

## 222. Inhaltsstoffe des *Osmanthus*-Absolues

4. Mitteilung: Megastigma-5,7(*E*),9-trien-4-on und Megastigma-5,8(*E*)-dien-4-on

von Roman Kaiser und Dietmar Lamparsky

Givaudan Forschungsgesellschaft AG, 8600 Dübendorf-Zürich

(14. VII. 78)

---

### Constituents of *Osmanthus Absolute*, 4th Communication.

Megastigma-5,7(*E*),9-triene-4-one and Megastigma-5,8(*E*)-diene-4-one

#### Summary

In continuation of our communications on constituents of *Osmanthus absolute*, we now report on the occurrence of the two title compounds **1** and **2a** in this natural substrate (0.01–0.02% each). Their structures were confirmed by synthesis starting from  $\beta$ -ionone *via* the common intermediate 4-oxo- $\beta$ -ionol (**9**). Some further minor components bearing corresponding structural features are tabulated in view of possible biogenetic pathways leading to **1** or **2a**, respectively.

In order to clarify the olfactory behaviour, we also synthesized some analogous derivatives in the irone series, these substances being not yet found in nature.

---

**Einleitung.** – Drei früher erschienene Mitteilungen über Inhaltsstoffe des *Osmanthus*-Absolues behandelten Epoxy-megastigmadiene mit der Sauerstoffbrücke zwischen C(2) und C(5) [1a] bzw. C(7) [1b] und die vier isomeren 7-Oxo-dihydrotheaspirane [1c].

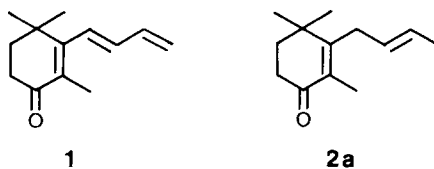
Als Fortsetzung dieser Mitteilungsreihe möchten wir im folgenden die zu je 0,01–0,02% im *Osmanthus*-Absolue enthaltenen Cyclohexenon-Derivate **1** und **2a** beschreiben.

**2a** ist kürzlich nach Abschluss unserer Untersuchungen ebenfalls als Spurenkomponente des *Virginia*-Tabaks und der Passionsfrucht bekannt geworden [2]<sup>1)</sup>.

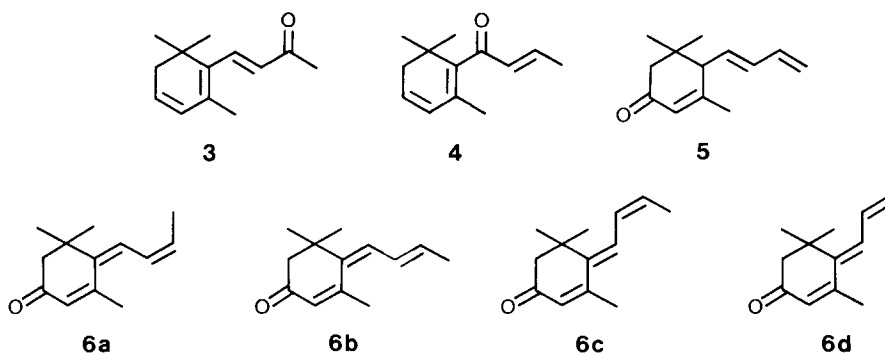
**Isolierung.** – Die neuen Verbindungen lagen wie die 7-Oxo-dihydrotheaspirane [1c] im Destillationsbereich mit Siedepunkten zwischen 85° und 110°/0,07 Torr (8,5% des *Osmanthus*-Absolues) angereichert vor, aus dem sie auf säulenchromatographischem Wege (Kieselgel, Hexan/Äther 15:1) weiter aufkonzentriert wurden.

Die Spektren der mit Hilfe der präp. GC. in 90–95proz. Reinheit isolierten Proben sprachen für die Struktur des Megastigma-5,7(*E*),9-trien-4-ons (**1**) bzw. des Megastigma-5,8(*E*)-dien-4-ons (**2a**). Den endgültigen Strukturbeweis erbrachte ihre anschliessend beschriebene Synthese.

<sup>1)</sup> Wir danken Dr. G. Ohloff für die Überlassung des Vortragsmanuskriptes.



Das Trienon **1** besitzt die Oxydationsstufe des Dehydro- $\beta$ -jonons (**3**), des  $\beta$ -Damascenons (**4**) bzw. der Megastigmatrienone **5** und **6a-d**, die sämtlich zu 0,005–0,05% auch im *Osmanthus*-Absolue enthalten sind.

