

10. Megastigma-5,8-dien-4-on, ein Aromastoff der gelben Passionsfrucht und des *Virginia*-Tabaks

von Edouard Demole, Paul Enggist, Max Winter†, Anton Furrer, Karl H. Schulte-Elte, Bernard Egger und Günther Ohloff

Firmenich SA, Forschungslaboratorien, CH-1211 Genf 8

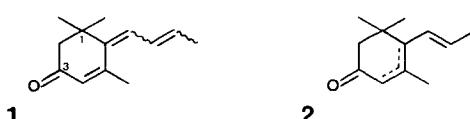
(15.XI.78)

Megastigma-5,8-dien-4-one, an aroma constituent of the yellow passion fruit and *Virginia* tobacco

Summary

Preparative gas chromatography allowed isolation of megastigma-5,8 (*E*)-dien-4-one (**3**) from small subfractions of both yellow passion fruit and *Virginia* tobacco condensates. Along with **3**, the *Z*-isomer **4** occurs in the aroma of the yellow passion fruit. Both these novel flavor compounds were synthesized by a two-step, non-biomimetic route starting from 2,6,6-trimethylcyclohex-2-en-1-one. The *E*-isomer **3** was also formed by acid-catalyzed dehydration/rearrangements of ionol- and damascol monoepoxides **5**, **6**, **7**, **8** and hydroxy-ionols and -damascol **9**, **10** and **11**. Such a biomimetic conversion indirectly supports the assumption that **3** and **4** might originate from the oxidative degradation of carotenoid precursors possibly related to canthaxanthine.

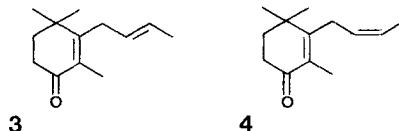
Eine stattliche Anzahl von Jononderivaten, die als Metaboliten carotinoider Vorfäuser aufgefasst werden können, spielen als Aromastoffe in den verschiedensten Arten von Geschmacksstoffen eine bedeutende Rolle [1]. Allerdings tragen nur wenige Vertreter dieser Gruppe die Sauerstoff-Funktion ausschliesslich am Cyclohexanring¹⁾, wie etwa die dem riechenden Prinzip des Burley Tabaks angehörenden stereoisomeren Megastigmatrienone **1** [2-4] oder die beiden doppelbindungsisiomeren Megastigmadienone **2** [5]. In allen bekannten Fällen handelt es sich jedoch um Verbindungen mit einer Carbonylfunktion in 3-Stellung [6]. Aromastoffe mit funktionellen Gruppen in 4-Stellung des Jononskeletts sind unseres Wissens bisher



¹⁾ Für die in der Seitenkette sauerstofffreien Derivate der Jonon-Reihe wird in dieser Arbeit die in die Literatur eingeführte Bezeichnung Megastigman übernommen [2].

noch nicht aufgefunden worden, obwohl Carotinoide dieser Art wie etwa das Canthaxanthin als Naturstoffe seit langem bekannt sind [7].

Wir berichten in dieser Arbeit über die Entdeckung der stereoisomeren Megastigma-5,8-dien-4-one **3** und **4** im Fruchtsaft der gelben Passionsfrucht und des

