

104. Anwendung der α -Alkinon-Cyclisierung: Synthese von *rac*-Modhephen¹⁾

von Martin Karpf und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

Herrn Prof. Dr. *Conrad Hans Eugster* zu seinem 60. Geburtstag gewidmet

(9. III. 81)

Application of the α -Alkynone Cyclization: Synthesis of *rac*-Modhephene

Summary

rac-Modhephene **1**, the first sesquiterpene with a propellane C-skeleton and its epimer *rac-epi*-modhephene **27**, were synthesized starting from bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-2-one (**2**). The key step in the construction of the [3.3.3]-propellane system is an application of the α -alkynone cyclization, namely **3** \rightarrow **4** and **11** \rightarrow **14**. The preferred formation of the propellanes **4** and **14** in this step shows that the insertion of the postulated alkylidene carbene intermediate into tertiary C,H-bonds outweighs the one into the secondary ring-C,H-bonds leading to **12/13** and **15/16**, respectively. The two starting materials for the α -alkynone cyclization, **3** and **11**, were prepared from **2** by the reactions shown in *Scheme 3*. The further elaboration and separation of the cyclization products **4** and **14** to *rac*-modhephene **1** and its epimer **27** are outlined in *Scheme 5*.

1. Einleitung. – Modhephen **1**, ein sesquiterpenoider Naturstoff mit dem für diese Substanzklasse neuartigen [3.3.3]Propellan-C-Gerüst, wurde 1978 erstmals von *Zalkow et al.* [2] aus der in Nordamerika auftretenden giftigen Weidepflanze *Rayless Goldenrod* (*ISOCOMA WRIGHTII*) isoliert und seine Struktur anhand des entsprechenden, kristallinen 2,3-Diols röntgenanalytisch aufgeklärt. Später wurde **1** auch in Vertretern der südafrikanischen Gattung *Berkheya* gefunden [3].

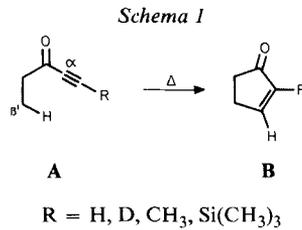


1

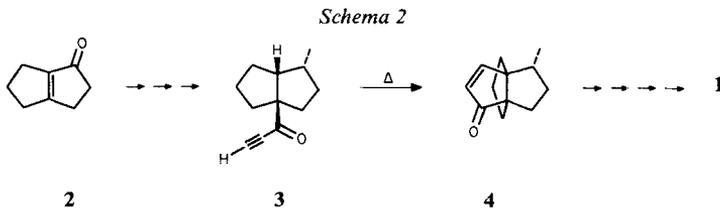
¹⁾ Vorgetragen von *M. Karpf* an der Versammlung der *Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* am 17. Oktober 1980 in Bern; als vorläufige Mitteilung erschienen in [1].

Anmerkung bei der Korrektur: Vor kurzem sind zwei weitere Synthesen von Modhephen veröffentlicht worden: a) *A. B. Smith, III & P. J. Jerris*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 194 (1981); b) *H. Schostarez & L. A. Paquette*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 722 (1981).

Zur Synthese des Ringsystems von **1** zogen wir die Anwendung der « α -Alkinon-Cyclisierung» [4] in Betracht. Diese thermische Annelierungsreaktion führt von leicht zugänglichen α -acetylenischen Ketonen des Typs **A** zu 2-Cyclopentenonen des Typs **B** (*Schema 1*).



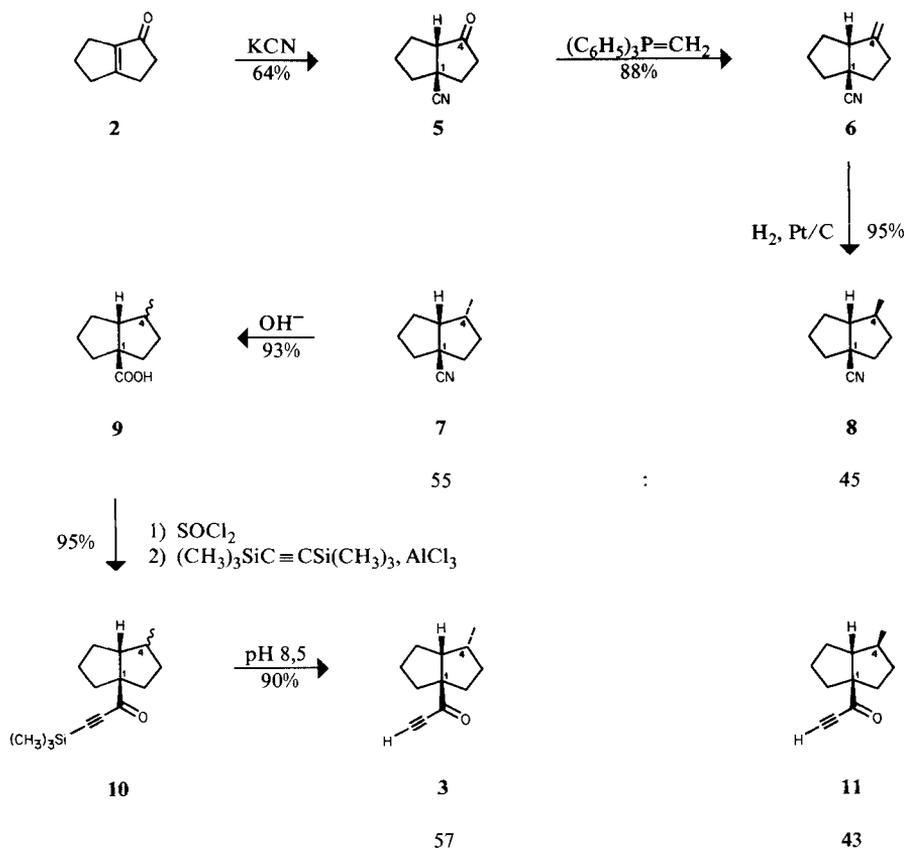
Der Ringschluss erfolgt bevorzugt zum höher substituierten β' -ständigen C-Atom. Als Schlüsselschritt für die Synthese von **1** planten wir daher den Aufbau seines [3.3.3]Propellan-Gerüsts durch Cyclisierung des α -Alkinons **3** zum [3.3.3]Propellenon **4** (*Schema 2*). Das Ausgangsmaterial Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-2-on (**2**) stand uns zur Verfügung²⁾.



