

## 2. Synthese von (-)-(R)-4-Hydroxy- $\beta$ -ionon und (-)-(5R,6S)-5-Hydroxy-4,5-dihydro- $\alpha$ -ionon aus (-)-(S)- $\alpha$ -Ionon

von Andreas Haag, Walter Eschenmoser und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(5. XI. 79)

Synthesis of (-)-(R)-4-Hydroxy- $\beta$ -ionone and (-)-(5R,6S)-5-Hydroxy-4,5-dihydro- $\alpha$ -ionone from (-)-(S)- $\alpha$ -ionone

### Summary

The absolute configuration of the chiral 4-hydroxy- $\beta$ -ionones and 5-hydroxy-4,5-dihydro- $\alpha$ -ionones has been determined by chemical connection with (-)-(S)- $\alpha$ -ionone *i.e.* by stereoselective epoxidation of the latter, followed by base catalyzed opening of the epoxide as well as by its hydride reduction.

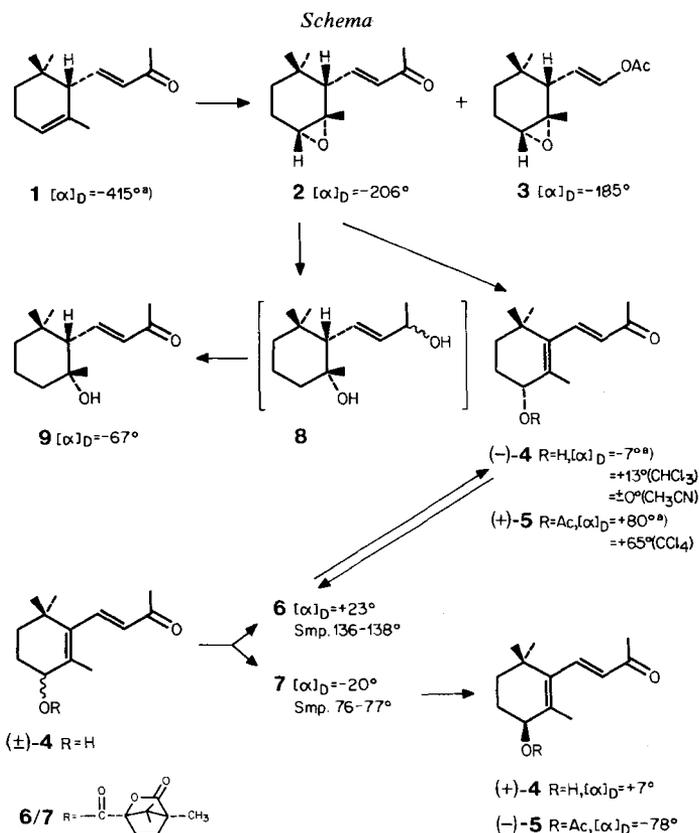
Eine vor kurzem erschienene Arbeit von *Frei et al.* [1], in welcher die absolute Konfiguration der enantiomeren 4-Hydroxy- $\beta$ -ionone angegeben wird, veranlasst uns, unsere eigenen Ergebnisse auf diesem Arbeitsgebiet bekannt zu geben<sup>1)</sup>. Sie stimmen mit den Schlussfolgerungen dieser Autoren überein.

