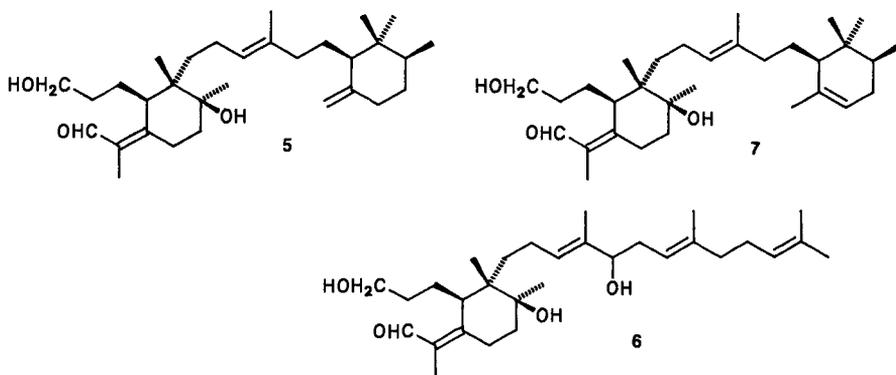


den *Ruzicka*-Irone [3], deren Konfiguration *Rautenstrauch* und *Ohloff* als (2*R*,6*S*)-**3** und (2*R*,6*S*)-**4** (s. unten, *Schema 2*) ermittelt hatten [4]. Demnach lag der Schluss nahe, dass Cycloiridale mit enantiomerer Iron-Substruktur existieren müssen.

Neben den Cycloiridalen **1** und **2** sind bis jetzt acht weitere Iridale mit gleicher seco-Ring-A-Struktur bekannt [5]. Da sich ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Daten für die Asymmetriezentren des B-Rings und ihre Umgebung nicht signifikant von den Werten unterscheiden, die für das Cycloiridal **5** (s. unten) gemessen wurden, dessen absolute Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse und vergleichende Abbaureaktionen bestimmt wurde [6], nahmen wir zunächst an [5], dass alle diese Verbindungen eine einheitliche (6*R*,10*S*,11*S*)-Struktur¹⁾ besitzen. Ein Beweis für diese These stand bisher jedoch aus. Wir hatten demnach die Fragen zu beantworten, ob sich auch Iridale als Vorläufer der rechtsdrehenden Irone isolieren lassen und ob sich neben der Korrelation der spektroskopischen Daten ein Beweis für ihre absolute Konfiguration finden lässt.

2. Resultate. – Obwohl die Herkunft des *Iris*-Öls, auf dem *Ruzickas* und *Rautenstrauchs* Untersuchungen beruhen, nicht ganz geklärt ist, stammt es vermutlich von *I. pallida* italienischer Provenienz [7]. Wir untersuchten deshalb Rhizome von *I. pallida dalmatica*, die wir aus der Toskana erhielten, wo sie kommerziell zur Gewinnung von *Iris*-Öl angebaut werden. Tatsächlich enthalten die Lipid-Extrakte dieser Rhizome neben offenkettigen Iridalen auch Cycloiridale, die Vorläufer von Ironen. Die Zusammensetzung des Extraktes unterscheidet sich jedoch deutlich von dem einheimischer *I. pallida*, der neben 16-Hydroxyiridal **6** und wenig α -Dihydroiron-Vorläufer **7** als Hauptkomponente fast ausschliesslich das Cycloiridal **2** enthält [1]. (*I. pallida dalmatica*)-Extrakt hingegen enthält neben **6** und zwei Iridalen noch ungeklärter Struktur vor allem ein



Gemisch von α - und γ -Iron-Vorläufern im Verhältnis 35:65. Die Isolierung des 16-Hydroxyiridals **6** und der Iron-Vorläufer erfolgte in gewohnter Weise durch Chromatographie an Kieselgel und an 'reversed-phase' (C_{18})-Säulen durch Mitteldruckchromatographie (MPLC) [1], die auch die beiden α - und γ -Isomeren trennte. Die chromatographischen (HPLC) und spektroskopischen (NMR, MS) Eigenschaften dieser Verbindun-

¹⁾ Die Numerierung des Kohlenstoffgerüsts der Iridale entspricht der des Squalens, während die Numerierung des Iron-Rings den IUPAC-Regeln für die Nomenklatur von Carotenoiden folgt.

