

31. Inhaltsstoffe des *Osmanthus*-Absolues

1. Mitteilung: 2,5-Epoxy-megastigma-6,8-diene

von Roman Kaiser und Dietmar Lamparsky

Givaudan Forschungsgesellschaft AG, 8600 Dübendorf-Zürich

(10.X.77)

Constituents of *Osmanthus* Absolute, 1st communication: 2,5-Epoxy-megastigma-6,8-dienes

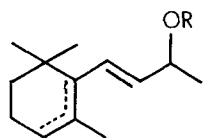
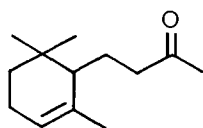
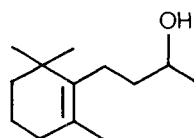
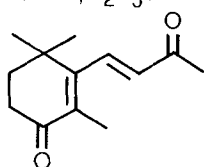
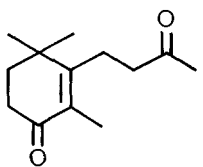
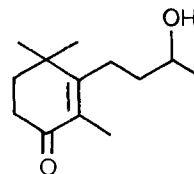
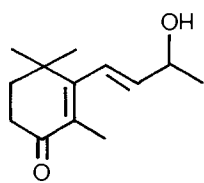
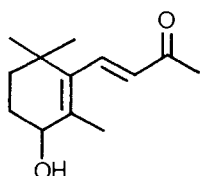
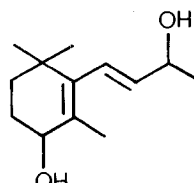
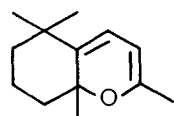
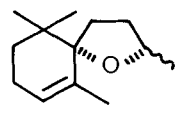
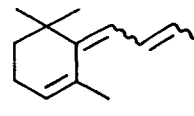
Summary

Besides some further ionone derivatives we identified two new bicyclic oxo-compounds (**1a/1b**) of the megastigmene type in the *Osmanthus* absolute. Isolation, special features of their spectral data and synthesis starting from ethyl α -safranate are described. The synthetic pathway chosen allowed the additional identification of four substances occurring in the same natural substrate, because some synthetic by-products formed in the reaction sequence exhibited corresponding spectra and GLC. retention as the hitherto unknown components of the *Osmanthus* absolute.

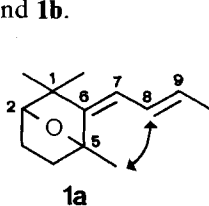
Einleitung. - Das *Osmanthus*-Absolue stellt einen sehr wertvollen Rohstoff der Riechstoff- und Aromenindustrie dar. Es wird aus den Blüten von *Osmanthus fragrans* LOURD. (*Oleaceae*), einem in Ostasien beheimateten und dort auch kultivierten Strauch gewonnen [1]. Über die Inhaltsstoffe dieses absoluten Öles berichteten erstmals *Sisido et al.* [2], denen der Nachweis folgender Verbindungen gelang: Äthylcaproat, Hexanal, *cis*-3-Hexenol, Nonanal, *cis/trans*-Linalooloxyde (furanische und pyranische Form), (-)-Linalool, β -Phellandren, Nerol, Geraniol, (+)- γ -Decalol, Dihydro- β -joneon, β -Joneon und α -Joneon.

Weitere Joneon-Derivate des Absolues. - Die eigenen Untersuchungen an einem kommerziell erhältlichen Absolue bestätigten alle oben angegebenen Inhaltsstoffe und führten zusätzlich zur Identifizierung zahlreicher weiterer Komponenten, von denen hier im Zusammenhang mit den neuen, im Detail zu diskutierenden Spurenkomponten vor allem die Joneon-Derivate A₁-N₄ genannt seien, die jeweils zu mehr als 0,2% in dem untersuchten Absolue vorliegen:

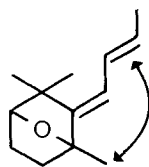
Isolierung der 2,5-Epoxy-megastigma-6,8-diene. - Besonderes analytisches Interesse weckte der Destillationsbereich von 54-82°/0,07 Torr, da sich hier wichtige Teilaspekte des Geruches fanden, der in seiner Gesamtheit in die Klasse der blumig-fruchtigen Noten einzureihen ist. Neue, bis heute unbekannte Verbindungen liessen sich durch erste GC./MS.-Kopplungsexperimente in diesem Bereich lokalisieren. Die säulenchromatographische Auftrennung unter Verwendung von Hexan/

**A₁, A₂, B**(R=H, C₂H₅)**C****D****E****F****G****H****I****K****L****M₁, M₂****N₁-N₄**

Äther 20:1 lieferte nach Eluierung der Retrojonene N₁-N₄ (= Megastigmatriene¹⁾) und der beiden optisch aktiven Theaspirane A und B (M₁, M₂) weitere Fraktionen, in denen zwei unbekannte isomere Verbindungen mit dem Molekulargewicht 192 stark angereichert vorlagen. Sie liessen sich mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie in weitgehend reiner Form isolieren. Die spektralen Daten (IR., NMR., MS.) dieser zu rund 0,02% im Verhältnis 1:5 im *Osmanthus*-Absolue enthaltenen Verbindungen sprachen für die Strukturen der 2,5-Epoxy-megastigma-6,8-diene **1a** und **1b**.

**1a**

NOE ~ 25%

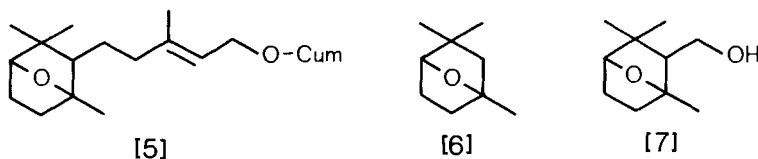
**1b**

NOE ~ 0%

¹⁾ *Enzell et al.* [3] haben den Namen Megastigman für das Grundgerüst des 1,1,3-Trimethyl-2-butylcyclohexans vorgeschlagen, um so die in der Seitenkette sauerstoff-freien Verbindungen deutlicher von den Jonon-Derivaten zu unterscheiden.