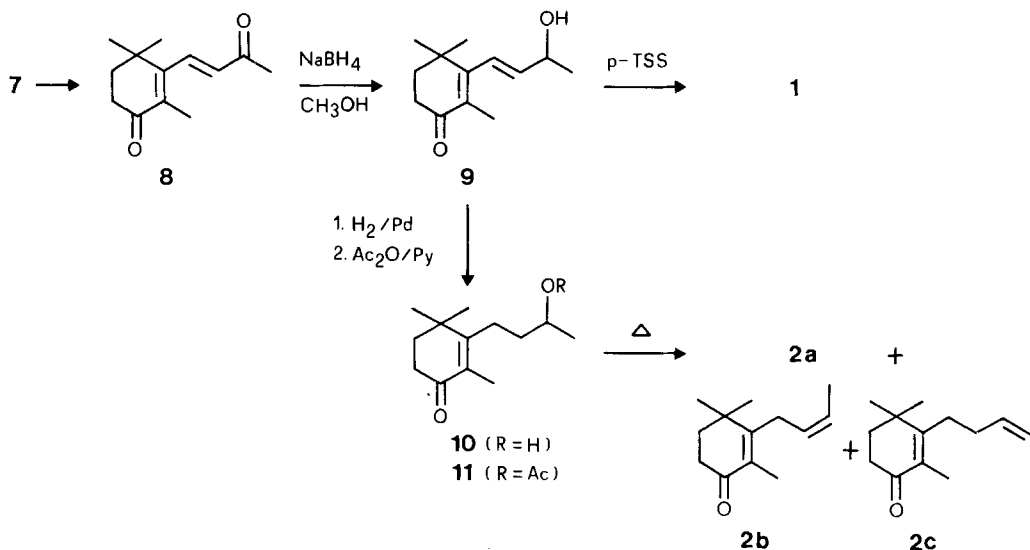


Während Dehydro- $\beta$ -jonon (**3**) einen mit  $\beta$ -Jonon vergleichbaren Veilchen-geruch, das zum ersten Male im Rosenöl nachgewiesene  $\beta$ -Damascenon (**4**) [3] einen fruchtartigen, rosenartigen Charakter und die als Tabakinhaltsstoffe [4] bekannten und in ihrer Synthese [5–7] beschriebenen Megastigmatrienone **5–6d** einen tabakartigen, balsamischen, holzigen Geruch besitzen, unterscheidet sich **1** in charakteristischer Weise von diesen und zeichnet sich durch einen teartigen, würzigen, an Trockenfrüchte erinnernden Geruch aus. **2a** besitzt dagegen einen ansprechenden fruchtig-blumigen und zugleich holzigen Geruch.

**Synthese.** – Das Megastigma-5,7 (*E*),9-trien-4-on (**1**) stellten wir durch selektive Reduktion des synthetisch leicht aus  $\beta$ -Jonon (**7**) zugänglichen 4-Oxo- $\beta$ -jonons (**8**) [8] [9] mit Natriumborhydrid in methanolischer Lösung und anschliessende säurekatalysierte Dehydratisierung des erhaltenen 4-Oxo- $\beta$ -jonols (**9**) her.

Das Megastigma-5,8 (*E*)-dien-4-on (**2a**) erhielten wir zusammen mit seinem 8 (*Z*)-Isomeren (**2b**) und dem Isomeren mit endständiger Doppelbindung (**2c**) (Verhältnis 4:1:1) durch Pyrolyse des 4-Oxo-dihydro- $\beta$ -jonylacetats (**11**), welches leicht aus **9** durch selektive Hydrierung der Seitenketten-Doppelbindung (Pd/BaSO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) zum 4-Oxo-dihydro- $\beta$ -jonol (**10**) und anschliessender Acetylierung zugänglich ist. **11** kann wie beschrieben [10] auch durch MnO<sub>2</sub>-Oxydation des Dihydro- $\beta$ -jonylacetats hergestellt werden.

**2a** entsteht ebenfalls in 10–30proz. Ausbeute durch Behandlung von Epoxy- $\beta$ -jonol oder Epoxy- $\beta$ -damascol mit Schwefelsäure/Dioxan [2].



Wie in der 1. Mitteilung [1a] kurz angedeutet, werden die im *Osmanthus*-Absolue als Hauptkomponenten enthaltenen Jononkörper  $\beta$ -Jonon (7, 7,6%)<sup>2)</sup>, Dihydro- $\beta$ -jonon (6,4%), Dihydro- $\beta$ -jonol (3,0%) und  $\alpha$ -Jonon (0,6%) im Bereich der kleineren Komponenten bzw. Spurenkomponenten von einer grossen Zahl ihrer Derivate begleitet. Es handelt sich dabei hauptsächlich um am C(2), C(3) bzw. C(4) oxydierte Verbindungen oder ihre entsprechenden Reduktions- bzw. Cyclisierungsprodukte. Die im *Schema 1* wiedergegebene Zusammenstellung von im *Osmanthus*-Absolue enthaltenen, am C(4) funktionalisierten Derivaten des  $\beta$ -Jonons soll die Megastigman-Körper 1 und 2a im Lichte möglicher Biogenese-Wege zeigen. (Die unter den Formeln notierten %-Gehalte beziehen sich ebenfalls auf den destillierbaren Anteil des Absolues).

Die bifunktionellen Jononkörper 8, 9, 10, 13 und 14 wurden bereits als Metaboliten von  $\beta$ -Jonon (7) im tierischen Organismus beschrieben und ausserdem synthetisch hergestellt [10][11].