Tab. 1. Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{578}^{20}$ von Iridalen unterschiedlicher Herkunft in CH_2Cl_2

Iridal	ex <i>I. pallida</i> (Köln) [1]	ex <i>I. pallida dalmatica</i>	ex <i>iris blanc</i> (Pulver)
1	+48	+41	+35
2	- 7	+91	+37
6	+47	+48	-

gen **1**, **2** und **6** stimmten mit denen der früher isolierten Substanzen überein. Wie *Tab. 1* zu entnehmen ist, unterscheiden sich jedoch die hochgereinigten Cycloiridale aus *I. pallida dalmatica* in ihren Drehwerten von den bisher isolierten Cycloiridalen und sind somit Stereoisomere dieser Verbindungen. Die beiden 16-Hydroxyiridale **6** hingegen zeigen identische Drehwerte und haben demnach gleiche absolute Konfiguration.

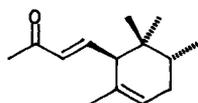
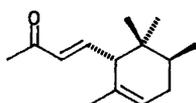
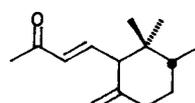
Zum Vergleich untersuchten wir das Pulver getrockneter und geschälter Rhizome (*iris blanc*), das zur Gewinnung des *Iris*-Öls durch Wasserdampfdestillation Verwendung findet. Da die Iron-Vorläufer darin schon weitgehend zu den Ironen abgebaut sind, finden sie sich hier nur noch in Spuren. Durch HPLC an einer *RP18*-Säule liessen sich geringe Mengen der beiden Komponenten **2** und **1** in 80 (α -Isomeres **2**) bzw. 90% (γ -Isomeres **1**) Reinheit isolieren. Ihre spezifischen Drehwerte (*Tab. 1*) zeigen die gleiche Tendenz wie die entsprechenden Verbindungen aus *I. pallida dalmatica*. Sie besitzen demnach vermutlich gleiche Konfiguration.

Die Bildung der Ironen durch oxidative Spaltung der Cycloiridale, die normalerweise sehr langsam verläuft und erst nach mehreren Jahren abgeschlossen ist [8], lässt sich durch Oxidationsmittel beschleunigen. Passable Ausbeuten an Ironen erhält man bei Umsetzung der Triterpenoide mit $KMnO_4$ /Dicyclohexano[18]crown-6 in Benzol [1]. Wie

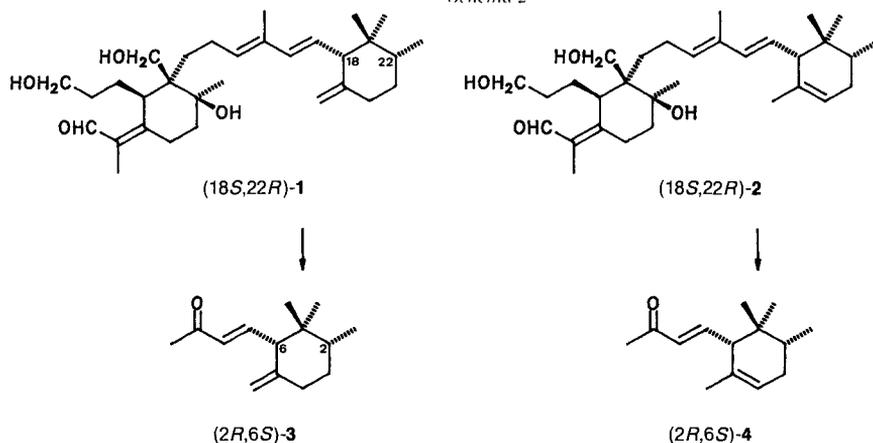
Tab. 2. Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{578}^{20}$ von Ironen verschiedener Herkunft in CH_2Cl_2

Iron	ex <i>I. pallida</i> (Köln) [1]	ex <i>I. pallida dalmatica</i>	ex Ruzickas Öl [4]	ex <i>iris blanc</i> (Pulver)
3	- 1	+ 2	+ 2	+ 2
4	-111	+77	+55	+54