Die Chiralität der an C(2) und C(3) oxygenierten  $\beta$ -Ionone<sup>2)</sup> ist in früheren Arbeiten ([3] bzw. [4]) bestimmt worden. Diejenige der C(4)-O-substituierten  $\beta$ -Ionone war zu Beginn der vorliegenden Arbeit noch nicht bestimmt. Ihre Kenntnis ist für uns wichtig im Zusammenhang mit Synthesen optisch aktiver Carotinoide, die, wie z.B. Isokryptoxanthin, Isozeaxanthin *etc.* (vgl. [5]) Sauerstoff-Funktionen an C(4) tragen. Sie ermöglicht auch weitere Information über die Stereochemie der biologischen Hydroxylierung von  $\beta$ -Ionon und Derivaten [6]. Für unsere Zwecke kam nur eine präparativ ergiebige Synthese mit stereochemisch eindeutig verlaufenden Reaktionsschritten in Frage. Wir gingen vom konfigurativer festgelegten (-)-(S)- $\alpha$ -Ionon (**1**) [7] aus und erreichten eine Übertragung der Asymmetrie von C(6) auf C(4) in folgender Weise (*Schema*): (-)-(S)- $\alpha$ -Ionon (**1**)<sup>3)</sup> wurde nach *Karrer & Stürzinger* [10] mit Phthalmonopersäure epoxydiert. Diese Epoxydierung erfolgt, wie aus mehreren Arbeiten bekannt ist, stereoselektiv *cis* zur Seitenkette [7b] [11]. Bei Verwendung von *m*-Chlorperbenzoesäure entstand regelmässig zu 5-10% ein Nebenprodukt, das vom Hauptprodukt **2** zwar im Gas-

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen von *W. Eschenmoser* am 5. internationalen Carotinoid-Symposium, Juli 1978, Madison, USA; s. auch [2].

<sup>2)</sup> Mit Ausnahme von **3** wird bei den Iononderivaten die Carotinoidnumerierung verwendet.

<sup>3)</sup> Gewonnen durch Umkristallisation der diastereomeren Menthylhydrazone aus Äthanol nach [8] und Spaltung mit Brenztraubensäure in Eisessig (vgl. [9]).



<sup>a)</sup> Alle Messungen, sofern nicht anders angegeben, in Äthanol und bei RT.

nicht aber im Säulen-Chromatogramm abgetrennt werden konnte. Wir vermuten, dass es sich um das *trans*-Epoxid ((4*S*, 5*R*, 6*S*)-4,5-Epoxy-4,5-dihydro-*a*-ionon) handelt. Ein Nebenprodukt, das sich mit der Phthalmonopersäure-Methode zu ca. 2% bildete, liess sich chromatographisch gut abtrennen. Es erwies sich als (-)-(1'*S*, 2'*S*, 3'*R*)-Essigsäure-[2-(2', 3'-epoxy-2', 6', 6'-trimethylcyclohexyl)-(*E*)-vinyl]ester (**3**).

Bei Behandlung des Epoxides **2** mit NaOCH<sub>3</sub> in Methanol bei Raumtemperatur bildete sich in guter Ausbeute optisch aktives 4-Hydroxy- $\beta$ -ionon ((-)-**4**), dem aufgrund des sterischen Verlaufes dieser basenkatalysierten Epoxidöffnung<sup>4)</sup> (*R*)-Konfiguration zukommen muss. Acetylierung ergab das Derivat **5**. Die optische Reinheit von (-)-**4** wurde mit Eu(tfc)<sub>3</sub><sup>5)</sup> nach [16] überprüft. Es konnte keine Bei-

4) Die Deprotonierung des stark abgeschirmten H-C(6) wird erleichtert wegen der Azidifizierung durch die Enon- und Epoxidfunktionen (vgl. dazu [12]); ähnliche Reaktionen sind an optisch inaktiven Epoxiden und ohne Hinblick auf die Konfiguration von Reaktanten und Produkten beobachtet worden [13-15].

5) Tris[3-(trifluormethyl-hydroxymethyliden)-(+)-camphorato]europium.

