

### 33. Inhaltsstoffe des *Osmanthus*-Absolues

3. Mitteilung: Derivate der Theaspirane

von Roman Kaiser, Annemarie Kappeler und Dietmar Lamparsky

Givaudan Forschungsgesellschaft AG, 8600 Dübendorf-Zürich

(7. XI. 77)

---

Constituents of *Osmanthus*-Absolute, 3rd communication: Derivatives of Theaspiranes

#### Summary

Four isomeric new 7-oxo-dihydrotheaspiranes were identified in *Osmanthus* absolute. Their configuration was proved by synthetic correlations with racemic as well as optically active theaspiranes A and B. These two compounds also occurring in the same natural substrate were first correlated with the (-)-theaspirone A of known absolute configuration and the (+)-theaspirone B, respectively, thus giving the background for all further stereochemical relationship work. In depth studies in the  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR.-spectroscopy field including all possible and now synthetically available hydroxy derivatives of the new oxo compounds enabled us to unambiguously assign structures **1** to **4** to the natural products. Some further constituents bearing the same spirocyclic skeleton were also detected in *Osmanthus* absolute.

---

**Einleitung.** - In beiden vorstehenden Mitteilungen [1] [2] berichteten wir über neue Epoxy-megastigmadiene mit der Sauerstoffbrücke zwischen C(2) und C(5) bzw. C(7)<sup>1</sup>). Das *Osmanthus*-Absolue enthält jedoch nicht nur monocyclische Jononkörper und davon sich ableitende bicyclische Äther mit sauerstoff-freier Seitenkette (Megastigman-Derivate), sondern auch spirocyclische Verbindungen, die auf das gleiche Grundgerüst zurückgehen. Neben den bereits aus anderen Naturvorkommen bekannten Theaspiranen A(**5**) und B(**6**) sowie den entsprechenden Theaspironen (**7**, **9**) (vgl. dazu auch die zusammenfassende Übersicht von Naves [3]) wurden vier neue Verbindungen aus dem *Osmanthus*-Absolue isoliert, die in der 7-Stellung<sup>2</sup>) oxydiert sind. Die vier isomeren 7-Oxo-dihydrotheaspirane A<sub>1</sub>(**1**), A<sub>2</sub>(**2**), B<sub>1</sub>(**3**) und B<sub>2</sub>(**4**) liegen mit zusammen etwa 0,2-0,3% im Verhältnis 2:1:2:1 in dem untersuchten Absolue vor. Sie besitzen holzig-cedrige Gerüche, teilweise auch an Trockenfrüchte und Patchouliblätter erinnernde Nuancierungen.

1) Numerierung der C-Atome in der Jonon-Zählweise beginnend mit dem die beiden geminalen Methylgruppen tragenden Ring-C-Atom als C(1).

2) Numerierung in der Theaspiran-Zählweise beginnend mit dem Heteroatom.

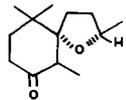
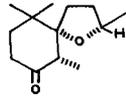
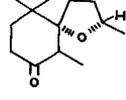
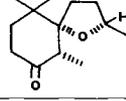
**Isolierung.** - Die Analyse des *Osmanthus*-Absolues führte zunächst zur Aufgliederung der destillierbaren Inhaltsstoffe in verschiedene Siedebereiche. Die säulenchromatographische Auftrennung des Bereiches mit Siedepunkten zwischen 85 und 110°/0,07 Torr lieferte bei Verwendung von Hexan/Äther 10:1 als Eluierungsmittel Fraktionen, in denen vier isomere Verbindungen angereichert vorlagen. Aus ihren kopplungsmässig erfassten Massenspektren wurde das Molekulargewicht 210 entnommen, eine weitere Zuordnung zu bereits bekannten Verbindungen war nicht möglich. Der entsprechende Polaritätsbereich wurde daraufhin rechromatographiert und die einzelnen Isomeren mit Hilfe der präp. GC. in 90-95%iger Reinheit als Proben von 5-50 mg isoliert, die die Aufnahme aller für die Identifizierung notwendigen Spektren erlaubten.

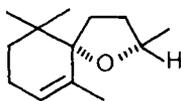
Um die optischen Drehwerte der isolierten Verbindungen in ihrer Qualität beurteilen zu können, wurde die weiter unten zu besprechende Reaktionsfolge zur Synthese von racemischem **1-4** ebenfalls auf die aus dem *Osmanthus*-Absolue in reiner Form isolierten, optisch aktiven Verbindungen (+)-Theaspiran A und (+)-Theaspiran B übertragen. Die Zwischenstufen wurden hierbei nicht isoliert, die Endprodukte ergaben die Werte der Kolonne 3 in *Tabelle 1*.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass die Theaspirane A (**5**) und B (**6**) in der Literatur bis heute ohne Angabe ihres optischen Drehvermögens als Inhaltsstoffe der Himbeere [4a], der Passionsfrucht [4b] und des Tees [4c] beschrieben worden sind. Ihre Synthese ist Gegenstand verschiedener Arbeiten [5-9].

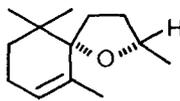
Als weitere Derivate der Theaspirane liessen sich im *Osmanthus*-Absolue neben den bereits genannten Theaspiranen **5** und **6** und den entsprechenden Theaspiroenen **7** und **9** auch deren Alkohole **8** und **10**, Epoxytheaspiran A<sub>1</sub> (**11**), Epoxytheaspiran B<sub>1</sub> (**21**), 6-Hydroxy-dihydrotheaspiran A<sub>1</sub> (**13**), 6-Hydroxy-dihydrotheaspiran B<sub>1</sub> (**23**) und 7-Hydroxy-dihydrotheaspiran B<sub>4</sub> (**30**) nachweisen.

Tabelle 1. Charakteristische Konstanten der Verbindungen 1-4

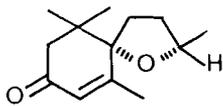
7-Oxo-dihydrotheaspiran	$[\alpha]_D^{20}$ ex <i>Osmanthus</i>	$[\alpha]_D^{20}$ ex (+)-Theaspiran A (+)-Theaspiran B	Smp. °C	t <sub>R</sub> UCON 50 m
A <sub>1</sub> <b>1</b> 	+ 22,4° (c = 2,45)	+ 18,0° (c = 1,248)	89	1,00
A <sub>2</sub> <b>2</b> 	- 54,0° (c = 0,235)	- 56,0° (c = 0,875)	49	1,29
B <sub>1</sub> <b>3</b> 	- 22,0° (c = 0,255)	- 20,2° (c = 0,959)	74	1,03
B <sub>2</sub> <b>4</b> 	+ 37,4° (c = 0,690)	+ 53,7° (c = 0,650)	64	1,32



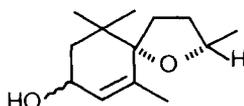
5



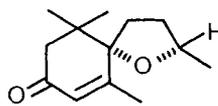
6



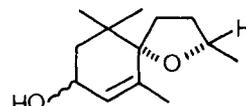
7



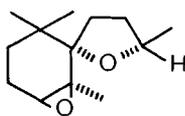
8



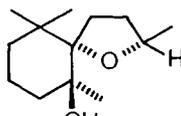
9



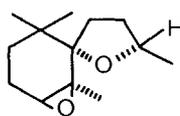
10



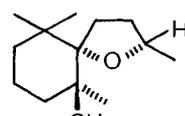
11



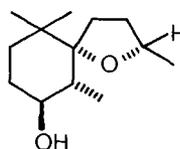
13



21



23



30

Alle genannten Verbindungen wurden mit Hilfe von GC./MS.-Kopplungs-experimenten in geeigneten Fraktionen des Naturproduktes lokalisiert und anhand der Vergleichsmassenspektren und gleichen Retentionsverhaltens definiert hergestellter synthetischer Zwischenprodukte, die auf dem Weg von Theaspiran A bzw. B zu den wichtigen neuen 7-Oxoderivaten 1-4 des Theaspirans gewonnen wurden (siehe *Schemata 1* und 2), einwandfrei identifiziert. Epoxytheaspirane und 6-Hydroxy-dihydrotheaspirane sind ohne Angabe ihrer Konfiguration als Teeinhaltsstoffe [4c] und mit Angabe ihrer Konfiguration auch als Syntheseprodukte [8] in der Literatur bereits beschrieben worden.

