zu sein. Eine relativ umständliche, jedoch stereospezifische Synthese des (*Z*)-Isomeren **4** war von Vig [3] beschrieben worden. Das Keton **4** wurde dann in (*Z*)- α -Bisabolen (**2**) bzw. das Isopropenyl-Isomere **6** umgewandelt, wobei beide Kohlenwasserstoffe als sterisch einheitlich bereits beschrieben wurden [3] [4].

Die Synthese von Vig *et al.* beginnt mit der *P-O*-aktivierten Olefinierung des aus Isopren und Methyl-vinylketon leicht zugänglichen Ketons **7** [5], die stereospezifisch den (*Z*)-Ester **9** liefern soll. Unsere Untersuchungen [6] ergeben jedoch bei der Reaktion von **7** mit Triäthyl-phosphono-acetat, in völligem Einklang mit einer jüngst erschienenen Veröffentlichung von Delay & Ohloff [2], ein (4:1)-Gemisch der Isomeren **8** und **9**, das analog [2] das Bromid **10/11** liefert.

¹⁾ 9. Mitt. siehe [1].

²⁾ Korrespondenzautor.

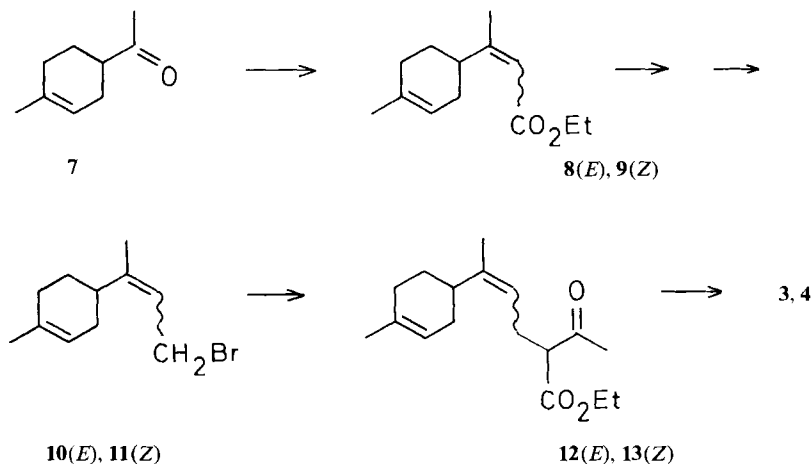
Schema 1



Die Umsetzung des 10/11-Gemisches mit Acetessigester nach [3] ergab neben 30% hochsiedenden Anteilen (wahrscheinlich Dialkylierungsprodukt) etwa 20% 12/13-Gemisch 4:1, das bei der alkalischen Verseifung in 50% Ausbeute ein 3/4-Gemisch 4:1 ergab.

Da γ, δ -ungesättigte Carbonylverbindungen in vielen Fällen durch *Claisen*-Umlagerung erhalten werden können, untersuchten wir auch diesen Weg zur Synthese der Ketone 3 und 4. Der aus 7 leicht in hohen Ausbeuten erhältliche Alkohol 14 [7] wurde mit Äthylvinyl- bzw. Äthylisopropenyläther umgesetzt. Dabei wurde mit Vinyläther unter H_3PO_4 -Katalyse [8] [9] das Acetal 15 gebildet, das sich nur noch in schlechter Ausbeute spalten und umlagern lässt. Bei Zusatz