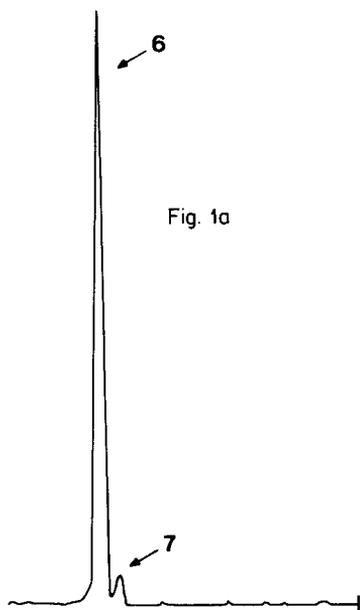


Fig. 1a. HPLC. des Camphansäureesters (Rohprodukt) **6** aus (-)-**4**

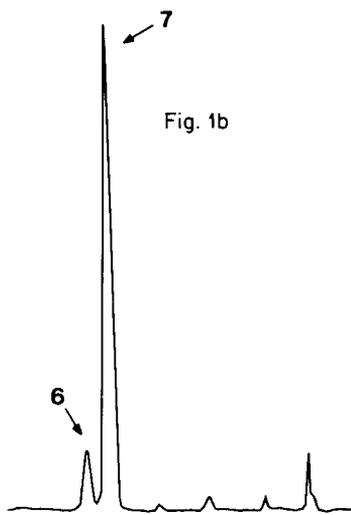


Fig. 1b. HPLC. der Mutterlauge von **6/7** nach Auskristallisation des polareren Esters **6**

mischung des Enantiomeren festgestellt werden. Als genauer erwies sich eine HPLC.-Untersuchung (s. Fig. 1a) am aus (-)-**4** hergestellten Camphansäureester **6**. Daraus ergab sich für **6** bzw. (-)-**4** ein optischer Reinheitsgrad von 97%. Das 4-Hydroxy- $\beta$ -ionon ((-)-**4**) stimmt im übrigen in allen Eigenschaften mit denen des früher gewonnenen [17] racemischen Produktes ( $\pm$ )-**4** überein; für ergänzende Spektraldaten siehe exper. Teil.

Die leichte HPLC.-Trennung der diastereomeren Camphansäureester **6** und **7**<sup>6)</sup> liess sich auch auf eine Trennung durch Umkristallisation übertragen. In Übereinstimmung mit *Frei et al.* [1], welche dasselbe Verfahren zur Spaltung des rac. 4-Hydroxy- $\beta$ -ionons (( $\pm$ )-**4**) benutzt haben, erhielten wir aus dem Gemisch **6/7** als schwerer lösliches Kristallisat die Verbindung **6**, die durch Verseifung mit (-)-**4** und diese durch Veresterung mit **6** verknüpft wurde. Aus der Mutterlauge (s. Fig. 1b) wurde nach präparativer HPLC. das ebenfalls kristallisierte Diastereomer **7** erhalten.

Milde Reduktion von Epoxid **2** mit Diisobutylaluminiumhydrid (= DIBAL)<sup>7)</sup> ergab **8**, welches ohne weitere Charakterisierung mit MnO<sub>2</sub> zum kristallisierten (-)-(5*R*,6*S*)-5-Hydroxy-4,5-dihydro- $\alpha$ -ionon (**9**) oxydiert wurde. Damit ist auch die Chiralität dieser für Synthesen nicht uninteressanten Carotinoid-Endgruppe sichergestellt.

6) Die Enantiomertrennung von Alkoholen *via* ihre Camphansäureester stammt von *Gerlach* [18]; eine neuere erfolgreiche Anwendung ist in [19] beschrieben.

7) Die Reduktion des rac. Epoxids mit LiAlH<sub>4</sub> ist schon lange bekannt.

Mit der Festlegung der Chiralität der enantiomeren 4-Hydroxy- $\beta$ -ionone ist nun auch die Chiralität des (-)-4-Hydroxy- $\beta$ -ionons, das *Mikami et al.* [6c] als Metabolit von *Aspergillus niger* nach Zugabe von  $\beta$ -Ionon zur Kultur neben (-)-(*S*)-2-Hydroxy- $\beta$ -ionon erhalten haben, bekannt. Trotz der festgestellten sehr schwachen Drehung ( $[\alpha]_D = -0,6^\circ$  in MeOH) kann, besonders auch aufgrund des *O*-Acetylderivates mit  $[\alpha]_D = +31,2^\circ$  (CCl<sub>4</sub>), auf (*R*)-Chiralität geschlossen werden. Beide isolierten Metaboliten sind also, eine *P*-spirale Konformation des Cyclohexenringes vorausgesetzt, an den zur pseudoaxialen C(1)-CH<sub>3</sub> entgegengesetzten axialen bzw. pseudoaxialen Stellungen an C(2) oder C(4) substituiert worden. Eine Hydroxylierung an C(3) wurde nicht beobachtet, was mit der soeben genannten konformationsspezifischen Hydroxylierung in Beziehung gebracht werden kann.