Die Isomerie in der Seitenkette konnte durch Vergleich mit den spektralen Daten der entsprechenden Retrojoneene [4] und durch NOE-Experimente festgelegt werden. Im Fall von **1a** bewirkte das Einstrahlen auf die Methylgruppe am C(5) bei dem Proton am C(8) einen NOE von 25%. Als Referenz wurden 100 Hz neben dem C(5)-Methylsignal eingestrahlt. Das analoge Einstrahlungsexperiment bei **1b** bewirkte keinen NOE bei dem entsprechenden Proton am C(8).

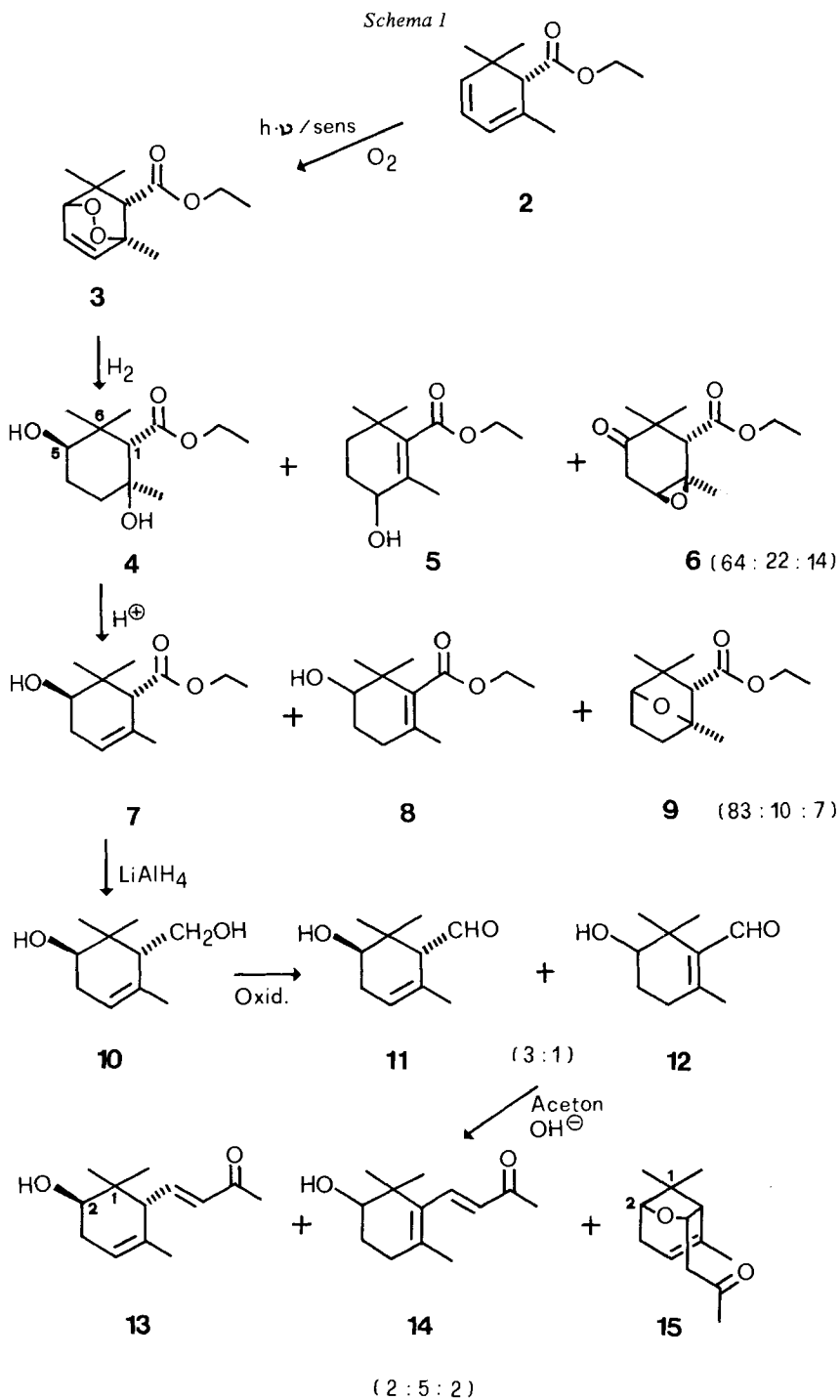
Das 2,5-Epoxy-megastigma-6(*Z*),8(*E*)-dien (**1a**) besitzt einen dem Isomeren **1b** sehr ähnlichen, aber weniger intensiven Geruch. Das 6(*E*),8(*E*)-Isomere **1b** dagegen erinnert mit seinem frischen, würzigen und sehr natürlich wirkenden Duft an gewisse Aspekte von Cassisknospen, Tomatenblättern und exotischen Früchten. Bei der Suche nach vergleichbaren, in der Literatur bereits beschriebenen Strukturelementen von der Art bicyclischer, jononähnlicher Epoxy-Verbindungen stiessen wir nur auf den Naturstoff Farnesiferol C [5] sowie die synthetischen Produkte 2,5-Epoxy-1,1,5-trimethylcyclohexan [6] und 2,5-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohexanmethanol [7].



Synthese. - Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Epoxide **1a** und **1b** wählten wir den bekannten α -Safransäureäthylester **2** [8], der zunächst der farbstoffsensibilisierten Photooxygenierung unterworfen wurde (*Schema 1*). Hierbei reagiert molekularer Sauerstoff zum grössten Teil unter (4+2)-Cycloaddition mit dem 1,3-Diensystem von **2**.