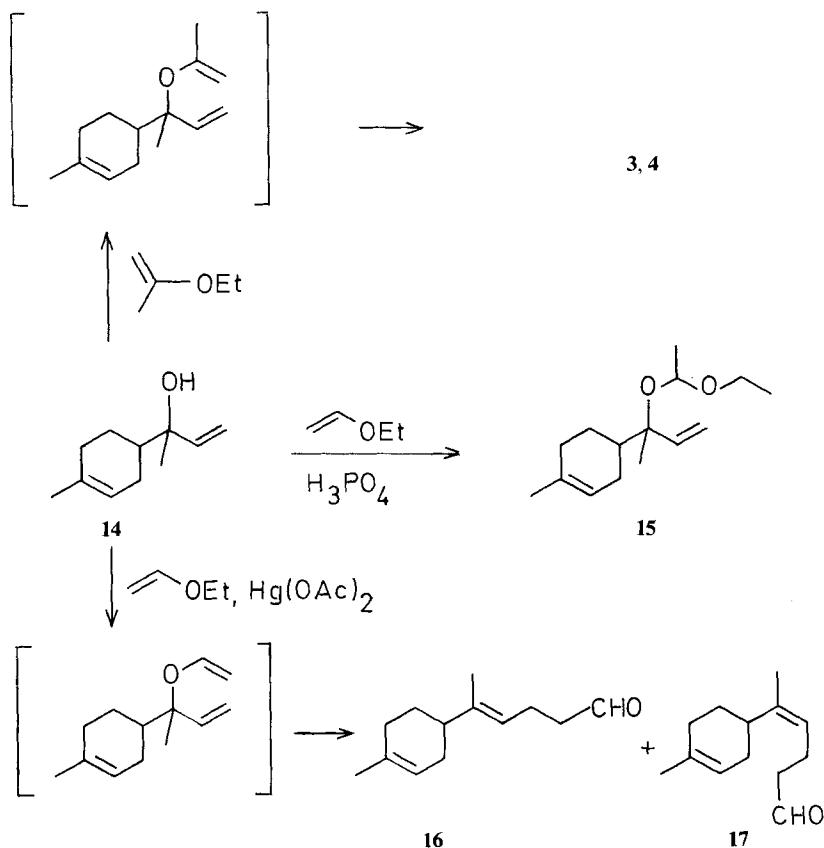
Schema 2



von Hg(II)acetat [10] [11] wird dagegen in einem Schritt der Aldehyd **16/17** (3:1) erhalten³⁾.

Bei der Reaktion von **14** mit Äthylisopropenyläther wird die vermutlich sterisch gehinderte Bildung des entsprechenden Acetals nicht beobachtet und das in Gegenwart von H₃PO₄ entstehende Ketongemisch **3/4** (4:1) in über 90% Ausbeute isoliert. Da die Isomeren durch Drehband-Destillation getrennt werden können, sind somit **3** und **4** in präparativen Mengen leicht zugänglich.

Schema 3



Die Zuordnung ergibt sich aus den NMR.-spektroskopischen Daten, wobei weniger die ¹H- als vielmehr die ¹³C-Werte beweisend sind (vgl. [2]).

Aus **3** bzw. **4** werden mit Methylidetriphenylphosphoran die Bisabolen-Isopropenyl-Isomeren **5** bzw. **6** gebildet. Während im ¹H-NMR.-Spektrum kaum Unterschiede wahrnehmbar sind, zeigen die ¹³C-NMR.-Spektren völlige Analogie zu **3** bzw. **4** und gestatten damit eine einwandfreie Zuordnung.

³⁾ Dieser Aldehyd wird in [12] kurz erwähnt, und zwar als Teil eines Gemisches bei der Reaktion von Limonen mit Acrolein.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der E-Isomeren **3**, **5**, **16** und **18** bei 270 MHz (in CDCl_3)