Für das im *Osmanthus*-Absolue zu 0,3% aufgefundene 4-Hydroxy- $\beta$ -ionon [15] sind keine chiroptischen Daten angegeben.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.018-0.78) für die Unterstützung dieser Arbeit, den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Analysendaten und Spektren, und Herrn *P. Uebelhardt* für die Hilfe bei der Durchführung einiger Versuche. Herrn Dr. *P. Rüedi* haben wir für seine Hilfe bei den HPLC.-Trennungen zu danken.

### Experimenteller Teil

1. *Vorbemerkungen.* Angaben über Spektraldaten und verwendete Geräte s. [20]. Ausserdem: <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren wurden auf einem *Varian* EM-390 (90 MHz) bzw. XL-200-Spektrometer (200 MHz), UV/VIS.-Spektren auf einem mikroprozessor-gesteuerten *Perkin-Elmer* 555-Spektrophotometer und optische Rotationen auf einem *Perkin-Elmer* Polarimeter 241 aufgenommen. Die HPLC.-Trennungen erfolgten an *Lichrosorb*-SI-60-Säulen (7 $\mu$ , 250 $\times$ 4,6 mm) bei 30 bar sowie präparativ auf einem *Dupont* 830 Liquid Chromatograph.

2. *Herstellung von (-)-(4*R*,5*S*,6*S*)-4,5-Epoxy-4,5-dihydro- $\alpha$ -ionon (2).* Eine Lösung von 1,0 g (-)-(*S*)- $\alpha$ -ionon [hergestellt nach [9]];  $[\alpha]_D = -415^\circ$  ( $c = 1,2$ , Äthanol); UV.: 226 (15100); CD. (Äthanol): 242 (-15,4) in 4 ml abs. Äther wurde bei 0° mit 25 ml 0,58*N* Phthalmonopersäurelösung in Äther tropfenweise versetzt und darauf 48 Std. bei RT. gerührt. Nach Ausschütteln mit Hydrogencarbonat, Trocknen und Chromatographie an Kieselgel (KG 60, *Merck*) mit Toluol/Essigester 9:1 erhielten wir aus der Hauptzone und nach Destillation bei 75°/0,05 Torr 745 mg **2**,  $[\alpha]_D^{20} = -208^\circ$  ( $c = 0,60$ , Äthanol),  $[\alpha]_D^{20} = -210^\circ$  ( $c = 0,59$ , CHCl<sub>3</sub>). - UV. (Methanol): 225 (14000). - CD. (Äthanol): 360 (0), 320 (+0,25), 275 (0), 222 (-10,66), 210 (-4,34). CD. (Hexan): 218 (-16,25). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3000*m*, 2980*s*, 2935*s*, 2870*m*, 1695*m*, 1670*s*, 1620*m*, 1450*m*, 1390*w*, 1380*w*, 1368*m*, 1265*m*, 1180*w*, 1145*w*, 1118*w*, 1095*w*, 1046*w*, 985*s*, 962*w*, 903*w*, 888*w*, 868*w*, 700*w*, 660*w*. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,70 und 0,86 (2 *s*, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C-C(1)); 1,20 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C-C(5)); 0,9-1,6 (*m*, 2 H, 2 H-C(2)); 1,90 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 2,05 (*d*, 1 H,  $J = 9$ , H-C(6)); 2,23 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C-C(9)); 3,03 (*t*, 1 H, H-C(4)); 6,04 (*d*, 1 H,  $J = 16$ , H-C(8)); 6,70 (*d* $\times$ *d*, 1 H,  $J = 16$  und 9, H-C(7)).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (202,29) Ber. C 74,92 H 9,68% Gef. C 74,88 H 9,58%