2. Synthese der acetylenischen Ketone **3 und **11**.** – Die beiden an C(4) epimeren α -Alkinone **3** (*endo*) und **11** (*exo*) wurden durch die in *Schema 3* gezeigte Reaktionsfolge hergestellt: Umsetzung von **2** mit Kaliumcyanid nach [5] führte unter 1,4-Addition zum Ketonitril **5**. Dieses bestand nur aus einem Isomeren, für das wir die *cis*-Konfiguration annehmen, da diese für am Brückenkopf enolisierbare Bicyclo[3.3.0]octansysteme stabiler sein dürfte. Für die *Wittig*-Umwandlung von **5** zum Olefinnitril **6** eignete sich eine Lösung von Methylidientriphenylphosphoran in THF [6]. Katalytische Hydrierungen von **6** ergaben Gemische der an C(4) epimeren Nitrile **7** und **8**: mit Pd/C bei Normaldruck war das Verhältnis **7**/**8** 30 : 70, mit Pt/C bei 4 atm. jedoch 55 : 45. Da die erstgenannten Bedingungen bekanntlich eher zu den thermodynamisch stabileren Produkten führen [7], dürfte den Nitrilen **7** bzw. **8** die angegebene 4-*endo*- bzw. 4-*exo*-Konfiguration zukommen. Die Nitrile **7** und **8** wurden durch präparative Gas-Chromatographie in reiner Form erhalten. Im Einklang mit obiger Zuordnung erscheint das ¹H-NMR.-Signal der Methylgruppe im *endo*-Nitril **7**, aufgrund des beschirmenden Effektes des benachbarten Fünfringes [8], bei etwas höherem Feld als dasjenige des *exo*-Nitrils **8**.

²⁾ Wir danken der Firma *BASF*, Ludwigshafen, für dieses Material.

Schema 3

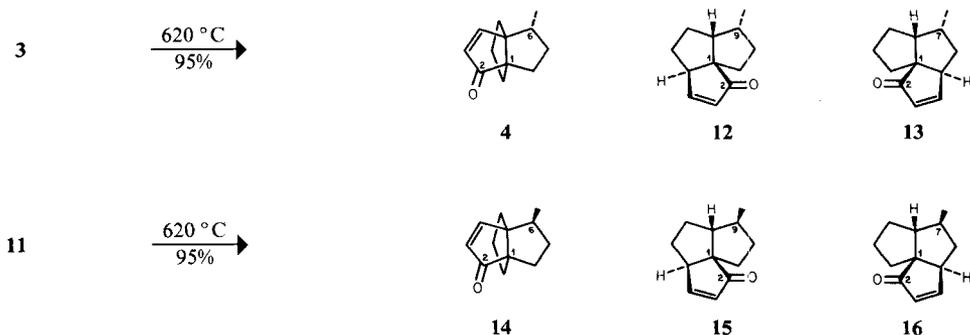


Durch basische Hydrolyse [9] des (55 : 45)-Gemisches von **7** und **8** wurde ein Epimerengemisch der Carbonsäuren **9** erhalten³⁾, das nach der in [4] beschriebenen Methode über die Säurechloride und die Trimethylsilyl-alkinone **10** zu einem (57 : 43)-Gemisch der epimeren α -Alkinone **3** und **11** umgesetzt wurde. Die Trennung des *endo*-**3** vom *exo*-Epimeren **11** erfolgte durch präparative Gas-Chromatographie. Die Zuordnung der relativen Konfiguration an C(4) in **3** und **11** ergab sich eindeutig durch die Überführung von **3** in *rac*-Modhephen **1** (siehe unten), dessen relative Konfiguration der entsprechenden Methylgruppe an C(8), wie eingangs erwähnt, durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.

3. Thermolyse der epimeren α -Alkinone **3 und **11**.** – Die Thermolyse des α -Alkinons **3** im N_2 -Strom unter vermindertem Druck bei 620°C [4] lieferte ein ca. (2 : 1 : 1)-Gemisch der drei Komponenten **4**, **12** und **13** (Schema 4).

³⁾ Eines der epimeren **9** wurde schon früher auf einem anderen Wege hergestellt [10].

Schema 4



Durch präparative Gas-Chromatographie liess sich **4** vom Gemisch **12/13** abtrennen. Die UV-, IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen, dass es sich bei allen drei Thermolyseprodukten um Verbindungen mit 2-Cyclopentenon-Teilstruktur handeln muss. Das Propellan **4** unterscheidet sich vom Gemisch **12/13** in der Multiplizität der Olefinsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Konstitutions- und Konfigurationszuordnung für das präparativ nicht aufgetrennte Gemisch **12/13** beruht auf den durch unsere bisherige Erfahrung [4] mit dieser Reaktion gestützten Annahmen, dass die Cyclisierung zu den C-Atomen C(2) und C(8) in **3** ohne Gerüstumlagerung erfolgt und dass sie zur *cis*-Verknüpfung der Ringe führt, ohne die relativen Konfigurationen der übrigen Chiralitätszentren zu beeinträchtigen.

Das α -Alkinon **11** lieferte unter den gleichen Bedingungen ein *ca.* (4:3:2)-Gemisch von **14/15/16**, wobei die präparative gas-chromatographische Abtrennung des Propellans **14** vom Gemisch **15/16** nicht vollständig gelang.

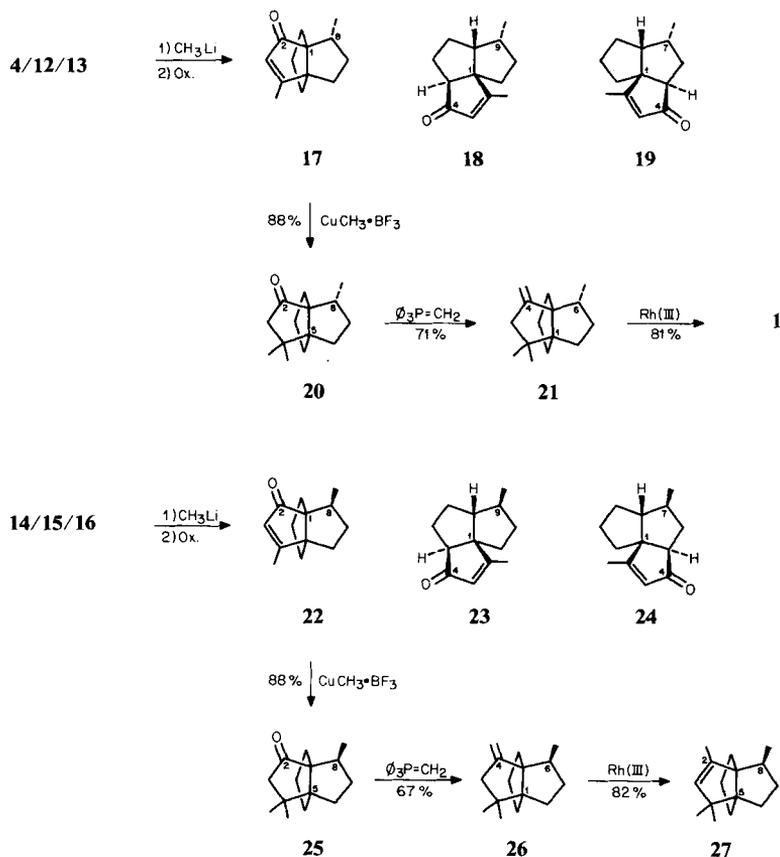
Offensichtlich erfolgt die α -Alkinon-Cyclisierung von **3** und **11** wie erwartet bevorzugt zum tertiären, angulären C(5) (zu **4** bzw. **14**) und weniger zu den sekundären Ring-C-Atomen C(2) und C(8) (zu **12/13** bzw. **15/16**).

