

192. Inhaltsstoffe des *Osmanthus*-Absolues

5. Mitteilung

(8*E*)-4,7-Epoxymegastigma-5(11),8-dien

von Roman Kaiser und Dietmar Lamparsky

Givaudan Forschungsgesellschaft AG, CH-8600 Dübendorf-Zürich

(12. VI. 79)

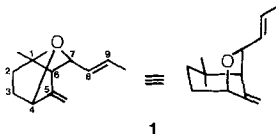
Constituents of *Osmanthus* absolute, 5th communication. (8*E*)-4,7-Epoxymegastigma-5(11),8-diene

Summary

The title compound **1** has been identified as trace constituent in *Osmanthus* absolute. The synthesis of **1** was performed by reaction of α -ionone-epoxide (**4**) with aluminum tri(isopropylate) in 2-propanol at 130°. Besides **1** we found another bicyclic ether **5** in the lower boiling part of the reaction mixture, and ten further substances with interesting structural features from the less volatile part. Formation mechanism as well as some spectral particularities are discussed in more detail.

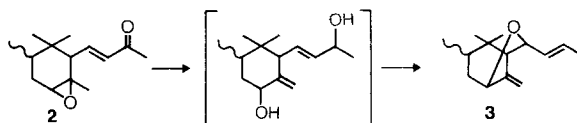
Einleitung. – Das *Osmanthus*-Absolute enthält eine Reihe interessanter Verbindungen, deren Strukturen sich auf das Ionon- bzw. Megastigman-Grundgerüst¹⁾ zurückführen lassen. Wir haben so in vier vorhergehenden Mitteilungen [1a–d] über neuartige cyclische Äther und Ketone dieser Reihe berichtet.

Die vorliegende Mitteilung beschreibt einen weiteren cyclischen Äther **1**, der die Sauerstoffbrücke nunmehr zwischen C(4) und C(7) des genannten Grundgerüsts trägt. Es handelt sich hierbei um eine Spurenkomponente des natürlichen *Osmanthus*-Absolues. Die Struktur von **1** wurde durch Vergleich mit einer synthetisierten Probe sichergestellt. Einige mit der Synthese dieses cyclischen Äthers zusammenhängende Aspekte sowie mögliche Bildungsmechanismen sollen nachfolgend diskutiert werden.

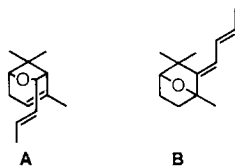


Synthese. – Wie im Zusammenhang mit der Strukturabklärung und Synthese zweier Megastigmanone [1d] gezeigt wurde, entsteht bei der Umsetzung von α -Iononepoxid (**2**) mit Aluminiumtri(isopropylat) in 2-Propanol bei 130° nicht das 4-Hy-

¹⁾ Zur Nomenklatur vgl. [1a], dort Fussnote 1.



droxy- γ -irol, sondern zu rund 45% (GC.) das (8*E*)-4,7-Epoxy-2-methyl-megastigma-5(11),8-dien (**3**). Es war nun interessant festzustellen, dass das Massenspektrum von **3**, abgesehen von der Verschiebung der Schlüsselfragmente um 14 Masseneinheiten und einigen qualitativen Unterschieden bei Fragment-Ionen mit Intensitäten unter 10%, stark an jenes des (8*E*)-2,7-Epoxymegastigma-4,8-diens (**A**) [1b] erinnerte. Es zeigte ausserdem eine klare Analogie zum Massenspektrum einer bis zu diesem Zeitpunkt unbekannt gebliebenen Spurenkomponente **1** des *Osmanthus*-Absolues mit Mol.-Gew. 192. Da **1** mit Hilfe von GC./MS.-Kopplungsexperimenten im gleichen Polaritätsbereich wie **A** und das (6*E*,8*E*)-2,5-Epoxymegastigma-6,8-dien (**B**) [1a] erfasst wurde, lag die Vermutung nahe, dass es sich hier um den 4,7-

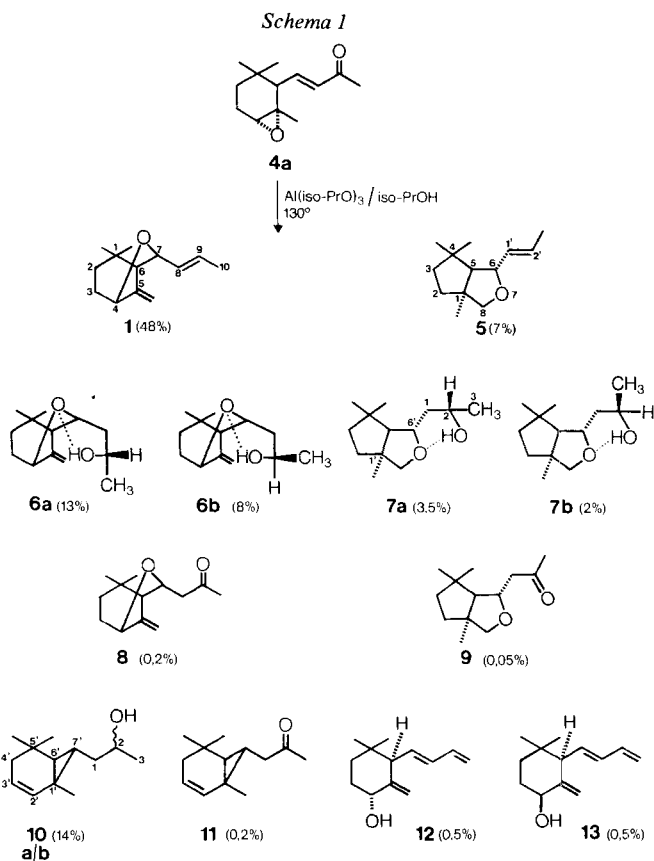


verbrückten cyclischen Äther **1** handeln könnte. Die Bestätigung lieferte die analog 2 \rightarrow **3** durchgeführte Umsetzung von α -Jonon-epoxid (**4a**) mit Aluminiumtri(isopropylat) in 2-Propanol bei 130° (*Schema 1*). Wir erhielten nach Destillation des Rohproduktes tatsächlich in rund 30proz. Ausbeute das erwartete (8*E*)-4,7-Epoxymegastigma-5(11),8-dien (**1**), welches im Verhältnis 7:1 von einem weiteren bicyclischen Äther **5** begleitet wurde. Die synthetische Verbindung **1** besass das gleiche Massenspektrum wie die entsprechende *Osmanthus*-Komponente und zeigte ausserdem gleiches Retentionsverhalten auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen.