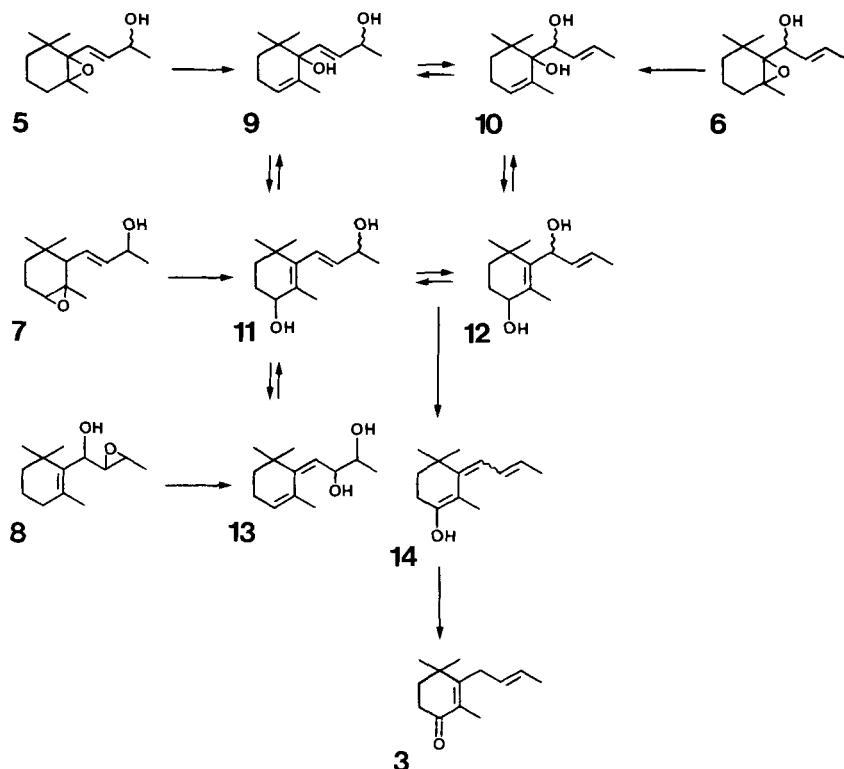


E-Isomeren **3** im Aroma des *Virginia* Tabaks²⁾). Keton **3** erscheint im Gas-Chromatogramm der Unterfraktion VN2 (f) des wasserdampfdestillierten Tabakkondensates [11] direkt hinter β -Jonon und fällt etwa mit den bereits bekannten Verbindungen 1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en-9-on [4] [12] und Bovolid [4] [13] zusammen. Im Konzentrat der gelben Passionsfrucht ist Keton **3** gemeinsam mit seinem *Z*-Isomeren **4** gas-chromatographisch ebenfalls in der Nähe von β -Jonon auszumachen. In dem gleichen Pik wurden bereits früher die diastereoisomeren 2-Methyl-4-propyl-1,3-oxathiane entdeckt [14]. Durch sorgfältige Anwendung der präparativen Gas-Chromatographie war es möglich, die Ketone **3** und **4** von ihren natürlichen Verunreinigungen zu befreien und ihre Struktur aus den im experimentellen Teil beschriebenen spektroskopischen Daten abzuleiten. Megastigma-5,8(*E*)-dien-4-on (**3**) besitzt bemerkenswerte Geruchseigenschaften [8].

Biogenetische Überlegungen führten uns zu der Annahme, dass seine Entstehung formal sowohl aus sauerstoffhaltigen Derivaten des Jonons, als auch aus entsprechenden Verbindungen des Damascons möglich sein sollte. Diese Annahme wurde experimentell erhärtet, indem die vier Epoxyalkohole **5-8**, die stets als Diastereoisomerengemische vorlagen, unter Einwirkung von Säuren in wechselnden Ausbeuten zwischen 10 und 30% in Keton **3** übergingen. Wir nehmen an, dass die Bildung von **3** in einer dem Schema 1 entsprechenden Reaktionsfolge abläuft. Im Falle von **5** und **6** sollten über Protonierung ihrer Epoxygruppen durch C(4)-Deprotonierung zunächst die diastereoisomeren Diole **9** und **10** entstehen. Diese wiederum stehen mit den Diolen **11** [15] und **12** in einem säurekatalysierten Gleichgewicht. Diol **11** spielt ebenfalls eine Rolle bei der Überführung von Monoepoxy-*a*-jonol **7** in Keton **3**. Die Bildung von **3** aus **11** und **12** ist durch eine vinylogie Dehydratisierung erklärbar, wobei Enol **14** als Zwischenprodukt entstehen sollte. Bemerkenswerterweise erfolgte bei der Ketonisierung von **14** die Protonenverschiebung ausschliesslich zum C(7) und nicht zum C(9), denn unter den Reaktionsprodukten konnte nur **3** und nicht die Spur des vollständig konjugierten Megastigma-5,7-dien-4-ons nachgewiesen werden. In gleicher Ausbeute (~10%) wie Megastigma-5,8(*E*)-dien-4-on (**3**) entsteht bei der säurekatalysierten Um-

²⁾ Vorgetragen auf dem VIIth Int. Congr. of Essential Oils, Kyoto, Japan, 7.-11.10.1977 [8]; vgl. auch [1].

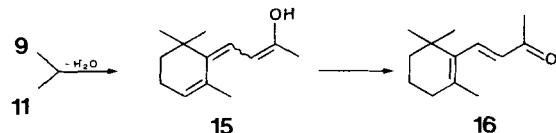
³⁾ Einem Vortragsreferat entnehmen wir die Isolierung von **3** im ätherischen Öl der Blüten von *Osmanthus fragrans* LOURD. [9]. In einer Patentschrift wurden **3** und **4** in der Zwischenzeit als Riechstoffe beschrieben [10].

Schema 1. Bildungsweise von *Megastigma*-5,8(E)-dien-4-on (3) aus den Epoxyalkoholen 5–8

setzung von Epoxyd **5** β -Jonon (**16**). Danach kann eine vinylogen Dehydratisierung von **9** und **11** auch so stattfinden, dass als Zwischenprodukt das Enol **15** entsteht, dessen Ketonisierung dann β -Jonon (**16**) liefert (Schema 2). Eine vinylogen Dehydratisierung der Diole **10** und **12** unter Beteiligung des H-Atoms am C(7) scheint dagegen nicht stattzufinden, da Endprodukte vom Damascon-Typ unter ihren säurekatalysierten Reaktionsprodukten nicht auffindbar waren. Im Falle von 8,9-Epoxy-8,9-dihydro- β -damascol (**8**) kann man die säurekatalysierte Bildung von **3** über das hypothetische Diol **13** erklären, das ebenso wie **5–7** am Gleichgewicht **9–12** teilnimmt.