**Synthese.** - Als Voraussetzung aller hier formelmässig dargestellten und in ihrer Konfiguration zugeordneten Theaspiran-Derivate muss zunächst auf die Verknüpfung des erstmals aus *Osmanthus* in optisch aktiver Form isolierten Theaspirans A ( $[\alpha]_D^{22} = +57,4^\circ$  ( $c = 1,038$ ,  $\text{CHCl}_3$ )) mit dem in seiner absoluten Konfiguration von *Weiss et al.* [10] und *Galbraight & Horn* [11] abgeklärten (-)-(2*S*, 5*S*)-Theaspiran A eingegangen werden. Die Oxydation des natürlichen (+)-Theaspirans A (5) mit

*t*-Butylchromat ergab das (-)-Theaspiron A (**7**) ( $[\alpha]_D^{22} = -4,90^\circ$  ( $c = 1,014$ ,  $\text{CHCl}_3$ )). Analog wurde (+)-Theaspiran B (**6**) ( $[\alpha]_D^{22} = +113,7^\circ$  ( $c = 1,138$ ,  $\text{CHCl}_3$ )) in das (+)-Theaspiron B (**9**) ( $[\alpha]_D^{22} = +23,4^\circ$  ( $c = 1,016$ ,  $\text{CHCl}_3$ )) übergeführt. *Tabelle 2* gibt die wichtigsten CD.-Daten der beiden Theaspirone wieder.

Tabelle 2. CD.-Daten der Theaspirone A und B

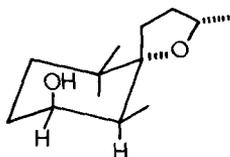
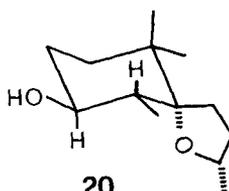
(-)-Theaspiron A	(+)-Theaspiron B
$\Delta\epsilon$ 320.5 + 0.33 (pos. Max.)	$\Delta\epsilon$ 324.1 - 0.54 (neg. Max.)
$\Delta\epsilon$ 242.0 - 7.92 (neg. Max.)	$\Delta\epsilon$ 253.3 + 6.91 (pos. Max.)
$\Delta\epsilon$ 223.7 + 7.96 (pos. Max.)	$\Delta\epsilon$ 223.7 - 7.59 (neg. Max.)

Die CD.-Daten des so erhaltenen (-)-Theaspirons A stimmen mit jenen des von *Ina et al.* [12] aus Tee isolierten (-)-(2*S*, 5*S*)-Theaspirons überein. Somit kommt dem (+)-Theaspiran A und folglich auch dem damit verknüpften (+)-7-Oxo-dihydrotheaspiran A<sub>1</sub> (**1**) bzw. (-)-7-Oxo-dihydrotheaspiran A<sub>2</sub> (**2**) ebenfalls die (2*S*, 5*S*)-Konfiguration zu.

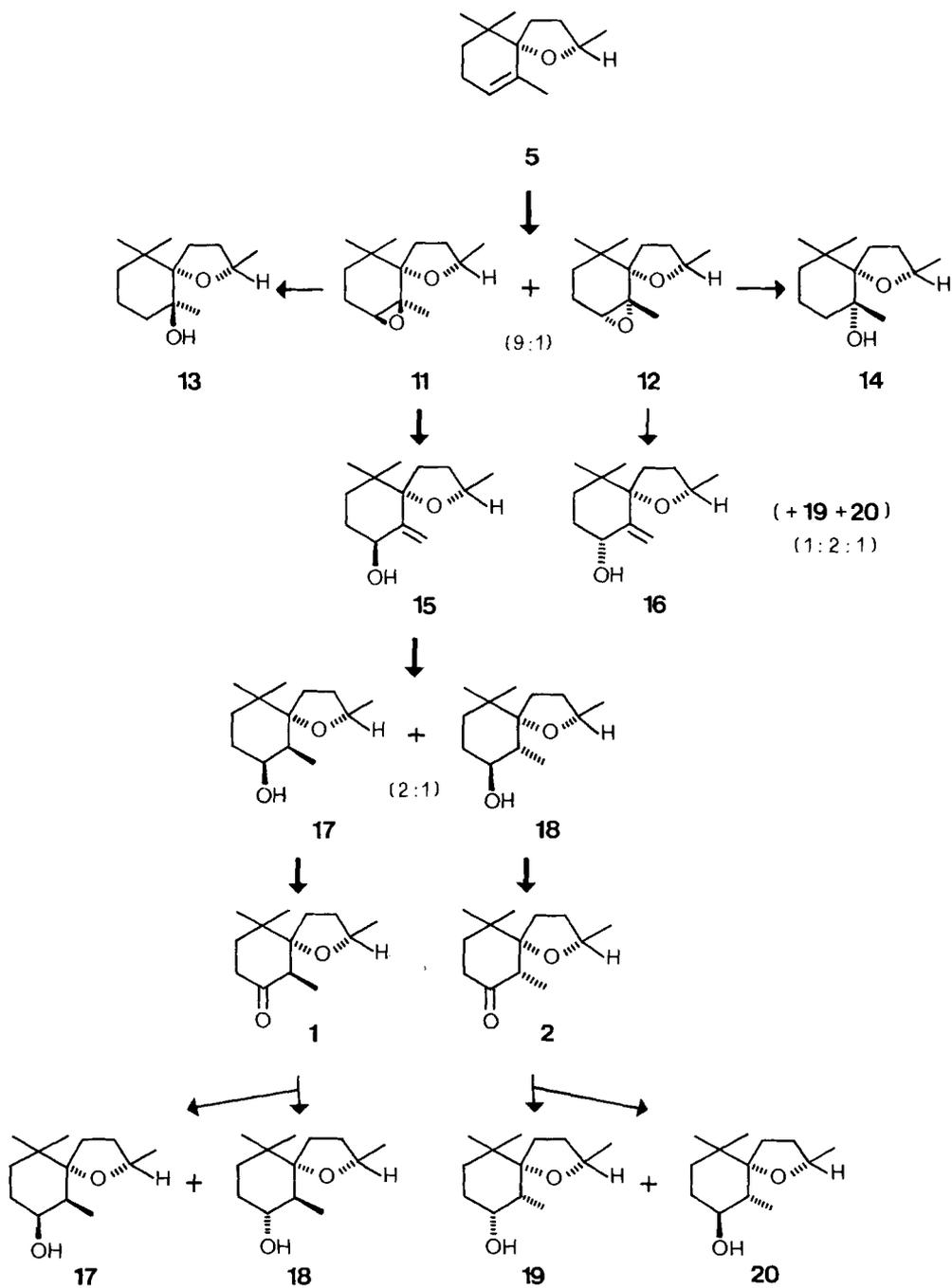
Diese Verknüpfung folgt aus dem *Schema 1*.