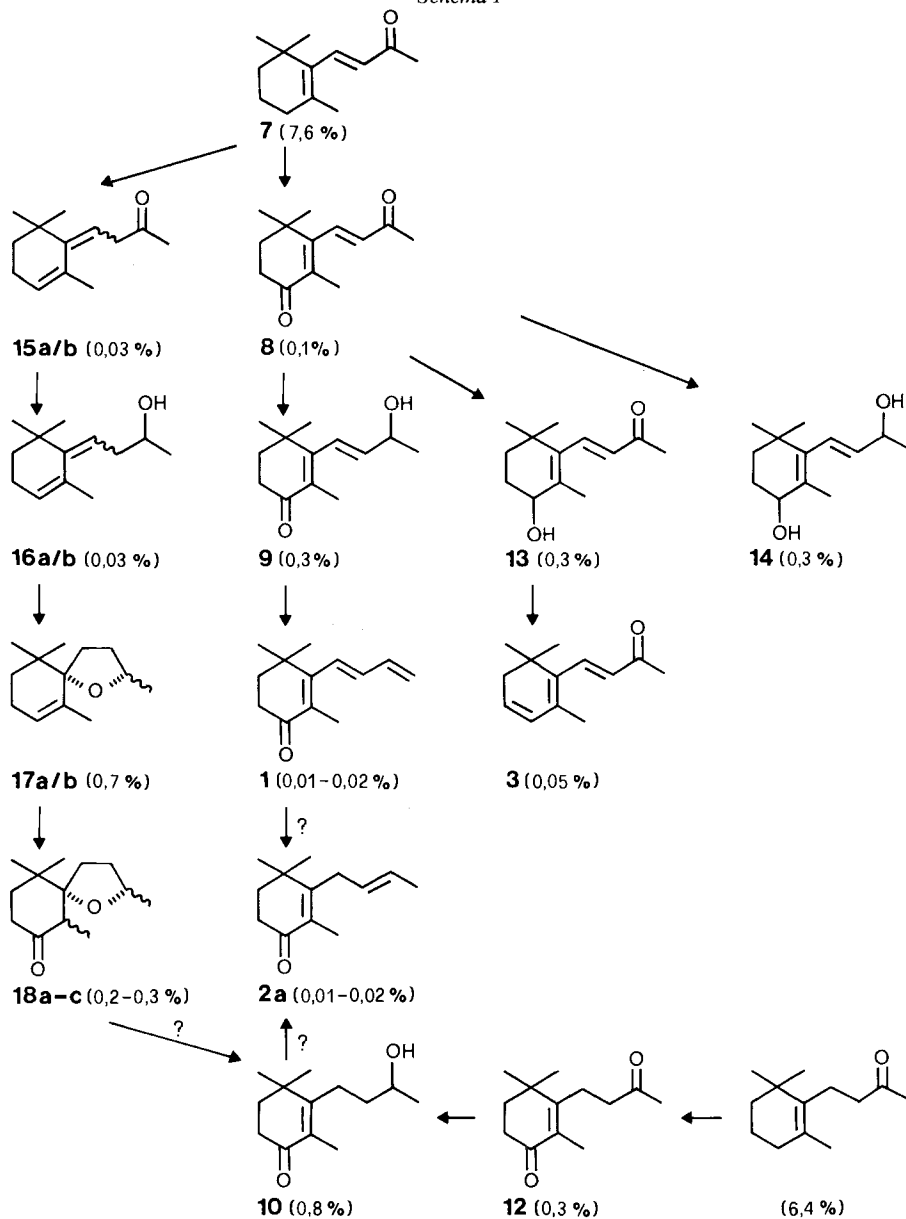
**Synthetische Analoga mit Iron-Struktur.** - Analog dem für 1 und 2a gezeigten Weg stellten wir für olfaktorische und physikal-chemische Vergleichszwecke die im *Osmanthus*-Absolue nicht nachgewiesenen, aber als Naturstoffe plausiblen Homologen von 1 und 2a, das 2-Methylmegastigma-5,7(*E*),9-trien-4-on (26) und das 2-Methylmegastigma-5,8(*E*)-dien-4-on (27a), her.

Das als Ausgangsprodukt benötigte 4-Oxo- $\beta$ -iron (22) war bequem durch Epoxidierung von  $\alpha$ -Iron (19) zum  $\alpha$ -Ironepoxid (20), Epoxid-Öffnung mit katalytischen Mengen Natriummethylat in Methanol zum 4-Hydroxy- $\beta$ -iron (21) und anschließende Oxydation zugänglich.

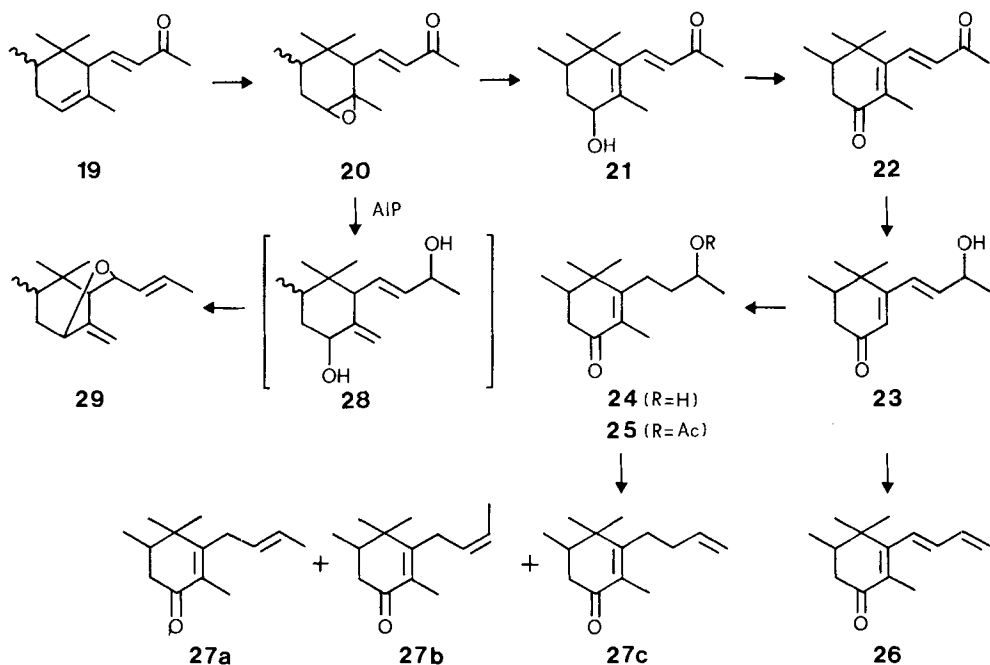
Da für andere präparative Zwecke das 4-Hydroxy- $\gamma$ -irol (28) benötigt wurde, behandelten wir ausserdem das  $\alpha$ -Ironepoxid-Isomerengemisch (20) mit Aluminium-

<sup>2)</sup> Die Procente beziehen sich auf den destillierbaren Anteil des Absolues von 46%, vgl. [1a].