Im allgemeinen wurde die Säurebehandlung an der Oberfläche von *Filtrol* in Gegenwart von Dioxan im Verhältnis 1:9 und bei etwas erhöhter Temperatur

Schema 2

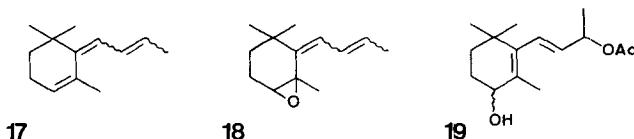


(50–100°) vorgenommen. Ähnliche Resultate wurden beim Ersetzen von *Filtrol* durch katalytische Mengen konz. Schwefelsäure erhalten. Lediglich im Falle des Epoxyds aus β -Jonol **5** erwies sich 80proz. Ameisensäure als das geeigneteres Mittel, mit dessen Hilfe 10% Keton **3** gewonnen wurden⁴⁾.

Zur Überprüfung des Reaktionsweges (*Schema 1*) wurden säurekatalysierte Umsetzungen mit den auf unabhängigem Wege hergestellten Diolen **9–11** unternommen. Bei Raumtemperatur lagert sich Diol **9** in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure in über 90proz. Ausbeute in **11** um, während unter forcierten Bedingungen **9** und **11** hauptsächlich (65% bzw. 70% Ausbeute) in Keton **3** übergeführt wurden. Diol **12** liess sich beim Übergang von **10** in **3** nicht abfangen.

Sauerstoffhaltige Derivate wie zum Beispiel die Epoxyalkohole **5–8** sind nicht *a priori* Voraussetzung für die biomimetische Bildung von Megastigma-5,8(*E*)-dien-4-on (**3**). Kohlenwasserstoffe mit dem Grundgerüst des Jonons sind alternativ in den Kreis seiner Vorstufen einzubeziehen. Dies um so mehr, als man kürzlich die stereoisomeren Triene **17** (s. *Schema 3*) unter den Aroma-

Schema 3



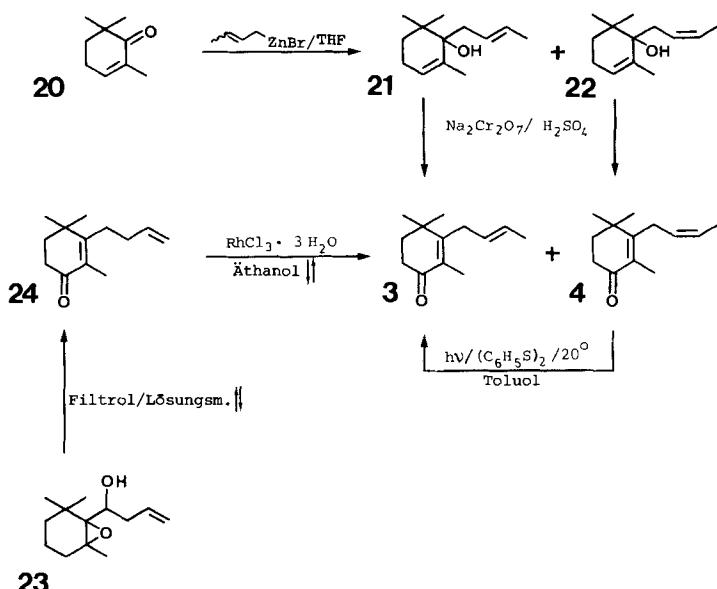
stoffen der Passionsfrucht [17] entdeckt hat⁵⁾. Bekanntlich liefert die Epoxydierung von Kohlenwasserstoff **17** ein Diastereoisomerengemisch der Acetoxyalkohole **19** [19], die wir direkt oder über die Stufe der Diole **11** (*Schema 1*) in Dienon **3** übergeführt haben. Als nicht fassbares Zwischenprodukt der Persäureeinwirkung auf Trien **17** gilt das Epoxyd **18** [19], das formal als Dehydratisierungsprodukt von Monoepoxy- β -jonol **7** aufgefasst werden kann.

Zur Sicherung der auf spektroskopischem Wege ermittelten Struktur der stereoisomeren Ketone **3** und **4** wurde eine Reihe von Synthesen durchgeführt (s. *Schema 4*). 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1-on (**20**), mit dem Gemisch der stereoisomeren Crotyl-Zinkbromide in Tetrahydrofuran [20] umgesetzt, lieferte die *E*- und *Z*-Alkohole **21** und **22** im Verhältnis 1:1. Anschliessend mit *Beckmannscher* Mischung unter den Bedingungen von *Stoll-Commarmont* [21] behandelt, wurden daraus die Ketone **3** und **4** in 85proz. Ausbeute gewonnen, die sich mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie leicht voneinander trennen liessen. Die Einwirkung photochemisch erzeugter Thiylradikale auf **4** nach bekanntem Verfahren [22] führte

⁴⁾ Als Nebenprodukt dieser Umsetzung entsteht Dihydroactinidol, das in aprotischen Lösungsmitteln und in Gegenwart von Thioxanthon als Katalysator zum Hauptprodukt wird (*W. Skorianetz, Firmenich SA*, unveröffentlichte Beobachtung). Der Verlauf des biogenetischen Weges zum Actinidol wird über die Dehydroverbindung von Epoxyalkohol **5** angenommen [16].

