

32. Inhaltsstoffe des *Osmanthus*-Absolues

2. Mitteilung: 2,7-Epoxy-megastigma-4,8(*E*)-dien

von Roman Kaiser und Dietmar Lamparsky

Givaudan Forschungsgesellschaft AG, 8600 Dübendorf/Zürich

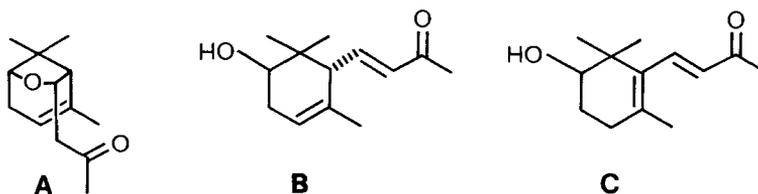
(10.X.77)

Constituents of *Osmanthus* Absolute, 2nd communication: 2,7-Epoxy-megastigma-4,8(*E*)-diene

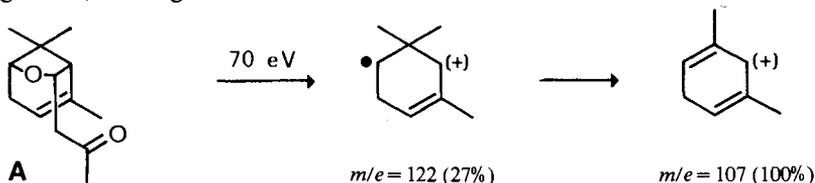
Summary

The characteristic fragmentation pattern in the mass spectrum of 2,7-epoxy-dihydro-*a*-ionone bearing a new oxabridged ionone skeleton has lead to the identification of a further trace component in *Osmanthus* absolute, the 2,7-epoxy-megastigma-4,8(*E*)-diene. The synthesis was performed in three steps starting from the above mentioned new ionone derivative now synthetically available by base treatment of 2-hydroxy-*a*-ionone [1].

Einleitung. - In der vorhergehenden Mitteilung [1] berichteten wir über erstmals in der Natur vorkommende und synthetisch zugänglich gemachte 2,5-Epoxy-megastigma-6,8-diene. Dabei stiessen wir bei der Analyse der synthetischen Zwischenprodukte auf ein interessantes, neuartig verbrücktes Jonon-Derivat **A**, das zusammen mit 2-Hydroxy-*a*-jonon **B** und 2-Hydroxy-*β*-jonon **C** entsteht, wenn man die entsprechenden Vorläufer in Gestalt der hydroxylierten Cyclohexencarbaldehyde mit Aceton kondensiert.



Das 2,7-Epoxy-dihydro-*a*-jonon **A** gibt im Massenspektrum sehr charakteristische Fragmente, die folgendermassen veranschaulicht werden können:



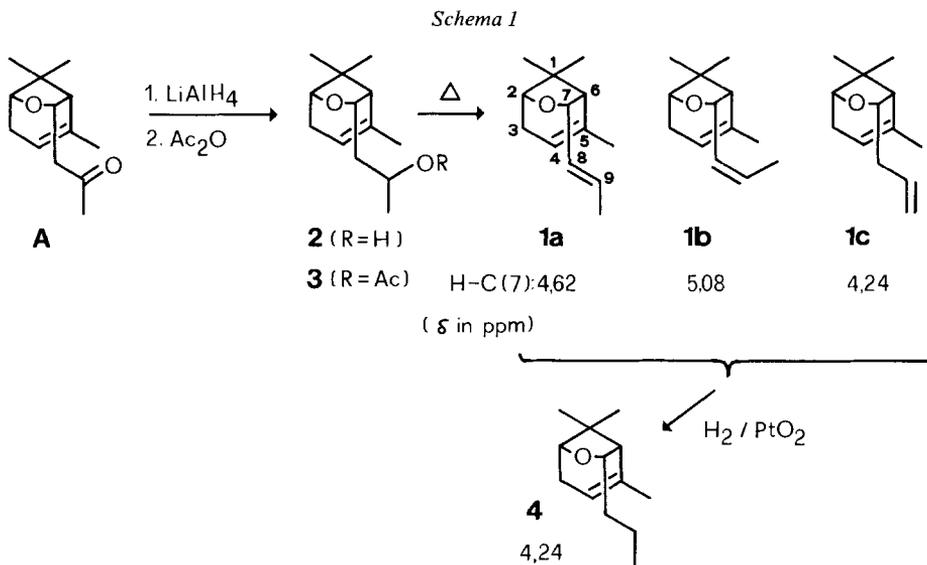
Eine mit Hilfe von GC./MS.-Kopplungsexperimenten im *Osmanthus*-Absolue nachgewiesene Spurenkomponente vom Molekulargewicht 192 zeigte nun überraschenderweise die gleichen charakteristischen Fragmentsignale wie **A**. Ihr um 16 Masseneinheiten niedrigeres Molekulargewicht und die etwa gleiche Polarität wie bei 2,5-Epoxy-megastigma-6,8-dienen [1] legten die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Substanz um ein Megastigman-Derivat vom Typ **1** handeln könnte.