Sie führt vom Theaspiran A (**5**) über das Epoxid **11** nach dessen Ringöffnung zum sekundären Allylalkohol **15** und Hydrierung der exocyclischen Doppelbindung zu dem Gemisch der beiden Alkohole **17** und **20**. Diese lassen sich säulenchromatographisch in die reinen Komponenten auftrennen und liefern nach Oxydation mit Natriumdichromat/Schwefelsäure die reinen 7-Oxo-dihydrotheaspirane A<sub>1</sub> (**1**) bzw. A<sub>2</sub> (**2**). Der Alkohol **20** mit äquatorialer Lage der Hydroxylgruppe konnte auch direkt in über 90%iger Selektivität durch Hydroborierung mit anschließender Oxydation aus Theaspiran A hergestellt werden. Zu einzelnen Reaktionsschritten und den dabei erhaltenen Produkten sei folgendes bemerkt:

Die bevorzugt von der  $\beta$ -Seite her verlaufende Epoxidierung von reinem racemischem Theaspiran A (**5**) [8] führte zu den bekannten Epoxiden **11** und **12** im Verhältnis 9:1, die sich durch Säulenchromatographie in reiner Form isolieren lassen (für **11** Hexan/Äther 20:1, für **12** Hexan/Äther 1:1). Die Umlagerung von reinem **11** mit Aluminiumisopropylat in 2-Propanol ergab in über 90%iger Selektivität mit guter Ausbeute **15**, das durch Hydrierung in den axialen Alkohol **17** (3,90 ppm für H-C(7), Signalbreite  $\sim 10$  Hz) und den äquatorialen Alkohol **20** (3,50 ppm für H-C(7), Signalbreite  $\sim 30$  Hz) im Verhältnis von 2:1 übergeführt wurde. Die am C(6) sitzende Methylgruppe muss bei allen zu beschreibenden Dihydrotheaspiran-derivaten die äquatoriale Lage einnehmen, da bei ihrer axialen Lage eine 1,3-diaxiale Wechselwirkung mit der geminalen Methylgruppe am C(10) auftreten würde, die die Bildung eines derartigen Isomeren praktisch verhindert.

**17****20**

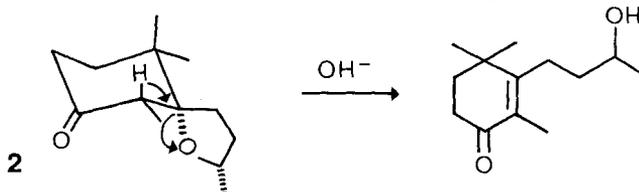
Schema 1. Synthetische Verknüpfung von 1 und 2 mit Theaspiran A



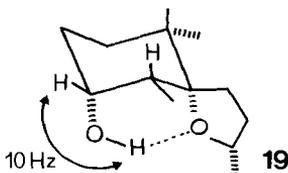
Um die Signale für die Protonen am C(7) besser beurteilen zu können, wurden aus **17** und **20** durch Reaktion mit Methoxalensäureanhydrid die entsprechenden Methoxalate hergestellt. Im Falle von **17** erscheint nun H-C(7) bei 5,18 ppm und zeigt eine quadruplettähnliche Struktur mit Kopplungskonstanten von  $\sim 3$  Hz.

Im Falle von **20** dagegen erscheint H-C(7) bei 5,0 ppm und hat in erster Näherung die Struktur eines  $t \times d$ , wobei die Intensitätsverhältnisse dafür sprechen, dass es sich nicht um ein System 1. Ordnung handelt und somit die tatsächlichen Kopplungskonstanten nicht abgelesen werden können. Bei optimaler Zugabe von  $\text{Eu}(\text{Fod})_3\text{-d}_{27}$  erscheint H-C(7) bei 8,6 ppm als  $t \times d$  (1. Ordnung) mit  $J(6ax, 7ax) = J(7ax, 8ax) \sim 11$  Hz und  $J(7ax, 8\text{äq.}) \sim 5$  Hz. Damit ist die äquatoriale Lage der Hydroxylgruppe am C(7) und die äquatoriale Lage der Methylgruppe am C(6) - unabhängig von den diskutierten sterischen Begebenheiten - eindeutig festgelegt.

Die Hydroborierung von **5** liefert selektiv **20**, da die *cis*-Addition des Borhydrids ebenfalls wie bei der Epoxidierung von der weniger gehinderten  $\beta$ -Seite her erfolgt. Über **20** kann somit **2** selektiv hergestellt werden. Eine Äquilibrierung von **2** bzw. **1** mit Base wird durch eine Art Retro-Michael-Öffnung zum 4-Oxo-dihydro- $\beta$ -jonol verhindert.



Die Reduktion von **1** mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu dem weiter oben beschriebenen Alkohol **17** und dem äquatorialen Alkohol **18** im Verhältnis von 47:53. Auf gleiche Art wurden aus **2** die Alkohole **19** und **20** im Verhältnis 53:47 erhalten. Der Alkohol **19** zeigt als einziger Vertreter der Reduktionsprodukte von **1** und **2** eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxylgruppe und dem Tetrahydrofuran-Sauerstoffatom. Damit ist die Konfiguration für **19** - insbesondere die Verknüpfung der beiden Ringe - im gezeichneten Sinne festgelegt.



Im IR.-Spektrum zeigt sich dies durch die schmale Bande für die Hydroxylgruppe bei  $3480\text{ cm}^{-1}$  (Halbwertsbreite  $70\text{ cm}^{-1}$ ), welche ihre Lage und Form bei Verdünnungsexperimenten ( $\text{CCl}_4$ ) nicht ändert. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** erscheint ein dieses ausgerichtete Hydroxylproton charakterisierendes Signal bei 4,50 ppm als Dublett mit einer Kopplung von 10 Hz zum Proton am C(7), welche durch Einstrahlen auf das H-C(7) (3,67 ppm) wieder verschwindet. Mit  $\text{D}_2\text{O}$  lässt sich das Hydroxylproton wie in üblichen Fällen austauschen.

Die  $^3J(\text{H-C}(7), \text{OH})$  von 10 Hz bestätigt die intramolekulare H-Brücke. Im Modell von **19** kann zwischen H-C(7) und Hydroxylgruppe ein Diederwinkel von  $\sim 160^\circ$  (nahezu *anti*) beobachtet werden. Bei Anwendung der Karplus-Gleichung

mit Konstanten  $a = 10,4$ ,  $b = 1,5$  und  $c = 0,2$ , wie sie von *Fraser et al.* [13] zur Berechnung von  $^3J(\text{H}-\text{C}, \text{OH})$  aufgestellt wurde, erhält man für einen Winkel von  $160^\circ$  eine Kopplungskonstante von 11 Hz.

Die reduktive Ringöffnung von **11** bzw. **12** mit  $\text{LiAlH}_4$  ist in der Literatur [4c] [8] bereits beschrieben und führte zu den tertiären Alkoholen **13** bzw. **14**, von denen der erstgenannte als natürlich vorkommend auch im *Osmanthus*-Absolue erkannt wurde.

Interessanterweise verläuft die Reaktion des Epoxytheaspirans  $\text{A}_2$  (**12**) mit Aluminiumisopropylat in 2-Propanol unter den gleichen Bedingungen, die bei dem  $\beta$ -Oxid **11** unter Eliminierung eines  $\beta$ -Protons selektiv zu dem Allylkohol **15** geführt haben, weit weniger spezifisch. Sie führt hier zu einem Gemisch des erwarteten Allylkohols **16** mit den beiden 7-Hydroxy-dihydrotheaspiranen **19** und **20** im Verhältnis 1:2:1. Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten könnte darin liegen, dass das  $\text{Al}^{3+}$  in **12** im Gegensatz zu **11** durch zwei Sauerstoffatome fixiert werden kann und dadurch seine Lewis-Säurefunktion gegenüber dem  $\alpha$ -Epoxid besser entfaltet. Unter stereospezifischer Hydridwanderung des H an C(7) zum C(6) müsste so die Bildung des Oxo-Derivates **2** ermöglicht werden, das dann als Folge der gewählten Reaktionsbedingungen zu den Alkoholen **19** und **20** reduziert wird.

Ganz analog verhielt sich übrigens auch das Epoxytheaspiran  $\text{B}_2$  (**22**) bei der Umsetzung mit Aluminiumisopropylat in 2-Propanol. Auch hier erhielten wir ein Gemisch dreier Komponenten **26**, **29** und **30** im Verhältnis 5:1:4. Der Allylkohol **26** wurde zusätzlich in seiner Struktur durch die Hydrierung der exocyclischen Doppelbindung gesichert, die ein Gemisch 3:2 der beiden sekundären Alkohole **28** und **29** ergab.