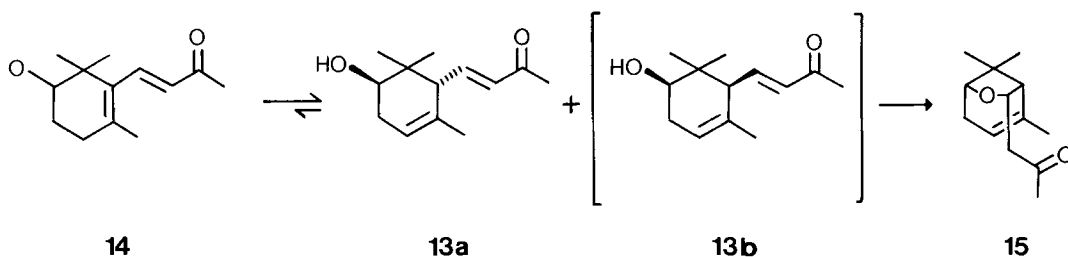
Die äthanolische Lösung des Epidioxides **3** wurde anschliessend ohne vorgängige Aufarbeitung mit Platinoxid bei Normaldruck hydriert; nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung wurde in 50proz. Ausbeute der kristalline Dihydroxyester **4** erhalten. Damit verhält sich **2** bei der Photooxygenierung wie 6 α ,10 β -Dimethyl-2,4-hexalin [9] und konjugierte steroidische Diene [10], indem das Epidioxid von der sterisch weniger gehinderten Seite her gebildet wird. Die für **4** angegebene Konfiguration wird durch das NMR.-Spektrum erhärtet. Das H-C(5) erscheint bei 3,90 ppm als $d \times d$ mit einer Kopplungskonstanten $J(ax-ax) \sim 8$ Hz und einem $J(ax-\text{äq}) \sim 5$ Hz. Somit muss die Hydroxygruppe am C(5) die äquatoriale Lage einnehmen. Das Erscheinen des Signals für das H-C(5) bei eher ungewöhnlich tiefem Feld (für H(ax)normal 3,3-3,7 ppm) dürfte auf die 1,3-diaxiale Wechselwirkung mit der Carboäthoxygruppe zurückzuführen sein.

Ausser dem gewünschten **4** entstanden als Nebenprodukte der Photooxygenierung von **2** und anschliessender Hydrogenolyse der Hydroxyester **5** und der Ketoester **6**. Die Bildung von **5** ist auf eine normale 'en-Reaktion' von **2** mit molekularem Singulett-Sauerstoff zurückzuführen, während der Ketoepoxyester **6** durch Isomerisierung des Epidioxides **3** entstanden sein dürfte. Die säurekatalysierte Dehydratisierung von **4** führte zu den Hydroxyestern **7**, **8** und dem 2,5-Epoxyester **9** im Verhältnis 83:10:7. **7** wurde durch Säulenchromatographie gereinigt und anschliessend mit Lithiumaluminiumhydrid zum kristallinen 5-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-2-

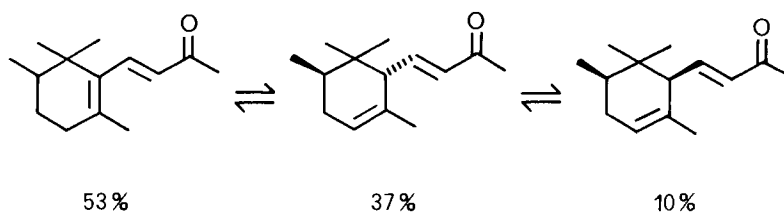


cyclohexen-1-yl-methanol **10** reduziert, welches sich mit Pyridiniumchlorochromat zum Gemisch der Hydroxyaldehyde **11** + **12** (3:1) oxydieren liess. Die basenkatalysierte Kondensation des Gemisches **11/12** mit Aceton ergab im wesentlichen das 2-Hydroxy- α -jonon **13**, das 2-Hydroxy- β -jonon **14** und das 2,7-Epoxydihydro- α -jonon **15** im Verhältnis 2:5:2. Letzteres wurde in über 90proz. Reinheit isoliert.

Die unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls erwartete epimere Form **13b** des 2-Hydroxy- α -jonons konnte im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden, da sie offensichtlich eine intramolekulare *Michael*-Addition zum 2,7-Epoxyketon **15** eingeht. Diese Vermutung konnte durch Isomerisierungsexperimente von **13** und **14** bzw. deren Gemisch bestätigt werden. Wurde z. B. eine äthanolische Lösung von **13/14** 1:3 in Gegenwart katalytischer Mengen Natriumäthylat 3 Stunden bei 70° gerührt, so wurde **15** als Folge der Äquilibrierung zu über 80% gebildet.



Eine vergleichbare Isomerisierung ist in der Literatur am Beispiel der Irone beschrieben [11], welche unter sehr ähnlich gewählten Reaktionsbedingungen folgendes Gleichgewichtsgemisch liefern:



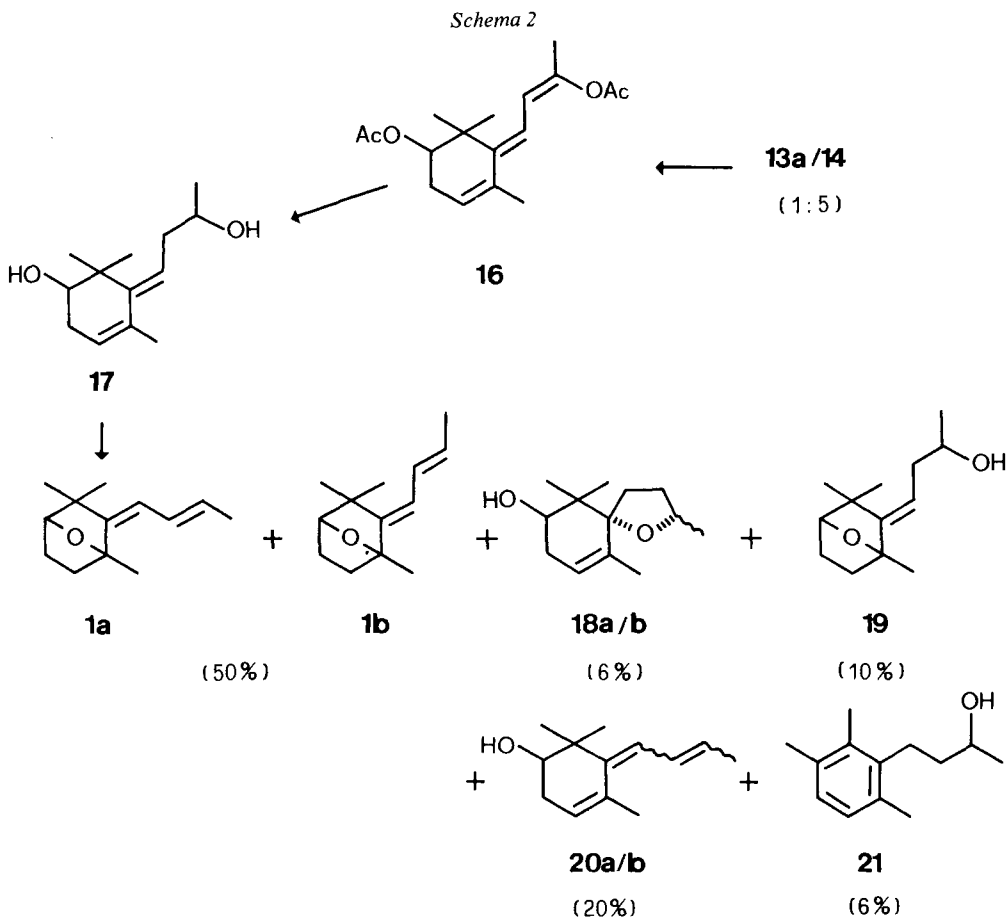
Für das Zwischenprodukt **14** wurden kürzlich im Zusammenhang mit der Synthese von β,β -Caroten-2-ol zwei andere Herstellungswege von *Tsukida et al.* [12][13] beschrieben.