Bislang konnten die Komponenten der **12/13**- und **15/16**-Gemische nicht einzeln identifiziert werden. Die unterschiedliche Zusammensetzung der bei den Cyclisierungen gebildeten Gemische **4/12/13** und **14/15/16** beruht wahrscheinlich auf einem sterischen Effekt der Methylgruppe.

4. Umwandlung von **4** in *rac*-Modhephen **1** und von **14** in *rac-epi*-Modhephen **27**. –

Die Umwandlung der Cyclopentenon-Einheit von **4** bzw. **14** in die Trimethylcyclopenten-Einheit von **1** bzw. **27** gelang durch die in *Schema 5* gezeigten Reaktionsfolgen. Die Trennung der Isomergemische **17**, **18** und **19** bzw. **22**, **23** und **24** erfolgte säulenchromatographisch. Diese Gemische wurden aus den entsprechenden Thermolysegemischen durch Addition von Methylithium an die Carbonylgruppen und Jones-Oxydation [11] der intermediären Allylalkoholgemische unter Allylumlagerung [12] erhalten. Auf diese Weise liessen sich aus den α -Alkinonen **3** bzw. **11** die 4-Methylpropellenone **17** bzw. **22** in einer Gesamtausbeute von mindestens 30% isolieren. Als Nebenprodukte fielen **18/19** bzw. **23/24** in ähnlichen Ausbeuten an; im zweiten Fall gelang es, die chromatographisch schneller wandernde Komponente präparativ fast vollständig abzutrennen.

Schema 5



Eine eindeutige Konstitutionszuordnung der Verbindungen **18/19** und **23/24** war trotz Trennung der Komponenten **23/24** wegen der geringfügigen Unterschiede ihrer Spektraleigenschaften nicht möglich. In diesem Zusammenhang sind die Massenspektren (GC./MS.) der Gemische **12/13**, **15/16**, **18/19** und **23/24** von Interesse, in denen jeweils eine Komponente als intensivstes Fragment den $[M^+ - 41]$ -Pik, die andere als intensivstes Fragment den $[M^+ - 55]$ -Pik aufweist.

Die konjugierte Addition einer Methylgruppe an das Enon-System in **17** bzw. **22** durch Anwendung eines grossen Überschusses des von *Yamamoto & Maruyama* [13] entwickelten reaktiven Kupfermethyl-bortrifluoridkomplexes ergab in über 80% Ausbeute **20** bzw. **25**. Wittig-Olefinierung zu den Methylidenverbindungen **21** bzw. **26** liess sich mit einem Überschuss an Methylidetriphenylphosphoran bei erhöhter Temperatur durchführen. Die Rhodium(III)-katalysierte Umlagerung der Doppelbindung von **21** in den Fünfring hinein [14] lieferte in 88% Ausbeute racemisches Modhephen **1**, dessen Eigenschaften mit denen des Naturproduktes [2] [3]

übereinstimmten⁴⁾. Die entsprechende Umwandlung von **26** lieferte die an C(8) epimere Verbindung **27** (*epi*-Modhephen), welche sich ¹H- und ¹³C-NMR.-spektroskopisch vom Naturprodukt unterscheidet. Während im ¹H-NMR.-Spektrum von Modhephen in CDCl₃ die beiden geminalen Methylgruppen zufälligerweise ein einziges Signal ergeben, findet man im *rac*-*epi*-Modhephen **27** zwei Signale.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. Vgl. [15]. Zusätzlich oder abweichend davon gilt: die Spektraldaten wurden auf folgenden Geräten registriert: UV.: Kontron Uvikon 810; IR.: Perkin Elmer 257 oder 297; ¹H-NMR.: Varian EM-360, T-60 oder XL-200; MS.: Varian MAT. 711 oder 112S, es werden die intensivsten Pike von Piktgruppen aufgeführt; GC./MS.-Kombination: GC. Varian 3700 ausgerüstet mit 0,3 mm Glaskapillarkolonnen und He als Trägergas gekoppelt mit MS. Varian 112S.

2. Synthese der α -Alkinone **3 und **11**.** – 2.1. Herstellung von (*IR**,*5S**)-4-Oxobicyclo[3.3.0]octan-1-carbonitril (**5**). Zu einer Lösung von 12,2 g (100 mmol) Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-2-on (**2**) in 500 ml DMF wurde unter Rühren die Lösung von 13,0 g (200 mmol) KCN und 8,0 g (150 mmol) NH₄Cl in 50 ml Wasser gegossen und das nun trübe Gemisch 2 Std. auf 100–110° erwärmt. Anschliessend wurde bei 80°/14 Torr weitgehend eingeeengt, mit 100 ml Wasser versetzt und 3mal mit je 70 ml Pentan, dann 3mal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten CH₂Cl₂-Extrakte wurden 3mal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert, eingedampft und der braune, ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert, wobei die Fraktion von 150–170°/14 Torr 9,59 g (64%) **5** als farbloses Öl lieferte, welches für die weiteren Reaktionen verwendet wurde. Ein analysenreines Präparat von **5** wurde durch präp. GC. (*Carbowax*, 195°) erhalten. – IR. (Film): 2955s; 2880m; 2235m (C≡N); 1745s (C=O); 1455m; 1270m; 1125m. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 3,05–2,80/m (1H, H-C(5)); 2,75–1,50/m (10H). – MS. (70 eV): 149 (20, M⁺); 122 (26); 121 (20); 120 (28); 93 (32); 79 (40); 66 (50); 55 (100).

C₉H₁₁ON (149,19) Ber. C 72,46 H 7,43 N 9,39% Gef. C 72,42 H 7,70 N 9,19%

2.2. Herstellung von (*IR**,*5R**)-4-Methylidenbicyclo[3.3.0]octan-1-carbonitril (**6**). Zu einer Lösung von 7,06 g (47,3 mmol) **5** in 20 ml trockenem THF wurden unter Rühren und unter N₂ innert ca. 2 Std. 125 ml 0,45M Methylidientriphenylphosphoran in THF (hergestellt nach [6]) so getropft, dass die Temp. 32° nicht überschritt. Nach 5 Std. Rühren bei RT. wurde 1 ml Aceton zugegeben, dann eingedampft und der gelbbraune, ölige Rückstand 4mal mit je 150 ml Pentan ausgekocht. Die vereinigten Pentanextrakte lieferten nach Eindampfen und Kugelrohrdestillation bei 150°/14 Torr 6,12 g (88%) **6** als farbloses Öl, welches direkt für die weiteren Reaktionen verwendet wurde. Ein analysenreines Präparat von **6** wurde durch präp. GC. (*Carbowax*, 180°) erhalten. – IR. (Film): 3075w (H₂C=), 2960s; 2870m; 2230m (C≡N); 1660m (C=C); 1450m; 890s. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 4,93/m (1H, HC=); 4,83/m (1H, HC=); 3,28–3,16/m (1H, H-C(5)); 2,58–2,34/m (2H); 2,26–1,96/m (3H); 1,86–1,48/m (5H). – MS. (70 eV): 147 (54, M⁺); 146 (40); 132 (53); 119 (75); 105 (100); 91 (56); 79 (80); 68 (43); 54 (27).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,58 H 8,90 N 9,51% Gef. C. 81,79 H 9,12 N 9,59%