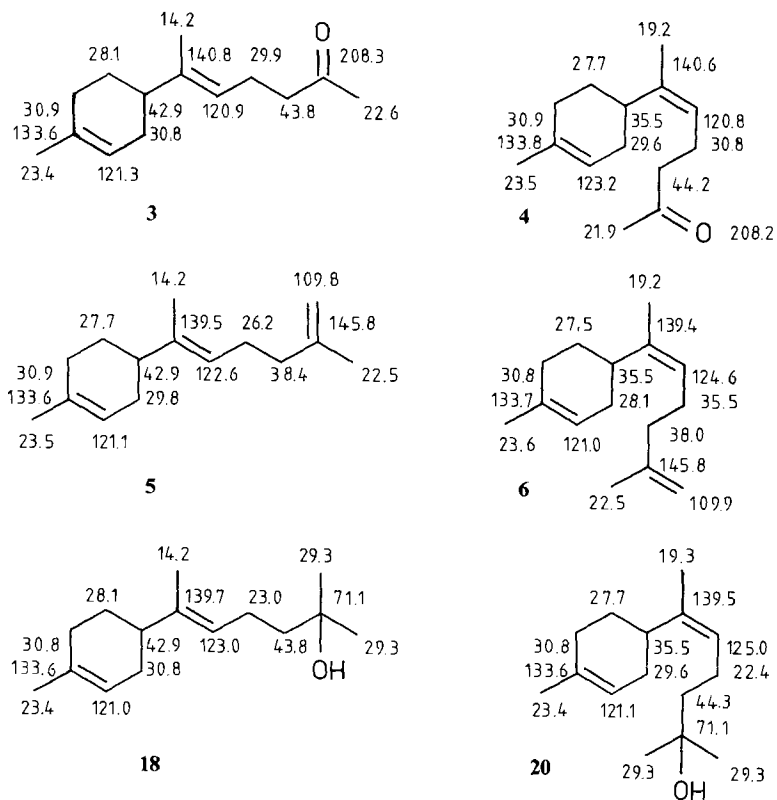
	C(2)	C(3,4,6)	C(5a)	C(5e)	C(9)	C(11)	C(12)	C(7,10)
3	5,38 br. s	1,9–2,3 m	1,46 m	1,80 m	5,10 br. t $J=7$	2,28 br. qa $J=7$	2,46 t $J=7$	1,61 ^{b)} 1,65 br. s
5	5,42 br. s	1,9–2,2 m	1,48 m	1,75 m	5,16 br. t $J=7$	1,9–2,2 m		1,60 ^{c)} 1,65 1,73 br. s
16^{a)}	5,38 br. s	1,8–2,1 m	1,45 m	1,78 m	5,11 br. t $J=7$	2,35 A_2B_2 -System $J_{AB}=7$, $J_{12,13}=2$	2,45 $J_{9,11}=7$	1,61 ^{d)} 1,64 br. s
18	5,39 br. s	1,9–2,15 m	1,54 m	1,70 m	5,18 br. t $J=7$	1,9–2,15 m	1,37 t $J=7$	1,62 ^{e)} 1,66 br. s

^{a)} $^1\text{H-NMR}$ -Daten aus dem Spektrum des **16/17**-Gemisches ermittelt.^{b)} C(14): 2,14 s.^{c)} C(14): 4,67, 4,70 br. s, C(15) zusammen mit C(7,10).^{d)} C(13): 9,76 t, $J=2$.^{e)} C(14,15): 1,23 s.Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der (Z)-Isomeren **4**, **6**, **17** und **20** bei 270 MHz (in CDCl_3)

	C(2)	C(4)	C(3,6)	C(5a)	C(5e)	C(9)	C(11)	C(12)	C(7,10)
4	5,37 br. s	2,65 m	1,9–2,3 m	1,40 m	1,77 m	5,11 br. t $J=7$	2,27 br. qa $J=7$	2,45 t $J=7$	1,61 ^{e)} 1,66 br. s
6^{a)}	5,40 br. s	2,64 m	1,9–2,2 m	1,48 m	1,83 m	5,12 br. t $J=7$	1,9–2,2 m		1,56 ^{d)} 1,61 1,72 br. s
17^{b)}	5,37 br. s	2,62 m	1,8–2,1 m	1,46 m	1,74 m	5,07 br. t $J=7$	2,35 A_2B_2 -System $J_{AB}=7$, $J_{9,11}=7$, $J_{12,13}=2$	2,45 $J_{9,11}=7$	1,60 ^{e)} 1,64 br. s
20	5,41 br. s	2,64 m	1,9–2,15 m	1,47 m	1,75 m	5,13 br. t $J=7$	1,9–2,15 m	1,36 t $J=7$	1,62 ^{f)} 1,67 br. s