Die Verbindung **15** stellt ein neuartig verbrücktes Jonon-Derivat dar, dessen Sauerstoffbrückenatom die den Damascenon- und Damascon-Verbindungen [14] eigene Oxydationsstelle in der Seitenkette mit dem C(2) im Ring verbindet. Von diesem System sind u. W. bisher noch keine Vertreter in der Literatur beschrieben worden.

Das synthetisch zugängliche **15** besitzt ein charakteristisches Massenspektrum. Es erlaubte anschliessend die Identifizierung eines Derivates als Spurenkomponente im *Osmanthus*-Absolue, worüber in der nachfolgenden Mitteilung [15] berichtet wird. Das Vorliegen der synthetischen Referenzverbindungen ermöglichte es ausserdem, 2-Hydroxy- β -jonon (**14**) ebenfalls als Spurenkomponente mit Hilfe von

GC./MS.-Kopplungsexperimenten in dem vorliegenden natürlichen Substrat nachzuweisen.

In Weiterverfolgung des Syntheseweges zur Gewinnung der neuen Epoxide **1a/1b** wurde das Gemisch **13a/14** 1:5 mit Isopropenylacetat in den Diester **16** übergeführt, der anschliessend mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **17** reduziert wurde (Schema 2). Die säurekatalysierte Cyclisierung von **17** führte unter den gewählten Versuchsbedingungen zu einem Gemisch, das nach GC. die angestrebten 2,5-Epoxy-megastigma-6,8-diene **1a/1b** zu rund 50% in einem Verhältnis von 15:85 enthält. Durch Chromatographie an der 50fachen Menge Kieselgel liessen sich diese beiden Komponenten einzeln in über 98proz. Reinheit gewinnen. Ihre spektralen Daten stimmten in allen Einzelheiten mit denen der Naturprodukte überein.



Das Gemisch enthielt ausserdem eine Reihe von schwererflüchtigen Verbindungen, die zusammen die restlichen 50% des Reaktionsproduktes ausmachen. Die Fortsetzung der Eluierung mit einem Hexan/Äther-Gradienten führte zur Isolierung der Einzelkomponenten **18a**, **18b**, **19**, **20a**, **20b** und **21**, denen mit Hilfe ihrer

Spektren die angegebenen Strukturen zugeordnet werden konnten. Wiederum ermöglichte die Analyse der Nebenprodukte die anschliessende Identifizierung bis dahin noch unbekannter Komponenten im *Osmanthus*-Absolue. So zeigte das polarere der beiden erhaltenen 9-Hydroxytheaspirane (**18b**) die gleichen spektralen Daten wie eine zuvor aus dem Absolue isolierte Verbindung. Die Konfiguration der Methylgruppe am C(2) ist z. Zt. noch ungeklärt.

Wie GC./MS.-Kopplungsexperimente unter Verwendung geeigneter Säulen-chromatographie-Fractionen des Naturproduktes zeigten, sind auch das 2,5-Epoxy-dihydroretrojonon **19** und das 1-(2,5,6-Trimethylphenyl)-butan-3-ol **21** als Spurenkompnenten im *Osmanthus*-Absolue enthalten.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von Ernst Scholz und Edwin Schwendener)

Allgemeine Bemerkungen. - Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die optischen Drehungen wurden in CHCl_3 gemessen (Spektropolarimeter *Perkin-Elmer*, Modell 141, Küvettenlänge 10 cm, Konzentration c jeweils in Klammern angegeben). Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel *Merck* (Korngrösse 0,05-0,2 mm) verwendet.

Die gas-chromatographisch-analytischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät *Carlo Erba*, Modell G1 mit FID durchgeführt. Verwendet wurden die folgenden Säulen: a) gepackte Säule, Länge 3 m, i.D. 3 mm, 2% Carbowax 20M auf Chromosorb G/AW-DMCS (60-80 mesh), Trägergas Helium (50 ml/Min.), b) Glaskapillarsäule, Länge 50 m, i.D. 0,31 mm, belegt mit UCON HB 5100, Trägergas Helium (2-3 ml/Min.). Für präparative Zwecke stand das Gerät *Carlo Erba*, Modell GV zur Verfügung. Verwendete Säule: Länge 3 m, i.D. 15 mm, 10-5% Carbowax 20M (vom Kolonnenanfang stufenweise abnehmend) auf Chromosorb G/AWDMCS (80-100 mesh), Trägergas Stickstoff (200 ml/Min.). Für die Aufnahme der Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung: IR: *Perkin-Elmer* Modelle 157 und 257 (Aufnahme als Flüssigkeitsfilm oder als Lösungen in Chloroform, Lage der Banden in cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$: *Varian* EM 360 oder XL-100A (Messungen in CDCl_3 bei 60 bzw. 100 MHz, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Standard TMS ($\delta=0$), scheinbare Kopplungskonstanten J in Hz, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, m = Multiplett); $^{13}\text{C-NMR}$: *Varian* XL-100A (Messungen in CDCl_3 bei 25,1 MHz, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Standard TMS ($\delta=0$), in Klammern Multiplizitäten der Signale, wie sie aus den partiell entkoppelten Spektren entnommen wurden); MS: *Varian*-MAT, Modell CH-5 (Elektronenenergie 70 eV, Intensität des Moleküliions (M^+) und der häufigsten Fragmentionen in % des stärksten Signals (= 100%)). Das gleiche Gerät wurde auch für die GC./MS.-Kopplungsexperimente eingesetzt (Separator-Temperatur 250°, Ionenquellentemperatur 200°, direkte Kopplung mit den oben beschriebenen analytischen Kolonnen unter Verwendung des Platin-Interface nach *Neuner-Jehle et al.* [16]).