2.3. Herstellung von (*IR**,*4R**,*5R**)-4-Methylbicyclo[3.3.0]octan-1-carbonitril (**7**) und (*IR**,*4S**,*5R**)-4-Methylbicyclo[3.3.0]octan-1-carbonitril (**8**). Eine Lösung von 6,09 g (41,4 mmol) **6** in 50 ml Äthanol wurde zusammen mit 1,0 g 10proz. Pt/C 14 Std. bei 4 atm. H₂ im Parr-Apparat geschüttelt. Nach Filtration über *Celite* und Eindampfen wurden 5,55 g (90%) farbloses Öl erhalten, welches sich nach GC.- und ¹H-NMR.-Analyse (*SE*-52, 140°: **8** wird vor **7** eluiert) als ein (55 : 45)-Gemisch von **7** und **8** erwies und für die weiteren Reaktionen als solches verwendet wurde. Analysenreine Präparate von **7** und **8** wurden durch präp. GC.-Trennung (*Carbowax*, 140–200°) und anschliessender Kugelrohrdestillation bei 140°/14 Torr erhalten.

⁴⁾ Wir danken Professor F. Bohlmann für den Vergleich unseres synthetischen Materials mit dem Naturprodukt.

Daten von 7. – IR. (Film): 2960s; 2870s; 2230m (C≡N); 1450m; 1375m. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 2,75/qa-artiges m (J≈8, 1H, H-C(5)); 2,38–1,10/m (11H); 0,97/d (J=7, 3H, H₃C-C(4)). – MS. (70 eV): 149 (9 M⁺); 148 (24); 134 (59); 121 (65); 107 (84); 94 (67); 79 (46); 70 (100); 55 (71); 40 (83).

C₁₀H₁₅N (149,24) Ber. C 80,48 H 10,13 N 9,39% Gef. C 80,14 H 9,73 N 9,17%

Daten von 8. – IR. (Film): 2960s; 2870s; 2230m (C≡N); 1455m; 1375m. – ¹NMR. (200 MHz, CDCl₃): 2,38–2,22/m (2H); 2,05–1,25/m (10 H); 1,06/d (J = 6,5, 3H, H₃C-C(4)). – MS. (70 eV): 149 (6, M⁺); 148 (22); 134 (53); 121 (42); 107 (100); 94 (60); 79 (35); 70 (58); 56 (85); 40 (61).

C₁₀H₁₅N (149,24) Ber. C 80,48 H 10,13 N 9,39% Gef. C 80,44 H 10,33 N 9,17%

Die Hydrierung von 52 mg (0,35 mmol) **6** über 50 mg 10proz. Pd/C in 1 ml Äthanol bei Normaldruck führte nach 6,5 Std. zu einem (30 : 70)-Gemisch der Komponenten **7** und **8** (anal. GC: SE-52, 140°).

2.4. Herstellung von (1R*,5R*)-4-Methylbicyclo[3.3.0]octan-1-carbonsäure (9). Ein (55 : 45)-Gemisch von **7** und **8** (2,64 g, 17,7 mmol), 64 ml Diäthylenglykol und 42 ml 40proz. wässriger KOH-Lösung wurde 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das gekühlte Gemisch wurde mit 200 g Eis und 400 ml Wasser versetzt und 3mal mit je 70 ml Äther geschüttelt. Die wässrige Phase wurde in der Kälte mit konz. Salzsäure angesäuert und 3mal mit je 70 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet, eingedampft und der gelbliche, ölige Rückstand bei 210°/14 Torr im Kugelrohr destilliert, wobei 2,76 g (93%) **9** als farbloses Öl anfielen. – IR. (Film): 3600–2100s (COOH); 1690s (C=O); 1450s; 1405s; 1385m; 1280s; 1255s; 1205s; 1160m; 1130m; 930m. – ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 12,5/br.s (1H, HOOC); 2,9–1,2/m (12H); 1,0/d und 0,95/d (J = je ca. 6, zusammen 3H, H₃C-C(4)). – MS. (70 eV): 168 (16, M⁺); 150 (8); 140 (9); 126 (56); 113 (34); 95 (19); 81 (51); 67 (37); 55 (29); 41 (100).

C₁₀H₁₆O₂ (168,24) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,39 H 9,81%

2.5. Herstellung von (1R*,5R*)-1-(3'-Trimethylsilyl-propioyl)-4-methylbicyclo[3.3.0]octan (10). Eine Mischung von 2,76 g (16,4 mmol) **9** und 3,6 ml (ca. 50 mmol) SOCl₂ wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, der Überschuss an SOCl₂ bei Normaldruck abdestilliert und der leicht gelbliche Rückstand bei 150°/14 Torr im Kugelrohr destilliert, wobei 2,95 g (96%) Säurechlorid von **9** als farbloses Öl anfielen, das sich im GC. (SE 52, 140°) als ein (47 : 53)-Gemisch von 2 Komponenten erwies. – IR. (Film): 2955s; 2870s; 1792s; 1460m; 995m. – ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 3,1–1,2/m (12H), 1,1/d und 1,0/d (J = je ca. 6, zusammen 3H, H₃C-C(4)). 2,83 g (15,2 mmol) des so erhaltenen Säurechlorides von **9** wurden mit bis(trimethylsilyl)acetylen und AlCl₃nach [4] umgesetzt. Nach Eindampfen wurden 3,75 g (99%) **10** als leicht braunes Öl erhalten, das sich im GC. (SE-52, 140°) als ein (47 : 53)-Gemisch von 2 Komponenten erwies und als solches für die weiteren Reaktionen verwendet wurde. Ein reineres Präparat von **10** wurde durch Kugelrohrdestillation bei 165°/14 Torr als farbloses Öl erhalten. – UV. (Äthanol): 217 (6100); 225 (7500); 234 (6100). – IR. (Film): 2950s; 2900m; 2865s; 2145w (C≡C); 1665s (C=O); 1455m; 1250s; 1195s; 845s; 760m. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 2,8–1,2/m (12H); 1,05/d und 1,00/d (J = je ca. 6, zusammen 3H, H₃C-C(4)); 0,25/s (9H, H₃C-Si). – MS. (70 eV): 248 (2, M⁺); 233 (6); 205 (8); 193 (10); 123 (57); 107 (22); 93 (12); 81 (100); 73 (24); 67 (43).