Alle Umsetzungen des Theaspirans **B** (**6**) mit den entsprechenden Zwischen- und Nebenprodukten sind im *Schema 2* zusammengestellt. Die Epoxidierung von reinem racemischem **6** führte zu dem Gemisch der Epoxide  $\text{B}_1$  (**21**) und  $\text{B}_2$  (**22**) im Verhältnis 3:2. Die Hydrierung des durch Aluminiumisopropylat-Umlagerung von reinem **21** wiederum selektiv erhaltenen sekundären Allylkoholes **25** lieferte die beiden 7-Hydroxy-dihydrotheaspirane **27** und **30** im Verhältnis 2:1, die zu dem Gemisch der 7-Oxo-derivate **3** und **4** oxydiert wurden.

Dieses Gemisch liess sich säulenchromatographisch in die reinen Komponenten 7-Oxo-dihydrotheaspiran  $\text{B}_1$  (**3**) vom Smp.  $74-74,5^\circ$  und 7-Oxo-dihydrotheaspiran  $\text{B}_2$  (**4**) vom Smp.  $64^\circ$  auftrennen.

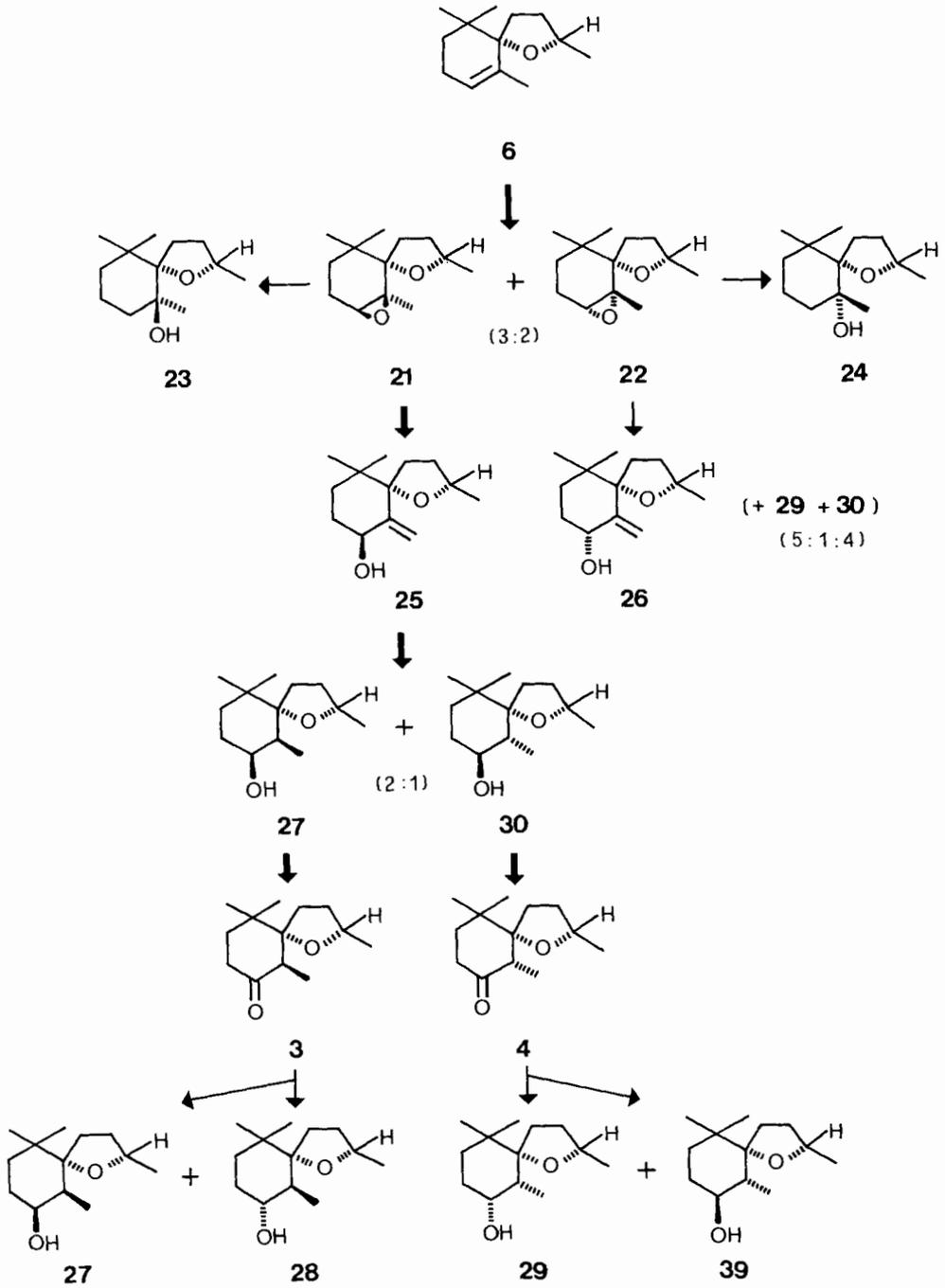
Die Reduktion von **3** und **4** führte zu den in ihrer Konfiguration analog der A-Reihe festgelegten 7-Hydroxy-dihydrotheaspiranen  $\text{B}_1$ - $\text{B}_4$  **27-30**.

Der Alkohol **29** (analog **19** der A-Reihe) zeigt wiederum als einziger Vertreter der Reduktionsprodukte von **3** bzw. **4** Wasserstoffbrückenbildung zum Tetrahydrofuran-Sauerstoffatom.

Die reduktive Öffnung des Oxiran-Ringes in **21** bzw. **22** lieferte die beiden tertiären Alkohole **23** bzw. **24**, von denen **23** aufgrund gleicher GC.- und MS.-Charakteristika als natürlich vorkommende Komponente des *Osmanthus*-Absolues erkannt wurde.

Die Hydroborierung von reinem Theaspiran **B** mit anschliessender Oxydation verlief ebenfalls in über 90%iger Selektivität zum Alkohol **30**.

Schema 2. Synthetische Verknüpfung von 3 und 4 mit Theaspiran B

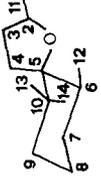
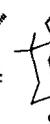
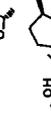
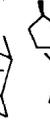
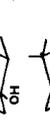
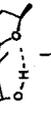


**Diskussion der NMR.-Daten der isomeren 7-Hydroxy-dihydrotheaspirane.** - Der Erhalt aller acht isomeren spirocyclischen Alkohole **17-20** und **27-30** auf stereochemisch gesicherten präparativen Wegen bot die Gelegenheit zu einer ausgedehnten NMR.-Studie. Die  $^1\text{H}$ -NMR.-Daten der genannten acht Alkohole (7-Hydroxy-dihydrotheaspirane  $A_1$ - $A_4$  und  $B_1$ - $B_4$ ) sind in der *Tabelle 3* einander gegenübergestellt. Die in den rauschentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren beobachteten Signallagen für die gleichen Alkohole finden sich in der *Tabelle 4*. Die Zuordnung [14] der Signale erfolgte hierbei unter Berücksichtigung der aus partiell entkoppelten Spektren gewonnenen Multiplizitäten durch Quervergleiche zwischen den Spektren der

Tabelle 3. Zusammenstellung der  $^1\text{H}$ -NMR.-Daten von **17-20** und **27-30**  
(chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm relativ zu TMS ( $\delta=0$ ))