Ausgangsmaterial. - *Charakterisierung und Vortrennung.* Das *Osmanthus*-Absolue (Lieferant: *Camilli*, Grasse) wurde kapillar-gas-chromatographisch mit einem im Laboratorium aus authentischem *Concrète* chinesischen Ursprungs gewonnenen Absolue verglichen und anschliessend einer fraktionierten Destillation i.HV. unterworfen. 600 g Absolue lieferten 277 g (= 46%) destillierbares Material, von denen geruchlich besonders interessante Partien nur etwa knapp 40% ausmachten. Die einzeln Siedebereiche wurden säulenchromatographisch weiter aufgetrennt, die Fraktionen im GC./MS. überprüft und die in ihrer Struktur unbekanntenen neuen Verbindungen nach ihrer Lokalisierung auf klassischem Wege mittels Säulenchromatographie oder präp. GC. in weitgehend reiner Form isoliert. Insgesamt wurden auf diese Weise rund 360 Verbindungen identifiziert, von denen ein Teil bereits bekannt war, der Grossteil jedoch entweder erstmals im *Osmanthus*-Absolue oder aber als absolut neue, natürlich vorkommende Substanzen nachgewiesen werden konnte.

Isolierung des 2,5-Epoxy-megastigma-6(Z),8(E)-diens (1a) und des 2,5-Epoxy-megastigma-6(E),8(E)-diens (1b). Die säulenchromatographische Auftrennung des Destillationsbereiches von 54-82°/0,07 Torr an der 50fachen Menge Kieselgel lieferte nach der Eluierung der Retrojone (0,7% des Absolue, Hexan) und der Theaspirane (zusammen 0,7%, Hexan/Äther 30:1) mit Hexan/Äther 30:1 als Eluens 30 mg einer Fraktion, die zu rund 40% **1a** enthielt, und anschliessend Fraktionen, die zusammen

150 mg wogen und zu über 80% **1b** enthielten. Mit Hilfe der präp. GC. konnten anschliessend 5 mg rund 80%-iges **1a** und 50 mg 98%-iges **1b** isoliert werden.

1a-IR.: 1410, 1183, 1118, 1080, 1019, 1002, 990, 961, 928, 878, 833, 770. - NMR.: 1,04 und 1,13 (je 1 s, je 3H); 1,75 (s, H₃C-C(5)); 1,78 (d, J~7, H₃C-C(9)); 3,93 (d, J~4, 1H-C(2)); 5,55 (d×qa, J(8,9)~16, J(9,10)~7, 1H-C(9)); ~5,55 (d, J(7,8)~10, 1H-C(7)); ~6,30 (d×d, J(8,9)~16, J(7,8)~10, 1H-C(8)). - MS.: 192 (M⁺, 24), 149 (16), 136 (22), 123 (45), 121 (35), 109 (49), 93 (26), 91 (32), 81 (44), 69 (86), 43 (100).

1b liess sich aus Pentan umkristallisieren und zeigte einen Smp. von 31-32°, [α]_D²⁰ = +17,7° (c=1,037). - IR.: 1421, 1235, 1195, 1185, 1117, 1080, 1021, 1003, 980, 963, 938, 872, 823, 775. - NMR.: 1,28 (2 s, je 3H); 1,50 (s, H₃C-C(5)); 1,78 (d, J~7, H₃C-C(9)); 3,89 (d, J~4, 1H-C(2)); ~5,55 (d×qa, J(8,9)~16, J(9,10)~7, 1H-C(9)); ~5,65 (d, J(7,8)~10, 1H-C(7)); ~6,30 (d×d, J(8,9)~16, J(7,8)~10, 1H-C(8)). - MS.: 192 (M⁺, 24), 149 (12), 136 (12), 123 (39), 121 (22), 109 (36), 93 (18), 91 (18), 81 (33), 69 (82), 43 (100).

2,5-Dihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexancarbonsäureäthylester **4**. 25,0 g (0,129 mol) α-Safransäure-äthylester (**2**) und 0,25 g Bengalrosa in 300 ml Äthanol wurden in einer Belichtungsapparatur aus Pyrexglas bei gleichzeitigem Durchperlen von reinem Sauerstoff während 2 Std. belichtet. Als Lichtquelle diente ein zentral angeordneter, wassergekühlter Hg-Hochdruckstrahler Typ TQ-150 (Firma Heräus, Hanau). Die mittlere Sauerstoffaufnahme betrug rund 30 ml/Min. Der Reaktionsverlauf konnte auf gas-chromatographischem Wege anhand der Abnahme des Eduktes verfolgt werden. Die so erhaltene äthanolische Lösung des Epidioxides **3** wurde mit 0,3 g PtO₂ versetzt und anschliessend bei Normaldruck bis zur Sättigung hydriert (H₂-Verbrauch 4,95 l in 1,5 Std. = 77,5%). Nach Filtration und Einengen verblieben 31,1 g Rohprodukt, aus denen durch Chromatographie an der 20fachen Menge Kieselgel 1,8 g **6** (Eluens Hexan/Äther 2:1); 4,6 g **5** (Hexan/Äther 1:1) und 14,0 g **4** (Äther) erhalten wurden.

4. - Smp. 92-94° (Äther). - IR. (CHCl₃): 3600, 3450, 1720, 1333, 1142, 1031, 1025, 932, 891. - NMR.: 1,02 und 1,18 (je 1 s, je 3H); 1,23 (s, H₃C-C(2)); 1,28 (t, J~7, 3H); 2,57 (s, H-C(1)); 3,90 (d×d, J(ax-ax)~8, J(ax-äq)~4, H-C(5)); 4,12 (qa, J~7, 2H). - MS.: 212 (M⁺-H₂O, 13), 166 (34), 154 (15), 129 (100), 123 (25), 113 (15), 101 (68), 95 (24), 83 (43), 43 (90).

5. - IR.: 3430, 1720, 1290, 1240, 1220, 1070, 1060, 1038, 1020. - NMR.: 1,12 (2 s, je 3H); 1,30 (t, J~7, 3H); 1,80 (s, H₃C-C(2)); 4,0 (m, H-C(3)); 4,25 (qa, J~7, 2H). - MS.: 212 (M⁺, 16), 197 (18), 167 (53), 156 (63), 151 (37), 139 (84), 123 (66), 110 (69), 95 (25), 81 (22), 55 (28), 43 (100).