Tab. 2 zeigt, entstehen bei dieser Reaktion aus den Cycloiridalen von *I. pallida dalmatica* die rechtsdrehenden Ironen (*2R,6S*)-**3** und (*2R,6S*)-**4** (*Schema 2*). Ihre Struktur wurde durch Vergleich ihres chromatographischen Verhaltens und ihrer spektroskopischen Eigenschaften mit authentischem Material gesichert. Die Unterschiede in den Drehwerten von **4** lassen sich durch wechselnde Anteile von *trans*- α -Iron (*2S,6S*)-**8** ($[\alpha]_{578}^{20} = +420$) oder (*2R,6R*)-**8** ($[\alpha]_{578}^{20} = -420$) erklären. Darüber hinaus kann die optische Reinheit der *cis*- α -Irene, die aufgrund von Isomerisierungen während ihrer Gewinnung starken Schwankungen unterworfen ist [4], hierfür verantwortlich sein. Die zum Vergleich aus *iris*

(2*R,6R*)-**8**(2*S,6S*)-**8****13**

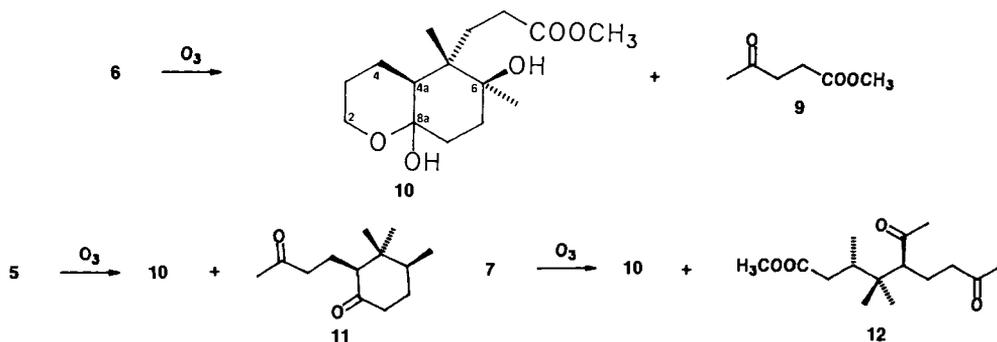
Schema 2



blanc isolierten Iridone besitzen ebenfalls $(2R,6S)$ -Struktur (Tab. 2). Aus diesen Ergebnissen und den spektroskopischen Daten schliessen wir, dass die Cycloiridale aus *I. pallida dalmatica* und *iris blanc* eine $(6R,10S,11S,18S,22R)$ -Struktur (Schema 2) besitzen.

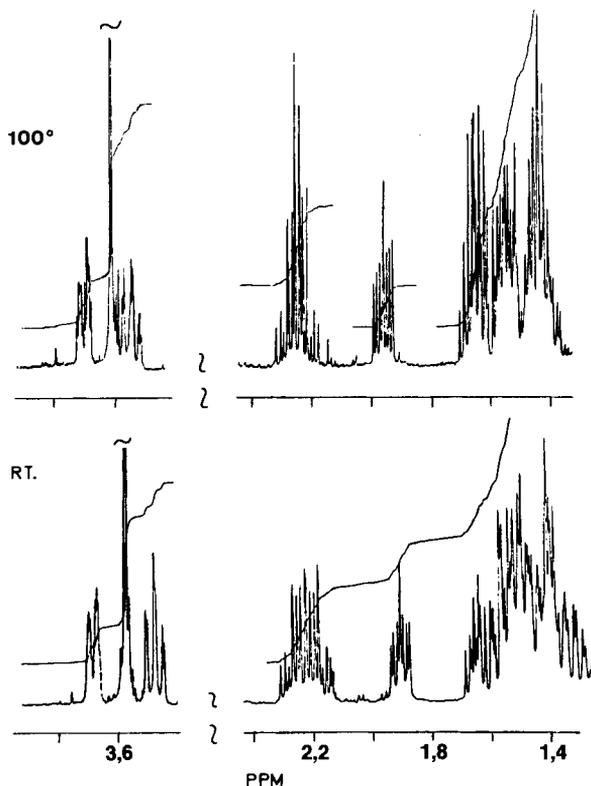
Zur Sicherung der Zuordnung der Chiralität an C(6), C(10) und C(11) diente der ozonolytische Abbau der in allen bisher untersuchten Iris-Arten vorkommenden 16-Hydroxyiridale **6** und des Cycloiridals **5**, dessen absolute Konfiguration – wie oben erwähnt – bekannt ist [6]. Vergleich der optischen und spektroskopischen Eigenschaften des Spaltprodukts, das den B-Ring dieser Triterpenoide enthält, sollte somit zu einer direkten Aussage über die Konfiguration der Iridale verschiedener Herkunft führen, während der Vergleich der enantiomeren Iron-Vorläufer **1** oder **2** keine eindeutige Zuordnung erlaubt. Das 16-Hydroxyiridale **6** wurde aus einheimischer *I. pallida* und aus *I. pallida dalmatica* gewonnen; die Cycloiridale **5** und **7** wurden wie früher beschrieben [6] aus *I. germanica* L. isoliert. Die Ozonolyse von **5**–**7** mit oxidativer Aufarbeitung ergibt nach Veresterung der entstandenen Säuren je ein recht komplexes Produktgemisch, das bei Einsatz des 16-Hydroxyiridals **6** als Hauptprodukte den Lävulinsäure-methylester (**9**) und das Chroman-Derivat **10** (Schema 3) enthält. Der Lävulinsäure-ester wurde massenspektrometrisch