7-Hydroxy-dihydrotheaspiran	OH in $\text{CDCl}_3$	OH in DMSO	H-C(7) $\text{CDCl}_3$	H-C(7) DMSO	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ $\text{CDCl}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ $\text{CDCl}_3$	H-C(2) $\text{CDCl}_3$	$2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ $\text{CDCl}_3$
<b>17</b> $A_1$	-	4,08 <i>d</i> 3,5 Hz	3,90 <i>m</i>	3,70 <i>m</i>	1,05 <i>d</i> 7 Hz	1,24 <i>d</i> 6 Hz	~4,0 <i>m</i>	0,88+0,97 <i>s</i> 2 <i>s</i>
<b>18</b> $A_2$	-	4,33 <i>d</i> 6 Hz	3,25 <i>m</i>	2,87 <i>m</i>	1,02 <i>d</i> 6 Hz	1,25 <i>d</i> 6 Hz	4,07 <i>m</i>	0,87+0,98 <i>s</i> 2 <i>s</i>
<b>19</b> $A_3$	4,51 <i>d</i> 10 Hz	4,10 <i>d</i> 9 Hz	3,69 <i>m</i>	3,53 <i>m</i>	1,13 <i>d</i> 7 Hz	1,21 <i>d</i> 6 Hz	4,25 <i>m</i>	0,99+0,95 <i>s</i> 2 <i>s</i>
<b>20</b> $A_4$	-	4,23 <i>d</i> 6 Hz	3,55 <i>m</i>	3,20 <i>m</i>	1,06 <i>d</i> 6 Hz	1,19 <i>d</i> 6 Hz	4,17 <i>m</i>	0,86+0,97 <i>s</i> 2 <i>s</i>
<b>27</b> $B_1$	-	4,18 <i>d</i> 3,5 Hz	4,00 <i>m</i>	3,77 <i>m</i>	1,03 <i>d</i> 7 Hz	1,22 <i>d</i> 6 Hz	4,05 <i>m</i>	0,93+1,01 <i>s</i> 2 <i>s</i>
<b>28</b> $B_2$	-	4,37 <i>d</i> 6 Hz	3,33 <i>m</i>	3,00 <i>m</i>	0,99 <i>d</i> 6 Hz	1,25 <i>d</i> 6 Hz	4,10 <i>m</i>	0,92+1,04 <i>s</i> 2 <i>s</i>
<b>29</b> $B_3$	4,14 <i>d</i> 10 Hz	3,75 <i>d</i> 9 Hz	3,63 <i>m</i>	3,50 <i>m</i>	1,06 <i>d</i> 7 Hz	1,27 <i>d</i> 6 Hz	4,00 <i>m</i>	0,89+0,92 <i>s</i> 2 <i>s</i>
<b>30</b> $B_4$	-	4,18 <i>d</i> 6 Hz	3,44 <i>m</i>	3,07 <i>m</i>	0,98 <i>d</i> 6 Hz	1,22 <i>d</i> 6 Hz	3,99 <i>m</i>	0,88+0,91 <i>s</i> 2 <i>s</i>

Tabelle 4. Zusammenstellung der  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Daten von 17-20 und 27-30 (chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm relativ zu TMS ( $\delta=0$ ))

	Quadruplett				Triplet				Dublett		Singulett	
	C(14)	C(13)	C(12)	C(11)	C(9)	C(8)	C(4)	C(3)	C(7)	C(6)	C(10)	C(5)
	22,2	26,1	12,7	20,7	33,5	29,3	29,4	35,5	72,5	41,0	38,3	89,2
 A <sub>1</sub> 17												
 A <sub>2</sub> 18	22,4	25,6	12,1	20,7	34,5	30,3	28,2	35,1	73,4	44,7	37,8	89,9
 A <sub>3</sub> 19	24,1	26,1	14,1	21,3	31,0	30,1	30,1	34,5	72,9	38,2	37,7	92,3
 A <sub>4</sub> 20	24,2	26,0	12,6	21,5	34,6	31,1	30,7	34,8	73,4	44,4	37,4	90,7
 B <sub>1</sub> 27	23,2	26,4	12,4	21,9	33,7	28,9	28,2	35,3	71,5	40,7	39,1	89,9
 B <sub>2</sub> 28	23,1	26,0	12,6	21,3	33,8	29,8	27,7	35,3	74,2	43,5	39,0	90,2
 B <sub>3</sub> 29	22,7	25,8	13,9	20,4	31,4	30,2	31,8	35,2	73,1	38,0	39,0	91,8
 B <sub>4</sub> 30	22,8	25,8	11,6	20,6	35,5	31,5	32,3	35,3	72,2	44,0	38,9	90,1

Alkohole selbst, ihrer Eu(Fod)<sub>3</sub>-Komplexe und ihrer speziell für diesen Zweck hergestellten Acetate.

Um die Kopplungen zwischen H-C(7) und dem Hydroxyl-Proton in allen 8 Isomeren des 7-Hydroxy-dihydrotheaspirans sichtbar zu machen, wurden deren <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren auch unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel aufgenommen. Die intramolekulare Wasserstoffbrücken bildenden Alkohole **19** und **29** zeigen mit 9 Hz beinahe die gleichen <sup>3</sup>J(H-C(7), OH) wie in Deuteriochloroform. DMSO vermag also die H-Brücke nicht aufzubrechen. Für die beiden anderen axialen Alkohole (**17** und **27**) kann dagegen eine <sup>3</sup>J(H-C(7), OH) von 3,5 Hz und für die 4 äquatorialen Alkohole (**18**, **20**, **28**, **30**) eine <sup>3</sup>J(H-C(7), OH) von 6 Hz beobachtet werden.

Die im DMSO gemessenen Kopplungskonstanten für die Protonen der äquatorialen und axialen Hydroxylgruppen sind somit signifikant verschieden und befinden sich in guter Übereinstimmung mit den an einfachen Cyclohexanolen beobachteten Verhältnissen [15]. Hiernach gilt für <sup>3</sup>J(Hax-C, OH) ~ 4,2-5,7 Hz und <sup>3</sup>J(Häq-C, OH) ~ 3,0-4,2 Hz und für δ(OHäq) 4,0-4,5 ppm und δ(OHax) 3,8-4,2 ppm.

Für anregende Diskussionen des gesamten Themenkreises der drei vorliegenden Arbeiten über *Osmanthus*-Inhaltsstoffe wissen wir unseren Kollegen Dr. E. Billeter, Dr. G. Frater, Dr. H. Gerlach, Dr. P. Naegeli und Dr. N. Neuner-Jehle aufrichtigen Dank.

#### Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von Ernst Scholz und Edwin Schwendener)

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [1].

*Theaspirane A und B.* Die als Ausgangsmaterial benötigten Theaspirane A und B wurden durch Säulenchromatographie entweder des racemischen Gemisches (Verhältnis 2:1, vgl. [9]) oder eines Destillationsbereiches des *Osmanthus*-Absolues (50-80°/0,07 Torr, 2,8% des Absolues) mit Hexan/Äther 40:1 als Eluierungsmittel in über 98%iger Reinheit erhalten.

*Epoxytheaspirane A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> (11 und 12).* Zu einer auf 0° gekühlten Mischung von 19,4 g (0,1 mol) Theaspiran A und 19,7 g wasserfreiem Natriumacetat in 150 ml Chloroform wurden unter gleichzeitigem Rühren 20,9 g (0,11 mol) 40proz. Peressigsäure innerhalb 30 Min. so getropft, dass die Temperatur zwischen 5° und 9° lag. Anschliessend wurde noch 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Natriumacetat wurde abfiltriert, die klare Lösung 3mal mit Wasser, 3mal mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und nochmals 3mal mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Es resultierten 18,4 g Rohprodukt, welches die beiden Isomeren **11** und **12** im Verhältnis von 9:1 enthält. Die Säulenchromatographie an der 40fachen Menge Kieselgel lieferte mit Hexan/Äther 20:1 16,5 g über 98%iges **11** und mit Hexan/Äther 1:1 1,6 g über 98%iges **12**.

Für die spektralen Daten von **11** und **12** siehe [8].