⁵⁾ Das Vorkommen der stereoisomeren Triene **17** wurde auch im Blütenöl von *Osmanthus fragrans LOURD.* festgestellt [18], das nach dem neuesten Stand der Untersuchungen ebenfalls Keton **3** enthält³⁾.

Schema 4



zu dem Gemisch der Doppelbindungsisomeren mit 95proz. Anteil an **3**. Schliesslich ging Keton **24** in Gegenwart von Rhodiumchlorid unter bekannten Bedingungen [23] in ein Gemisch der Ketone **3** und **4** über. Diese Reaktion ist um so bemerkenswerter, als sich die Isomerisierung bis zur konjuguierten Lage der Doppelbindung auch nicht einmal in Spuren andeutete. Keton **24** bildet sich neben einer Reihe von Verbindungen als Hauptprodukt bei der säurekatalysierten Umsetzung der diastereoisisomeren Epoxyalkohole **23**.

Experimenteller Teil (unter Mitarbeit von *H. Pamingle* und *Ch. Linder*)

1. Isolierung von Megastigma-5,8(*E*)-dien-4-on (3**). - 1.1. Aus *Virginia Tabak* (*Nicotiana tabacum* L.).** Die Spektren wurden mit Hilfe der bereits früher beschriebenen Apparate aufgenommen [24]. Alle gas-chromatographischen Trennungen wurden auf einem *Varian-Aerograph* Modell 2720-3 vorgenommen.

Die früher beschriebene Unterfraktion VN2 (f) aus *Virginia Tabakkondensat* [11] wurde nochmals durch semipräparative Gas-Chromatographie getrennt. Unter den gegebenen Bedingungen (15% Silikonöl, 175–270°, 4°/Min., 3,5 m lange Säule) wurde eine neue Verbindung mit einem leicht grösseren Retentionswert als β-Jonon gefunden, die ebenfalls mit den bereits beschriebenen Aromastoffen 1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en-9-on und Bovolid [4] zusammenfiel. Die endgültige Trennung dieser Mischung wurde auf einer polareren Phase erreicht (15% Carbowax 20M, 200°, 5 m lange Säule), wobei die neue Verbindung zuerst eluiert wurde. Nach ihren analytischen Daten handelt es sich dabei um Megastigma-5,8(*E*)-dien-4-on (**3**) (ca. 0,1% des Tabakkondensates). – IR.: 1660, 1350, 960, 1605. – ¹H-NMR. (siehe Fig. 1): 1,15 (s, 2 H₃C—C(1)); 1,66 (d, *J*=5, 3 H—C(10)); 1,77 (s, H₃C—C(5)); 1,82 (t, *J*=7, 2 H—C(2)); 2,49 (t, *J*=7, 2 H—C(3)); 2,93 (d, *J*=3–4, 2 H—C(7));

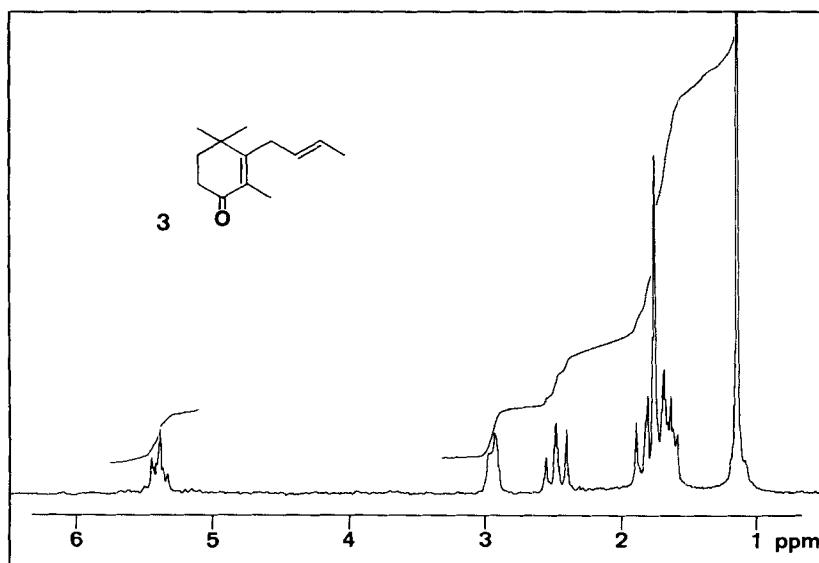


Fig. 1. 90-MHz- ^1H -NMR.-Spektrum von *Megastigma*-5,8(*E*)-dien-4-on (3)