6. - IR.: 1735, 1720, 1182, 1140, 1032, 932, 904, 859. - NMR.: 1,17 und 1,20 (je 1 s, je 3H); 1,28 (t, J~7, 3H); 1,30 (s, H₃C-C(2)); 2,62 (s, H-C(1)); 2,77 (d, J~4, H-C(4)); 3,13 (d, J~2,6, H-C(4)); 3,40 (d×d, J₁~4, J₂~2,6, H-C(3)); 4,17 (qa, J~7, 2H). - MS.: 211 (M⁺-CH₃, 4), 181 (31), 137 (35), 111 (37), 96 (35), 83 (28), 81 (30), 67 (20), 55 (35), 43 (100), 29 (49).

5-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-2-cyclohexancarbonsäureäthylester (**7**). 34,9 g (0,152 mol) **4** und 3,0 g p-Toluolsulfonsäure wurden in 250 ml Toluol gelöst und anschliessend 2 Std. bei gleichzeitiger Entfernung des Reaktionswassers bei der Rückflusstemperatur gerührt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 200 ml Äther verdünnt, je 3mal mit Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es resultierten 32,0 g Rohprodukt, welches sich nach GC. aus **7**, **8** und **9** im Verhältnis 83:10:7 zusammensetzte. Durch Chromatographie an der 30fachen Menge Kieselgel wurden (in der Reihenfolge der Eluierung), 1,56 g reines **9** (Hexan/Äther 10:1), 21,8 g reines **7** (Hexan/Äther 2,5:1) und 2,7 g reines **8** (Hexan/Äther 2,5:1) erhalten.

7. - IR.: 3460, 1730, 1336, 1151, 1049, 1039, 1029. - NMR.: 0,92 und 0,98 (je 1 s, je 3H); 1,25 (t, J~7, 3H); 1,62 (br. s, H₃C-C(2)); 2,76 (m, H-C(1)); 4,0 (m, H-C(5)); 4,08 (qa, J~7, 2H); 5,4 (m, H-C(3)). - MS.: 212 (M⁺, 9), 194 (25), 166 (28), 141 (19), 139 (27), 123 (28), 121 (100), 113 (32), 107 (18), 95 (53), 43 (27).

8. - IR.: 3460, 1720, 1280, 1235, 1030. - NMR.: 1,12 (2 zusammenfallende s, 6H); 1,30 (t, J~7, 3H); 1,67 (br. s, H₃C-C(2)); 3,52 (m, H-C(5)); 4,20 (qa, J~7, 2H). - MS.: 212 (M⁺, 6), 169 (69), 139 (55), 125 (42), 123 (81), 121 (42), 96 (63), 95 (68), 79 (40), 67 (35), 55 (43), 43 (100).

9. - IR.: 1730, 1310, 1216, 1179, 1046, 1000, 871. - NMR.: 0,98 und 1,21 (je 1 s, je 3H); 1,24 (t, J~7, 3H); 1,45 (s, H₃C-C(2)); 2,29 (m, H-C(1)); 3,90 (d, J~4, H-C(5)); 4,11 (qa, J~7, 2H). - MS.: 212 (M⁺, 15), 197 (45), 167 (64), 154 (76), 139 (50), 130 (84), 121 (65), 109 (36), 95 (52), 83 (44), 55 (39), 43 (100).

5-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-2-cyclohexenyl-methanol (**10**). Eine Lösung von 21,2 g (0,1 mol) reines **7** in 80 ml Tetrahydrofuran wurde innerhalb 30 Min. zu einer Suspension von 2,8 g (0,073 mol) Lithium-

aluminiumhydrid in 300 ml abs. Tetrahydrofuran getropft und anschliessend 16 Std. bei Rückflusstemperatur gerührt. Nach üblichem Aufarbeiten verbleiben 16,5 g über 90%-iges **10**, Smp. 103–104° (Äther).

10. - IR. (CHCl₃): 3615, 3450, 1068, 1037, 1018, 955, 845. - NMR.: 0,90 und 1,09 (je 1 s, 3H); 1,75 (s, H₃C-C(2)); 3,80 (d, *J*~4, O-CH₂-C(1)); 3,95 (m, H-C(5)); 5,50 (m, H-C(3)). - MS.: 170 (M⁺, 1), 152 (83), 121 (80), 109 (36), 107 (52), 95 (47), 93 (34), 81 (79), 72 (59), 55 (42), 43 (100), 41 (51).

5-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-carbaldehyde (**11** und **12**). Eine Lösung von 15,0 g (~0,08 mol) **10** (als Rohprodukt) in 60 ml Methylenchlorid wurde innerhalb 10 Min. so zu einer Lösung von 19,0 g (0,088 mol) Pyridiniumchlorochromat [17] in 250 ml Methylenchlorid getropft, dass die Temperatur zwischen 20 und 25° lag. Nach 20 Min. wurde die Lösung vom gebildeten Niederschlag abdekantiert, der Niederschlag mit Methylenchlorid gespült und die organische Phase mit verd. Salzsäure, Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Eindampfen verblieben 11,9 g Rohprodukt, welches zu 70% die Hydroxyaldehyde **11** und **12** im Verhältnis 3:1 enthielt. Die Massenspektren von **11** und **12** wurden über eine GC/MS-Kopplung aufgenommen.

11. - MS.: 168 (M⁺, 23), 150 (14), 137 (38), 121 (55), 107 (42), 97 (59), 95 (44), 79 (28), 72 (30), 55 (40), 43 (100).

12. - MS.: 168 (M⁺, 16), 137 (100), 123 (15), 109 (31), 95 (11), 81 (46), 79 (14), 70 (78), 67 (31), 55 (13), 41 (21).