*Allylalkohol 15.* Eine Lösung von 15,5 g (0,074 mol) **11** und 7,5 g (0,037 mol) Aluminiumisopropylat in 45 ml 2-Propanol wurde in ein Ölbad von 170° gestellt und ca. 1/10 des eingesetzten 2-Propanoles über eine 20-cm-*Vigreux*-Kolonnen abdestilliert. Die zurückgebliebene viskose Masse wurde anschliessend 2 Std. bei dieser Ölbadtemperatur (≅ 130-135° Innentemperatur) gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 60 ml 30proz. Natronlauge versetzt, nochmals 5 Min. bei 50° gerührt, wieder abgekühlt, mit 100 ml Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde 3mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es resultierten 14,0 g farbloses Öl, das nach GC. zu über 95% den angestrebten Allylalkohol **15** enthält, Smp. 52-56° (Äther). - IR.: 3350, 3090, 1645, 1090, 1040, 1030, 908. - NMR.: 0,85 und 0,93 (je 1 s, je 3 H); 1,19 (*d*, J ~ 6, 3 H); 3,92 (*m*, 1 H); 4,47 (*m*, 1 H); 4,93 und 5,19 (je 1 *m*, je 1 H). - MS.: 210 (*M*<sup>+</sup>, 14), 193 (28), 165 (30), 153 (100), 141 (70), 125 (45), 111 (28), 95 (30), 85 (88), 55 (66), 43 (71), 41 (71) und weitere markante Fragmente bei 168 (28), 137 (30), 101 (23), 97 (26), 69 (27), 29 (35).

*7-Hydroxy-dihydrotheaspirane A<sub>1</sub> und A<sub>4</sub> (17 und 20).* 13,4 g (0,064 mol) **15** wurden in 50 ml Äthanol gelöst, mit 150 mg PtO<sub>2</sub> versetzt und anschliessend bei Normaldruck bis zur Sättigung hydriert (H<sub>2</sub>-Ver-

brauch 1,53 l). Nach Filtration und Eindampfen verblieben 13,2 g Rohprodukt, das sich nach GC. aus **17** und **20** im Verhältnis von 2:1 zusammensetzte.

Die anschliessende Säulenchromatographie des Rohproduktes an der 30fachen Menge Kieselgel lieferte mit Hexan/Äther 5:1 als Eluierungsmittel 7,9 g reines **17** vom Smp. 74° und mit Hexan/Äther 1:1 3,9 g reines **20** vom Smp. 76,5–77°.

*7-Oxo-dihydrotheaspirane A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> (1 und 2).* Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 6,85 g (0,032 mol) **17** in 30 ml Äther wurden innerhalb 5 Min. 30 ml einer auf 0° abgekühlten wässrigen Lösung von 9,80 g (0,032 mol) Natriumdichromat-dihydrat und 8,9 g konz. Schwefelsäure unter intensiver Kühlung und gutem Rühren so getropft, dass die Temperatur zwischen 0° und +3° gehalten werden konnte. Anschliessend wurde das Gemisch noch 5 Min. bei dieser Temperatur stehengelassen, mit 100 ml Äther versetzt, die Ätherphase 3mal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es resultierten 5,1 g kristallines Rohprodukt, das nach GC. zu über 93% das angestrebte **1** enthielt, Smp. 89° (Pentan).

Die auf gleiche Art durchgeführte Oxydation von 3,42 g (0,016 mol) **20** ergab 2,6 g kristallines Rohprodukt, welches nach GC. über 93% des angestrebten **2** enthielt, Smp. 49° (Pentan).

Analog wurden **15** g des Gemisches von **17** und **20** zum (2:1)-Gemisch der Oxoverbindungen **1** und **2** oxydiert und anschliessend durch Säulenchromatographie (Hexan/Äther 10:1) aufgetrennt. **2** wird dabei vor **1** eluiert.

**1**-IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1705, 1080, 1065, 1020, 1001, 981, 965, 908. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,00 und 1,25 (je 1 s, je 3 H); 1,05 (d, J~6, H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,26 (d, J~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 2,38 (m, 2 H); 3,11 (qa, J~6, H-C(6)); 4,10 (m, H-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 8,6 (qa, C(12)); 20,9 (qa, C(11)); 21,6 (qa, C(14), ax.); 25,1 (qa, C(13), äq.); 27,5 (t, C(4)); 35,1 (t, C(9) oder C(3)); 35,6 (t, C(3) oder C(9)); 38,3 (t, C(8)); 38,6 (s, C(10)); 51,9 (d, C(6)); 77,1 (d, C(2)); 91,4 (s, C(5)); 210,2 (s, C(7)). C(11), C(14), C(13), C(4), C(9), C(3) und C(8) in **1** und **2** wurden versuchsweise aufgrund des Vergleiches mit den Alkoholen **17-20** (Tabelle 4) so zugeordnet. - MS.: 210 (M<sup>+</sup>, 28), 154 (52), 139 (41), 126 (100), 112 (75), 99 (15), 83 (12), 70 (19), 55 (19), 43 (16), 41 (21).

**2**-IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1710, 1089, 1070, 975, 913. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,98 und 1,20 (je 1 s, je 3 H); 1,08 (d, J~6, H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,17 (d, J~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 2,68 (qa, J~6, H-C(6)); 4,16 (m, H-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 9,4 (qa, C(12)); 21,3 (qa, C(11)); 24,0 (qa, C(14), ax.); 25,3 (qa, C(13), äq.); 30,9 (t, C(4)); 34,9 (t, C(9) oder C(3)); 35,7 (t, C(3) oder C(9)); 38,1 (t, C(8)); 38,0 (s, C(10)); 50,5 (d, C(6)); 78,0 (d, C(2)); 93,2 (s, C(5)); 210,6 (s, C(7)). - MS.: 210 (M<sup>+</sup>, 24), 154 (79), 139 (53), 126 (95), 112 (100), 99 (17), 83 (14), 70 (21), 55 (21), 43 (16), 41 (22).

*7-Hydroxy-dihydrotheaspirane A<sub>1</sub>-A<sub>4</sub> (17-20).* Die Reduktion von 0,63 g (3 mmol) **1** in 3 ml Äther mit 0,057 g (1,5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml Äther ergab nach üblicher Aufarbeitung ein kristallines Rohprodukt, das **17** und **18** im Verhältnis von 47:53 enthielt. Durch Umkristallisation aus Äther liessen sich 260 mg reines **18** vom Smp. 116–117° erhalten. **17** - zu 80% in der Mutterlauge angereichert - wurde durch präp. GC. in reiner Form isoliert, Smp. 74–74,5° (Äther).

In analoger Weise wurden 0,63 g (3 mmol) **2** zum Gemisch von **19** und **20** (53:47) reduziert. **19** und **20** wurden durch präp. GC. in reiner Form isoliert und anschliessend aus Äther umkristallisiert.

**17**-IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3615, 3440, 1085, 1072, 1024, 970, 948. - MS.: 212 (M<sup>+</sup>, 2), 141 (100), 126 (16), 112 (19), 95 (7), 85 (39), 69+70 (14), 57 (19), 55 (21), 43 (19), 41 (17).

**18**-IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3600, 3420, 1080, 1047, 999, 988. - MS.: 212 (M<sup>+</sup>, 2), 141 (100), 126 (10), 112 (12), 95 (4), 85 (22), 69+70 (6), 55+57 (9), 43 (9), 41 (8).

**19**-Smp. 42–42,5°. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3490 (Halbwertsbreite 75 cm<sup>-1</sup>), 1150, 1090, 1075, 1048, 974, 958, 908, 878. - MS.: 212 (M<sup>+</sup>, 1), 141 (100), 126 (19), 112 (14), 95 (8), 85 (42), 70 (13), 57 (16), 55 (17), 43 (20), 41 (16).

**20**-Smp. 76–76,5°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3610, 3440, 1090, 1010, 989, 972. - MS.: 212 (M<sup>+</sup>, 2), 141 (100), 126 (9), 112 (11), 99 (4), 85 (26), 70 (7), 57 (10), 55 (9), 43 (10), 41 (9).