Schema 3



und anhand von Vergleichssubstanz identifiziert. Beide Produkte werden zusammen von Kieselgel eluiert, doch lässt sich der Keto-ester **9** als Semicarbazon aus dem Gemisch entfernen. Auf diese Weise gelingt es, das Abbauprodukt **10** zu isolieren. Die Charakterisierung von **10** gelang durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie mit Hilfe seines Massenspektrums, das bei m/z 268 ein $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ aufweist.

Das Hemiacetal-C-Atom von **10** gibt im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei 106,5 ppm. Auch die anderen C-Atome mit O-Substitution sind leicht zu erkennen: 174,2 (C=O), 83,6 (C–OH), 64,7 (CH₂O) und 51,7 ppm (CH₃O). Die Signale der beiden CH₃-Gruppen am Ring-System erscheinen bei 17,8 bzw. 18,3 ppm. Das Signal des Methin-C-Atoms C(4a) erscheint bei 48,1 und dasjenige des quaternären C(5) bei 46,8 ppm. Wie das Spektrum beweist, ist die Hemiacetal-Bildung stereochemisch einheitlich verlaufen. Da die Signale nicht verdoppelt sind, liegt kein Diastereoisomerengemisch vor. Dies wird durch eine einheitliche Elution bei der gaschromatographischen Analyse bestätigt. Das Produkt enthält ausserdem keinen Anteil seiner offenen Form, da entsprechende NMR-Signale fehlen.



Figur. Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **10** (400 MHz, (D₆)DMSO) bei RT. (unten) und bei 100° (oben)

Das ^1H -NMR-Spektrum von **10** (s. Figur) ist wegen der Diastereotopie der meisten Ringprotonen und wegen Fernkopplungen äusserst komplex. Dennoch lassen sich die meisten Signale durch ihre chemische Verschiebung und mit Hilfe eines zweidimensionalen H,H-COSY-Spektrums zuordnen: Die CH₃-Gruppen geben Signale bei 0,76, 1,12 und 3,57 ppm. Ein *d* bei 3,68 ppm lässt sich H_{eq}-C(2) zuordnen. Das Signal von H_{ax}-C(2) erscheint als *t* bei 3,47 ppm ($J_{\text{gem}} = 11$ Hz). H_{ax}-C(2) koppelt mit der gleichen Frequenz mit H_{ax}-C(3). Die kleinen anderen vicinalen Kopplungen machen sich bei beiden Signalgruppen in einer ausgeprägten Feinstruktur bemerkbar. Das H-C(4a) gibt ein *m* um 1,9 und die der Ester-Gruppe benachbarte CH₂-Gruppe ein *m* bei 2,12–2,31 ppm. Die restlichen CH₂-Signale finden sich zwischen 1,22 und 1,69 ppm.