2-Hydroxy- α -jonon (**13a**), *2-Hydroxy- β -jonon* **14**, *2,7-Epoxy-dihydro- α -jonon* **15**. 11,9 g rohes Gemisch **11/12** wurden in 120 ml Aceton gelöst, mit 23 ml wässriger 10proz. KOH-Lösung versetzt und anschliessend 19 Std. bei Rückflusstemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten verblieben 12,5 g Rohprodukt, welches nach GC. zu rund 50% das Gemisch von **13a**, **14** und **15** im ungefähren Verhältnis 2:5:2 enthielt. Durch Chromatographie an der 30fachen Menge Kieselgel wurden 0,90 g über 90proz. **15** (Hexan/Äther 5:1) und 4,2 g rund 92proz. (1:5)-Gemisch von **13a** und **14** (Hexan/Äther 1:1) erhalten. Zur spektroskopischen Charakterisierung gelangten Proben, welche durch präp. GC. auf eine Reinheit von über 95% gebracht wurden.

13a. - IR.: 3450, 1670, 1620, 1256, 1051, 989, 815. - NMR.: 0,96 (2 zusammenfallende s, 6H); 1,58 (s, H₃C-C(5)); 2,27 (s, 3H); 2,54 (d, *J*~10, H-C(6)); 3,68 (*d* × *d*, *J*(*ax-ax*)~7, *J*(*ax-äq*)~5, H-C(2)); 5,44 (m, H-C(4)); 6,08 (d, *J*~16, H-C(8)); 6,68 (*d* × *d*, *J*(7,8)~16, *J*(6,7)~10, H-C(7)). - MS.: 208 (M⁺, 1), 175 (51), 157 (10), 147 (19), 137 (26), 121 (43), 109 (13), 93 (51), 77 (14), 72 (21), 43 (100).

14. - IR.: 3460, 1665, 1608, 1256, 1190, 1175, 1115, 1042, 1005, 978. - NMR.: 1,08 und 1,11 (je 1 s, je 3H); 1,75 (s, H₃C-C(5)); 2,29 (s, 3H); 3,56 (*d* × *d*, *J*(*ax-ax*)~7, *J*(*ax-äq*)~4,6, H-C(2)); 6,10 (d, *J*~16,5, H-C(8)); 7,21 (d, *J*~16,5, H-C(7)). - MS.: 208 (M⁺, 2), 193 (69), 175 (44), 157 (8), 149 (26), 147 (20), 121 (36), 105 (33), 83 (16), 81 (19), 79 (14), 43 (100).

15. - IR.: 1718, 1219, 1162, 1049, 1008, 1002, 954, 942, 926, 915, 865, 848. - NMR.: 1,08 und 1,20 (je 1 s, je 3H); 1,60 (m, H₃C-C(5)); 1,95 (d, *J*~3,5, H-C(6)); 2,17 (s, 3H); 2,70 (Zentrum von *AB*-Teil in C(7)H_x-C(8)H_yH_z-CO-, *J*(*AB*)~16, *J*(*AX*)~7, H(A) 2,54, H(B) 2,84); 3,64 (m, H-C(2)); 4,66 (*d* × *d* × *d*, H-C(7)); 5,33 (m, H-C(4)). - MS.: 208 (M⁺, 4), 150 (3), 122 (27), 107 (100), 93 (5), 91 (13), 79 (6), 77 (4), 55 (3), 43 (29), 41 (6).

2,7-Epoxydihydro- α -jonon (**15**). 2,55 g (0,012 mol) **13a/14**~1:3 wurden in 60 ml einer 0,5proz. Lösung von Natriumäthylat in Äthanol gelöst, anschliessend 1 Std. bei der Rückflusstemperatur gerührt, das abgekühlte Gemisch mit der 3fachen Menge Wasser verdünnt und wie üblich aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (2,1 g) ergab 1,05 g über 90proz. **15**. Spektrale Daten vgl. vorstehend.

2,5-Epoxy-megastigma-6,8-diene **1a/1b**. 3,87 g (0,018 mol) **13a/14** 1:5 wurden zusammen mit 0,03 g *p*-Toluolsulfonsäure in 20 ml Isopropenylacetat gelöst und anschliessend 2 Std. bei Rückflusstemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten verblieben 4,5 g Diacetat **16**, welche direkt zum Diol **17** weiterverarbeitet wurden.

Die Lösung von 3,9 g (0,013 mol) **16** in 10 ml Äther wurde innerhalb 10 Min. zu einer Suspension von 1,06 g (0,028 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 70 ml Äther getropft, 1 Std. bei Rückflusstemperatur gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Die erhaltenen 2,7 g (0,013 mol) **17** wurden zusammen mit 0,05 g *p*-Toluolsulfonsäure in 25 ml Benzol gelöst und das Gemisch 1 Std. bei Rückflusstemperatur gerührt, abgekühlt, mit 50 ml Äther verdünnt und mit Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Eindampfen verblieben 2,3 g Rohprodukt, welches nach GC. neben schwererflüchtigen Verbindungen zu rund 50% das Gemisch **1a** und **1b** im Verhältnis 15:85 enthielt. Die säulenchromatographische Auftrennung des Rohproduktes an der 50fachen Menge Kieselgel mit Hexan/

Äther 30:1 lieferte insgesamt 0,95 g **1a/1b** (entsprechend 0,07 g **1a**, 0,48 g **1b**, jeweils über 98% rein). Mit Hexan/Äther 5:1 erhielt man Fraktionen, in denen **20a/20b** angereichert vorlagen. Entsprechend wurden **21** und **18a** mit Hexan/Äther 3:1 und **19** und **18b** mit Hexan/Äther 2:1 angereichert eluiert. Die Reinsolierung der einzelnen Verbindungen erfolgte jeweils mit Hilfe der präp. GC.

1a und 1b. - Vgl. spektrale Daten der aus dem Absolute isolierten Verbindungen.

18a. - IR. (CHCl₃): 3480, 3640, 1078, 1048, 998, 980, 902, 883. - NMR.: 0,95 und 0,99 (je 1 s, je 3H); 1,28 (*d*, *J* ~ 6, H₃C-C(2)); 1,74 (*m*, H₃C-C(6)); 3,60 (*m*, H-C(9)); 4,20 (*m*, H-C(2)); 5,26 (*m*, H-C(7)). - MS.: 192 (M⁺ - H₂O, 2), 138 (100), 123 (12), 109 (18), 96 (28), 82 (26), 69 (6), 67 (8), 55 (18), 43 (41), 41 (21).