Schema 1



isopropylat in 2-Propanol (130°) in der Hoffnung, dass nach primär verlaufender Reduktion der Carbonylgruppe und anschliessender Öffnung des Epoxidrings unter Eliminierung eines  $\beta$ -Protons an der C(5)-Methylgruppe das gewünschte Produkt entstehen würde. Das GC. des Rohproduktes zeigte aber neben schweren flüchtigen Verbindungen zu rund 35% eine Verbindung mit bedeutend kürzerer Retentions-



zeit, die sich nach ihrer Isolierung als 4,7-Epoxy-2-methylmegastigma-5(11), 8(*E*)-dien (**29**) erwies.

Das als Produkt erwartete **28** geht unter diesen Reaktionsbedingungen offensichtlich eine intramolekulare Cyclisierung unter Assistenz der Hydroxylgruppe am C(9) als Abgangsgruppe und gleichzeitiger Doppelbindungsverschiebung ein. Die Interpretation des Massenspektrums von **29** erlaubte weitere Rückschlüsse auf eine bisher unbekannt gebliebene Spurenkomponente im *Osmanthus*-Absolue, über deren Strukturaufklärung wir in einer folgenden Mitteilung<sup>3)</sup> berichten werden.

#### Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von *Ernst Scholz* und *Edwin Schwendener*)

*Allgemeine Bemerkungen.* Die UV.-Spektren wurden auf einem *Beckman-DB-G*-Spektrometer aufgenommen: Die  $\lambda_{\max}$  sind in nm angegeben (in Klammern die *c*-Werte). Für alles andere vgl. [1a].

*Isolierung des Megastigma-5,7(E),9-trien-4-ons (1) und des Megastigma-5,8(E)-dien-4-ons (2a).* Die säulenchromatographische Auftrennung der Fraktion 85–110°/0,07 Torr (8,5% des *Osmanthus*-Absolues) lieferte nach der Eluierung des  $\beta$ -Jonons, Dehydro- $\beta$ -jonons, 4-Äthylguaiaacols und Eugenols (Hexan/Äther 20:1) mit Hexan/Äther 15:1 Fraktionen, die zusammen rund 200 mg wogen und neben Eugenol als grösserer Begleitkomponente das Ketongemisch **1** und **2a** zu über 60% enthielten. In diesen Fraktionen waren als kleinere Komponenten ebenfalls 6-Hydroxy-dihydrotheaspiran (*A*<sub>1</sub>) [1c], 6-Hydroxy-dihydrotheaspiran (*A*<sub>2</sub>) [1c], Epoxy- $\beta$ -jonon, Pseudojonon, 4-Äthylphenol, *p*-Methoxyphenyllessigsäuremethylester und der entsprechende Äthylester, Essigsäure-(*p*-methoxyphenyläthyl)ester, 4-(2,3,6-Trimethylphenyl)-butan-2-on und 4-(2,3,6-Trimethylphenyl)-but-3-en-2-on enthalten. Mit Hilfe der präp. GC. wurden von **1** und **2a** je 20 mg in 90–95proz. Reinheit isoliert.

**1.** – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 223 (12800), 294 (12770). – IR.: 1665, 1595, 1350, 1331, 1299, 1198, 1090, 1005, 902. – NMR.: 1,20 (2 zusammenfallende *s*, 6 H); 1,84 (*m*, 2 H–C(2)); 1,86 (*s*, H<sub>3</sub>C–C(5)); 2,48 (*m*,

<sup>3)</sup> In Vorbereitung.

2 H-C(3)); 5,1-5,4 (*m*, 2 H-C(10)); 6,1-6,8 (*m*, H-C(7), H-C(8) und H-C(9)). - MS.: 190 ( $M^+$ , 85), 175 (52), 147 (45), 134 (88), 133 (83), 119 (97), 105 (74), 91 (100), 77 (39), 55 (35), 41 (54).

**2a.** - UV. ( $C_2H_5OH$ ): 248 (13690). - IR.: 1670, 1610, 1352, 1338, 1304, 1198, 1085, 1035, 1024, 965. - NMR.: 1,12 (2 zusammenfallende *s*, 6 H); 1,69 und 1,75 (je *m*,  $H_3C-C(9)$ ); 1,75 (*s*,  $H_3C-C(5)$ ); 1,82 (*m*, 2 H-C(2)); 2,45 (*m*, 2 H-C(3)); 2,98 (*m*, 2 H-C(7)); 5,20-5,55 (*m*, H-C(8) und H-C(9)). - MS.: 192 ( $M^+$ , 33), 177 (17), 137 (100), 121 (41), 109 (57), 107 (39), 93 (32), 81 (29), 67 (36), 55 (47), 41 (43).