Nach der destillativen Abtrennung der cyclischen Äther **1** und **5** gestattete die Säulenchromatographie des verbliebenen schwerer flüchtigen Teiles des Reaktionsgemisches an Kieselgel, auch die übrigen in *Schema 1* aufgeführten Verbindungen **6–13** zu isolieren.

Bildungsmechanismen. – Für die Bildungsmechanismen der Oxide **1** und **5** sind folgende experimentelle Beobachtungen von Bedeutung: Wird an Stelle von *trans*- α -Jonon-epoxid (**4a**) das entsprechende *cis*-Isomere **4b** eingesetzt, welches bei der Epoxydierung von α -Jonon neben der Hauptkomponente **4a** zu ca. 10% entsteht, so wird das genau gleiche Reaktionsgemisch erhalten. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen können sich die α -Jonon-epoxide offensichtlich epimerisieren.

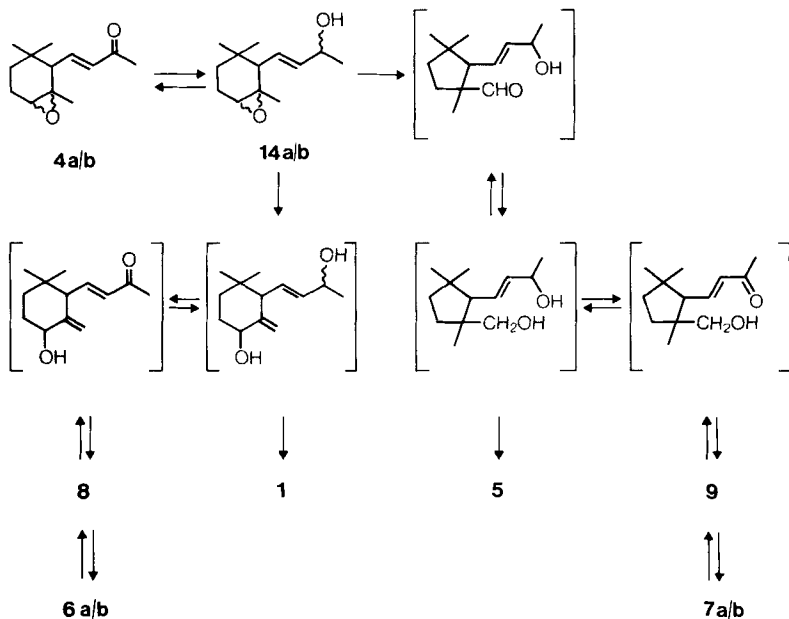
Ebenfalls das genau gleiche Reaktionsgemisch bildet sich, wenn an Stelle von **4a** das aus ihm leicht durch Reduktion mit Natriumborhydrid zugängliche α -Jonol-epoxid (**14a**) eingesetzt wird (s. *Schema 2*). Die in reiner Form isolierten diastereoisomeren Epoxyalkohole **6a/6b** lassen sich jeder für sich zum gleichen einheitlichen Epoxyketon **8** oxydieren, so dass für ihre Isomerie nur eine unterschiedliche Konfiguration am C(9) verantwortlich sein kann.



Die Rückreduktion von **8** mit Aluminiumtri(isopropylat) in 2-Propanol unter den auf das α -Jonon-epoxid angewendeten Reaktionsbedingungen führt wieder zum charakteristischen (2:1)-Verhältnis von **6a/6b** und einer Spur **1**. Bei weiterer Behandlung von **6a/6b** unter diesen Bedingungen steigt der Gehalt an **1** im Gemisch. Ganz analog verläuft die Verknüpfung zwischen **7a/7b** und dem Epoxyketon **9**.

Diese Fakten erlauben, folgende in *Schema 2* wiedergegebenen Bildungsmechanismen für **1** und **5** zu postulieren: Die primär verlaufende Reduktion der Carbonylfunktion in **4a/b** und anschliessende Öffnung des Epoxydringes unter Eliminierung eines β -Protons an der C(5)-Methylgruppe führt zu dem als Zwischenprodukt postulierten 4-Hydroxy- γ -jonol, welches über eine S_N' -Reaktion (vgl. z. B. [2]) zu **1** reagieren kann, wobei als Abgangsgruppe die Hydroxygruppe in der Seitenkette in Form eines Aluminatkomplexes angenommen wird. Unter den herrschenden Redox-Bedingungen steht das 4-Hydroxy- γ -jonol mit dem als weiteres Zwischenprodukt formulierten Hydroxyketon im Gleichgewicht, welches über eine *Michael*-artige Addition an das Enon-System zum Epoxyketon **8** reagieren kann und seinerseits mit den Epoxyalkoholen **6a/6b** in einem Gleichgewicht steht.