(-)-(1'*S*,2'*S*,3'*R*)-Essigsäure-[2-(2',3'-epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)-(E)-vinyl]ester (**3**) wurde aus Vorläufen des Kieselgelchromatogramms in 2proz. Ausbeute erhalten. Farblose Kristalle aus Hexan, Smp. 72-73°,  $[\alpha]_D = -185^\circ$  ( $c = 1,6$ , Äthanol). - IR. (KBr): 3080*w*, 3040*w*, 2960*s*, 2930*s*, 2860*m*, 1750*s*, 1665*m*, 1445*m*, 1370*m*, 1225*s*, 1182*m*, 1175*m*, 1140*w*, 1115*m*, 1090*s*, 1040*m*, 1000*w*, 960*m*, 945*m*, 922*m*, 898*m*, 870*w*, 798*m*, 710*m*, 660*w*. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,68 und 0,83 (2 *s*, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C-C(6')); 1,20 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C-C(2')); 1,82 (*d*, 1 H,  $J = 11$ , H-C(1')); 2,06 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>COO); 3,03 (*m*, 1 H, H-C(3')); 5,38 (*d* $\times$ *d*, 1 H,  $J = 13$  und 11, H-C(2)); 7,15 (*d*, 1 H,  $J = 13$ , H-C(1)).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (224,29) Ber. C 69,61 H 8,98% Gef. C 69,90 H 9,12%

3. *Herstellung von (-)-(5*R*,6*S*)-5-Hydroxy-4,5-dihydro- $\alpha$ -ionon (9).* Eine Lösung von 2,02 g **2** in 150 ml trockenem Äther wurde unter Rühren und Eiskühlung mit 4 ml DIBAL versetzt. Dann wurde noch 60 Min. bei RT. gerührt. Hierauf gossen wir die Lösung in eiskalte, gesättigte *Seignettesalz*-Lösung und extrahierten mit Äther. Das auf übliche Weise isolierte Rohprodukt **8** wurde hierauf in 100 ml Essigester mit 20 g Mangandioxid 30 Min. kräftig geschüttelt. Nach Filtration, Waschen mit Wasser, Trocknen, Eindampfen und Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Aceton 4:1 wurde

das erhaltene **9** aus Hexan kristallisiert: 1,08 g (53%) farblose Kristalle mit Smp. 95,2-95,7°,  $[\alpha]_D^{20} = -67^\circ$  ( $c = 0,98$ , Äthanol),  $[\alpha]_D^{20} = -54^\circ$  ( $c = 0,93$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - UV. (Äthanol): 228 (14400). - CD. (Äthanol): 355 (0), 315 (+0,20), 275 (0), 233 (-2,96), 215 (0), 210 (+0,90). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3610m, 3450m, 3040w, 3000w, 2950s, 2870m, 2840m, 1695m, 1675s, 1620s, 1455m, 1430w, 1385m, 1375w, 1360s, 1285w, 1250s, 1200w, 1183m, 1160w, 1145w, 1080m, 1050w, 1035w, 1000m, 972m, 968w, 935m, 915w, 850w. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,80 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,08 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 1,75 (d, 1 H,  $J = 10$ , H-C(6)); 2,32 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 2,83 (s, 1 H, HO), 6,03 (d, 1 H,  $J = 16$ , H-C(8)); 7,00 ( $d \times d$ , 1 H,  $J = 10$  und 16, H-C(7)). - MS.: 210 ( $M^+$ , 12), 195 (2), 192 (3), 177 (4), 159 (4), 153 (7), 152 (10), 149 (4), 139 (6), 137 (7), 134 (6), 125 (100), 109 (34), 107 (22), 83 (19), 69 (15), 55 (10), 43 (85).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (210,29) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 73,99 H 10,41%