4-(2,6,6-Trimethyl-3-oxo-cyclohex-1-en-1-yl)-but-3-en-2-ol (4-Oxo- $\beta$ -jonol) (**9**). Zu einer auf 10° gekühlten Lösung von 72,0 g (0,346 mol) 4-Oxo- $\beta$ -jonon (**8**) [8] [9] vom Smp. 52,5-53,5° in 480 ml Methanol wurden im Verlaufe von 10 Min. unter gutem Rühren und externer Kühlung portionenweise insgesamt 4,00 g (0,106 mol) Natriumborhydrid so zugegeben, dass die Reaktionstemperatur 13° nicht überschritt. Anschliessend wurde weitere 15 Min. bei 10° gerührt, dann mit der 4fachen Menge Wasser versetzt und das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Einengen der Ätherphase verblieben 73 g Rohprodukt, das nach GC. zu über 90% **9** enthielt. Zur spektroskopischen Charakterisierung gelangte eine im Kugelrohrföfen destillierte Probe. - IR.: 3420, 1660, 1595, 1200, 1139, 1095, 1030, 970, 940. - NMR.: 1,18 (2 zusammenfallende *s*, 6 H); 1,37 (*d*,  $J \sim 6,5$ ,  $H_3C-C(9)$ ); 1,80 (*s*,  $H_3C-C(5)$ ); 1,90 (*m*, 2 H-C(2)); 2,52 (*m*, 2 H-C(3)); 4,50 (br.*m*, H-C(9)); 5,70 (*d*  $\times$  *d*,  $J(7, 8) \sim 16$ ,  $J(8,9) \sim 5,5$ , H-C(8)); 6,27 (*d*,  $J(7,8) \sim 16$ , H-C(7)). - MS.: 208 ( $M^+$ , 3), 193 (20), 165 (100), 137 (36), 123 (25), 109 (26), 107 (24), 91 (19), 79 (15), 67 (12), 55 (15), 43 (39).

Megastigma-5,7(E),9-trien-4-on (**1**). Eine Lösung von 70 g rohem **9** und 1,5 g *p*-Toluolsulfonsäure in 300 ml Toluol wurde 40 Min. unter gleichzeitiger Entfernung des Reaktionswassers bei Rückflusstemperatur gerührt. Das abgekühlte Gemisch wurde mit 300 ml Äther versetzt, je 3mal mit  $Na_2CO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es verblieben 61 g Rohprodukt, welches nach GC. zu über 90% **1** enthielt. Die Destillation über eine 15-cm-Widmerkolonne ergab 45,0 g ( $\cong 70,5\%$ ) über 94proz. **1** vom Sdp. 74-75°/0,06 Torr. Gleiche spektrale Daten wie die aus dem Absolut isolierte Verbindung.

4-(2,6,6-Trimethyl-3-oxo-cyclohex-1-en-1-yl)-butan-2-ol(4-Oxo-dihydro- $\beta$ -jonol) (**10**). Eine Lösung von 44,1 g ( $\sim 0,21$  mol) rohem **9** in 350 ml Äthanol wurde mit 0,20 g 10proz. Pd/BaSO<sub>4</sub> versetzt und bis zur Aufnahme von 0,20 mol Wasserstoff (5,0 l, 1 Std.) bei Normaldruck hydriert. Nach Filtrieren und Eindampfen verblieben 42,5 g Rohprodukt, welches nach GC. zu über 85% **10** enthielt. Zur spektroskopischen Charakterisierung gelangte eine Probe, welche mittels präp. GC. auf eine Reinheit von 95% gebracht und anschliessend aus Hexan/Äther 4:1 umkristallisiert wurde, Smp. 55-57°. - UV. ( $C_2H_5OH$ ): 248 (14494). - IR. ( $CHCl_3$ ): 3610, 3460, 1655, 1608, 1353, 1337, 1312, 1200, 1128, 1080, 1030, 1018, 1000, 950, 930. - NMR.: 1,20 (2 zusammenfallende *s*, 6 H); 1,26 (*d*,  $J \sim 6$ ,  $H_3C-C(9)$ ); 1,80 (*s*,  $H_3C-C(5)$ ); 1,50-2,0 (*m*, 2 H-C(2) und 2 H-C(8)); 2,1-2,6 (*m*, 2 H-C(3) und 2 H-C(7)); 3,88 (*m*,  $J \sim 6$ , H-C(9)). - MS.: 210 ( $M^+$ , 8), 195 (20), 165 (27), 152 (48), 137 (64), 109 (75), 93 (38), 79 (37), 67 (45), 55 (65), 43 (100), weitere charakteristische Fragmente bei 154 (37), 135 (39), 121 (35), 107 (37), 95 (34), 81 (35), 53 (37), 45 (52), 41 (92).