Schema 2

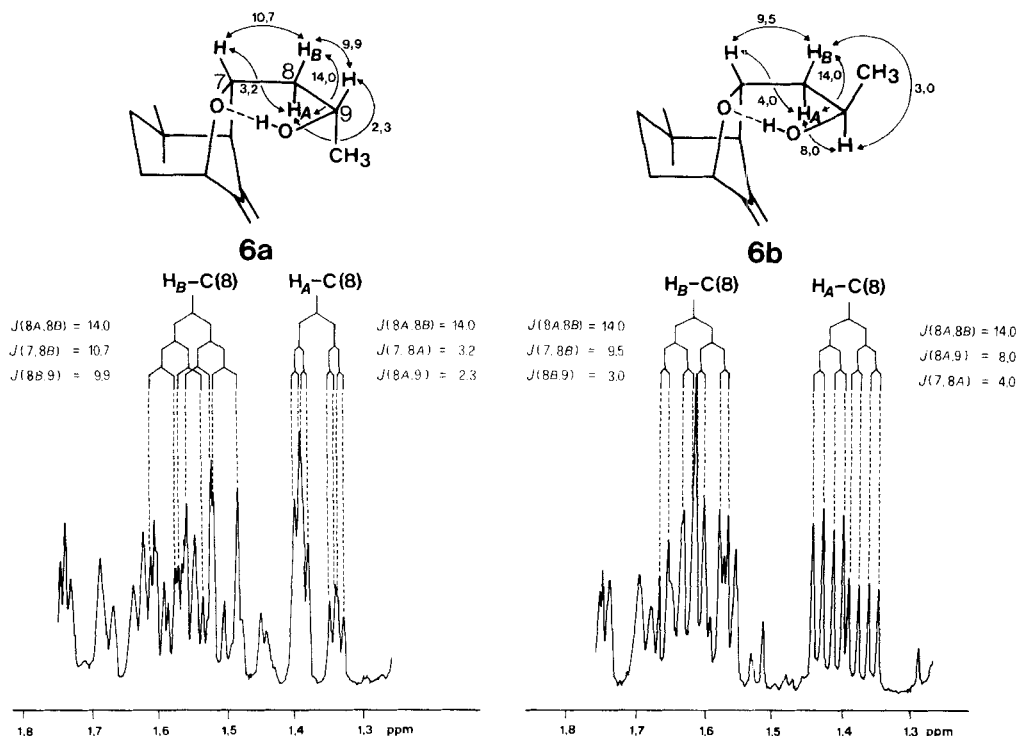


Da Aluminiumtri(isopropylat) neben seinen Baseneigenschaften ebenfalls *Lewis*säurecharakter besitzt, kann die Epoxygruppe im α -Jonol-epoxid (**14a/b**) ebenfalls zu einer Formylgruppe unter gleichzeitiger Wanderung der C(3), C(4)-Bindung an das C(5) geöffnet werden. Der so als Zwischenstufe entstehende Hydroxyaldehyd steht wiederum im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Diol, welches sich ganz analog dem bereits gezeigten 4-Hydroxy- γ -jonol über eine S_N' -Reaktion zum bicyclischen Äther **5** cyclisiert. Das Diol steht ausserdem über das als weitere Zwischenstufe postulierte Hydroxyketon auch mit dem Epoxyketon **9** und den entsprechenden Epoxyalkoholen **7a/7b** im Gleichgewicht.

Für den bicyclischen Alkohol **10** und das mit ihm verknüpfte Keton **11** (Schema 1) ist bis heute keiner der möglichen Bildungsmechanismen auf experimentellem Wege erhärtet worden.

Spektrendiskussion. – Stellvertretend für die Spektrendiskussion der verschiedenen Produkte, die bei der Umsetzung von α -Jonon-epoxid mit Aluminiumtri(isopropylat) in 2-Propanol entstehen, möchten wir an dieser Stelle nur das diesbezüglich besonders interessante Diastereoisomerenpaar **6a/6b** etwas eingehender besprechen.

Bei der Untersuchung der IR.-Spektren der reinen Alkohole im 3- μ -Gebiet in CCl_4 konnten die gleichen, die Wasserstoffbrücke zum Äthersauerstoff charakterisierenden Banden festgestellt werden, wie sie Gerlach & Prelog [3] im Zusammenhang mit der Konfigurationszuordnung der Nonactinsäure für das Epiisononactinol bzw. Isononactinol beschrieben haben. So zeigt der polare Epoxyalkohol **6b** bei grosser Verdünnung zwei Banden bei 3530 und 3650 cm^{-1} , während **6a** unabhängig von



der Verdünnung nur eine scharfe Bande bei 3530 cm^{-1} aufweist. Dank dieser internen Fixierung der Seitenkette durch die H-Brücke zum Äthersauerstoff war es möglich, die Konfiguration der Diastereoisomeren **6a/6b** durch Interpretation ihrer 270-MHz-NMR-Spektren zuzuordnen. Die wesentlichsten Informationen konnten dabei dem Aufspaltungsbild für $H_A\text{-C}(8)$ und $H_B\text{-C}(8)$ entnommen werden (Fig).

Im Falle von **6a** weist $H_A\text{-C}(8)$ mit $H\text{-C}(7)$ und $H\text{-C}(9)$ nur kleine, $H_B\text{-C}(8)$ dagegen nur grosse Kopplungen auf, während im Falle von **6b** sowohl $H_A\text{-C}(8)$ als auch $H_B\text{-C}(8)$ grosse und kleine Aufspaltungen zeigen. Unter der Annahme, dass der durch die Wasserstoffbrücke zum Äthersauerstoff gebildete Ring eben ist und in ihm ein Karplus-artiger Zusammenhang zwischen Kopplungskonstanten und Diederwinkel besteht, kann das Spektrum von **6a** gedeutet werden, wenn in der Molekel die Methylgruppe an C(9) nach unten gerichtet ist. $H_B\text{-C}(8)$ bildet dann mit seinem Kopplungspartner an C(7) und C(9) nur 0° -Diederwinkel, $H_B\text{-C}(8)$ dagegen ausschliesslich 120° -Winkel. Die entsprechenden Aufspaltungsbilder für **6b** lassen sich interpretieren, wenn nunmehr $H_3\text{C-C}(9)$ nach oben gerichtet ist, weil dann sowohl $H_A\text{-C}(8)$ als auch $H_B\text{-C}(8)$ je einen 0° - und einen 120° -Diederwinkel zu den an den benachbarten C-Atomen 7 und 9 befindlichen Wasserstoffatomen aufweisen. Eine Simulation des beobachteten Aufspaltungsbildes für $H_A\text{-C}(8)$ und $H_B\text{-C}(8)$ zeigte, dass eine Interpretation erster Ordnung des beobachteten Spektrums erlaubt ist, d.h. dass die beobachteten Aufspaltungen tatsächlich auch als Kopplungen anzusehen sind.