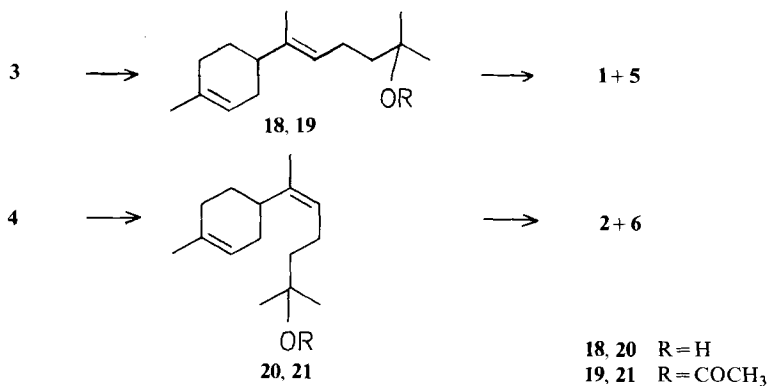
^{a)} $^1\text{H-NMR}$ -Daten (60 MHz) in [3]: 1,25 (2 H); 1,6 (6 H); 1,7 (3 H); 1,9–2,3 (9 H); 4,65 (2 H); 5,1 (1 H); 5,35 (1 H).^{b)} $^1\text{H-NMR}$ -Daten aus dem Spektrum des **16/17**-Gemisches ermittelt.^{c)} C(14): 2,14 s.^{d)} C(14): 4,66; 4,69 br. s (C(15) zusammen mit C(7,10)).^{e)} C(13): 9,76 t, $J=2$.^{f)} C(14,15): 1,22 s.

Schema 4



Die Umsetzung des Ketons **3** mit Methyllithium liefert den tertiären Alkohol **18**, der über sein Acetat **19** mit BF_3 -Ätherat [13] [14] umgesetzt wurde, wobei **1** resultieren sollte. In unserem Falle wird jedoch ein (7:3)-Gemisch der beiden Isomeren **1** und **5** erhalten. Ebenso entsteht aus **4** über **20** und **21** das Gemisch

Schema 5



der Isomeren **2** und **6**. Die ^{13}C -NMR.-Spektren von **18** bzw. **20** beweisen einmal mehr ihre Zuordnung zur (*E*)- bzw. (*Z*)-Reihe.

Wir danken Herrn Dr. R. Zeisberg für die Diskussion der NMR.-Spektren und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. ^1H -NMR.-Spektren: Varian EM 390, in CCl_4 ; Bruker WH 270, in CDCl_3 ; TMS als interner Standard, δ -Skala, Kopplungskonstanten J in Hz. – ^{13}C -NMR.-Spektren: Varian CFT 20, in CDCl_3 . – Für die Zuordnung der NMR.-Spektren von **12–15** bezeichnen C'-Werte die C-Atome im Cyclohexanring. – IR.-Spektren: in CCl_4 , Perkin-Elmer 257. – Massenspektren: Varian MAT 711, 70 eV, m/z als % des Base-Piks. – Gas-Chromatogramme: Perkin-Elmer F-7. – Analysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. – Bei allen Aufarbeitungen wurde die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet. – Bei Kugelrohrdestillation (KR.) wird die Temperatur des Luftbades als Sdp. angegeben. – Äthylvinyl- und Äthylisopropenyläther wurden über Natrium aufbewahrt und jeweils frisch destilliert. – Hg(II)acetat wurde frisch aus Äthanol umkristallisiert.

Die analog zu [3] durchgeführte Reaktionsfolge **7** → **8**, **9** → **10**, **11** ist in [2] ausführlich beschrieben worden (anstelle von **8/9** wird in [2] der analoge Methylester hergestellt. Dieser Unterschied ist sowohl für die charakteristischen ^1H -NMR.-Signale als auch für die Folgereaktionen unerheblich).