Die Überführung der Verbindung **A** in ein Gemisch verschiedener Isomere vom Typus **1** ermöglichte es, dem neuen Naturprodukt die Struktur **1a** zuzuordnen (s. *Schema 1*).

Synthese des 2,7-Epoxy-megastigma-4,8(*E*)-diens. - Als Ausgangsmaterial verwendeten wir das 2,7-Epoxy-dihydro-*a*-jonon **A**, das man durch eine zusätzliche Alkalibehandlung aus dem Gemisch **A/C** als bevorzugtes Umformungsprodukt gewinnen kann [1].

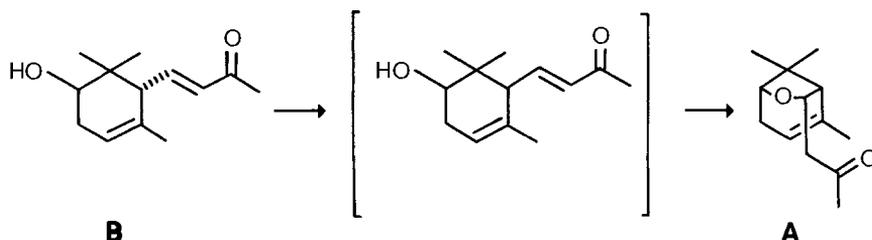
Die Überführung in den entsprechenden Alkohol **2** und sein Acetat **3** bereiteten keine Schwierigkeiten. Die Pyrolyse von **3** bei 500° führte zu einem Gemisch von im wesentlichen 5 Verbindungen im ungefähren Verhältnis 1:2:2:2:1. Durch Chromatographie des Rohproduktes an der 50fachen Menge Kieselgel mit Hexan/Äther 40:1 liessen sich die drei Hauptkomponenten in 80-90proz. Reinheit isolieren. Der Spektreninterpretation zufolge kommen ihnen die Strukturen **1a-1c** zu.



1a zeigte gleiches Massenspektrum und gleiches Retentionsverhalten wie die natürliche Komponente. Die Verbindung erinnert mit ihrem angenehmen rosigen und gleichzeitig fruchtigen Geruch an den Roseninhaltsstoff Damascenon [2], zu dem sie auch eine gewisse strukturelle Verwandtschaft zeigt.

1a, **1b** und **1c** liessen sich jeweils durch katalytische Hydrierung selektiv in 2,7-Epoxy-4-megastigmen (**4**) überführen.

Diskussion spektraler Eigenschaften. - Es ist zu erwarten, dass in **1a** wie auch in **1b/c** und **2-4** die Propenylseitenkette an C(7) *endo*-konfiguriert ist, da im *exo*-Fall eine sterische Hinderung zur bezüglich des Fünfrings pseudoaxialen Methylgruppe am C(1) bestehen würde. Dementsprechend wurde bei der intramolekularen *Michael*-Addition, die vom *cis*-2-Hydroxy-*a*-jonon zum 2,7-Epoxyketon **A** führt, nur die Bildung eines Isomeren beobachtet [1]:



Bei der Betrachtung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der drei isomeren Oxide **1a-1c** und der entsprechenden *Dreiding*-Molekelmodelle bedarf vor allem die auffallend unterschiedliche chemische Verschiebung für H-C(7) einer erläuternden Diskussion.

Die Bindung H-C(7) schliesst mit der Bindung H-C(6) im Modell einen Winkel von $\sim 30^\circ$ ein. H-C(7) erscheint im Fall von **1a** bei $\delta = 4,62$ ppm als $d \times d$ mit einer erwarteten Kopplung $J(7,8) \sim 7,5$ Hz und $J(6,7) \sim 4$ Hz (H-C(6) bei $\delta = 1,82$ ppm, d , $J \sim 4$ Hz). Eine ähnliche Winkelsicht wie H-C(7) besitzt auch das H-C(2) gegenüber einem der beiden H-C(3). Entsprechend weist das bei $\delta = 3,68$ ppm erscheinende Pseudosingulett für H-C(2) eine Halbwertsbreite von ~ 6 Hz auf. Dieser Befund führt zu dem Ergebnis, dass die Propenyl-Seitenkette an C(7) *endo*-konfiguriert sein muss, da sonst zwischen H-C(6), H-C(7) und H-C(2), H-C(3) keine vergleichbaren Kopplungsverhältnisse auftreten könnten (Diederwinkel H-C(6), H-C(7) = 90°).