Die aus den Spektren abgeleitete Konfiguration für die beiden Epoxyalkohole **6a** und **6b** erschloss gleichzeitig einen Weg zur Konfigurationszuordnung für **7a** und **7b**, denn bei Vergleich der Spektren zeigten sich auffallende Ähnlichkeiten hinsichtlich bestimmter IR.-Banden bzw. NMR.-Signale. So zeigt der polare Epoxyalkohol **7b** bei grosser Verdünnung in CCl_4 im IR. wiederum zwei Banden bei 3630 und 3530 cm^{-1} , während **7a** nur eine Bande bei 3530 cm^{-1} aufweist. Weiter erscheint das Hydroxylproton im ^1H -NMR. von **7b** bei 2,88 ppm als Dublett mit einer Kopplung von 4 Hz zum Proton an C(2) (in **6b**: d bei 2,48 ppm mit $^3J(\text{H}-\text{C}(9), \text{HO}) = 5,5$), während im Falle von **7a** dieses Proton bei 3,66 ppm als Singulett erkennbar ist (in **6a**: s bei 3,88 ppm). Die Röntgenstrukturanalyse des *p*-Brombenzoesäureesters von **6b** schliesslich bestätigte die bereits aus der Spektreninterpretation für diese Verbindung abgeleitete relative Konfiguration der 4 chiralen Zentren C(4), C(6), C(7) und C(9) als R^* , R^* , R^* , S^* .

Herrn Dr. J.J. Daly von der Firma Hoffmann-La Roche & Co. in Basel möchten wir für die Röntgenstrukturanalyse des *p*-Brombenzoesäureesters von **6b** herzlich danken. Eben solchen Dank erweisen wir Herrn Dr. W. Arnold von der gleichen Firma für die Aufnahme der 270-MHz-NMR.-Spektren und Herrn Dr. E. Billeter aus unserem Hause für zahlreiche anregende und klärende Diskussionen der sich aus diesen Spektren ergebenden Sachverhalte.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von Ernst Scholz und Edwin Schwendener)

Allgemeine Bemerkungen. Die ^1H -NMR.-Spektren von **6a** und **6b** wurden auf einem Bruker-270-MHz-NMR.-Spektrometer aufgenommen. Für alles andere vgl. [1a].

Nachweis des (8E)-4,7-Epoxy-megastigma-5(11),8-diens (1). Die säulenchromatographische Auftrennung des Destillationsbereiches von 54–82°/0,07 Torr des *Osmanthus*-Absolues (vgl. [1a]) an der 50fachen Menge Kieselgel lieferte nach der Eluierung der Theaspirane und des Hauptteils des (6E,8E)-2,5-Epoxy-megastigma-6,8-diens [1a] mit Hexan/Äther 30:1 Fraktionen, deren GC. (gepackte Carbowax-20M-Säule) neben der Hauptkomponente Dihydro- β -jonon (> 90%) kurz vor dem Pik des restlichen 2,5-Epoxy-megastigma-6,8-diens einen kleinen Pik zeigte. Diese Komponente besass das gleiche MS. und gleiches Retentionsverhalten auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen (UCON, Carbowax 1000) wie synthetisch hergestelltes **1**. In diesen Fraktionen waren als weitere Spurenkomponenten *cis*- und *trans*-Rosen-oxid, Nerol-oxid, β -Cyclocitral, (8E)-2,7-Epoxy-megastigma-4,8-dien (**A**), Phenylessigsäureäthylester, Damascenon, Dihydrozimtsäureäthylester und Zimtsäureäthylester enthalten. Spektrale Daten von **1** s. unten.

(8E)-4,7-Epoxy-2-methyl-megastigma-5(11),8-dien (3). In 155 ml 2-Propanol wurden 55,5 g (0,25 mol) α -Iron-epoxid (**2**) [1d] mit 27 g Aluminiumtri(isopropylat) bei 130° wie nachstehend für α -Jonon-epoxid beschrieben umgesetzt. Die Destillation des Rohproduktes (54,0 g) über eine 10-cm-Widmer-Kolonne ergab 13,2 g über 90proz. 2 vom Sdp. 60–63°/0,2 Torr. Eine zusätzliche Reinigung erfolgte mit Hilfe der präp. GC. – IR.: 1680, 1225, 1090, 1040, 1030, 980, 966, 950, 910, 890. – NMR.: 0,78 und 1,02 (2s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,00 (d , $J \approx 6,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,67 (d , $J \approx 6$, 3 $\text{H}-\text{C}(10)$); 1,92 (s , $\text{H}-\text{C}(6)$); 4,32 (d , $J \approx 4$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 4,50 (d , $J \approx 7$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,76 und 4,96 (2s, 2 $\text{H}-\text{C}(11)$); 5,37 ($d \times d$, $J(8,9) \approx 15$, $J(7,8) \approx 7$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 5,67 ($d \times qa$, $J(8,9) \approx 15$, $J(9,10) \approx 6$, $\text{H}-\text{C}(9)$). – MS.: 206 (M^+ , 1) 136 (50), 121 (100), 109 (36), 107 (69), 93 (45), 79 (39), 77 (27), 67 (28), 55 (26), 41 (45).