C₁₅H₂₄OSi (248,44) Ber. C 72,52 H 9,74% Gef. C 71,96 H 9,38%

2.6. Herstellung von (1R*,4R*,5R*)-1-Propioyl-4-methylbicyclo[3.3.0]octan (3) und (1R*,4S*,5R*)-1-Propioyl-4-methylbicyclo[3.3.0]octan (11). Eine Lösung von 3,59 g (14,45 mmol) **10** in 30 ml MeOH wurde unter Rühren mit 0,1M Na₂B₄O₇ (in Wasser) tropfenweise bis zum Erreichen von pH 8,5 versetzt und anschliessend 3 Std. bei RT. weitergerührt bis im GC. (SE-52, 140°) die Pike des Gemisches **10** verschwunden waren. Nach Zugabe von 30 ml gesättigter wässriger NaCl-Lösung wurde 3mal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte wurden 3mal mit je 20 ml gesättigter wässriger NaCl-Lösung geschüttelt, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde bei 175°/14 Torr im Kugelrohr destilliert, wobei 2,29 g (90%) des (57 : 43)-Isomerengemisches von **3** und **11** (GC. (SE-52, 140°): **11** wird vor **3** eluiert) als leicht gelbliches Öl isoliert wurden. Präp. GC. (Carbowax 20M, 120–200°) von 2,14 g dieses Gemisches ergab 0,60 g **11** und 0,77 g **3** als farblose Öle.

Daten von 3. – UV. (Äthanol): 211 (4900); 218 S (3700). – IR. (Film): 3250m (H-C≡); 2950s; 2870s; 2090s (C≡C); 1670s (C=O); 1455m; 1095m; 1080m. – ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 3,0/s (1H, H-C≡);

2,9–1,2/*m* (12H); 0,95/*d* ($J = 6, 3\text{H}, \text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$). – MS. (70 eV): 176 (2, M^+); 161 (3); 148 (4); 133 (14); 123 (96); 105 (5); 91 (14); 81 (100); 67 (88); 55 (40); 41 (49).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,77 H 9,36%

Daten von 11. – UV. (Äthanol): 211 (5100); 218 S (3900). – IR. (Film): 3250*m* (H–C≡); 2950*s*; 2865*s*; 2090*s*; (C≡C); 1670*s* (C=O); 1455*m*; 1090*s*. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CCl_4): 3,0/*s* (1H, H–C=); 2,7–1,2/*m* (12H); 1,05/*d* ($J = 6, 3\text{H}, \text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$). – MS. (70 eV): 176 (1, M^+); 161 (2); 148 (2); 133 (10); 123 (88); 107 (5); 91 (13); 81 (100); 67 (92); 55 (39); 41 (53).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,59 H 8,95%

3. Thermolyse der α -Alkinone 3 und 11. – 3.1. *Thermolyse von 3.* Aus 620 mg (3,52 mmol) **3** wurden in der in [4] beschriebenen Thermolyseapparatur (Quarzrohr gefüllt mit Quarzringen) bei 620°/14 Torr inert 1 Std. 588 mg (95%) gelbes Öl erhalten, nach GC. (*SE-52*, 140°) und $^1\text{H-NMR}$. ein ca. (2 : 1 : 1)-Gemisch von (1*R**,5*R**,6*R**)-6-Methyltricyclo[3.3.3.0]undec-3-en-2-on (**4**), (1*R**,5*R**,8*R**,9*R**)-9-Methyltricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undec-3-en-2-on (**12**) und (1*R**,5*R**,7*S**,8*S**)-7-Methyltricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undec-3-en-2-on (**13**). Die Trennung von 102 mg dieses Gemisches durch präp. GC. (*Carbowax*, 120–200°) und Kugelrohrdestillation bei 170°/14 Torr ergab 34 mg **4** und 36 mg eines ca. (1 : 1)-Gemisches von **12** und **13** als farblose Öle.

Daten von 4. – UV. (Äthanol): 228 (7200). – IR. (Film): 3060*w* (H–C=); 3020*w* (H–C=); 2950*s*; 2860*s*; 1705*s* (C=O); 1580*m*; 1460*m*; 1450*m*; 1340*m*; 830*m*. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): 7,3/*d* ($J = 6, 1\text{H}, \text{H}-\text{C}(4)$); 5,85/*d* ($J = 6, 1\text{H}, \text{H}-\text{C}(3)$); 2,3–1,2/*m* (11H); 1,05/*d* ($J = 6, 3\text{H}, \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$). – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV): 176 (94, M^+); 161 (31); 148 (36); 134 (100); 119 (21); 106 (45); 91 (62); 77 (25); 65 (15); 51 (16).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. 81,48 H 8,87%

Daten des Gemisches von 12 und 13. – UV. (Äthanol): 224 (8400). – IR. (CCl_4): 3040*w* (H–C=); 2950*s*; 2870*s*; 1710*s* (C=O); 1585*m*; 1455*m*; 1340*m*. – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): 7,50/*d* \times *d* und 7,44/*d* \times *d* ($J =$ je 5,5 und 2,5, zusammen 1H, H–C(4)); 6,15/*d* \times *d* und 6,06/*d* \times *d* ($J =$ je 5,5 und 2,0, zusammen 1H, H–C(3)); 3,0–2,7/*m* (1H, H–C(5)); 2,4–1,1/*m* (10H); 0,96/*d* und 0,94/*d* ($J =$ je 6,5, zusammen 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ in **12** und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ in **13**). – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV): 1. GC.-Pik: 176 (40, M^+); 161 (10); 148 (15); 135 (100); 121 (22); 105 (25); 91 (44); 81 (47); 65 (16); 53 (27). 2. GC.-Pik: 176 (20, M^+); 161 (8); 148 (38); 133 (25); 121 (100); 107 (28); 91 (36); 81 (36); 65 (13); 53 (26).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,92 H 9,13%

3.2. *Thermolyse von 11.* Aus 485 mg (2,75 mmol) **11** wurden in der in [4] beschriebenen Thermolyseapparatur bei 620°/14 Torr inert 1 Std. 470 mg (95%) gelbes Öl erhalten, nach GC. (*SE-52*, 140°) und $^1\text{H-NMR}$. ein ca. (4 : 3 : 2)- oder (4 : 2 : 3)-Gemisch von (1*R**,5*R**,6*S**)-6-Methyltricyclo[3.3.3.0]undec-3-en-2-on (**14**), (1*R**,5*R**,8*R**,9*S**)-9-Methyltricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undec-3-en-2-on (**15**) und (1*R**,5*R**,7*R**,8*S**)-7-Methyltricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undec-3-en-2-on (**16**). Durch präp. GC. (*Carbowax*, 120–200°) konnte ein Präparat von **14** erhalten werden, welches noch ca. 30% des Gemisches **15/16** enthielt, sowie ein Gemisch von **15** und **16**, welches etwa 10% **14** enthielt.