4. Herstellung von (-)-(R)-4-Hydroxy- $\beta$ -ionon ((-)-4) aus Epoxid **2**. Eine Lösung von 1,3 g **2** in 9 ml Methanol wurde mit 0,58 ml 1,7N Natriummethanolat-Lösung versetzt und darauf 24 Std. unter N<sub>2</sub> gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser, Neutralisation mit verdünnter Salzsäure und üblicher Aufarbeitung wurde das erhaltene Öl chromatographisch an Kieselgel mit Toluol/Hexan/Aceton 3:6:2 gereinigt. Sdp. 130°/0,01 Torr (Kugelrohr), Ausbeute 845 mg (65%),  $[\alpha]_D = -7 \pm 1^\circ$  ( $c = 1,04$ , Methanol),  $[\alpha]_D = +13^\circ$  ( $c = 1,6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ),  $[\alpha]_D = 0^\circ$  ( $c = 1,42$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). - UV. (Methanol): 285 (8970), 219 (9150). - CD. (Methanol): 282 (-1,44), 209 (+2,85). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3600m, 3440 br., 3000m, 2960s, 2940s, 2860m, 2450w, 1690s, 1665s, 1610s, 1450m, 1360s, 1305w, 1290w, 1255s, 1170m, 1140w, 1070w, 1020m, 995m, 980m, 960m, 920w, 900w, 870w. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,04 und 1,06 (je s, 6 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,84 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 1,3-2,0 (m,  $\text{CH}_2$  und HO); 2,30 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 4,02 (m, 1 H, H-C(4)); 6,08 (d, 1 H,  $J = 16$ , H-C(8)); 7,18 (d, 1 H,  $J = 16$ , H-C(7)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (208,29) Ber. C 74,92 H 9,68% Gef. C 75,15 H 9,86%

5. Herstellung von (+)-(R)-4-Acetoxy- $\beta$ -ionon ((+)-5). Aus 700 mg (-)-4 und  $\text{Ac}_2\text{O}$ /Pyridin wurden nach üblicher Aufarbeitung 750 mg (89%) (+)-5, Sdp. 90-95°/0,01 Torr (Kugelrohr), erhalten,  $[\alpha]_D = +65^\circ$  ( $c = 1,77$ ,  $\text{CCl}_4$ ),  $[\alpha]_D = +80^\circ$  ( $c = 0,68$ , Äthanol). - UV. (Methanol): 279 (6200). - CD. (Hexan): 196 (+11,2). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3000m, 2960s, 2940s, 2860m, 1725s, 1690s, 1670s, 1610s, 1490m, 1450m, 1370m, 1330w, 1250s, 1170m, 1150w, 1080w, 1020s, 990m, 980w, 960m, 860w, 690w. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 1,00 und 1,03 (je s, 6 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,63 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 1,97 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 2,23 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 5,10 (t, 1 H,  $J = 4,5$ , H-C(4)); 6,00 (d, 1 H,  $J = 16$ , H-C(8)); 7,04 (d, 1 H,  $J = 16$ , H-C(7)).

6. Camphansäureester **6** aus (-)-4. Nach [18] wurden 70 mg (-)-4 mit 150 mg (-)-Camphansäurechlorid verestert. Zur HPLC-Analyse des Rohproduktes s. *Figur 1a*, weitere Daten s. Kap. 7.