Das Signal der chemischen Verschiebung des gleichen H-C(7) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1b** erscheint im Vergleich zu **1a** bei ungewöhnlich tiefem Feld ($\delta = 5,08$ ppm, $d \times d$, $J(7,8) \sim 6,5$ Hz, $J(6,7) \sim 4$ Hz). Wir nehmen an, dass die in **1b** gegenüber **1a** eingeschränkte Rotation von C(7)-C(8) (Rotationswinkel im Modell nur noch $\sim 270^\circ$, sterische Hinderung zwischen den Methylgruppen an C(5) und C(9)) eine verstärkte Entschirmung des in Frage stehenden H-C(7) durch die Doppelbindung C(8)-C(9) zur Folge hat.

Im Isomeren **1c** wie auch in dem seitenkettenhydrierten Derivat **4** ist diese Einschränkung aufgehoben, und wir beobachten daher in beiden Fällen das Signal für H-C(7) bei $\delta = 4,24$ ppm.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von Ernst Scholz und Edwin Schwendener)

Allgemeine Bemerkungen: vgl. [1].

2,7-Epoxy-dihydro-a-jonol (2). Die Reduktion von 1,05 g (0,005 mol) 2,7-Epoxy-dihydro-a-jonon **A** [1] mit 0,10 g Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Äther ergab 1,07 g rohes **2**, welches für die nächste Stufe eingesetzt wurde. - IR.: 3440, 1230, 1135, 1062, 1052, 999, 940, 929, 918, 868, 808. - NMR.: 1,08 und 1,18 (je 1 s, je 3H); 1,19 (*d*, $J \sim 6$, H₃C-C(9)); 1,66 (*m*, H₃C-C(5)); 1,80 (*d*, $J \sim 4$, H-C(6)); 3,68 (*m*, H-C(2)); 4,00 (*m*, H-C(9)); 4,44 (*m*, H-C(7)); 5,30 (*m*, H-C(4)). - MS.: 210 (*M*⁺, 1), 122 (46), 107 (100), 91 (11), 79 (6), 67 (2), 65 (2), 55 (3), 45 (5), 43 (5), 41 (5).

2,7-Epoxy-dihydro-a-jonylacetat (3). Ein Gemisch von 1,07 g (0,005 mol) **2**, 0,80 g (~0,008 mol) Essigsäureanhydrid und 3 ml Pyridin wurde 3 Std. bei 50° gerührt und anschliessend wie üblich aufgearbeitet. Es resultierten 1,00 g rohes **3**. - IR.: 1740, 1245, 1050, 1020, 1000, 940, 920. - NMR.: 1,10 und 1,18 (je 1 s, je 3H); 1,26 (*d*, $J \sim 6$, H₃C-C(9)); 1,70 (*m*, H₃C-C(5)); 2,09 (*s*, 3H); 3,65 (*m*, H-C(2)); 4,32 (*m*, H-C(7)); 5,07 (*m*, H-C(9)); 5,34 (*m*, H-C(4)). - MS.: 192 (*M*⁺-AcOH, 2), 122 (56), 107 (100), 93 (5), 91 (9), 79 (5), 77 (3), 69 (2), 67 (2), 55 (2), 43 (13), 41 (4).

2,7-Epoxy-megastigma-4,8-dien (1a). Als Pyrolyseapparatur diente ein Quarzrohr von 50 cm Länge und 5 cm Durchmesser, welches mit Pyrexglasringen 4 × 4 mm gefüllt und mit einem Heizmantel auf eine Temperatur von 500° konditioniert wurde. 1,00 g rohes Acetat **3** wurden in 10 ml Hexan gelöst und innerhalb 20 Min. unter gleichzeitiger Durchleitung eines N₂-Stromes von 0,3 l/Min. in das Pyrolyserohr getropft. Das erhaltene Pyrolysegut wurde mit 20 ml Hexan verdünnt, die Lösung je 2mal mit Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die verbliebenen 0,89 g Rohprodukt setzten sich nach GC. im wesentlichen aus 5 Verbindungen im ungefähren Verhältnis 1:2:2:2:1 zusammen. Die Chromatographie des Rohproduktes an der 50fachen Menge Kieselgel (Hexan/Äther 40:1) erlaubte die Isolierung der 3 Hauptkomponenten **1a-1c** in 80-90proz. Reinheit.