Daten von 14. – UV. (Äthanol): 227 (7100). – IR. (Film): 3070*w* (H–C=); 3040*w* (H–C=); 2950*s*; 2870*s*; 1710*s* (C=O); 1585*m*; 1450*m*; 1355*m*; 1270*m*; 1135*m*; 835*m*; 825*m*. – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): 7,46/*d* ($J = 5,5$, ca. 0,7H, H–C(4)); 6,08/*d* ($J = 5,5$, ca. 0,7H, H–C(3)); 2,3–1,1/*m* (11H); 1,02/*d* ($J = 6$, ca. 2H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); sowie Signale von **15** und **16** bei 7,65, 7,38, 5,94, 3,05–2,85 und 0,94. – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV) von **14**: 1. GC.-Pik: 176 (89, M^+); 161 (25); 148 (34); 134 (100); 119 (23); 106 (54); 91 (78); 77 (30); 65 (19); 51 (16). Die MS. der 2 weiteren GC.-Pike entsprechen **15** und **16**.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 82,00 H 9,26%

Daten des Gemisches von 15 und 16. – UV. (Äthanol): 224 (8200). – IR. (Film): 3070*w* (H–C=); 3040*w* (H–C=); 2950*s*; 2870*s*; 1705*s* (C=O); 1585*m*; 1455*m*; 1345*m*; 1190*m*; 1140*m*; 830*m*; 810*m*. – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): 7,65/*d* \times *d* ($J = 5,5$ und 3,0) und 7,38/*d* \times *d* ($J = 5,5$ und 2,5) (zusammen ca. 0,9H, H–C(4)); 6,09/*d* \times *d* ($J = 5,5$ und 2,0) und 5,94/*d* \times *d* ($J = 5,5$ und 1,5) (zusammen ca. 0,9H, H–C(3)); 3,05–2,85/*m* (ca. 0,9H, H–C(5)); 2,25–1,35/*m* (ca. 10H); 1,01/*d* ($J = 6,1$) und 0,94/*d* ($J = 6,5$) (zusammen ca. 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ in **15** und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ in **16**); sowie ein Signal von **14** bei 7,46. – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV):

MS. des 1. Piks entspricht **14**; 2. Pik: 176 (35, M^+); 161 (4); 147 (6); 135 (100); 119 (6); 91 (22); 81 (17); 65 (9); 53 (14). 3. Pik: 176 (17, M^+); 161 (3); 148 (10); 133 (9); 121 (100); 105 (9); 91 (19); 81 (15); 65 (8); 53 (14).

$C_{12}H_{16}O$ (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,58 H 9,14%

4. Umwandlung der Thermolysegemische. – **4.1. Thermolyse, Addition von Methylolithium und Oxydation von 3.** Ein nach Abschnitt 3.1 aus 620 mg (3,52 mmol) **3** erhaltenes Thermolysat wurde in 5 ml Äther aufgenommen und im Eisbad unter Rühren mit 3,1 ml 1,6M Methylolithium (ca. 5 mmol) in Äther tropfenweise versetzt. Nach 30 Min. Rühren wurde das Gemisch mit Eisstücken versetzt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen ($MgSO_4$) und Eindampfen der Ätherphasen i. V. fielen 586 mg eines gelben Öls an. Dieser Rückstand wurde sofort in 10 ml Aceton aufgenommen und unter kräftigem Rühren im Eisbad mit 1,98 g einer schwefelsauren Lösung von CrO_3 (hergestellt nach [11]) versetzt. Nach 10 Min. Rühren wurde 2-Propanol tropfenweise zum braunroten Gemisch gegeben, bis eine grüne Färbung erreicht war. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand mit wenig 15proz. wässriger NaOH-Lösung versetzt und mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Hexan/Essigester 9 : 1) des gelben, öligen Rückstandes lieferte eine 1. Fraktion mit Rf 0,4 im DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 9 : 1, UV 254), welche nach Kugelrohrdestillation bei $200^\circ/14$ Torr 251 mg (38%) ($1R^*5R^*8S^*$)-4,8-Dimethyltricyclo[3.3.3.0]undec-3-en-2-on (**17**) als farbloses Öl ergab, das nach längerem Stehen bei -10° erstarrte, Smp. $37-38^\circ$. Die 2. Fraktion mit Rf 0,3 im DC. lieferte nach Kugelrohrdestillation bei $210^\circ/14$ Torr 262 mg (39%) eines Gemisches von ($1R^*5S^*8R^*9R^*$)-2,9-Dimethyltricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undec-2-en-4-on (**18**) und ($1R^*5S^*7S^*8S^*$)-2,7-Dimethyltricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undec-2-en-4-on (**19**) nach GC. (*SE-52*, 140°) und 1H -NMR. im Verhältnis von ca. 3 : 2 oder 2 : 3.

Daten von 17. – UV (Äthanol): 233 (11000). – IR. (Film): 3050w (H–C=); 2940s; 2860s; 1700s (C=O); 1615s (C=C); 1460m; 1430m; 1375m; 1120m; 865m. – 1H -NMR. (90 MHz, $CDCl_3$): 5,6/br.s (1H, H–C(3)); 2,0/s (3H, H_3C –C(4)); 1,95–1,1/m (11H); 1,05/d ($J = 6, 3H, H_3C$ –C(8)). – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV): 190 (80, M^+); 175 (50); 162 (100); 147 (72); 136 (84); 119 (30); 105 (37); 91 (55); 77 (35); 65 (23); 53 (18).

$C_{13}H_{18}O$ (190,29) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,96 H 9,61%

Daten des Gemisches von 18 und 19. – UV. (Äthanol): 236 (12200). – IR. (Film): 3060w (H–C=); 2950s; 2865s; 1700s (C=O); 1615s (C=C); 1455m; 1380m; 1310m; 1265m; 1175m; 855m. – 1H -NMR. (90 MHz, $CDCl_3$): 5,85/br.s (ca. 0,6H) und 5,70/br.s (ca. 0,4H) (H–C(3)); 2,8–1,2/m mit starker Spitze bei 2,05 (14H); 0,95/d und 0,9/d ($J =$ je ca. 6 Hz, zusammen 3H, H_3C –C(8) in **18** und H_3C –C(7) in **19**). – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV): 1. GC.-Pik: 190 (100, M^+); 175 (54); 161 (68); 149 (90); 133 (32); 121 (31); 105 (41); 91 (57); 77 (45); 67 (30); 55 (24); 2. GC.-Pik: 190 (44, M^+); 175 (12); 161 (38); 147 (20); 135 (100); 121 (28); 108 (38); 91 (28); 77 (25); 67 (13); 51 (10).

$C_{13}H_{18}O$ (190,29) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,02 H 9,29%

4.2. Thermolyse, Addition von Methylolithium und Oxydation von 11. Ausgehend von 485 mg (2,75 mmol) **11** konnte analog zu 4.1 durch Thermolyse, Behandlung des Thermolysats mit Methylolithium, Oxydation und anschließender säulenchromatographischer Trennung eine 1. Fraktion mit Rf 0,4 im DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 9 : 1, UV 254) erhalten werden, welche nach Kugelrohrdestillation bei $200^\circ/14$ Torr 157 mg (30%) ($1R^*5R^*8R^*$)-4,8-Dimethyltricyclo[3.3.3.0]undec-3-en-2-on (**22**) als farbloses Öl ergab. Die 2. Fraktion mit Rf 0,3 im DC. wurde in 2 etwa gleich grossen, aufeinanderfolgenden Teilen aufgenommen, welche nach Kugelrohrdestillation bei $200^\circ/14$ Torr farblose Öle lieferten und die beiden Komponenten ($1R^*5S^*8R^*9S^*$)-2,9-Dimethyltricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undec-2-en-4-on (**23**) und ($1R^*5S^*7R^*8S^*$)-2,7-Dimethyltricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undec-2-en-4-on (**24**) enthielten. Der 1. Teil (98 mg (19%)) enthielt nach GC. (*SE-52*, 140°) und 1H -NMR. eine Komponente A (**23** oder **24**; Reinheit > 90%). Der 2. Teil (104 mg (20%)) enthielt ein Gemisch der Komponenten A und B (**23** und **24**) im Verhältnis von ca. 1 : 3 (abgeleitet aus dem Integrationsverhältnis der olefinischen 1H -NMR.-Signale bei 5,8 ppm (A) und 5,6 ppm (B)).