(*E*)- und (*Z*)-2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-butensäure-äthylester (**8** und **9**). Es werden 27,5 g (0,2 mol) **7** nach [3] umgesetzt und nach der Destillation 28,2 g (69%) **8/9** (4:1 nach GC.) erhalten. Sdp. 120°/5 Torr (KR.). (Lit. [3]: 130°/5–6 Torr). – ^1H -NMR. (270 MHz): 1,26 (*t*, $J=7$, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$ von **9**); 1,28 (*t*, $J=7$, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$ von **8**); 1,5–1,9 (*m*, 7 H); 1,65 (*s*, 3 H–C(7)); 1,82 (*d*, $J=1$, 3 H–C(10) von **9**); 2,16 (*d*, $J=1$, 3 H–C(10) von **8**); 4,13 (*qa*, $J=7$, OCH_2 von **9**); 4,15 (*qa*, $J=7$, OCH_2 von **8**); 5,40 (*br. s.*, H–C(2)); 5,64 (*br. s.*, H–C(9) von **9**); 5,68 (*br. s.*, H–C(9) von **8**). – ^1H -NMR. (60 MHz, nach [3]): 1,28 (*t*); 1,68 (*s*); 2,2 (5 H); 4,18 (*qa*); 5,47 (*br. s.*); 5,75 (*s*). – MS.: 208 (M^+ , 41%), 179 ($M\text{--C}_2\text{H}_5$, 10), 163 ($M\text{--C}_2\text{H}_5\text{O}$, 37), 135 ($M\text{--CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, 41), 115 (67), 95 (41), 94 (61), 93 (41), 68 (79), 67 (55), 40 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,2) Ber. C 74,94 H 9,68% Gef. C 74,63 H 9,82%

(*E*)- und (*Z*)-2-Acetyl-5-(4-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-4-hexensäureäthylester (**12** und **13**). Nach Umsetzung von 5,9 g (26 mmol) **10/11**-Gemisch 4:1 mit 3,5 g (25 mmol) Acetessigsäureäthylester nach [3] werden 4,8 g Rohprodukt isoliert. Bei der Destillation (KR.) werden 3 Fraktionen erhalten: 1. Fraktion: 0,50 g (8%) **10/11** [Sdp. 130°/5 Torr]; 2. Fraktion: 1,26 g (18%) **12/13** [4:1 nach GC., Sdp. 150°/5 Torr (Lit. [3]: 150–160°/5–6 Torr). IR.: 1745 (CO_2R), 1725 cm^{-1} (CO). ^1H -NMR. (90 MHz): 1,24 (*t*, $J=7$, CH_3CH_2); 1,59 und 1,60 (je ein *br. s.*, 3 H–C(7,10)); 1,7–2,1 (*m*, 7 H); 2,13 (*s*, COCH_3); 2,47 (*t*, $J=7$, 2 H–C(3)); 3,27 (*t*, $J=7$, H–C(2)); 4,13 (*qa*, $J=7$, CH_3CH_2); 5,03 (*br. t*, $J=7$, H–C(4)); 5,30 (*br. s.*, H–C(3'))]; 3. Fraktion: 2,18 g [Sdp. 180°/0,5 Torr].

(*E*)- und (*Z*)-6-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-hepten-2-on (**3** und **4**). Die Lösung von 1,2 g (4,3 mmol) **12/13** und 1,1 g KOH in 12 ml Methanol und 10 ml Wasser wird nach [3] über Nacht gerührt und aufgearbeitet. Ausbeute: 0,42 g (48%) **3/4** (4:1 nach GC.), Sdp. 118–120°/4 Torr (KR.) (Lit. [3]: 130°/5 Torr). Das Produkt ist identisch mit dem aus **14** (s. unten) erhaltenen.

Veränderung von 14 und Claisen-Umlagerungen. – 2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-ol (**14**). Nach [7] wird **14** aus **7** in 87% Ausbeute erhalten, Sdp. 55–60°/0,05 Torr (Lit. [7]: 45–60°/0,08 Torr). Nach NMR.-Spektrum Epimerengemisch 1:1. – ^1H -NMR. (270 MHz): 1,1–1,95 (*m*, 7 H); 1,26/1,27 (*s*, 3 H–C(1)); 1,64 (*br. s.*, $\text{H}_3\text{C--C}(4')$); 2,0 (*br. s.*, OH); 5,08, 5,21/5,22 und 5,92/5,93 (*ABC*-System, $J_{AB}=1,5$, $J_{AC}=11$, $J_{BC}=17$, CH=CH_2); 5,38 (*br. s.*, H–C(3)). – ^{13}C -NMR.: 23,3 (*qa*, $\text{H}_3\text{C--C}(4')$); 23,7/24,0 (*t*, C(6')); 25,1/25,4 (*qa*, C(1)); 26,4/26,8 (*t*, C(2')); 30,9/31,0 (*t*, C(5')); 44,0 (*d*, C(1')); 75,0/75,1 (*s*, C(2)); 112,0/112,3 (*t*, C(4)); 120,7 (*d*, C(3')); 133,8/133,9 (*s*, C(4')); 143,9/144,6 (*d*, C(3)).