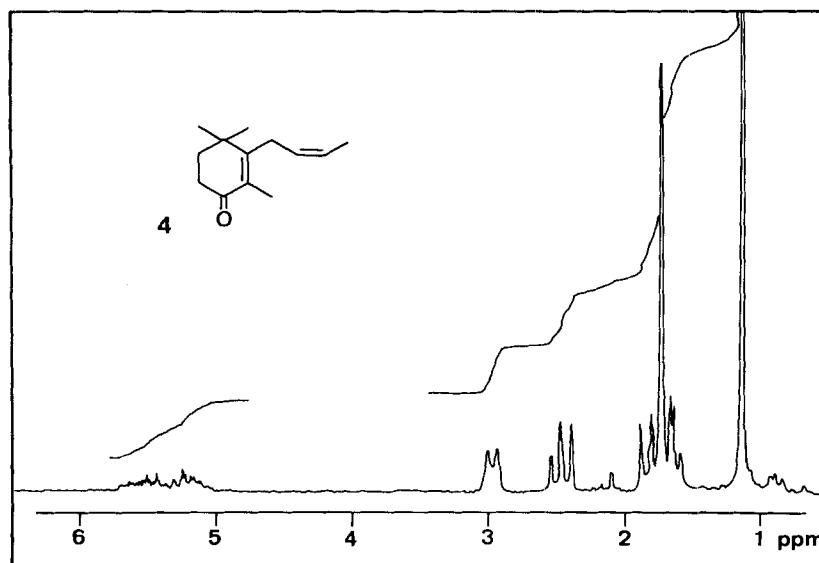


Fig. 2. 90-MHz- ^1H -NMR.-Spektrum von *Megastigma*-5,8(*Z*)-dien-4-on (4)

5.40 (*m*, H-C(8) und H-C(9)). – MS.: 192 (M^+ , 42), 138 (37), 137 (100), 135 (29), 121 (42), 109 (62), 107 (31), 67 (30), 55 (46), 41 (48).

1.2. Aus der gelben Passionsfrucht (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*). Für Methoden und Apparaturen s. [14] [25]. Als Ausgangsmaterial zur vorliegenden Untersuchung diente die Neutralfraktion II eines bereits früher beschriebenen Aromakonzentrats [14] [25]. Wie die Analyse der Unterfraktion 5

(Variante 3 [25]) mit Hilfe der Kapillar GC./MS.-Kopplung (UCON HB-5100) zeigte, enthielt der Pik $J = 1760-1790^6$) zwei neue Verbindungen. Sie besaßen nach den MS. das gleiche Molekulargewicht wie β -Jonon ($J = 1740$). Zur Isolierung der beiden neuen Aromastoffe wurde Neutralfraktion II einer präp. gas-chromatographischen Trennung (5% Apiezon L + 0,02% Carbowax 20M, 100–214°, 3°/Min., Säule 2,7 m × 8 mm) unterworfen. Die Unterfraktion 3 enthielt die diastereoisomeren 2-Methyl-4-propyl-1,3-oxathiane (J_{Apiezon} 1090–1200) [14]. In der anschliessenden Unterfraktion 4 befanden sich nun die beiden neuen Verbindungen, die sich als die stereoisomeren Ketone 3 und 4 im Verhältnis 3:1 herausstellten. An Carbowax 20M als stationäre Phase einer erneuten Trennung unterworfen, zeigte die Hauptverbindung ein ¹H-NMR-Spektrum, das mit der Aufnahme des authentischen Megastigma-5,8(E)-dien-4-ons (3) (s. Fig. 1) identisch war. Megastigma-5,8(Z)-dien-4-on (4) (s. Fig. 2), als Nebenprodukt dieser Trennoperation, zeigte die Daten des unter 3.3 beschriebenen synthetischen Produktes.

2. Bildung von Megastigma-5,8(E)-dien-4-on (3) durch säurekatalysierte Umsetzung. – 2.1. Von 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonol (5). Die Mischung von 5 g 5 (Diastereoisomerengemisch, hergestellt durch Persäure-Epoxydierung von β -Jonon; GC.-Reinheit $\geq 95\%$) und 50 ml 80proz. Ameisensäure wurde unter N₂ und Röhren ca. 2 Std. auf 90–100° gehalten. Dann wurde mit 100 ml Wasser verdünnt, mit Petroläther extrahiert, die abgetrennte Petrolätherphase mit Wasser und Hydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und eingedampft. Destillation (Kugelrohr, 50–100°/10⁻² Torr) lieferte 2,65 g Gemisch, das Keton 3 und β -Jonon (16) zu je ca. 20% (ca. 10% d.Th.) enthielt (GC.-Analyse). Ihre Identifizierung erfolgte hier und in allen folgenden Versuchen (2.2–2.7) nach GC.-Reinigung durch Spektrenvergleich.

Die Einwirkung von *Filtrol* (stark saurer, oberflächenaktiver Katalysator der *Filtrol Inc.*, Los Angeles, USA) auf Epoxid 5 (Bedingungen vgl. 2.2) ergab 3 in nur 3–5% Ausbeute.

2.2. Von 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -damascol (6). Die Suspension von 2,5 g 6 (*threo*-Verbindung; Herstellung s. [27]) und 2,5 g *Filtrol* in 25 ml Dioxan wurde unter N₂ und Röhren auf 100° erhitzt. Nach beendigter Umsetzung (GC.-Kontrolle, Dauer: 3–4 Std.) wurde filtriert, i.V. eingedampft und im Kugelrohr bei 60–80°/10⁻² Torr destilliert. Ausbeute: 2,0 g gelbes Öl, enthaltend 0,75 g (~ 30% d.Th.) des E-Ketons 3 (GC.-Analyse). Identifiziert wie oben.