α -Jonon-epoxide (4a/4b). Die analog dem α -Iron durchgeführte Epoxydierung von 192,0 g (1,0 mol) α -Jonon mit Peressigsäure ergab nach Destillation des Rohproduktes 188,7 g (90,7%) α -Jonon-epoxid (vgl. auch [4]), welches sich aber gemäss GC. auf einer Kapillarsäule (UCON, 50 m) aus zwei Isomeren im Verhältnis von ca. 9:1 zusammensetzte. Durch Chromatographie an der 100fachen Menge Kieselgel (Hexan/Äther 30:1) liess sich das Hauptisomere, welchem die *trans*-Konfiguration **4a** zukommen dürfte, in reiner Form isolieren, während das *cis*-Isomere **4b** zu 70% angereichert vorlag. Durch Re-

chromatographie konnte es auf eine Reinheit von 90% gebracht werden. **4a**: IR.: 1700, 1680, 1625, 1255, 1180, 1147, 1098, 990, 905, 888, 858, 792. - NMR.: 0,78 und 0,96 (2s, 2 H₃C-C(1)); 1,28 (s, H₃C-C(5)); 2,10 (d, $J(6,7) \approx 10$, H-C(6)); 2,32 (s, 3 H-C(10)); 3,12 (m, H-C(4)); 6,12 (d, $J(7,8) \approx 16$, H-C(8)); 6,76 (d, $J(6,7) \approx 10$, $J(7,8) \approx 16$, H-C(7)). - MS.: 208 (M^+ , 5), 179 (35), 165 (38), 151 (33), 135 (14), 123 (23), 111 (49), 109 (100), 95 (60), 43 (92), weitere charakteristische Fragmente bei 193 (7), 147 (19), 81 (19), 69 (17), 55 (18), 41 (25). **4b**: IR.: 1700, 1675, 1625, 1255, 1180, 1155, 1070, 995, 905, 890, 845, 780. - NMR.: 0,82 und 0,88 (2s, 2 H₃C-C(1)); 1,22 (s, H₃C-C(5)); 2,22 (d, $J(6,7) \approx 11$, H-C(6)); 2,30 (s, 3 H-C(10)); 3,03 (m, H-C(4)); 6,16 (d, $J(7,8) \approx 15$, H-C(8)); 6,69 (d, $J(6,7) \approx 11$, $J(7,8) \approx 15$, H-C(7)). - MS.: beinahe identisch mit **4a**.

Umsetzung von α -Jonon-epoxid (4a/4b** ca. 9:1) mit Aluminiumtri(isopropylat) in 2-Propanol.** Eine Lösung von 150,0 g (0,721 mol) **4a/4b** und 73,6 g (0,361 mol) Aluminiumtri(isopropylat) in 450 ml 2-Propanol wurde in ein Ölbad von 160° gestellt. Dabei wurden ca. 10% des eingesetzten 2-Propanols über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Die zurückgebliebene viskose Masse wurde dann 1,5 Std. bei einer Badtemp. von 145° (≈ 130 -135° Innentemp.) gerührt, dann vorsichtig mit den abdestillierten 400 ml 2-Propanol versetzt, die erhaltene Lösung abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde 3mal mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Destillation des Rohproduktes (142 g) über eine 20-cm-Widmer-Kolonnen ergab 40,3 g einer Fraktion vom Sdp. 51-56°/0,1 Torr, welche zu über 90% **1** und **5** im Verhältnis 7:1 enthielt. Die Fortsetzung der Destillation ergab 42,1 g des schwererflüchtigen Bereiches des Gemisches (Sdp. 62-115°/0,1 Torr). Im Destillationskolben verblieben 48,7 g Rückstand. Die Verbindungen **1** und **5** wurden mit Hilfe der präp. GC. mehr als 95% rein erhalten. Die säulenchromatographische Auftrennung des schwererflüchtigen Bereiches an der 70fachen Menge Kieselgel und anschließende Nachreinigung mit präp. GC. ermöglichte schliesslich die Isolierung von **11** (Hexan/Äther 5:1), **13** (Hexan/Äther 4:1), **10a/b** (Hexan/Äther 4:1), **8** (Hexan/Äther 4:1), **12** (Hexan/Äther 4:1), **7a** (Hexan/Äther 2:1), **6a** (Hexan/Äther 1:1), **7b** (Hexan/Äther 1:1) und **6b** (Äther). **9** wurde lediglich lokalisiert. Es zeigte gleiches MS. und gleiche Retentionszeit wie die aus **7a** bzw. **7b** durch Oxydation erhaltene Probe. (8E)-4,7-Epoxy-megastigma-5(11),8-dien (**1**). IR.: 1680, 1222, 1153, 1074, 1052, 1032, 1018, 979, 965, 959, 935, 905, 889. - NMR.: 0,94 und 1,02 (2s, 2 H₃C-C(1)); 1,67 (d, $J \approx 6$, 3 H-C(10)); 1,92 (s, H-C(6)); 4,36 (d, $J \approx 4$, H-C(4)); 4,50 (d, $J \approx 7$, H-C(7)); 4,76 und 4,97 (2s, 2 H-C(11)); 5,37 (d, $J(8,9) \approx 15$, $J(7,8) \approx 7$, H-C(8)); 5,67 (d, $J(8,9) \approx 15$, $J(9,10) \approx 6$, H-C(9)). - MS.: 192 (M^+ , 9), 177 (15), 163 (8), 159 (10), 122 (74), 107 (100), 93 (42), 91 (25), 79 (30), 41 (19), weitere charakteristische Fragmente bei 149 (6), 136 (7), 67 (9), 55 (9).