3,5-Dimethyl-3-(4-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-4,6-dioxa-1-octen (**15**). Ein Gemisch aus 1,8 g (11 mmol) **14**, 21,5 g (300 mmol) Äthylvinyläther und 0,2 g H_3PO_4 wird 24 Std. auf 55° erhitzt. Nach Ausschütteln mit NaHCO_3 -Lösung wird die Lösung eingengt und destilliert (KR.). Ausbeute:

1,85 g (71%), Sdp. 75°/1 Torr. – IR.: 1375, 1290, 1120 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz): 1,10 (*t*, $J=7$, 3 H–C(8)); 1,20 (*d*, $J=6$, $\text{CH}_3\text{–C}(5)$); 1,21 (*s*, $\text{CH}_3\text{–C}(3)$); 1,61 (*s*, 3 H–C(7)); 1,8–2,0 (*m*, 7 H); 3,45 (*qa*, $J=7$, OCH_2); 4,6–5,1 (*m*, H–C(5) und 2 H–C(1)); 5,30 (*br. s*, H–C(3')); 6,04 (*dxd*, $J=17$ und 10, H–C(2)). – MS.: 238 (1, M^+), 149 (13), 148 (13), 93 (10), 81 (10), 73 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (238,4) Ber. C 75,58 H 10,99% Gef. C 75,55 H 10,82%

(*E*)- und (*Z*)-5-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-4-hexanol (**16** und **17**). Ein Gemisch aus 1,5 g (9,0 mmol) **14**, 4,5 g (70 mmol) Äthyl-vinyläther, 1,0 g Hg(II)acetat und 0,4 g Natriumacetat wird 42 Std. unter N_2 im verschlossenen Rohr auf 120° erhitzt. Danach wird 30 Min. mit 20 ml 10proz. Na_2CO_3 -Lösung gerührt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und eingedampft. Das Rohprodukt wird an 50 g Kieselgel mit Benzin/Äther 4:1 chromatographiert: Ausbeute 0,96 g (56%) **16/17** (3:1 nach GC.), Sdp. 68°/0,5 Torr (KR.). – IR.: 2720 (CHO), 1730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$.: s. *Tabellen 1* und 2. – MS.: 192 (M^+ , 17), 96 (45), 95 (45), 93 (73), 81 (100), 68 (82).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ (192,3) Ber. C 81,20 H 10,48% Gef. C 81,41 H 10,49%

(*E*)- und (*Z*)-6-(Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-hepten-2-on (**3** und **4**). Ein Gemisch aus 14,8 g (90 mmol) **14**, 72 g (1,0 mol) Isopropenyläthyläther und 0,2 g H_3PO_4 wird 48 Std. unter N_2 im verschlossenen Rohr auf 160° erhitzt, wie oben aufgearbeitet und destilliert. Ausbeute: 17,2 g (93%) **3/4** (4:1 nach GC.), Sdp. 120–122°/5 Torr (Lit. [3]: 130°/5 Torr). Durch Drehbanddestillation können die beiden Isomeren getrennt werden, wobei je nach Schnitt Reinheiten bis zu 95% erzielt werden. 1. Fraktion: (*Z*)-Isomeres **4**, Sdp. 118–120°/6 Torr (Lit. [15] 90°/0,2 Torr). – IR.: 1725 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$.: s. *Tabelle 2*. – $^{13}\text{C-NMR}$.: s. *Schema 4*. – MS.: 206 (4, M^+), 149 (8), 138 (15), 121 (15), 119 (15), 95 (100), 93 (21), 68 (16), 43 (74).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206,3) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,83 H 10,86%