Daten von 22. – UV. (Äthanol): 234 (10400). – IR. (Film): 3060w (H–C=); 2950s; 2870s; 1700s (C=O); 1618s (C=C); 1450m; 1380m; 1330m; 1295m; 1260m; 860m. – 1H -NMR. (200 MHz, $CDCl_3$): 5,75/br.s (1H, H–C(3)); 2,03/d ($J = 1,2, 3H, H_3C$ –C(4)); 2,0–1,1/m (11H); 0,99/d ($J = 6,7, 3H, H_3C$ –C(8)). – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV): 190 (48, M^+); 175 (16); 162 (33); 147 (22); 136 (100); 121 (14); 108 (72); 91 (30); 77 (21); 65 (13); 53 (11).

$C_{13}H_{18}O$ (190,29) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 80,95 H 9,37%

Daten von A. – UV. (Äthanol): 236 (12300). – IR. (Film): 3060w (H–C=); 2950s; 2870s; 1705s (C=O); 1615s (C=C); 1460m; 1450m; 1380m; 1290m; 855m. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 5,8/br.s (1H, H–C(3)); 2,6–1,1/m (14H), darunter bei 2,05/d (*J* = 1,5, ca. 3H, H₃C–C(2)); 1,0/d (*J* = 6, 3H, H₃C–C(9) in **23** oder H₃C–C(7) in **24**). – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV): 190 (26, *M*⁺); 175 (7); 161 (27); 147 (14); 135 (100); 121 (12); 108 (16); 91 (23); 77 (21); 65 (11); 53 (11).

C₁₃H₁₈O (190,29) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,11 H 9,61%

Daten des ca. (1:3)-Gemisches von A und B. – UV. (Äthanol): 237 (12000). – IR. (Film): 3060w (H–C=); 2950s; 2870s; 1705s (C=O); 1615s (C=C); 1455m; 1380m; 1310m; 855m. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 5,8/br.s (ca. 0,25 H, H–C= von A); 5,6/br.s (ca. 0,75H, H–C= von B); 2,6–1,1/m (14H), darunter bei 2,05/br.s (ca. 0,7H, H₃C–C= von A) und bei 2,0/br.s (ca. 2,3H, H₃C–C= von B); 0,95/d (*J* = 6, ca. 2,3H, H₃C–CH von B), darunter verdeckt 1,0/d (*J* = 6, ca. 0,7H, H₃C–CH von A). – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV): GC.-Schulter entspricht A; GC.-Pik: 190 (64, *M*⁺); 175 (26); 161 (34); 149 (100); 133 (16); 121 (12); 105 (21); 91 (33); 77 (25); 67 (15); 53 (14).

C₁₃H₁₈O (190,29) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,16 H 9,68%

4.3. (IR*,5R*,8S*)-4,4,8-Trimethyltricyclo[3.3.3.0]undecan-2-on (20). Zu einer auf –4° bis –6° gekühlten Suspension von 419 mg (2,2 mmol) CuI in 4 ml trockenem Äther wurden unter trockenem N₂ und unter Rühren innert 10 Min 1,23 ml 1,7M Methyllithium in Äther (2,1 mmol) getropft. Der gelbe Niederschlag wurde nach 10 Min. Weiterführen im Aceton/Trockeneisbad abgekühlt. Nach Zugabe von 298 mg (2,1 mmol) Bortrifluoridätherat wurde 10 Min. gerührt und anschliessend die Lösung von 40,0 mg (0,21 mmol) **17** in ca. 1 ml trockenem Äther zugetropft. Nach 6 Std. Rühren bei –78 bis –74° wurde auf RT. aufgewärmt, zuerst Eis und dann Wasser zugegeben und die hellbraune Suspension mit Äther extrahiert, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigester 9:1) liess sich eine erste Fraktion gewinnen, welche nach Kugelrohrdestillation bei 190°/14 Torr 33,9 mg (78%, 88% bezogen auf umgesetztes **17**) **20** als farbloses Öl lieferte. Eine zweite Fraktion lieferte nach Kugelrohrdestillation bei 210°/14 Torr 4,6 mg (0,024 mmol) reines **17** (GC.: *SE-52*, 140°).

Daten von 20. – IR. (CHCl₃): 2950s; 2870m; 1725s (C=O); 1455m; 1390m; 1380m; 1370m. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 2,67/d × *m* (*J* = 16, 1H, H–C(3)); 2,15–1,15/*m* (15H), darunter bei 1,97/d (*J* = 16, ca. 1H, H–C(3)); 1,08/*s* (3H, H₃C–C(4)); 1,00/d (*J* = 6,5, 3H, H₃C–C(8)); 0,96/*s* (3H, H₃C–C(4)). – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV): 206 (9, *M*⁺); 191 (2); 150 (6); 122 (100); 107 (65); 94 (13); 79 (25); 67 (5); 56 (12).

C₁₄H₂₂O (206,33) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,77 H 11,04%

4.4. (IR*,5R*,8R*)-4,4,8-Trimethyltricyclo[3.3.3.0]undecan-2-on (25). Aus 150 mg (0,79 mmol) **22** konnte analog zu 4.3 und nach säulenchromatographischer Trennung eine erste Fraktion gewonnen werden, welche nach Kugelrohrdestillation bei 170°/14 Torr 122,4 mg (75%, 88% bezogen auf umgesetztes **22**) **25** als farbloses Öl ergab. Eine zweite Fraktion lieferte nach Kugelrohrdestillation bei 210°/14 Torr 14,0 mg (0,074 mmol) Ausgangsmaterial **22**.

Daten von 25. – IR. (Film): 2960s; 2870m; 1730s (C=O); 1460m; 1415m; 1390m; 1380m; 1370m; 1215m. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 2,28/d (*J* = 16, A-Teil von AB-System, 1H, H–C(3)); 2,17/d (*J* = 16, B-Teil von AB-System, 1H, H–C(3)); 2,2–1,2/*m* (11H); 1,04/*s* (3H, H₃C–C(4)); 1,03/d (*J* = 6,5, 3H, H₃C–C(8)); 0,99/*s* (3H, H₃C–C(4)). – GC./MS. (*SE-54*, 70 eV): 206 (11, *M*⁺); 191 (18); 151 (36); 122 (100); 107 (79); 94 (16); 79 (30); 67 (7); 56 (15).