2.3. Von 8,9-Epoxy-8,9-dihydro- β -damascol (8). Die Lösung von 4,2 g 8 (Diastereoisomerengemisch; hergestellt aus 8,9-Epoxy-8,9-dihydro- β -damascon nach [28]) in 60 ml Toluol wurde mit 0,2 g Toluolsulfosäure 15 Min. unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Hydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und i.V. eingedampft. Kugelrohrdestillation (60–90°/10⁻² Torr) lieferte 3,3 g Produktgemisch. GC.-Analyse zeigte 20% Keton 3 an. Identifiziert wie oben.

2.4. Von 4,5-Epoxy-4,5-dihydro- α -jonol (7). Die Suspension von 2,1 g 7 (Diastereoisomerengemisch, hergestellt durch Persäure-Epoxydierung von α -Jonol; GC.-Reinheit $\geq 95\%$) und 4 g *Filtrol* in 30 ml Dioxan wurde wie unter 2.2 behandelt. Ausbeute: 1,3 g destilliertes Gemisch (50–90°/10⁻² Torr), enthaltend 20% (~ 12% d.Th.) Keton 3. Identifiziert wie oben.

2.5. Von 6-Hydroxy- α -jonol (9). Die Suspension von 5 g 9 (Diastereoisomerengemisch, Herstellung s. [29]) und 5 g *Filtrol* in 50 ml Dioxan wurde wie unter 2.2 behandelt. Die Reaktion war nach 30 Min. beendet. Ausbeute: 4,1 g Destillat (50–80°/10⁻² Torr), enthaltend 72% (~ 65% d.Th.) Keton 3 und 7% β -Jonon (16).

2.6. Von 6-Hydroxy- α -damascol (10). Die Suspension von 0,3 g 10 (Reinheit ca. 80%; vgl. [27]) und 1 g *Filtrol* in 10 ml Dioxan wurde wie unter 2.2 behandelt. Ausbeute: 0,14 g Destillat (50–80°/10⁻² Torr), enthaltend 28% (12% d.Th.) Keton 3.

2.7. Von 4-Hydroxy- β -jonol (11). – 2.7.1. Herstellung von 11: 2 g Diol 9 [29] in 15 ml Dioxan und 10 ml 1proz. Schwefelsäure unter N₂ 24 Std. bei RT. belassen liefern nach Neutralisation mit Hydrogencarbonatlösung und Destillation (Kugelrohr 90–110°/10⁻² Torr) 1,6 g 11 [15] (Diastereoisomerengemisch). – IR.: 3350 (OH), 1640, 910 (C=C, *trans*). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,91 und 0,93 (je 1s, 2 H₃C–C(1)); 1,23 (d, $J = 7$, 3 H–C(10)); 1,72 (s, H₃C–C(5)); 3,9 (m, H–C(4)); 4,3 (m, H–C(9)); 5,45 (qa, $J = 14$, H–C(8)); 6,0 (d, $J = 14$, H–C(7)). – MS.: 210 ($M^+ < 1$), 192 (28), 177 (25), 149 (55), 133 (25), 121 (100), 105 (75), 91 (60), 79 (40), 69 (30), 41 (75).

2.7.2. Umsetzung von 11. Die Suspension von 5 g 11 und 5 g *Filtrol* in 50 ml Dioxan wurde wie unter 2.2 behandelt. Die Reaktion war nach 10 Min. beendet. Ausbeute: 4,3 g Destillat (50–80°/10⁻² Torr) enthaltend 76% (70% d.Th.) Keton 3 und ca. 12% (10% d.Th.) β -Jonon (16).

⁶⁾ Die Retentionsindices wurden nach der in [26] beschriebenen Methode gemessen.

2.8. Von 4-Hydroxy- β -jonolacetat (**19**). Die Suspension von 1,6 g Acetat **19** (Herstellung s. [19]) und 2 g Filtrol in 50 ml Dioxan wurde wie unter 2.7 behandelt und lieferte 1,3 g Destillat, das zu 80% Keton **3** und 10% β -Jonon (**16**) enthielt. Identifiziert wie oben.