2. Fraktion: (*E*)-Isomeres **3**, Sdp. 122–123°/6 Torr (Lit. [15] 80°/0,25 Torr). – IR.: 1725 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$.: s. *Tabelle 1*. – $^{13}\text{C-NMR}$.: s. *Schema 4*. – MS.: übereinstimmend mit dem von **4**.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206,3) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,78 H 10,79%

(*E*)-6-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-methyl-1,5-heptadien (**5**). Zunächst werden 0,9 g (20 mmol) 50proz. NaH mit trockenem Äther gewaschen und 45 Min. mit 10 ml DMSO unter N_2 auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 7,35 g (20 mmol) Methyl-triphenylphosphoniumbromid in 20 ml DMSO zugegeben und 10 Min. bei RT. gerührt. Danach 3,5 g (17 mmol) **3** in 10 ml DMSO zutropft und das Gemisch 12 Std. auf 50° erwärmt. Nach Erkalten werden 100 ml Wasser zugegeben und 5mal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Restliches DMSO wird über Nacht bei –30° ausgefroren. Nach Einengen wird rasch an 30 g Al_2O_3 (neutral) und dann an 200 g Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Ausbeute: 1,93 g (56%), Sdp. 100–105°/2 Torr (KR.). – $^1\text{H-NMR}$.: s. *Tabelle 1*. – $^{13}\text{C-NMR}$.: s. *Schema 4*. – MS.: 204 (5, M^+), 189 (5), 149 (17), 121 (34), 107 (27), 93 (46), 81 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (204,4) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,01 H 11,79%

(*Z*)-6-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-methyl-1,5-heptadien (**6**). Analog zur Herstellung von **5** werden 0,70 g (3,4 mmol) **4** eingesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 0,36 g (53%), Sdp. 100–105°/2 Torr (KR.) (Lit. [3] 125–128°/2–3 Torr). – $^1\text{H-NMR}$.: s. *Tabelle 2*. – $^{13}\text{C-NMR}$.: s. *Schema 4*. – MS.: übereinstimmend mit dem von **5**.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (204,4) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,13 H 11,69%

(*E*)-6-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-methyl-5-hepten-2-ol (**18**). Zu einer Mischung von 3,8 ml (8 mmol) Methylolithium-Lösung (1,6M in Äther) und 10 ml THF werden unter N_2 1,02 g (5 mmol) **3** in 5 ml THF getropft. Nach 5stdg. Erhitzen unter Rückfluss werden 50 ml Wasser zugegeben und das Gemisch mehrfach ausgeäthert; die ätherischen Phasen wurden eingedampft und der Rückstand destilliert (KR.). Ausbeute 0,95 g (86%), Sdp. 125°/0,5 Torr. – IR.: 3620, 3500 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$.: s. *Tabelle 1*. – $^{13}\text{C-NMR}$.: s. *Schema 4*.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (222,4) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,88 H 11,81%

(Z)-6-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-methyl-5-hepten-2-ol (**20**). Analog zur Herstellung von **18** werden aus 1,02 g **4** 0,91 g (83%) **20** erhalten. Sdp. 125°/0,5 Torr (KR.). – IR.: 3620, 3500 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR.: s. Tabelle 2. – ¹³C-NMR.: s. Schema 4.

C₁₅H₂₆O (222,4) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,10 H 11,84%

18-Acetat (**19**). Durch 4stdg. Erhitzen unter Rückfluss von 0,22 g (1 mmol) **18** mit 20 ml Acetanhydrid und Abziehen des überschüssigen Acetanhydrids werden 0,26 g (98%) **19** als Rohprodukt erhalten. – IR.: 1740 cm⁻¹ (OAc). – ¹H-NMR. (90 MHz): 1,37 (s, 2 CH₃-C(12)); 1,60 (br. s, CH₃-C(2) and CH₃-C(8)); 1,6–2,2 (m, 10 H, 5 CH₂); 1,92 (s, COCH₃); 2,5–2,6 (m, 1 H); 5,07 (br. t, J=7, H-C(9)); 5,37 (m, H-C(2)).