4-(2,6,6-Trimethyl-3-oxo-cyclohex-1-en-1-yl)-butan-3-yl-acetat(4-Oxo-dihydro- $\beta$ -jonylacetat) (**11**). 41,8 g ( $\sim 0,20$  mol) rohes **10** wurden in 31,6 g (0,40 mol) Pyridin gelöst, mit 30,5 g (0,30 mol) Essigsäureanhydrid versetzt und anschliessend 16 Std. bei RT. gerührt, dann mit 200 ml Hexan verdünnt, die Lösung 4mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Destillation des Rohproduktes (42,5 g) über eine 15-cm-Widmerkolonne ergab 35,4 g über 93proz. **11** vom Sdp. 108-110°/0,05 Torr. Zur Charakterisierung gelangte eine Probe von 98proz. Reinheit (präp. GC.). - UV. ( $C_2H_5OH$ ): 247 (14147). - IR.: 1740, 1670, 1610, 1240, 1200, 1134, 1076, 1022, 958, 948. - NMR.: 1,12 (2 zusammenfallende *s*, 6 H); 1,22 (*d*,  $J \sim 6$ ,  $H_3C-C(9)$ ); 1,72 (*s*,  $H_3C-C(5)$ ); 4,91 (*m*,  $J \sim 6$ , H-C(9)). - MS.: 252 ( $M^+$ , 1), 192 (100), 177 (34), 163 (93), 149 (19), 135 (49), 121 (60), 107 (24), 93 (19), 55 (19), 43 (48), weitere charakteristische Fragmente bei 137 (40), 109 (22), 79 (13), 67 (12), 41 (20).

Megastigma-5,8(E)-dien-4-on (**2a**). Als Pyrolyseapparat diente ein Quarzrohr von 50 cm Länge und 5 cm Durchmesser, welches mit Pyrexglasringen von 2-4 mm Durchmesser gefüllt und mit einem Heizmantel auf eine Temperatur von 500° konditioniert wurde. Eine Lösung von 30,4 g (0,12 mol) **11** in 120 ml Benzol wurde im Verlaufe von 2 Std. unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stickstoffstromes von 0,3 l/Min. in das Pyrolyserohr getropft, das Pyrolysegut in einem gekühlten Gefäss kondensiert, mit 200 ml Hexan verdünnt und die erhaltene Lösung je 2mal mit  $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Destillation des Rohproduktes (18,5 g) über eine 15-cm-Widmerkolonne ergab 12,8 g Produkt vom Sdp. 85-87°/0,08 Torr, welches sich nach

Kapillar-GC. (50 m UCON) aus **2a**, **2b** und **2c** im Verhältnis 4:1:1 zusammensetzte. Dieses Isomerenmisch wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Äther 20:1) und anschliessende Nachreinigung mit präp. GC. in die einzelnen Komponenten aufgetrennt (**2a** und **2b** jeweils >95proz., **2c** ~85proz.).

**2a**. - Gleiche spektrale Daten wie die aus dem Absolut isolierte Verbindung.

**2b**. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 247 (13026). - IR.: 1670, 1610, 1352, 1332, 1315, 1280, 1198, 1032, 1025, 835. - NMR.: 1,18 (2 zusammenfallende s, 6 H); 1,68 und 1,75 (je m, H<sub>3</sub>C-C(9)); 1,76 (s, H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,82 (t, J~7, 2 H-C(2)); 2,48 (t, J~7, 2 H-C(3)); 3,00 (d, J~6, 2 H-C(7)); 5,0-5,7 (m, H-C(8) und H-C(9)). - MS.: 192 (M<sup>+</sup>, 29), 177 (10), 137 (100), 121 (33), 109 (38), 107 (23), 93 (20), 79 (16), 67 (20), 55 (26), 41 (23).

**2c**. - IR.: 1670, 1645, 1610, 1351, 1334, 1311, 1198, 1082, 1030, 910. - NMR.: 1,18 (2 zusammenfallende s, 6 H); 1,78 (s, H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,82 (t, J~7, 2 H-C(2)); 2,1-2,3 (m, 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 2,48 (t, J~7, 2 H-C(3)); 4,95-5,20 (m, 2 H-C(10)); 5,6-6,1 (m, H-C(9)). - MS.: 192 (M<sup>+</sup>, 53), 177 (53), 163 (23), 137 (100), 123 (30), 109 (42), 93 (24), 81 (26), 67 (18), 55 (25), 41 (29).

*a*-Ironepoxid (**20**). Zu einer auf 10° gekühlten Mischung von 206,0 g (1 mol) *a*-Iron (*cis/trans* ~ 1:1) und 200 g wasserfreiem Natriumacetat in 1000 ml Methylenchlorid wurden unter gleichzeitigem Röhren 209 g (1,1 mol) 40proz. Peressigsäure innerhalb 50 Min. so getropft, dass die Temp. zwischen 5 und 9° lag. Anschliessend wurde noch 3 Std. bei RT. gerührt, dann durch Filtrieren das Natriumacetat entfernt, 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. Die Destillation des Rohproduktes (220 g) über eine 20-cm-Widmerkolonne ergab 199 g *a*-Ironepoxid-Isomerenmisch (≅89%) vom Sdp. 110-111°/0,04 Torr.

4-(2,5,6,6-Tetramethyl-3-hydroxy-cyclohex-1-en-1-yl)-but-3-en-2-on (4-Hydroxy-β-iron) (**21**). Zu einer Lösung von 99,5 g (0,45 mol) **20** in 300 ml Methanol wurden im Verlaufe von 5 Min. 40 ml einer 1,3M methanolischen Natriummethylat-Lösung getropft. Anschliessend wurde das Gemisch 3 Std. unter Rückfluss und Röhren erhitzt, die Hälfte des Methanols dann i.V. abdestilliert, das Konzentrat mit der 4fachen Menge Wasser versetzt und das Produkt mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Eindampfen verblieben 98,0 g Rohprodukt, welches nach GC. zu über 90% **21** enthielt und in dieser Form weiterverarbeitet wurde. Zur Charakterisierung gelangte eine im Kugelrohrföfen destillierte Probe. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 221 (8312), 284 (6313). - IR.: 3430, 1675, 1612, 1255, 1180, 1160, 1070, 1049, 1025, 980, 850. - NMR.: 0,88 und 1,03 (je 1s, je 3 H); 0,97 (d, J~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,82 (s, H<sub>3</sub>C-C(5)); 2,30 (s, H<sub>3</sub>C-C(9)); 3,94 (br. s, H-C(4)); 6,06 (d, J~16,5, H-C(8)); 7,20 (d, J~16,5, H-C(7)). - MS.: 222 (M<sup>+</sup>, 21), 207 (6), 137 (30), 123 (35), 109 (100), 95 (17), 91 (18), 77 (11), 69 (11), 55 (13), 43 (75).