(1'E)-1,4,4-Trimethyl-6-(1'-propenyl)-7-oxabicyclo[3.3.0]octan (**5**). IR.: 1680, 1082, 1055, 1009, 978, 966. - NMR.: 1,00 (2s, zusammenfallend, 2 H₃C-C(4)); 1,28 (s, H₃C-C(1)); 1,72 (d, $J \approx 5,5$, 3 H-C(3)); 3,38 (A-Teil eines AB-Systems, $J(AB) \approx 8,5$, H_A-C(8)); 3,68 (B-Teil eines AB-Systems, $J(AB) \approx 8,5$, H_B-C(8)); 4,04 (d, $J(5,6) \approx J(1',6) \approx 7$, H-C(6)); 5,56 (d, $J(1',6) \approx 7$, $J(1',2') \approx 15$, H-C(1')); 5,80 (d, $J(1',2') \approx 15$, $J(2',3') \approx 5,5$, H-C(2')). - MS.: 194 (M^+ , 17), 179 (21), 125 (100), 109 (66), 95 (22), 81 (33), 69 (43), 67 (42), 55 (34), 41 (50), weitere charakteristische Fragmente bei 93 (14), 91 (13), 82 (28), 68 (33).

(4R*,6R*,7R*,9S*)-4,7-Epoxy-5(11)-megastigmen-9-ol (**6a**). IR. (CCl₄): 3530, 1680, 1290, 1232, 1132, 1067, 1050, 978, 960, 940, 895. - NMR.: s. auch Figur; 0,96 und 1,00 (2s, 2 H₃C-C(1)); 1,16 (d, $J \approx 5,5$, H₃C-C(9)); 1,36 (A-Teil von ABXY-System, $J(8A,8B) \approx 14$, $J(7,8A) \approx 3,2$, $J(8A,9) \approx 2,3$, H_A-C(8)); 1,54 (B-Teil von ABXY-System, $J(8A,8B) \approx 14$, $J(7,8B) \approx 10,7$, $J(8B,9) \approx 9,9$, H_B-C(8)); 1,84 (s, H-C(6)); 3,88 (s, HO); 4,08 (m, H-C(9)); 4,37 (d, $J \approx 4$, H-C(4)); 4,41 (d, $J(7,8A) \approx 3,2$, $J(7,8B) \approx 10,7$, H-C(7)); 4,79 und 4,98 (2s, 2 H-C(11)). - MS.: 210 (M^+ , 3), 151 (38), 133 (25), 123 (65), 107 (100), 95 (97), 81 (64), 67 (46), 55 (48), 45 (54), 41 (74), weitere charakteristische Fragmente bei 177 (9), 166 (10), 122 (59), 109 (52), 93 (48), 79 (49), 69 (40), 53 (25), 43 (54), 39 (30).

(4R*,6R*,7R*,9R*)-4,7-Epoxy-5(11)-megastigmen-9-ol (**6b**). IR. (CCl₄): 3650, 3530, 1682, 1295, 1230, 1155, 1130, 1053, 1035, 962, 942, 915, 893, 852. - NMR.: s. auch Figur; 0,96 und 1,00 (2s, 2 H₃C-C(1)); 1,24 (d, $J \approx 6$, 3 H-C(10)); 1,39 (A-Teil von ABXY-System, $J(8A,8B) \approx 14$, $J(8A,9) \approx 8,0$, $J(7,8A) \approx 4,0$, H_A-C(8)); 1,60 (B-Teil von ABXY-System, $J(8A,8B) \approx 14$, $J(7,8B) \approx 9,5$, $J(8B,9) \approx 3,0$, H_B-C(8)); 1,86 (s, H-C(6)); 2,48 (d, $J \approx 5,5$, HO); 4,04 (m, H-C(9)); 4,33 (d, $J \approx 4$, H-C(4)); 4,46 (d, $J(7,8A) \approx 4,0$, $J(7,8B) \approx 9,5$, H-C(7)); 4,79 und 4,98 (2s, 2 H-C(11)). - MS.: 210 (M^+ , 3), 151 (45), 133 (26), 122 (58), 107 (100), 95 (71), 81 (51), 67 (32), 55 (32), 45 (46), 41 (49), weitere charakteristische Fragmente bei 177 (12), 166 (16), 123 (41), 109 (24), 93 (40), 79 (39), 69 (27), 43 (38), 39 (22).

(2S*)-1-[1',4',4'-Trimethyl-7'-oxabicyclo[3.3.0]oct-6'-yl]-2-propanol (**7a**). IR. (CCl₄): 3530, 1290, 1208, 1190, 1148, 1132, 1072, 1045, 1020, 1002, 960, 933. – NMR.: 0,94 und 0,96 (2s, 2 H₃C–C(4'))); 1,20 (d, $J \approx 6$, 3 H–C(3)); 1,26 (s, H₃C–C(1'))); 3,37 (A-Teil von AB-System, $J(A,B) \approx 9$, H_A–C(8'))); 3,70 (B-Teil von AB-System, $J(A,B) \approx 9$, H_B–C(8'))); 3,66 (s, HO); 3,8–4,2 (2m, H–C(6') und H–C(2')). – MS.: 194 (M^+ – H₂O, 4), 153 (100), 135 (14), 125 (25), 109 (60), 95 (53), 81 (24), 69 (27), 55 (22), 45 (20), 41 (30).

(2R*)-1-[1',4',4'-Trimethyl-7'-oxabicyclo[3.3.0]oct-6'-yl]-2-propanol (**7b**). IR. (CCl₄): 3630, 3530, 1135, 1115, 1077, 1046, 1020, 1002, 988, 960. – NMR.: 0,98 und 1,00 (2s, 2 H₃C–C(4'))); 1,24 (d, $J \approx 6$, 3 H–C(3)); 1,28 (s, H₃C–C(1'))); 2,88 (d, $J \approx 4$, HO); 3,34 (A-Teil von AB-System, $J(A,B) \approx 9$, H_A–C(8'))); 3,68 (B-Teil von AB-System, $J(A,B) \approx 9$, H_B–C(8'))); 3,8–4,2 (2m, H–C(6') und H–C(2')). – MS.: 194 (M^+ – H₂O, 7), 153 (100), 135 (15), 125 (43), 109 (60), 95 (62), 81 (24), 69 (28), 55 (21), 45 (20), 41 (30).