Die spektroskopischen Daten des Abbauprodukts **10** aller untersuchten Iridale sind identisch. Mit $[\alpha]_{578}^{20} = +4$ besitzen sie ausserdem gleiche spezifische Drehwerte und haben somit einheitliche (4*aS*,5*S*,6*S*,8*aR* oder 8*aS*)-Konfiguration. Die Frage der Chiralität an C(8*a*) liess sich allerdings nicht eindeutig beantworten. Das ¹H-NMR-Spektrum von **10** zeigt bei Temperaturerhöhung auf 100° (s. *Figur*) einen ausgeprägten Effekt lediglich für das *m* bei ca. 2,2 ppm, das von der der Ester-Gruppe benachbarten CH₂-Gruppe stammt. Dies legt den Schluss nahe, dass die Ester-Funktion bei Raumtemperatur mit einer der beiden OH-Gruppen von **10** über eine H-Brücke verbunden ist und diese bei Temperaturerhöhung aufbricht. Am Modell lässt sich zeigen, dass für eine solche H-Brücke OH–C(6) besonders günstig steht, während die OH-Gruppe des Hemiacetals für die Ester-Gruppe kaum erreichbar ist, selbst wenn die beiden Ringe *cis*-verknüpft wären. Bei einer *cis*-Anordnung des Ring-Systems könnte das Ring-O-Atom mit der Ester-Gruppe um OH–C(6) konkurrieren. Das Erhitzen der Probe auf 100° hat jedoch nur einen sehr geringen Einfluss auf die Resonanz von CH₂(2). Demnach sind die Ringe vermutlich *trans*-verknüpft und das Chroman-Derivat **10** ist (4*aS*,5*S*,6*S*,8*aS*)-konfiguriert.

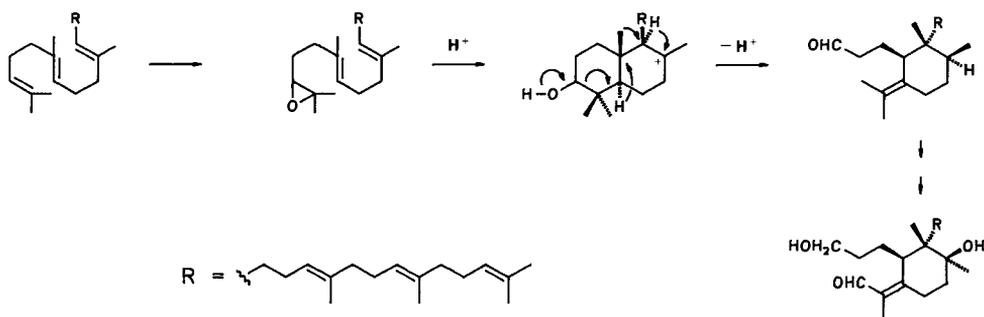
Bei der Ozonolyse des Cycloiridals **5** und seines Isomeren **7** lassen sich aus dem Produktgemisch neben **10** auch die beiden Spaltprodukte des γ - bzw. α -Dihydroiron-Rings **11** und **12** (*Schema 3*) isolieren. Ihre Struktur wurde durch ihre spektroskopischen Eigenschaften bestätigt.

3. Diskussion. – Die oben geschilderten Untersuchungen zeigen, dass die Chiralitätszentren des B-Rings von 16-Hydroxyiridal **6** unabhängig von der Herkunft die gleiche (6*R*,10*S*,11*S*)-Konfiguration wie das Cycloiridal **5** aus *I. germanica* L. besitzen. Da die Konfigurationsumkehr eines dieser Zentren bei Oxidation von CH₃(26) zur CH₂OH-Gruppe, wie sie in den Iron-Vorläufern vorkommt, nicht zu erwarten ist, lässt sich diese Konfiguration auf alle Iridale übertragen.

Die Cyclisierung von Squalen verläuft demnach in allen bisher untersuchten *Iris*-Arten stereochemisch einheitlich. Eine mögliche Reaktionssequenz, die nach Epoxidierung des Squalens zum Iridal führen kann, ist in *Schema 4* dargestellt. Die Spaltung des A-Rings und die Ausbildung der (6*R*,10*S*,11*S*)-Struktur der Iridale lässt sich gut mit einer Umlagerungsreaktion des intermediären bicyclischen Carbonium-Ions erklären.