C₁₄H₂₂O (206,33) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,76 H 10,51%

4.5. (IR*,5S*,6S*)-2,2,6-Trimethyl-4-methylidencyclo[3.3.3.0]undecan (21). Ein Gemisch von 52,0 mg (0,25 mmol) **20** und 2,8 ml 0,45M Triphenylmethylidenphosphoran (ca. 1,26 mmol) in THF (hergestellt nach [6]) wurde im geschlossenen Gefäss unter N₂ 15 Std. auf 65–70°, dann 6 Std. auf 85–90° erhitzt, bis im GC. (*SE-52*, 140°) kein **20** mehr feststellbar war. Das abgekühlte Gemisch wurde mit 0,5 ml Aceton versetzt und möglichst vollständig eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde 3mal mit Pentan ausgekocht, durch 0,5 g Kieselgel filtriert und dann eingedampft. Kugelrohrdestillation bei 150°/14 Torr lieferte 36,4 mg (71%) **21** als farbloses Öl. – IR. (Film): 3070w (H–C=); 2940s; 2870s; 1660m (C=C); 1460m; 1385m; 1375m; 1365m; 880s (H₂C=). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 4,68/*m* und 4,63/*m* (zusammen 2H, H₂C=); 2,46/d × *m* (*J* = 14, 1H, H–C(3)); 2,0–1,85/*m* (2H), darunter 1,89/d (*J* = 14, ca. 1H, H–C(3)); 1,7–1,0/*m*

(10H); 0,97/s (3H, H₃C–C(2)); 0,93/d (*J* = 6,5, 3H, H₃C–C(6)); 0,89/s (3H, H₃C–C(2)). – GC./MS. (*SE*-54, 70 eV): 204 (19, M⁺); 189 (12); 175 (3); 161 (37); 148 (100); 133 (52); 121 (40); 105 (47); 91 (70); 79 (41); 67 (23); 55 (35).

C₁₅H₂₄ (204,36) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,17 H 11,96%

4.6. (1R*,5S*,6R*)-2,2,6-Trimethyl-4-methylidencyclo[3.3.3.0]undecan (26). Aus 102,5 mg (0,49 mmol) 25 konnten analog zu 4.5 nach 13 Std. Erhitzen bei 80–85° und 5 Std. bei 95–100°, gleicher Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation bei 150°/14 Torr 66,0 mg (67%) 26 als farbloses Öl erhalten werden, welches in der Kälte erstarrte. – IR. (CHCl₃): 3070w(H–C=); 2940s; 2870s; 1655m(C=C); 1460m; 1385m; 1375m; 1365m; 885s(H₂C=). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 4,83/m (1H, H–C=); 4,59/m (1H, H–C=); 2,28/d × m (*J* = 14, 1H, H–C(3)); 2,15–1,95/m (2H), darunter bei 2,06/d (*J* = 14, ca. 1H, H–C(3)); 1,85–1,10/m (10H); 0,97/s (3H, H₃C–C(2)); 0,92/d (*J* = 6,8, 3H, H₃C–C(6)); 0,90/s (3H, H₃C–C(2)). – GC./MS. (*SE*-54, 70 eV): 204 (44, M⁺); 189 (32); 161 (45); 149 (100); 133 (76); 122 (72); 105 (64); 91 (72); 77 (41); 55 (44).

C₁₅H₂₄ (204,36) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,89 H 11,98%

4.7. *rac*-Modhephen (1). Eine Lösung von 27,8 mg (0,136 mmol) 21 und 27,8 mg Rhodium(III)-chlorid-hydrat (40% Rh) in 0,1 ml Äthanol/Wasser 9 : 1 wurde 2 Std. im geschlossenen Gefäß unter N₂ und unter Rühren auf 84–86° erhitzt. Nach Abkühlen und Eindampfen in N₂-Strom wurde der rotschwarze Rückstand mit wenig Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert, die Pentanphase getrocknet und eingedampft. Kugelrohrdestillation des leicht gelben Öls bei 150°/14 Torr lieferte 22,6 mg (81%) 1 als farbloses Öl, dessen Eigenschaften mit denen von natürlichen Modhephen 1 übereinstimmen⁵.

4.8. (1R*,5S*,8S*)-2,4,4,8-Tetramethyltricyclo[3.3.3.0]undec-2-en (8-epi-Modhephen 27). Aus 57,2 mg (0,28 mmol) 26 liessen sich analog zu 4.7 nach Kugelrohrdestillation bei 150°/14 Torr 47,0 mg (82%) 27 als farbloses Öl gewinnen. – IR. (CCl₄): 2950s; 2860m; 1655w(C=C); 1465m; 1380m; 845m. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 4,95/br.s (1H, H–C(3)); 2,0–1,0/m (15H), darunter bei 1,60/d (*J* = 1,3, ca. 3H, H₃C–C(2)); 1,01/s und 0,98/s (zusammen 6H, 2 × H₃C–C(4)); 0,88/d (*J* = 7, 3H, H₃C–C(8)). – ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃): 138,2/d(C(3)); 137,2/s(C(2)); 74,8/s; 64,8/s; 45,5/s; 42,6/d; 38,4/t; 38,1/t; 35,1/t; 34,2/t; 27,4/qa; 26,7/qa; 26,4/t; 16,4/qa; 14,7/qa. – GC./MS. (*SE*-54, 70 eV): 204 (21, M⁺); 189 (100); 161 (20); 149 (32); 133 (19); 119 (30); 105 (23); 91 (21); 81 (13); 69 (8); 55 (16).

C₁₅H₂₄ (204,36) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,86 H 11,80%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Karpf & A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* 21, 4569 (1980).
- [2] L. H. Zalkow, R. N. Harris, III & D. Van Derveer, *Chem. Commun.* 1978, 420.
- [3] F. Bohlmann, Ngo Le Van, Thi Van Cuong Pham, J. Jacupovic, A. Schuster, V. Zabel & W. H. Watson, *Phytochem.* 18, 1831 (1979).
- [4] M. Karpf & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 62, 852 (1979).
- [5] W. Nagata, M. Narisada & T. Sugawara, *J. Chem. Soc. C.* 1967, 648.
- [6] H. Schmidbaur, H. Stühler & W. Vornberger, *Chem. Ber.* 105, 1084 (1972); M. Rey, Ph. D. Thesis, University of Sheffield, 1975.
- [7] H. O. House, 'Modern Synthetic Reactions', 2. Aufl., W. A. Benjamin, 1972, S. 22.
- [8] H. Günther, «NMR-Spektroskopie», G. Thieme, 1973, S. 75.
- [9] H. Shirai, T. Yashiro & T. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* 17, 1564 (1969).
- [10] R. R. Rao & R. Panigrahi, *Indian J. Chem.* 14B, 180 (1976).
- [11] C. Djerassi, R. R. Engle & A. Bowers, *J. Org. Chem.* 21, 1547 (1956).
- [12] G. Büchi & B. Egger, *J. Org. Chem.* 36, 2021 (1971).
- [13] Y. Yamamoto & K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3240 (1978).
- [14] J. Andrieux, D. H. R. Barton & H. Patin, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1977, 359.
- [15] M. Karpf & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 68, 2409 (1975); *ibid.* 60, 3045 (1977).