3. Synthesen des Megastigma-5,8(*E*)-dien-4-ons (**3**). – 3.1. Aus 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1-on (**20**)⁷⁾. – 3.1.1. (*E*)- und (*Z*)-Megastigma-4,8-dien-6-ol (**21** und **22**). Mittels etwas Jod wurden 6,3 g Zinkspäne und 1 g Crotylbromid in 100 ml abs. Tetrahydrofuran (THF) unter Erwärmung zur Reaktion gebracht. Dazu wurde eine Mischung von 10 g Keton **20**, 13 g Crotylbromid (Stereoisomeren-gemisch) und 40 ml abs. THF getropft, die Temperatur hierbei auf ca. 30° gehalten und über Nacht gerührt. Dann wurde auf Eis gegossen, mit Petroläther extrahiert, mit Wasser gewaschen und über eine kurze *Vigreux*-Säule fraktioniert destilliert. Neben 5,5 g Ausgangsmaterial **20** wurden 4 g (~30% d.Th.) Allylalkoholgemisch **21** und **22** (1:1, 56–58%/8 Torr) erhalten. GC.-Trennungen an Carbowax-Säulen lieferten die reinen Verbindungen: (*E*)-Isomer **21** (Pik 1). – IR.: 3480 (OH), 970 (CH=CH, trans). – ¹H-NMR. (CCl₄): 0,91 und 0,92 (je 1s, 2 H₃C–C(1)); 1,68 (d, *J*=2, H₃C–C(5)); 1,67 (d, *J*=6, 3 H–C(10)); 1,9 (m, 2 H–C(3)); 2,3 (m, 2 H–C(7)); 5,32 (m, H–C(4)); 5,4 und 5,48 (*d*×*d*, *J*=4, H–C(8) und H–C(9)). – MS.: 194 (*M*⁺, <1), 176 (1), 161 (1), 139 (40), 121 (3), 95 (35), 55 (15), 43 (100). – (*Z*)-Isomer **22** (Pik 2). – IR.: 3480 (OH). – ¹H-NMR. (CCl₄): 0,92 (2s, zusammenfallend, 2 H₃C–C(1)); 1,63 (d, *J*=6, 3 H–C(10)); 1,7 (d, *J*=2, H₃C–C(5)); 1,9 (m, 2 H–C(3)); 2,37 (m, 2 H–C(7)); 5,34 (m, H–C(4)); 5,5 (m, H–C(8) und H–C(9)). – MS.: 194 (*M*⁺, 1), 176 (1), 139 (45), 95 (35), 82 (10), 55 (15), 43 (100).

3.1.2. *CrO₃-Oxydation von **21** und **22***. Zu 3 g des Alkohols **21** oder **22** in 20 ml Toluol wurde unter Rühren bei 20° (Ausßenkühlung) eine Lösung von 3 g Na₂Cr₂O₇ in 20 ml 20proz. Schwefelsäure getropft und das Gemisch ca. 2 Std. nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Verdünnen mit Eiswasser und 100 ml Petroläther, Neutralwaschen mit Wasser und Hydrogencarbonatlösung und Eindampfen. Destillation (Kugelrohr, 70–80%/10⁻² Torr) lieferte je 2,8 g (~85%; Reinheit >90%) der Megastigmadienone **3** bzw. **4**. Identifiziert wie oben.

3.2. Durch Isomerisierung von **4**. Die Lösung von 0,75 g *Z*-Keton **4** und 50 mg Diphenyl-disulfid (*Fluka*) in 20 ml Toluol wurde unter N₂ bei 16–18° in einer Glas-Belichtungsapparatur [22] mit einer Philips HPK-125 Watt-Lampe belichtet. Nach ca. 5 Std. Belichtungsdauer lagen 95% **3** und 5% **4** vor. Nach Eindampfen (12 Torr) lieferte die Destillation (Kugelrohr, 10⁻² Torr) 700 mg **3** (~90% d.Th.). Identifiziert wie oben.

3.3. Über Megastigma-5,9-dien-4-on (**24**). Die Suspension von 7,0 g Epoxyalkohole **23** (Diastereoisomergemisch, 20% *threo* und 80% *erythro*, Herstellung s. [27]) und 7 g Filtrol in 70 ml Dioxan wurden wie unter 2.1 behandelt. Ausbeute: 5,4 g Destillat (Kugelrohr, 50–90%/10⁻² Torr), enthaltend 60% Keton **24** (GC.-Analyse). Präp. gas-chromatographisch gereinigtes **24** zeigte: n_D 1,5032; d²⁰ 0,9428. – IR.: 3080, 1645, 910, 990 (CH=CH₂); 1665, 1610 (C=O, konj.). – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,18 (2s, zusammenfallend, 2 H₃C–C(1)); 1,72 (s, H₃C–C(5)); 2,28 (m, 2 H–C(7) und 2 H–C(8)); 2,34 (m, 2 H–C(3)); 4,72 und 4,85 (je 1m, 2 H–C(10)); 6,0 (qa, *J*=12, H–C(9)). – MS.: 192 (*M*⁺, 40), 177 (66), 136 (30), 137 (80), 123 (55), 107 (77), 81 (66), 43 (100).