4,7-Epoxy-5(11)-megastigma-9-on (**8**). IR.: 1715, 1680, 1230, 1157, 1058, 1048, 1009, 962, 888. – NMR.: 0,96 und 1,04 (2s, 2 H₃C–C(1)); 1,86 (s, H–C(6)); 2,16 (s, 3 H–C(10)); 2,54 (AB-Teil von ABX-System, $\delta_A = 2,40$, $\delta_B = 2,68$, $J(A,B) \approx 16$, $J(A,X) \approx J(B,X) \approx 7$, 2 H–C(8)); 4,32 (d, $J \approx 4$, H–C(4)); 4,60 (t, $J \approx 7$, H–C(7)); 4,80 und 4,99 (2s, 2 H–C(11)). – MS.: 208 (M^+ , 3), 193 (12), 150 (66), 135 (36), 122 (22), 107 (62), 95 (32), 81 (26), 69 (21), 55 (15), 43 (100), weitere charakteristische Fragmente bei 190 (6), 175 (7), 165 (13), 149 (28), 147 (20), 94 (25), 91 (23), 79 (24), 41 (28).

1-[1',4',4'-Trimethyl-7'-oxabicyclo[3.3.0]oct-6'-yl]-2-propanon (**9**). IR.: 1715, 1157, 1095, 1060, 1040, 952. – NMR.: 1,00 (2s, zusammenfallend, 2 H₃C–C(4'))); 1,24 (s, H₃C–C(1'))); 1,36 (d, $J \approx 7$, H–C(5'))); 2,21 (s, 3 H–C(3)); 2,65 (AB-Teil von ABX-System, $J(A,B) \approx 16$, $J(A,X) \approx J(B,X) \approx 5$, 2 H–C(8)); 3,38 (A-Teil von AB-System, $J(A,B) \approx 8,5$, H_A–C(8'))); 3,64 (B-Teil von AB-System, $J(A,B) \approx 8,5$, H_B–C(8'))); 4,04 (d × t, $J(5',6') \approx 7$, $J(1,6') \approx 5$, H_X–C(6')). – MS.: 210 (M^+ , 10), 195 (95), 165 (20), 153 (51), 141 (27), 124 (33), 109 (95), 95 (86), 83 (42), 69 (42), 43 (100), weitere charakteristische Fragmente bei 193 (13), 180 (9), 97 (35), 81 (38), 79 (28), 67 (38), 55 (35), 41 (57).

1-[1',5',5'-Trimethyl-2'-bicyclo[4.1.0]hepten-7'-yl]-2-propanol (**10a/b** ca. 1:1). IR.: 3350, 1648, 1308, 1240, 1200, 1170, 1130, 1080, 1050, 1000, 945, 935, 845. – NMR.: 0,42 und 0,46 (2d, $J \approx 5$, zusammen H–C(6'))); 0,92 (s, H₃C–C(5'))); 1,08 (s, H₃C–C(5') oder H₃C–C(1'))); 1,14 (s, H₃C–C(1') oder H₃C–C(5'))); 1,24 (d, $J \approx 6$, 3 H–C(3)); 1,64 (m, 2 H–C(4'))); 3,84 (m, $J \approx 6$, H–C(2)); 5,30 (d × t, $J(3',4') \approx 4$, $J(3',2') \approx 9$, H–C(3'))); 5,80 (d, $J \approx 9$, H–C(2')). – MS.: 194 (M^+ , 17), 161 (20), 136 (22), 121 (54), 119 (100), 107 (59), 93 (40), 91 (40), 79 (30), 69 (15), 45 (18), weitere charakteristische Fragmente bei 105 (34), 77 (18), 55 (14), 41 (23).

1-[1',5',5'-Trimethyl-2'-bicyclo[4.1.0]hepten-7'-yl]-2-propanon (**11**). IR.: 1720, 1648, 1245, 1170, 1160, 1080, 1000, 960, 845. – NMR.: 0,48 (d, $J \approx 5$, H–C(6'))); 0,92 (s, H₃C–C(5'))); 1,08 (s, H₃C–C(5') oder H₃C–C(1'))); 1,14 (s, H₃C–C(1') oder H₃C–C(5'))); ca. 1,0 (m, H–C(7'))); 1,66 (m, 2 H–C(4'))); 2,20 (s, 3 H–C(3)); 2,42 (AB-Teil von ABX-System, $\delta_A = 2,30$, $\delta_B = 2,54$, $J(A,B) \approx 16$, $J(A,X) \approx J(B,X) \approx 7$, 2 H–C(1)); 5,34 (d × t, $J(3',4') \approx 4$, $J(3',2') \approx 9$, H–C(3'))); 5,82 (d, $J \approx 9$, H–C(2')). – MS.: 192 (M^+ , 4), 134 (28), 121 (40), 119 (100), 107 (43), 93 (49), 91 (41), 79 (24), 69 (25), 55 (16), 43 (60), weitere charakteristische Fragmente bei 149 (6), 105 (22), 77 (18), 41 (28).