7. Camphansäureester **6** und **7** aus ( $\pm$ )-4. Racemisches 4-Hydroxy- $\beta$ -ionon ( $\pm$ )-4 wurde aus *rac-a*-Ionon via Epoxydierung nach Kap. 2 und Epoxidöffnung nach Kap. 3 hergestellt. Eine Lösung von 2 g ( $\pm$ )-4 in 15 ml Pyridin wurde mit 2,14 g (-)-Camphansäurechlorid nach [18] verestert. Durch Kristallisation des Rohproduktes aus Äther und Umkristallisation aus Äther/Pentan 6:1 wurden 1,13 g (30%) (+)-Ester **6**, Smp. 137-138° erhalten. Durch präp. HPLC-Trennung an 2,3  $\times$  25 cm Lichrosorb ( $7\mu$ , SI-60) mit Isooctan/Chloroform/Methanol 200:50:0,3 bei 35 bar wurden aus der Mutterlauge weitere 8% reiner (+)-Ester **6** erhalten. Die unpolare Fraktion ergab 37% kristallisierten (-)-Ester **7**, Smp. 76-77° aus Pentan. **6**:  $[\alpha]_D = +23^\circ$  ( $c = 0,96$ , Äthanol). - UV. (Äthanol): 275 (8050), 216 (9070). - CD. (Äthanol): 333 (+0,35), 306 (0), 275 (-1,11), 266 (-0,97), 237 (-0,15), 222 (-0,76). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2995m, 2960s, 2930m, 2870m, 1800s, 1755m, 1725s, 1698m, 1678s, 1620m, 1470m, 1448m, 1398m, 1380w, 1360m, 1340w, 1310m, 1265s, 1250m, 1230w, 1168s, 1125w, 1098s, 1060s, 1015m, 990m, 965w, 931m, 899w, 883w, 868w. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,98, 1,06, 1,08, 1,09, 1,12, 1,70 und 2,32 (je s, je 3 H, 7  $\text{CH}_3$ ); 5,40 (t-artig, 1 H,  $J = 3$ , H-C(4)); 6,15 (d, 1 H,  $J = 16$ , H-C(8)); 7,20 (d, 1 H,  $J = 16$ , H-C(7)). - MS.: 388 ( $M^+$ , 2), 373 (17), 207 (10), 191 (21), 190 (93), 175 (30), 147 (27), 109 (13), 105 (14), 97 (14), 91 (17), 83 (53), 55 (43), 43 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_5$  (388,51) Ber. C 71,11 H 8,30% Gef. C 70,92 H 8,37%

7:  $[\alpha]_D = -20^\circ$  ( $c = 1,26$ , Äthanol). - UV. (Äthanol): 275 (8200), 216 (9400). - CD. (Äthanol): 325 (0), 275 (+1,54), 230 (0), 222 (-1,07). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3020m, 2960s, 2930s, 2870m, 1783s, 1740m, 1720s, 1690m, 1670s, 1610m, 1465m, 1448s, 1390m, 1370w, 1360s, 1350w, 1320w, 1308s, 1270s, 1168s,

1122w, 1100s, 1068s, 1030m, 990m, 955w, 930m, 895w, 880w, 865w. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 0,97, 1,05, 1,08, 1,09, 1,14, 1,76 und 2,24 (je s, je 3 H, 7  $\text{CH}_3$ ); 5,32 (*t*-artig, 1H,  $J=3$ , H-C(4)); 6,08 (*d*, 1H,  $J=16$ , H-C(8)); 7,10 (*d*, 1H,  $J=16$ , H-C(7)).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_5$  (388,51) Ber. C 71,11 H 8,30% Gef. C 71,39 H 8,36%

8. (-)-4 aus *Camphansäureester* 6. Eine Lösung von 100 mg 6 in 10 ml Methanol/Äther 1:1 wurde mit 10 Tropfen einer 10proz. methanolischen KOH-Lösung 8 Std. unter  $\text{N}_2$  geschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 52 mg (-)-4, Sdp.  $120^\circ/0,01$  Torr, erhalten. Die spektralen Daten stimmen mit denen in Kap. 4 überein; ebenso diejenigen der *O*-Acetylverbindung (+)-5 (Kap. 5).

9. (+)-4 aus *Camphansäureester* 7. Wie oben wurden 100 mg 7 verseift und aufgearbeitet: 48 mg (88%) (+)-4 mit  $[\alpha]_{\text{D}} = +7^\circ$  ( $c=0,95$ , Äthanol),  $[\alpha]_{\text{D}} = -15^\circ$  ( $c=0,69$ ,  $\text{CHCl}_3$ ),  $[\alpha]_{\text{D}} = 0^\circ$  ( $c=0,66$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Die übrigen spektralen Daten stimmen mit denen des Enantiomeren (-)-4 überein.