Die Lösung von 5 g Keton **24** in 50 ml abs. Äthanol wurde in Gegenwart von 300 mg Rhodium-(III)-chlorid-hydrat einige Std. bei 70° sich selbst überlassen [23]. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt (4,8 g), das aus einem Gemisch der Ketone **3** und **4** im Verhältnis 3:1 bestand, mit Hilfe der präp. Gas-Chromatographie in seine Bestandteile aufgetrennt. Während das *E*-Keton **3** mit der unter 1.1 beschriebenen Verbindung übereinstimmte, stellte die in geringerer Menge anfallende Komponente das *Z*-Keton **4** mit den nachfolgenden analytischen Daten dar: n_D 1,5100, d²⁰ 0,9604. – IR.: 1675, 1615 (C=O konj.). – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,14 (2s, zusammenfallend, 2 H₃C–C(1)); 1,66 (s, H₃C–C(5)); 2,9 (m, 2 H–C(7)); 5,0–5,6 (br. m, H–C(8) und H–C(9)). – MS.: 192 (*M*⁺, 30), 177 (15), 163 (17), 149 (12), 137 (100), 121 (42), 109 (50), 93 (24), 79 (21), 67 (26), 55 (38), 41 (36), 29 (20). Massenspektren und Retentionsindex des unter 1.2 isolierten Naturproduktes stimmen mit dem hier beschriebenen synthetischen Produkt **4** überein.

7) Produkt der BASF, Reinheit > 98%.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. Ohloff*, in 'Progress in the Chemistry of Organic Natural Products' 35, 431 (founded by *L. Zechmeister*, ed. by *W. Herz, H. Grisebach & G. W. Kirby*), Springer-Verlag, Wien-New York 1978.
- [2] *A.J. Aasen, B. Kimland, S.-O. Almqvist & C.R. Enzell*, Acta chem. scand. 26, 2573 (1972).
- [3] *D.L. Roberts & W.A. Rhode*, Tobacco Sci. 16, 107 (1972).
- [4] *E. Demole & D. Berthet*, Helv. 55, 1866 (1972).
- [5] *D.L. Roberts, C.W. Miller & R.A. Lloyd jr.*, 'Tobacco carotenoids', 27th Tobacco Chemists Research Conference, Winston-Salem, N.C., Oct. 3-5, 1973; zitiert in [6].
- [6] *C.R. Enzell, I. Wahlberg & A.J. Aasen*, in 'Progress in the Chemistry of Organic Natural Products' 34, 1 (founded by *L. Zechmeister*, ed. by *W. Herz, H. Grisebach & G. W. Kirby*), Springer-Verlag, Wien-New York 1978.
- [7] *O. Straub*, in 'Carotenoids' (*O. Isler, H. Gutman & U. Solms*), Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1971, S. 771.
- [8] *G. Ohloff*, Perfumer and Flavorist 3, 11 (1978).
- [9] *R. Kaiser & D. Lamparsky*, Vortrag auf der Herbstversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft, Bern 21.10.1978. Nach Fertigstellung des vorliegenden Manuskriptes erschien jetzt diese Arbeit der genannten Autoren in Helv. 61, 2328 (1978).
- [10] *Naarden International N.V.*, DOS 2.752.787 (24.5.1978); Chem. Abstr. 89, 110057u (1978).
- [11] *E. Demole & P. Enggist*, Helv. 59, 1938 (1976).
- [12] *J.N. Schumacher* (R.J. Reynolds Tobacco Co.), US Pat. 3.389.706 (25.6.1968); Chem. Abstr. 69, 41817q (1968).
- [13] *J.N. Schumacher & D.L. Roberts* (R.J. Reynolds Tobacco Co.), US Pat. 3.251.366 (17.5.1966); Chem. Abstr. 65, 12113b (1966).
- [14] *M. Winter, A. Furrer, B. Willhalm & W. Thommen*, Helv. 59, 1613 (1976).
- [15] *V. Prelog & H.L. Meier*, Helv. 33, 1276 (1978).
- [16] *T. Sakan, S. Isoe & S.B. Hyeon*, Tetrahedron Letters 1967, 1623; *S. Isoe, S.B. Hyeon, H. Ichikawa, S. Katsumura & T. Sakan*, ibid. 1968, 5561.
- [17] *F.B. Whitfield, G. Sugowadz & D.J. Casimir*, Chemistry & Ind. 1977, 502.
- [18] *R. Kaiser & D. Lamparsky*, Helv. 61, 373 (1978).
- [19] *F. Kienzle & R.E. Minder*, Helv. 58, 27 (1975).
- [20] *S. Gerard & F. Miginiac*, Bull. Soc. chim. France 1974, 1924.
- [21] *M. Stoll & A. Commarmont*, Helv. 32, 1354 (1949).
- [22] *K.H. Schulte-Elte & G. Ohloff*, Helv. 51, 548 (1968).
- [23] *G. Brieger, T.J. Nestrick & Ch. McKenna*, J. org. Chemistry, 34, 3789 (1969).
- [24] *E. Demole, C. Demole & D. Berthet*, Helv. 56, 265 (1973).
- [25] *M. Winter & R. Klöti*, Helv. 55, 1916 (1972).
- [26] *E. sz. Kovats & A. Wehrli*, Helv. 42, 2709 (1959).
- [27] *K.H. Schulte-Elte, B.L. Muller & G. Ohloff*, Helv. 54, 1899 (1978).
- [28] *K.H. Schulte-Elte*, Publikation in Vorbereitung.
- [29] *K.H. Schulte-Elte, F. Gautschi, W. Renold, A. Hauser, P. Fankhauser, J. Limacher & G. Ohloff*, Helv. 61, 1125 (1978).