1a-IR.: 1675, 1219, 1181, 1130, 1049, 1003, 970, 941, 932, 928, 882, 858. - NMR.: 1,08 und 1,18 (je 1 s, je 3H); 1,62 (*m*, H₃C-C(5)); 1,71 (*d*, $J \sim 5,5$, H₃C-C(9)); 1,82 (*d*, $J \sim 4$, H-C(6)); 2,18 (*m*, 2H-C(3)); 3,68 (*m*, Halbwertsbreite ~ 6, H-C(2)); 4,62 (*d* × *d*, $J(7,8) \sim 7,5$, $J(6,7) \sim 4$, H-C(7)); 5,30 (*m*, H-C(4)); 5,50 (*d* × *d*, $J(8,9) \sim 15$, $J(7,8) \sim 7,5$, abgelesen nach $\omega_2 \rightarrow 1,7$ ppm, H-C(8)); 5,76 (*d* × *qa*, $J(8,9) \sim 15$, $J(9,10) \sim 6$, H-C(9)). - MS.: 192 (*M*⁺, 1), 122 (42), 107 (100), 91 (13), 79 (5), 77 (4), 69 (2), 67 (2), 55 (2), 53 (2), 41 (6).

1b-IR.: 1660, 1238, 1216, 1178, 1130, 1045, 1002, 941, 930, 882, 858. - NMR.: 1,10 und 1,24 (je 1 s, je 3H); 1,62 (*m*, H₃C-C(5)); 1,71 (*d*, $J \sim 5,5$, H₃C-C(9)); 1,86 (*d*, $J \sim 4$, H-C(6)); 2,18 (*m*, 2H-C(3)); 3,68 (*m*, Halbwertsbreite ~ 6, H-C(2)); 5,08 (*d* × *d*, $J(7,8) \sim 6,5$, $J(6,7) \sim 4$, H-C(7)); 5,30 (*m*, H-C(4)); 5,56 (*d* × *d*, $J(8,9) \sim 11$, $J(7,8) \sim 6,5$, abgelesen nach $\omega_2 \rightarrow 1,7$ ppm, H-C(8)); 5,65 (*d* × *qa*, $J(8,9) \sim 11$, $J(9,10) \sim 6$, H-C(9)). - MS.: 192 (*M*⁺, 1), 122 (46), 107 (100), 91 (14), 79 (7), 77 (4), 69 (2), 67 (2), 55 (2), 53 (2), 41 (6).

1c-IR.: 1642, 1260, 1215, 1080, 1050, 1002, 942, 922, 908, 820. - NMR.: 1,02 und 1,12 (je 1 s, je 3H); 1,62 (*m*, H₃C-C(5)); 1,78 (*d*, $J \sim 4$, H-C(6)); 3,58 (*m*, H-C(7)); 4,24 (*m*, H-C(7)); 5,04 (*m*, 2H-C(10)); 5,27 (*m*, H-C(4)); 5,6-6,0 (*m*, H-C(9)). - MS.: 192 (*M*⁺, 2), 122 (29), 107 (100), 91 (20), 79 (9), 77 (8), 69 (5), 67 (4), 55 (6), 53 (6), 41 (25).

2,7-Epoxy-megastigm-4-en (4). Je 40 mg **1a**, **1b** und **1c** wurden in 400 µl Äthanol gelöst und in Anwesenheit von 2 mg PtO₂ erschöpfend hydriert. Die 3 Hydrierprodukte zeigten gleiche Retentionszeiten und gleiche spektrale Daten. Zur Charakterisierung gelangten mit Hilfe der präp. GC. gereinigte Proben. - IR.: 1260, 1215, 1180, 1125, 1065, 1050, 1040, 1000, 940, 925, 918. - NMR.: 1,07 und 1,17 (je 1 s, je 3 H); 1,68 (*m*, H₃C-C(5)); 1,78 (*d*, $J \sim 4$, H-C(6)); 2,13 (*m*, 2 H-C(3)); 3,62 (*m*, H-C(2)); 4,24 (*m*, H-C(7)); 5,30 (*m*, H-C(4)). - MS.: 194 (*M*⁺, 1), 122 (44), 107 (100), 91 (11), 79 (4), 77 (3), 69 (2), 67 (2), 55 (4), 53 (4), 41 (7).

LITERATURVERZEICHNIS

[1] R. Kaiser & D. Lamparsky, *Helv.* 61, 373 (1978).[2] E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll & E. sz. Kováts, *Helv.* 53, 541 (1970).