Für <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR. von **17-20** siehe Tabellen 3 und 4.

*7-Hydroxy-dihydrotheaspiran A<sub>4</sub> (20) aus Theaspiran A.* Zu einer Lösung von 10,5 g (0,054 mol) Theaspiran A und 1,13 g (0,03 mol) Natriumborhydrid in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde innerhalb 30 Min. eine Lösung von 4,26 g Bortrifluoridätherat in 4 ml Tetrahydrofuran so getropft, dass die Reaktionstemperatur von 25° nicht überschritten wurde. Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch zunächst vorsichtig mit einer Lösung von 2,16 g (0,054 mol) Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und dann tropfenweise innerhalb 30 Min. bei gleichzeitiger Kühlung des Reaktionsgefässes mit 7,6 g (0,067 mol) 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt, dass die Reaktions-

temperatur von 30° nicht überschritten wurde. Nach 2 Std. Weiterrühren bei Raumtemperatur wurde mit Äther extrahiert und die Ätherphase mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es resultierten 11,1 g Rohprodukt, das nach GC. zu über 90% den angestrebten Alkohol **20** enthielt.

*Epoxytheaspirane B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> (21 und 22).* Die analog dem Theaspiran A durchgeführte Epoxidierung von 19,4 g (0,1 mol) Theaspiran B ergab 20 g Rohprodukt, das nach GC. **21** und **22** im Verhältnis von 3:2 enthielt. Die säulenchromatographische Auftrennung ergab mit Hexan/Äther 20:1 10,2 g über 95%iges **21** und mit Hexan/Äther 1:1 4,5 g über 95%iges **22**. - Für die spektralen Daten von **21** und **22** siehe [8].

*Alkohol 25.* 7,82 g (0,037 mol) **21** wurden analog **11** mit Aluminiumisopropylat in 2-Propanol behandelt. Es resultierten 7,7 g Rohprodukt mit einem Gehalt von über 95% an **25**, Smp. 69-71° (Äther). - IR.: 3330, 3110, 1648, 1080, 1034, 1005, 975, 915, 900, 880. - NMR.: 0,83 und 0,93 (je 1 s, je 3 H); 1,20 (*d*, *J* ~ 6, 3 H); 4,06 (*m*, H-C(2)); 4,52 (*m*, H-C(7)); 4,95 und 5,13 (je 1 *m*, je 1 H). - MS.: 210 (*M*<sup>+</sup>, 9), 193 (21), 168 (27), 153 (100), 141 (62), 125 (45), 111 (30), 95 (34), 85 (95), 55 (47), 43 (42), 41 (43) und weitere markante Fragmente bei 165 (25), 137 (31), 101 (29), 97 (33), 69 (22), 29 (18).

*7-Hydroxy-dihydrotheaspirane B<sub>1</sub> und B<sub>4</sub> (27 und 30).* Die Hydrierung von 7,0 g (0,033 mol) **25** in Äthanol und PtO<sub>2</sub> führte zum (2:1)-Gemisch von **27** und **30**. Die säulenchromatographische Auftrennung lieferte mit Hexan/Äther 5:1 4,0 g reines **27** und mit Hexan/Äther 1:1 2,0 g reines **30**.

*7-Oxo-dihydrotheaspirane B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> (3 und 4).* 7,1 g (0,034 mol) des Gemisches von **27** und **30** 2:1 wurde wie vorgängig beschrieben mit Natriumdichromat oxydiert. Es resultierten 6,3 g eines kristallinen Rohproduktes, das nach GC. **3** und **4** im Verhältnis von 2:1 enthielt. Durch Kristallisation aus Pentan wurden 2,5 g reines **3** vom Smp. 74-74,5° erhalten. Die Chromatographie der verbliebenen Mutterlauge ergab bei der Eluierung mit Hexan/Äther 10:1 1,3 g reines **4**, welches nach der Umkristallisation aus Pentan einen Smp. von 64° zeigte.

**3**-IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1702, 1081, 1060, 1050, 1020, 1001, 960, 875. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,02 und 1,30 (je 1 s, je 3 H); 1,00 (*d*, *J* ~ 6, H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,25 (*d*, *J* ~ 6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 2,35 (*m*, 2 H); 2,91 (*qa*, *J* ~ 6, H-C(6)); 4,10 (*m*, H-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 8,7 (*qa*, C(12)); 20,7 (*qa*, C(11)); 22,3 (*qa*, C(14), ax.); 25,5 (*qa*, C(13), äq.); 28,2 (*t*, C(4)); 34,3 (*t*, C(9) oder C(3)); 35,9 (*t*, C(3) oder C(9)); 38,1 (*t*, C(8)); 39,8 (*s*, C(10)); 51,0 (*d*, C(6)); 77,2 (*d*, C(2)); 90,9 (*s*, C(5)); 210,4 (*s*, C(7)). - MS.: 210 (*M*<sup>+</sup>, 12), 154 (86), 139 (56), 126 (56), 112 (100), 99 (10), 83 (11), 70 (16), 56 (21), 55 (19), 41 (23).

**4**-IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1715, 1150, 1089, 1080, 1030, 1010, 975, 879. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,00 und 1,16 (je 1 s, je 3 H); 1,02 (*d*, *J* ~ 6, H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,21 (*d*, *J* ~ 6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 2,65 (*qa*, *J* ~ 6 Hz, H-C(6)); 4,02 (*m*, H-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 8,7 (*qa*, C(12)); 20,5 (*qa*, C(11)); 22,8 (*qa*, C(14), ax.); 25,1 (*qa*, C(13), äq.); 32,3 (*t*, C(14)); 35,2 (*t*, C(9) oder C(3)); 36,9 (*t*, C(3) oder C(9)); 38,2 (*t*, C(8)); 39,3 (*s*, C(10)); 49,7 (*d*, C(6)); 77,8 (*d*, C(2)); 93,2 (*s*, C(5)); 210,0 (*s*, C(7)). - MS.: 210 (*M*<sup>+</sup>, 9), 154 (100), 139 (52), 126 (34), 112 (90), 99 (7), 83 (9), 70 (14), 56 (15), 55 (14), 41 (16).

*7-Hydroxy-dihydrotheaspirane B<sub>1</sub>-B<sub>4</sub> (27-30).* Die Reduktion von 1,00 g (4,8 mol) **3** mit Lithiumaluminiumhydrid ergab nach üblicher Aufarbeitung ein kristallines Rohprodukt, das **27** und **28** im Verhältnis von 47:53 enthielt. Die säulenchromatographische Auftrennung lieferte mit Hexan/Äther 3:1 400 mg reines **27** und mit Äther 290 mg reines **28**. Nach Umkristallisation aus Äther schmolz **27** bei 59-61,5° und **28** bei 129-131°.

Analog wurden 0,63 g **4** reduziert. Das erhaltene (53:47)-Gemisch der Alkohole **29** und **30** wurde anschliessend durch präp. GC. aufgetrennt. **29** schmolz nach Umkristallisation aus Äther bei 38,5-39,5° und **30** bei 90-91°.

**27**-IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3620, 3440, 1088, 1022, 975, 948, 913. - MS.: 212 (*M*<sup>+</sup>, 2), 141 (100), 126 (8), 112 (19), 85 (29), 70 (10), 57 (15), 55 (15), 43 (12), 41 (13).

**28**-IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3600, 3430, 1080, 1045, 1012, 999, 988. - MS.: 212 (*M*<sup>+</sup>, 3), 141 (100), 126 (5), 112 (11), 85 (14), 70 (4), 57 (7), 55 (6), 43 (6), 41 (6).

**29**-IR. (CCl<sub>4</sub>): 3500 (Halbwertsbreite 75 cm<sup>-1</sup>), 1152, 1122, 1084, 1078, 1042, 973, 958, 878. - MS.: 212 (*M*<sup>+</sup>, 2), 141 (100), 126 (8), 112 (15), 85 (27), 70 (9), 57 (15), 55 (13), 43 (15), 41 (14).