18b. - IR. (CHCl₃): 3640, 3480, 1078, 1042, 1020, 1010, 998, 982, 970, 902, 882, 860. - NMR.: 0,80 und 1,06 (je 1 s, je 3H); 1,27 (*d*, *J* ~ 6, H₃C-C(2)); 1,72 (*m*, H₃C-C(6)); 3,96 (2 *m*, H-C(2) und H-C(9)); 5,36 (*m*, H-C(7)). - MS.: 195 (M⁺ - CH₃, 2), 138 (100), 123 (11), 109 (25), 96 (30), 82 (31), 69 (6), 67 (11), 55 (20), 43 (38), 41 (28). **18b** ist mit dem aus *Osmanthus* isolierten Isomeren identisch.

19. - IR. (CHCl₃): 3440, 1238, 1198, 1130, 1120, 1078, 1018, 1002, 978, 940, 888, 828. - NMR.: 1,18 (*d*, *J* ~ 6, H₃C-C(9)); 1,20 (2 zusammenfallende *s*, 6H); 1,47 (*s*, H₃C-C(5)); 2,25 (*d* × *d*, *J*(7,8) ~ 7, *J*(8,9) ~ 6, 2H-C(8)); 3,80 (*m*, H-C(9)); 3,85 (*m*, H-C(2)); 5,02 (*t*, *J* ~ 7, H-C(7)). - MS.: 210 (M⁺, 7), 192 (16), 149 (18), 137 (20), 123 (38), 107 (30), 93 (39), 81 (20), 69 (46), 55 (16), 43 (100).

(6Z, 8E) - **20a.** - IR. (CHCl₃): 3600, 3460, 1160, 1078, 1040, 966, 905, 865. - NMR.: 1,06 und 1,14 (je 1 s, je 3H); 1,81 (*d*, *J* ~ 7, H₃C-C(9)); 2,10 (*s*, H₃C-C(5)); 3,48 (*m*, H-C(2)); 5,44 (*m*, H-C(4)); 5,72 (*d* × *qa*, *J*(8,9) ~ 16, *J*(9,10) ~ 7, H-C(9)); 6,06 (*d*, *J* ~ 12, H-C(7)); ~ 6,65 (*d* × *d*, *J*(8,9) ~ 16, *J*(7,8) ~ 12, H-C(8)). - MS.: 192 (M⁺, 50), 159 (67), 133 (76), 121 (80), 107 (67), 105 (83), 93 (74), 91 (92), 77 (71), 55 (69), 43 (80), 41 (100), weitere charakteristische Fragmente bei 163 (25), 148 (29), 135 (48), 119 (57), 79 (53), 67 (35), 53 (55), 39 (52).

(6E, 8E) - **20b.** - IR. (CHCl₃): 3600, 3460, 1160, 1068, 1048, 966, 905. - NMR.: 1,24 und 1,41 (je 1 s, je 3H); 1,84 (*d*, *J* ~ 7, H₃C-C(9)); 1,88 (*s*, H₃C-C(5)); 3,46 (*m*, H-C(2)); 5,51 (*m*, H-C(4)); 5,72 (*d* × *qa*, *J*(8,9) ~ 15, *J*(9,10) ~ 7, H-C(9)); 6,20 (*d*, *J* ~ 12, H-C(7)); ~ 6,70 (*d* × *d*, *J*(8,9) ~ 15, *J*(7,8) ~ 12, H-C(8)). - MS.: 192 (M⁺, 68), 159 (53), 133 (94), 121 (92), 107 (85), 105 (81), 93 (76), 91 (87), 77 (56), 55 (59), 43 (65), 41 (100), weitere charakteristische Fragmente bei 163 (26), 148 (36), 135 (50), 119 (56), 79 (47), 67 (31), 53 (36), 39 (57).

21. - IR. (CHCl₃): 3600, 3450, 1120, 1060, 996, 955, 935, 925, 805. - NMR.: 1,25 (*d*, *J* ~ 6, H₃C-C(3)); 1,70 (*m*, 2H-C(2)); 2,22 (2 zusammenfallende *s*, 6H, 2CH₃); 2,29 (*s*, CH₃), 2,72 (*m*, 2H-C(1)); 3,90 (*m*, H-C(3)); 6,90 (H-C(4) und H-C(5)). - MS.: 192 (M⁺, 62), 159 (64), 145 (26), 134 (98), 133 (100), 132 (70), 119 (86), 105 (30), 91 (35), 77 (15), 45 (13).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Gildemeister-W. Treibs, «Die ätherischen Öle», 4. Auflage, Bd. 6, S. 556, Akademie Verlag, Berlin 1961.
- [2] K. Sisido, S. Kurozumi, K. Utimoto & T. Tsida, Perf. Essent. Oil Rec. 57, 557 (1966); 58, 212 (1967).
- [3] A. J. Aasen, B. Kimland, S. O. Almquist & C. R. Enzell, Acta chem. Scand. 26, 257 (1972).
- [4] J. Barjot, G. Bony, P. Dauphin, P. Duprot, A. Kergomard & H. Veschambre, Bull. Soc. chim. France 1973, 3187.
- [5] L. Cagliotti, H. Naef, D. Arigoni & O. Jeger, Helv. 42, 2557 (1959).
- [6] G. Büchi & H. Wüest, Helv. 54, 1767 (1971).
- [7] D. J. Goldsmith, J. Amer. chem. Soc. 84, 3913 (1962).
- [8] J. Yamada, H. Sanzoh & K. Iguchi, Chem. Commun. 1976, 997.
- [9] W. A. Ayer, L. M. Browne & S. Fung, Canad. J. Chemistry 54, 3276 (1976).
- [10] K. Gollnick & G. O. Schenek, in '1,4-Cycloaddition Reactions', edited by J. Hamer, Academic Press Inc., New York 1967, pp. 255.
- [11] V. Rautenstrauch & G. Ohloff, Helv. 54, 1776 (1971).
- [12] K. Tsukida, K. Saiki, M. Ito, I. Tomofuji & M. Ogawa, J. Nutr. Sci. Vitaminol. 21, 147 (1975).
- [13] M. Ito, R. Masahara & K. Tsukida, Tetrahedron Letters 1977, 2767.
- [14] E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll & E. sz. Kovats, Helv. 53, 541 (1970).
- [15] R. Kaiser & D. Lamparsky, Helv. 61, 383 (1978).
- [16] N. Neuner-Jehle, F. Etzweiler & G. Zarske, Chromatographia 6, 211 (1973).
- [17] E. J. Corey & J. W. Siggs, Tetrahedron Letters 1975, 2647.