4-(2,5,6,6-Tetramethyl-3-oxo-cyclohex-1-en-1-yl)-but-3-en-2-on (4-Oxo-β-iron) (**22**). Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 97,0 g (0,44 mol) **21** in 330 ml Äther wurden innerhalb 20 Min. 460 ml einer auf 0° abgekühlten wässrigen Lösung von 134,1 g (0,45 mol) Natriumdichromat-dihydrat und 123 g konz. Schwefelsäure unter intensiver Kühlung so getropft, dass die Temp. zwischen 0° und +3° blieb. Anschliessend wurde das Gemisch noch 10 Min. bei dieser Temp. weitergerührt, mit 300 ml Äther versetzt, die Ätherphase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Destillation des Rohproduktes (75,0 g) über eine 10-cm-Widmerkolonne ergab 61,0 g über 97proz. **22** vom Sdp. 120-122°/0,04 Torr. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 228 (9364), 272 (8670). - IR.: 1675, 1615, 1250, 1200, 1187, 1100, 1020, 980. - NMR.: 0,99 (d, J~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,07 und 1,17 (je 1s, je 3 H); 1,76 (s, H<sub>3</sub>C-C(5)); 2,40 (s, H<sub>3</sub>C-C(9)); 6,12 (d, J~16,5, H-C(8)); 7,29 (d, J~16,5, H-C(7)). - MS.: 220 (M<sup>+</sup>, 25), 177 (55), 163 (12), 150 (15), 136 (61), 135 (53), 121 (39), 107 (26), 91 (30), 77 (16), 43 (100).

4-(2,5,6,6-Tetramethyl-3-oxo-cyclohex-1-en-1-yl)-but-3-en-2-ol (4-Oxo-β-iron) (**23**). 60,0 g (0,27 mol) **22** wurden wie vorgängig für **8** beschrieben mit Natriumborhydrid reduziert. Es resultierten 59,7 g Rohprodukt, welches nach GC. zu über 90% **23** enthielt und in dieser Form weiterverarbeitet wurde. Zur Charakterisierung gelangte eine im Kugelrohrföfen destillierte Probe. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 263 (9222). - IR.: 3430, 1660, 1600, 1250, 1200, 1145, 1100, 1062, 1020, 970. - NMR.: 0,95 (d, J~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 0,99 und 1,10 (je 1s, je 3 H); 1,31 (d, J~6,5, H<sub>3</sub>C-C(9)); 1,77 (s, H<sub>3</sub>C-C(5)); 2,0-2,5 (m, H-C(2) und 2 H-C(3)); 4,45 (br. m, H-C(9)); 5,60 (d×d, J(7,8)~16, J(8,9)~5,5, H-C(8)); 6,20 (d, J(7,8)~16, H-C(7)). - MS.: 222 (M<sup>+</sup>, 7), 207 (17), 179 (100), 137 (32), 121 (40), 109 (58), 91 (24), 77 (18), 69 (26), 55 (18), 43 (69).

*2-Methyl-megastigma-5,7(E),9-trien-4-on (26)*. Analog der Dehydratisierung von **9** zu **1** wurden 52,0 g (0,23 mol) **23** behandelt. Die Destillation des Rohproduktes (35,0 g) über eine 15-cm-*Widmer*-kolonne ergab 28,5 g über 95proz. **26** vom Sdp. 107–108°/0,03 Torr. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 223 (13400), 290 (11790). - IR.: 1670, 1600, 1340, 1325, 1305, 1259, 1200, 1095, 1008, 955, 906. - NMR.: 0,92 (*d*, *J*~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,00 und 1,13 (je 1 s, je 3 H); 1,82 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,9–2,5 (*m*, H-C(2) und 2 H-C(3)); 5,0–5,5 (*m*, 2 H-C(10)); 6,0–6,8 (*m*, H-C(7), H-C(8) und H-C(9)). - MS.: 204 (M<sup>+</sup>, 75), 189 (34), 161 (20), 147 (41), 134 (86), 133 (40), 119 (100), 105 (44), 91 (58), 77 (18), 41 (30).

*4-(2,5,6,6-Tetramethyl-3-oxo-cyclohex-1-en-1-yl)-butan-2-ol(4-Oxo-dihydro-β-irrol) (24)*. Die analog der Herstellung von **10** durchgeführte selektive Hydrierung von 31,0 g (~0,14 mol) rohem **23** ergab 29,0 g Rohprodukt, welches über 85% (GC.) **24** enthält. Für die Aufnahme der Spektren wurde eine durch Kugelrohrdestillation auf rund 94proz. Reinheit gebrachte Probe verwendet. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 249 (12520). - IR.: 3440, 1660, 1610, 1350, 1320, 1198, 1130, 1078, 1012, 952, 932. - NMR.: 1,02 (*d*, *J*~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,10 und 1,27 (je 1 s, je 3 H); 1,32 (*d*, *J*~6, H<sub>3</sub>C-C(9)); 1,73 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(5)); 3,93 (*m*, H-C(9)). - MS.: 224 (M<sup>+</sup>, 25), 209 (50), 179 (72), 166 (100), 153 (66), 151 (91), 123 (59), 109 (45), 95 (27), 69 (27), 43 (40), weitere charakteristische Fragmente bei 191 (25), 149 (44), 137 (35), 121 (44), 81 (25), 55 (21).