**30**-IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3600, 3440, 1090, 1080, 1012, 1000, 982, 972. - MS.: 212 (*M*<sup>+</sup>, 3), 141 (100), 126 (4), 112 (10), 85 (12), 70 (3), 57 (5), 55 (5), 43 (5), 41 (6).

Für <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR. von **27-30** siehe Tabellen 3 und 4.

*7-Hydroxy-dihydrotheaspiran B<sub>4</sub> (30) aus Theaspiran B.* Analog der selektiven Herstellung von **20** aus Theaspiran A wurden 10,5 g (0,054 mol) Theaspiran B der Hydroborierung mit anschliessender Oxydation unterworfen. Es resultierten 8,2 g Rohprodukt, das nach GC. zu über 90% den angestrebten Alkohol **30** enthielt.

*Aluminiumisopropylat-Umlagerung von 12.* Die zur Herstellung von **15** aus **11** gewählten Reaktionsbedingungen wurden ebenfalls auf 0,85 g (4 mmol) Theaspiranepoxid **A**<sub>2</sub> **12** angewendet. Wie die säulen-chromatographische Auftrennung des Rohproduktes und anschliessende Charakterisierung zeigten, ent-standen im wesentlichen **16**, **19** und **20** im Verhältnis 1:2:1. Smp. einer aus Äther kristallisierten Probe von **16**: 63–67°.

**16**-IR.: 3370, 1650, 1100, 1080, 1030, 1020, 908. – NMR.: 0,86 und 0,97 (je 1 s, je 3 H); 1,25 (*d*, *J* ~ 6, 3 H); 4,1 (2 zusammenfallende *m*, je 1 H); 5,00 und 5,16 (je 1 *m*, je 1 H). – MS.: 210 (*M*<sup>+</sup>, 9), 193 (22), 165 (25), 153 (100), 141 (75), 125 (49), 111 (31), 95 (35), 85 (93), 55 (60), 43 (59), 41 (59) und weitere markante Fragmente bei 168 (24), 137 (32), 101 (27), 97 (28), 69 (27), 29 (28).

*Aluminiumisopropylat-Umlagerung von 22.* Die analog durchgeführte Umsetzung von 4,2 g (20 mmol) **22** führte zum Gemisch von **26**, **29** und **30** 5:1:4. Die Hydrierung von 0,63 g (3 mmol) **26** in Äthanol und PtO<sub>2</sub> ergab **28** und **29** im Verhältnis 3:2. Smp. einer aus Äther kristallisierten Probe von **26** 64–69°.

**26**-IR.: 3380, 1650, 1090, 1075, 1010, 990, 908. – NMR.: 0,80 und 0,90 (je 1 s, je 3 H); 1,25 (*d*, *J* ~ 6, 3 H); 3,80 (*m*, H–C(2)); 4,15 (*m*, H–C(7)); 5,15 (*m*, 2 H). – MS.: 210 (*M*<sup>+</sup>, 10), 193 (20), 168 (25), 153 (100), 141 (74), 125 (45), 111 (31), 95 (33), 85 (90), 55 (56), 43 (54), 41 (55) und weitere markante Frag-mente bei 165 (23), 137 (30), 101 (29), 97 (27), 69 (24), 29 (26).

*6-Hydroxy-dihydrotheaspirane A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> (13, 14, 23, 24).* **13**, **14**, **23** und **24** wurden wie in [8] durch reduktive Öffnung der entsprechenden Epoxide **11**, **12**, **21** bzw. **22** mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt.

Für die spektralen Daten von **13**, **14**, **23** und **24** siehe [8].

(–)-(2*S*,5*S*)-Theaspiron **A**. 0,68 g (+)-Theaspiran **A** ( $[\alpha]_D^{25} = +44,5^\circ$  (*c* = 0,820)) wurden wie am Beispiel des racemischen Theaspirangemisches beschrieben [7] mit *t*-Butylchromat in Tetrachlorkohlen-stoff oxydiert. Die Chromatographie des Rohproduktes von 0,443 g an der 100fachen Menge Kieselgel lieferte mit Hexan/Äther 30:1 90 mg nicht umgesetztes (+)-Theaspiran **A**, welches nach seiner zusätzli-chen Reinigung durch präp. GC. ein  $[\alpha]_D^{25} = +57,4^\circ$  (*c* = 1,038) zeigte, mit Hexan/Äther 10:1 58 mg (8%) reines (+)-Epoxytheaspiran **A**<sub>1</sub> (**11**) ( $[\alpha]_D^{25} = +56,7^\circ$  (*c* = 1,014)) und mit Hexan/Äther 3:1 91 mg (12,5%) reines (–)-Theaspiran **A** ( $[\alpha]_D^{25} = -4,9^\circ$  (*c* = 1,014)).

(+)-Theaspiron **B**. Ganz analog wurden 0,81 g (+)-Theaspiran **B** ( $[\alpha]_D^{25} = +90,4^\circ$  (*c* = 0,855)) mit *t*-Butylchromat oxydiert. Die Chromatographie des Rohproduktes von 0,526 g an der 100fachen Menge Kieselgel lieferte mit Hexan/Äther 30:1 156 mg (18%) nicht umgesetztes (+)-Theaspiran **B**, welches nach zusätzlicher Reinigung durch präp. GC. ein  $[\alpha]_D^{25} = +113,7^\circ$  (*c* = 1,138) zeigte, mit Hexan/Äther 10:1 47 mg (5,4%) (–)-Epoxytheaspiran **B**<sub>1</sub> **21** ( $[\alpha]_D^{25} = -3,7^\circ$  (*c* = 1,019)) und mit Hexan/Äther 3:1 108 mg (12,4%) reines (+)-Theaspiran **B** ( $[\alpha]_D^{25} = +23,4^\circ$  (*c* = 1,016)).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Kaiser & D. Lamparsky, *Helv.* 61, 373 (1978).
- [2] R. Kaiser & D. Lamparsky, *Helv.* 61, 383 (1978).
- [3] Y. R. Naves, *Riv. ital.* 58, 505 (1976).
- [4a] M. Winter & P. Enggist, *Helv.* 54, 1891 (1971).
- [4b] M. Winter & R. Klöti, *Helv.* 55, 1916 (1972).
- [4c] W. Renold, R. Näf-Müller, U. Keller, B. Willhalm & G. Ohloff, *Helv.* 57, 1301 (1974).
- [5] Y. Nakatani, T. Yamanishi, *Tetrahedron Letters* 1969, 1995.
- [6] Y. Nakatani, *Jap. Patentanmeld.* 51008261.
- [7] K. Ina, T. Takano, Y. Imai & Y. Sakato, *Agric. biol. Chemistry* 36, 1033 (1972).
- [8] W. Skorianetz, W. Renold, G. Ohloff & K.H. Schulte-Elte (Firmenich), US 4,014,905 (vgl. auch DOS 2,504,618).
- [9] P. Naegeli (Givaudan), US 4,011,245 (vgl. auch DOS 2,610,238).
- [10] G. Weiss, M. Koreeda & K. Nakamishi, *Chem. Commun.* 1973, 565.
- [11] M. N. Galbraith & D. H. S. Horn, *Chem. Commun.* 1973, 566.
- [12] K. Ina, Y. Sakato & H. Fukami, *Tetrahedron Letters* 1968, 2777.
- [13] R. R. Fraser, M. Kaufman & P. Morand, *Canad. J. Chemistry* 47, 403 (1969).
- [14] vgl. z. B. J. B. Stothers, 'Carbon-13 NMR Spectroscopy', Academic Press, New York, 1972.
- [15] Pretsch-Clerc-Seibl-Simon, «Strukturaufklärung organischer Verbindungen», Springer-Verlag, Berlin 1976.