Unterschiedlich in den verschiedenen *Iris*-(Sub)spezies verläuft dagegen die Methylierung der endständigen Doppelbindung der Homofarnesyl-Seitenkette, die zur Bildung der Cycloiridale führt. Wie frühere Studien zeigten [9], wird die CH₃-Gruppe von *S*-Ade-

Schema 4



nosylmethionin übertragen; damit zugleich tritt die Cyclisierung zum Iron- bzw. Dihydroiron-System ein. Offenbar wird bei dieser Reaktion nicht immer zwischen Sessel- und Wannenform unterschieden. So finden sich in Extrakten von *iris blanc* und im Oxidationsprodukt der Cycloiridale von *I. pallida dalmatica* neben den (+)-*cis*-Ironen (2*R*,6*S*)-3 und (2*R*,6*S*)-4 auch 5–10% des (+)-*trans*- α -Irons (2*S*,6*S*)-8 und Spuren von *trans*- γ -Iron 13 (s. oben) mit noch ungeklärter absoluter Konfiguration, die sich beide auch im *Iris*-Öl fanden, das *Rautenstrauch* und *Ohloff* zur Verfügung stand [4] [7]. Im Oxidationsprodukt einheimischer *I. pallida* hingegen konnten wir ausschliesslich (–)-*cis*- α -Iron (2*S*,6*R*)-4 nachweisen [2] [5]. Die Bildung enantiomerer Ring-Systeme bei der Biosynthese des Iron-Systems in verschiedenen Schwertlilienarten lässt sich jedoch nur mit spiegelbildlichen Reaktionszentren der cyclisierenden Enzyme erklären [9].

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der chemischen Industrie*, Frankfurt, für ihre finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. *W. Boland* und Herrn Dr. *H. Röttele*, Karlsruhe, sowie Herrn Dr. *H. Schmickler*, Köln, sei herzlich für die Aufnahme der NMR-Spektren gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. 'Reversed-phase'-HPLC: 125-mm lange *Lichrocart-RP8-SelectB*-Kartuschen von *Merck* (5 μ m); *Hewlett-Packard-1040A*-Dioden-'array'-Detektor. Gaschromatographie: 'Fused-silica'-Säule mit chemisch gebundener Phase (15 m \times 0,25 mm innerer \varnothing , *OV1*) von *Chromatographie-Service*, Eschweiler, FRG. Spezifische Drehwerte: *Zeiss-0,05°* Präzisionspolarimeter; in CH_2Cl_2 , *c* in g/100 ml. NMR: *Bruker-WH300*- (Köln); ^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75,4 MHz bzw. *Bruker-WM400*-NMR-Spektrometer (Karlsruhe); ^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100,6 MHz; chemische Verschiebung in ppm (δ) relativ zu Tetramethylsilan (TMS, 0 ppm); Kopplungskonstanten *J* in Hz. MS: *Finnigan MAT 4500 GC/MS* bei 70 eV; chemische Ionisation mit NH_3 als Reaktandgas; Angaben in *m/z* (%).

Pflanzenmaterial. *Iris pallida* und *I. germanica* L. stammten aus dem Garten des Instituts. Unser Dank gilt dem *Comitato per il concorso internazionale dell'iris*, Florenz, für die grosszügige Übersendung frisch geernteter Rhizome von *I. pallida dalmatica* sowie Herrn *J. Garnero*, *P. Robertet & Cie.*, Grasse, für die freundliche Überlassung von *iris blanc* (Pulver geschälter und getrockneter Rhizome von *I. pallida* LAMARCK florentiner Herkunft).