10. Herstellung von (-)-(*S*)-4-Acetoxy- $\beta$ -ionon ((-)-5). Aus 48 mg (+)-4 wurden wie in Kap. 5 47 mg (82%) (-)-5 erhalten,  $[\alpha]_{\text{D}} = -78^\circ$  ( $c=0,93$ , Äthanol). Die übrigen spektralen Daten stimmen mit denen des Enantiomeren (+)-5 überein.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 62, 1668 (1979).
- [2] A. Haag, Diplomarbeit, Universität Zürich 1979.
- [3] R. Buchecker, C. H. Eugster, H. Kjøsen & S. Liaaen-Jensen, *Helv.* 56, 2899 (1973); *idem*, *Acta chem. Scand.* B28, 449 (1974).
- [4] a) R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster, *Chimia* 25, 192 (1971); *idem*, *Helv.* 57, 631 (1974); R. Buchecker & C. H. Eugster, *Helv.* 56, 1121 (1973); b) K. Mori, *Tetrahedron Letters* 1973, 2635; *idem*, *Tetrahedron* 30, 1065 (1974); c) T. Fujimori, R. Kasuga, M. Noguchi & H. Kaneko, *Agric. biol. Chemistry* 38, 891 (1974).
- [5] O. Straub, 'Key to Carotenoids', Birkhäuser, Basel 1976.
- [6] a) H. J. Bielig & A. Hayasida, *Z. physiol. Chem.* 266, 99 (1940); b) V. Prelog & H. L. Meier, *Helv.* 33, 1276 (1950); c) Y. Mikami, E. Watanabe, Y. Fukunaga & T. Kasaki, *Agric. biol. Chemistry* 42, 1075 (1978).
- [7] a) C. H. Eugster, R. Buchecker, Ch. Tschärner, G. Uhde & G. Ohloff, *Helv.* 52, 1729 (1969); b) R. Buchecker, R. Egli, H. Regel-Wild, Ch. Tschärner, C. H. Eugster, G. Uhde & G. Ohloff, *Helv.* 56, 2548 (1973).
- [8] H. Sobotka, E. Bloch, H. Cahnmann, E. Feldbau & E. Rosen, *J. Amer. chem. Soc.* 65, 2061 (1943).
- [9] W. Eschenmoser, P. Uebelhart & C. H. Eugster, *Helv.* 62, 2534 (1979).
- [10] P. Karrer & H. Stürzinger, *Helv.* 29, 1829 (1946).
- [11] a) G. Ohloff & S. Mignat, *Liebigs Ann. Chem.* 652, 115 (1962); b) P. de Tribolet & H. Schinz, *Helv.* 37, 2184 (1954); c) R. Egli, Diplomarbeit, Universität Zürich 1970.
- [12] K. Shudo & T. Okamoto, *Tetrahedron* 33, 1717 (1977).
- [13] M. Rosenberger, P. McDougal, G. Saucy & J. Bahr, *Pure appl. Chemistry* 51, 871 (1979).
- [14] J. B. Heather, R. S. D. Mittal & Ch. J. Sih, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 3662 (1976).
- [15] R. Kaiser & D. Lamparski, *Helv.* 61, 2328 (1978).
- [16] H. Goering, J. N. Eikenberry & S. Koerner, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 5913 (1971).
- [17] a) P. Karrer & C. H. Eugster, *Helv.* 34, 1400 (1951); b) H. B. Henbest, *J. chem. Soc.* 1951, 1074.
- [18] H. Gerlach, *Helv.* 51, 1587 (1968); H. Gerlach & W. Müller, *ibid.* 55, 2277 (1972); H. Gerlach, K. Oertle & A. Thalman, *ibid.* 59, 755 (1976).
- [19] R. K. Müller, H. Mayer, K. Noack, J. J. Daly, J. D. Tauber & S. Liaaen-Jensen, *Helv.* 61, 2881 (1978).
- [20] R. Buchecker, C. H. Eugster & C. Litchfield, *Helv.* 60, 2780 (1977).