*4-(2,5,6,6-Tetramethyl-3-oxo-cyclohex-1-en-1-yl)-butan-2-ylacetat(4-Oxo-dihydro-β-irylacetat) (25)*. Analog der Herstellung von **11** wurde aus 28,0 g (~0,11 mol) rohem **24** das Acetat **25** hergestellt. Die Destillation des Rohproduktes (32 g) über eine 5-cm-*Widmer*-kolonne ergab 23,2 g rund 93proz. **25** vom Sdp. 148°/0,1 Torr. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 247 (11850). - IR.: 1740, 1670, 1610, 1240, 1200, 1140, 1070, 1020, 950. - NMR.: 0,93 (*d*, *J*~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,00 und 1,17 (je 1 s, je 3 H); 1,26 (*d*, *J*~6, H<sub>3</sub>C-C(9)); 1,73 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(5)); 2,02 (*s*, H<sub>3</sub>CCOO-C(9)); 4,93 (*m*, H-C(9)). - MS.: 266 (M<sup>+</sup>, 1), 206 (100), 191 (21), 177 (57), 164 (15), 149 (26), 137 (23), 121 (22), 107 (12), 81 (9), 43 (30).

*2-Methyl-megastigma-5,8(E)-dien-4-on (27a)*. Analog der Herstellung von **2a** wurden 18,4 g (0,069 mol) **25** pyrolysiert. Die Destillation des Rohproduktes (10,5 g) über eine 10-cm-*Widmer*-kolonne ergab 5,7 g Produkt vom Sdp. 87–89°/0,05 Torr, welches sich nach Kapillar-GC. (50 m UCON) aus **27a**, **27b** und **27c** im Verhältnis von ca. 8:2:1 zusammensetzte. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Äther 20:1) und anschliessende Nachreinigung mit präp. GC. liessen sich **27a** und **27b** in über 93proz. Reinheit isolieren. **27c** fiel im Gemisch mit **27a** an.

**27a**. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 248 (11985). - IR.: 1670, 1610, 1199, 1160, 1085, 1060, 965. - NMR.: 0,93 (*d*, *J*~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 0,98 und 1,12 (je 1 s, je 3 H); 1,69 und 1,75 (je *m*, H<sub>3</sub>C-C(9)); 1,76 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,8–2,4 (*m*, H-C(2) und 2 H-C(3)); 2,94 (*m*, 2 H-C(7)); 5,20–5,55 (*m*, H-C(8) und H-C(9)). - MS.: 206 (M<sup>+</sup>, 100), 191 (27), 177 (20), 151 (94), 137 (36), 123 (59), 121 (50), 109 (22), 91 (16), 81 (25), 41 (22).

**27b**. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 247 (12840). - IR.: 1670, 1610, 1282, 1250, 1199, 1085, 1060, 1026, 835. - NMR.: 0,97 (*d*, *J*~6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,02 und 1,17 (je 1 s, je 3 H); 1,72 (*d* mit Feinaufspaltung, *J*~6, H<sub>3</sub>C-C(9)); 1,77 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,80–2,40 (*m*, H-C(2) und 2 H-C(3)); 3,02 (*d*, *J*~6, 2 H-C(7)); 5,1–5,7 (*m*, H-C(8) und H-C(9)). - MS.: 206 (M<sup>+</sup>, 97), 191 (20), 177 (24), 151 (100), 137 (27), 123 (48), 121 (45), 109 (17), 91 (15), 81 (19), 41 (17).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *R. Kaiser & D. Lamparsky*, *Helv. 61*, 373 (1978); b) *R. Kaiser & D. Lamparsky*, *Helv. 61*, 383 (1978); c) *R. Kaiser, A. Kappeler & D. Lamparsky*, *Helv. 61*, 387 (1978).
- [2] *G. Ohloff*, 'The Importance of Minor Components in Flavors and Fragrances', Abstracts of papers, VIIth International Congress of Essential Oils, Kyoto/Japan, October 7–11, 1977, Special Lecture 1 (vgl. auch *Perf. & Flavorist* 3, 11 (1978)).
- [3] *E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll & E.sz. Kováts*, *Helv. 53*, 541 (1970).
- [4] *A. J. Aasen, B. Kimland, S. O. Almqvist & C. R. Enzell*, *Acta chem. scand.* 26, 2573 (1972).
- [5] *E. Demole & P. Enggist*, *Helv. 57*, 2087 (1974).
- [6] US 3,268,589 vom 23.8.66 (*R. J. Reynolds Tobacco Comp.*).
- [7] US 3,217,718 vom 16.11.65 (*R. J. Reynolds Tobacco Comp.*).
- [8] *H. B. Henbest*, *J. chem. Soc.* 1951, 1074.
- [9] *K. Ina & H. Eto*, *Agric. biol. Chemistry* 35, 962 (1971).
- [10] *H. Ide & S. Toki*, *Biochem. J.* 119, 281 (1970).
- [11] *V. Prelog & H. L. Meier*, *Helv. 33*, 1276 (1950).