Substanzen. Die Iridale wurden wie früher beschrieben [1] [6] aus den Rhizomen der Schwertlilien bzw. aus *iris blanc* isoliert. Aus 2 kg frisch geernteter Rhizome von *I. pallida dalmatica* liessen sich 850 mg **6** ($[\alpha]_{578}^{20} = +48$ (*c* = 4, 22); identisch mit früher isolierter Substanz [1]) und 4,8 g Gemisch von **1** (65%) und **2** (35%) gewinnen. Die Trennung von **1** und **2** gelang durch 'reversed-phase'-MPLC (C_{18}) mit $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 80:20 (*v/v*). Die Verbindungen wurden wiederholt gereinigt, bis sie einen konstanten spezifischen Drehwert zeigten. Chromatographisch (HPLC) liessen sich keine Verunreinigungen mehr nachweisen. MS, UV und NMR von (6*R*,10*S*,11*S*,18*S*,22*R*)-**1** ($[\alpha]_{578}^{20} = +41$ (*c* = 7,27)) und (6*R*,10*S*,11*S*,18*S*,22*R*)-**2** ($[\alpha]_{578}^{20} = +91$ (*c* = 0,88)) sowie ihr Retentionsverhalten im HPLC waren identisch mit denen der entsprechenden früher isolierten (6*R*,10*S*,11*S*,18*R*,22*S*)-Verbindungen [1]. Aus 470 g *iris-blanc*-Pulver erhielt man 97 mg (2:3)-Gemisch **1/2**. Durch präp. HPLC wurden hieraus 4 mg **1** (HPLC: 90% **1**, 10% **2**; $[\alpha]_{578}^{20} = +35$ (*c* = 0,2)) und 13 mg **2** (HPLC: 83% **2**, 17% **1**; $[\alpha]_{578}^{20} = +37$ (*c* = 0,65)) isoliert.

Die untersuchten Irone stammten aus oxidativem Abbau der entsprechenden Cycloiridale mit KMnO_4 /Dicyclohexano[18]crown-6 in Benzol [1] bzw. aus einer Fraktionierung eines Lipid-Extraktes von *iris blanc* an Kieselgel. Aus 470 g Pulver erhielt man 559 mg (1:1)-Gemisch **3/4**, die sich durch Chromatographie an Kieselgel (belegt mit 5% AgNO_3) mit Pentan/ Et_2O 96:4 trennen liessen. Nach GC waren die *cis*- γ -Irone aus beiden Quellen > 99% rein; die α -Iron-Fraktion enthielt 92,5% *cis*- α -Iron **4** und 7,5% *trans*- α -Iron **8**. Konstitution und Konfiguration der isolierten Irone wurden durch Vergleich der chromatographischen, optischen und spektroskopischen Eigenschaften mit authentischem Material ermittelt.

Ozonolysen. Durch eine Lsg. des Iridals (500 mg) in 50 ml AcOEt wurde bei -78° so lange O_3 geleitet, bis eine schwache Blau-Färbung der Lsg. zu erkennen war. Nach Vertreiben des überschüssigen Ozons mit N_2 gab man 50 mg Dicyclohexano[18]crown-6 und 200 mg NaIO_4 zu und entfernte das Kühlbad. Man liess 3 h bei RT. rühren,

säuerte mit verd. HCl-Lsg. an und extrahierte einmal mit ges. NH_4Cl -Lsg. Die getrocknete (MgSO_4) org. Phase wurde eingedampft, in 5 ml Et_2O aufgenommen und mit einem geringen Überschuss an Diazomethan versetzt. Anschließend wurde das Produktgemisch mit einem Pentan/ Et_2O -Gradienten an Kieselgel chromatographiert.

4-Oxopentansäure-methylester (= Lävulinsäure-methylester; 9). Bei der Chromatographie an Kieselgel wurde **9** mit Pentan/ Et_2O 7:3 zusammen mit **10** eluiert. Der Ester **9** wurde durch GC- und MS-Vergleich mit authentischer Vergleichssubstanz identifiziert. MS: 130 (2, M^+), 115 (15), 99 (21), 98 (7), 88 (9), 87 (4), 71 (5), 59 (11), 57 (11), 55 (16), 43 (100).