20-Acetat (**21**). Herstellung, IR.- und ¹H-NMR. (90 MHz)-spektroskopische Daten übereinstimmend mit denen von **19**.

Essigsäureabspaltung. a) Aus **19** zu **1** und **5**. Ein Gemisch aus 0,26 g (1 mmol) **19** (Rohprodukt), 1 ml BF₃-Ätherat und 5 ml Äther wird über Nacht gerührt. Danach werden 10 ml 5proz. K₂CO₃-Lösung zugegeben, das Gemisch einige Min. geschüttelt, ausgeäthert. Die organischen Phasen eingedampft und der Rückstand destilliert. Ausbeute 0,15 g (72%), Sdp. 100°/2 Torr (KR.). – ¹H-NMR. (270 MHz): 1,60, 1,61, 1,64, 1,68, 1,70 und 1,73 (teilweise br. s, 3 CH₃C=); 1,6–2,4 (m); 2,68 (br. t, J=7, 2 H-C(11) von **1**); 4,67 und 4,70 (br. s, 2 H-C(15) von **5**); 5,10–5,15 (m, HC=); 5,40 (br. s, H-C(2) von **1**); 5,41 (br. s, H-C(2) von **5**). – Verhältnis **1**:**5** = 7:3 nach dem NMR.-Integral. – ¹H-NMR.-Daten (360 MHz) von **1** und **5** s. [2].

b) Aus **21** zu **2** und **6**. Umsetzung von 0,26 g (1 mmol) **21** (Rohprodukt) wie oben. Ausbeute 0,13 g (67%), Sdp. 100°/2 Torr (KR.). – ¹H-NMR. (270 MHz): 1,56, 1,60, 1,62, 1,65, 1,69 und 1,70 (teilweise br. s, 3 CH₃C=); 1,6–2,4 (m); 2,64 (m, H-C(4) von **6**); 2,70 (br. t, J=7, H-C(11) von **2**); 4,66 und 4,69 (br. s, H-C(15) von **6**); 5,10–5,14 (m, 2 H=C); 5,40 (br. s, H-C(2) von **6**); 5,46 (br. s, H-C(2) von **2**). Verhältnis **2**:**6** = 7:3 nach dem NMR.-Integral.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 9. Mitt.: H. H. Bokel, A. Hoppmann & P. Weyerstahl, *Tetrahedron* (1979), im Druck.
- [2] F. Delay & G. Ohloff, *Helv.* 62, 369 (1979).
- [3] O. P. Vig, J. C. Kapur, S. D. Sharma & B. Ram, *Indian J. Chemistry* 11, 1247 (1973).
- [4] O. P. Vig, J. Chander & B. Ram, *Indian J. Chemistry* 12, 1156 (1974).
- [5] E. F. Lutz & G. M. Bailey, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3899 (1964).
- [6] M. Becker, Dissertation Technische Universität Berlin 1976.
- [7] J. H. Babler, D. O. Olsen & W. A. Arnold, *J. org. Chemistry* 39, 1956 (1974).
- [8] R. Marbet & G. Saucy, *Helv.* 50, 1158 (1967).
- [9] K. C. Brannock, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3379 (1959).
- [10] W. H. Watanabe & L. E. Coulon, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2828 (1956).
- [11] A. W. Burgstahler & J. C. Nordin, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 198 (1961).
- [12] Y. Matsubara, M. Kasano, Y. Ueda & Y. Imoto, *Kinki Daigaku Rikogakubu Kenkyu Hokoku* 1975, 57; *Chem. Abstr.* 84, 31258 (1976).
- [13] J. Yosioka & T. Kimura, *Chem. pharm. Bull.* 13, 1430 (1965).
- [14] J. A. Marshall & P. C. Johnson, *Chem. Commun.* 1968, 39.
- [15] A. J. Birch, W. V. Brown, J. E. T. Corrie & B. P. Moore, *J. chem. Soc. Perkin I* 1972, 2653.