(+)-(4*a*S,5*S*,6*S*,8*a*R oder 8*a*S)-3,4,4*a*,5,6,7,8,8*a*-Octahydro-6,8*a*-dihydroxy-5,6-dimethyl-2H-benzof[b]-pyran-5-propansäure-methylester (**10**). Das Gemisch **9/10** wurde in 2 ml EtOH gelöst und mit 1 ml einer ges. Semicarbazid-Lsg. in EtOH versetzt. Man liess 30 min bei RT. stehen, dampfte ein und chromatographierte den Rückstand erneut an Kieselgel (Pentan/ Et_2O -Gradient): > 99% (GC) reines **10** in 10% Ausbeute (bzgl. eingesetztem Iridal). $[\alpha]_{D}^{20} = +4$ ($c = 1,4$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_6) DMSO): 0,76 (*s*, CH_3); 1,12 (*s*, CH_3); 1,22–1,69 (10 H); 1,9 (*m*, H–C(4*a*)); 2,12–2,31 (*m*, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$); 3,47 (br. *t*, $J = 11$, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(2)$); 3,57 (*s*, CH_3O); 3,68 (br. *d*, $J = 11$, $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(2)$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): 17,8 (*q*); 18,3 (*q*); 23,8 (*t*); 24,0 (*t*); 31,0 (*t*); 32,8 (*t*); 35,2 (*t*); 36,4 (*t*); 46,8 (*s*, C(5)); 48,1 (*d*, C(4*a*)); 51,7 (*q*, CH_3O); 64,7 (*t*, C(2)); 83,6 (*s*, C(6)); 106,4 (*s*, C(8*a*)); 174,2 (*s*, C=O). EI-MS: 268 (1, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 253 (1), 237 (2), 210 (6), 197 (3), 195 (5), 182 (10), 181 (90), 163 (4), 153 (5), 137 (13), 135 (8), 123 (7), 121 (8), 111 (15), 109 (10), 107 (13), 99 (20), 95 (15), 93 (13), 81 (14), 79 (12), 71 (33), 67 (19), 55 (46), 53 (12), 43 (100), 41 (38). CI-MS: 269 ($[M + 1]^+ - \text{H}_2\text{O}$).

(+)-(1'*S*,3'*S*)-4-(2',2',3'-Trimethyl-6'-oxocyclohex-1'-yl)butan-2-on (**11**). Bei der Trennung an Kieselgel wurde **11** in 95% Reinheit (GC) gewonnen. $[\alpha]_{D}^{20} = +59$ ($c = 2,16$). MS und NMR: identisch mit den früher publizierten Werten [6].

(+)-(3*S*,5*S*)-5-Acetyl-3,4,4-trimethyl-8-oxononansäure-methylester (**12**) wurde nach Chromatographie an Kieselgel in 96% Reinheit (GC) erhalten. $[\alpha]_{D}^{20} = +43$ ($c = 1,19$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0,84 (*s*, CH_3); 0,89 (*s*, CH_3); 0,92 (*d*, $J = 6$, CH_3); 1,5–2,8 (8 H); 2,13 (*s*, CH_3); 2,19 (*s*, CH_3); 3,69 (*s*, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): 14,5 (*q*); 20,7 (*q*); 21,1 (*q*); 21,4 (*t*, C(6)); 29,8 (*q*); 34,2 (*q*); 36,8 (*d*, C(3)); 37,0 (*t*); 38,4 (*s*, C(4)); 41,9 (*t*); 51,7 (*q*, CH_3O); 57,1 (*d*, C(5)); 174,1 (*s*, C(1)); 208,3 (*s*, C=O); 213,2 (*s*, C=O). EI-MS: 255 (0,1, $M^+ - \text{CH}_3$), 169 (5), 128 (18), 109 (25), 95 (8), 83 (17), 71 (16), 69 (25), 59 (8), 55 (12), 43 (100). CI-MS: 270 (M^+), 288 ($[M + \text{NH}_4]^+$).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Krick, F.-J. Marner, L. Jaenicke, *Z. Naturforsch., C* **1983**, *38*, 179.
- [2] W. Krick, F.-J. Marner, L. Jaenicke, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 318.
- [3] L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz, M. Pfeffer, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 1599.
- [4] V. Rautenstrauch, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1776.
- [5] L. Jaenicke, F.-J. Marner, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **1986**, *50*, 1.
- [6] F.-J. Marner, W. Krick, B. Gellrich, L. Jaenicke, W. Winter, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2531.
- [7] V. Rautenstrauch, B. Willhalm, W. Thommen, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 325.
- [8] J. Crabalona, *Fr. Ses Parfumes* **1959**, *13*, 22.
- [9] F.-J. Marner, D. Gladtko, L. Jaenicke, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1331.