(4R*,7E)-Megastigma-5(11),7,9-trien-4-ol (**12**). IR.: 3350, 3085, 1800, 1652, 1605, 1169, 1135, 1082, 1072, 1040, 1002, 956, 900. – NMR.: 0,84 und 0,96 (2s, 2 H₃C–C(1)); 2,85 (d, $J(6,7) \approx 9$, H–C(6)); 4,30 (m, $w_{1/2} \approx 12$, H–C(4)); 4,76 und 5,00 (2s, 2 H–C(11)); 5,0–5,25 (m, 2 H–C(10)); 5,78 (d × d, $J(6,7) \approx 9$, $J(7,8) \approx 16$, H–C(7)); 5,95–6,60 (m, H–C(8) und H–C(9)). – MS.: 192 (M^+ , 17), 159 (29), 136 (36), 131 (46), 118 (57), 107 (48), 95 (83), 91 (100), 79 (62), 67 (50), 55 (48), 41 (70), weitere charakteristische Fragmente bei 177 (14), 174 (22), 163 (28), 148 (19), 105 (47), 93 (48), 77 (48), 39 (40).

(4S*,7E)-Megastigma-5(11),7,9-trien-4-ol (**13**). IR.: 3360, 3085, 1800, 1652, 1605, 1250, 1130, 1070, 1044, 1005, 900. – NMR.: 0,84 und 0,92 (2s, 2 H₃C–C(1)); 2,43 (d, $J(6,7) \approx 9$, H–C(6)); 4,04 (m, $w_{1/2} \approx 16$, H–C(4)); 4,76 und 5,00 (2s, 2 H–C(11)); 5,0–5,25 (m, 2 H–C(10)); 5,78 (d × d, $J(6,7) \approx 9$, $J(7,8) \approx 15$, H–C(7)); 6,00–6,60 (m, H–C(8) und H–C(9)). – MS.: 192 (M^+ , 35), 159 (30), 136 (29), 131 (42), 121 (40), 107 (56), 95 (85), 91 (100), 79 (63), 67 (47), 55 (48), 41 (72), weitere charakteristische Fragmente bei 177 (16), 174 (15), 163 (27), 148 (24), 117 (35), 105 (46), 93 (52), 77 (48), 39 (39).

Umsetzung von reinem **4a** bzw. **4b** mit Aluminiumtri(isopropylat) in 2-Propanol. Analog dem vorangehenden Verfahren für das Gemisch wurden 18,9 g (0,091 mol) reines **4a** bzw. 0,066 g (4,7 mmol) 90proz. **4b** umgesetzt. Die erhaltenen Gemische zeigten gemäss GC. die jeweils gleiche Zusammensetzung.

α -Jonol-epoxid (**14a/b**) und seine Umsetzung mit Aluminiumtri(isopropylat) in 2-Propanol. Zu einer auf 10° gekühlten Lösung von 63,0 g (0,30 mol) **4a/b** (9:1) in 250 ml Äthanol wurde im Verlaufe von

10 Min. unter Rühren und leichter Kühlung eine Lösung von 3,80 g (0,10 mol) Natriumhydrid in 135 ml Äthanol so getropft, dass die Temp. 13° nicht überschritt. Dann wurde weitere 15 Min. bei 10° gerührt, danach mit der 4fachen Menge Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Eindampfen der Ätherphase verblieben 58,0 g rohes **14a/b**, von denen 56,0 g (ca. 0,26 mol) zusammen mit 26,5 g (0,13 mol) Aluminiumtri(isopropylat) in 170 ml 2-Propanol gelöst und analog den vorangehenden Experimenten umgesetzt wurden. Das GC. des Reaktionsgemisches zeigte wiederum die gleiche Zusammensetzung wie das direkt aus **4a/b** erhaltene Gemisch.

Zur Charakterisierung gelangte das durch Reduktion von reinem **4a** erhaltene (3:2)-Diastereoisomerengemisch des *trans*- α -Jonol-epoxides (**14**). – IR.: 3420, 1143, 1060, 972, 942, 902, 890, 855. – NMR.: 0,70 und 0,75 (2s, zusammen $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,90 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,26 und 1,28 (2s, zusammen $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,32 (d, $J \approx 6$, 3 $\text{H}-\text{C}(10)$); 3,06 (m, $\text{H}-\text{C}(4)$); 4,33 (m, $\text{H}-\text{C}(9)$); 5,60 (m, $\text{H}-\text{C}(7)$ und $\text{H}-\text{C}(8)$). – MS.: 210 (M^+ , 1), 195 (7), 165 (38), 149 (11), 123 (29), 109 (37), 95 (66), 81 (25), 69 (29), 55 (27), 43 (100).

p-Brombenzoesäureester von **6b**. Zu einer Lösung von 1,82 g (8,67 mmol) **6b** in 3,5 ml Pyridin wurde eine Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid in 10 ml Benzol getropft und 12 Std. bei 40° gerührt. Übliches Aufarbeiten ergab 3,2 g Rohprodukt, welches durch Säulenchromatographie (Hexan/Äther 5:1) auf eine Reinheit von über 99% gebracht wurde, Smp. 73,5–74,5° (Pentan). – IR.: 1712, 1580, 1285, 1270, 1172, 1118, 1102, 1083, 1068, 1050, 1010, 960, 895, 845. – NMR.: 0,92 (2s, zusammenfallend, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,36 (d, $J \approx 7$, 3 $\text{H}-\text{C}(10)$); 1,92 (s, $\text{H}-\text{C}(6)$); 4,26 (d und m zusammenfallend, $\text{H}-\text{C}(4)$ und $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,80 und 4,97 (2s, 2 $\text{H}-\text{C}(11)$); 5,26 (m, $J \approx 7$, $\text{H}-\text{C}(9)$); 7,5–8,0 (m, 4 arom. H). – MS.: 393 (M^+ , < 1), 192 (100), 185 (54), 183 (56), 177 (49), 163 (41), 149 (82), 122 (60), 107 (88), 95 (60), 69 (45), 41 (42).

Oxydation von **6a** bzw. **6b**. Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 1,00 g (4,76 mmol) **6a** in 7 ml Äther wurden innerhalb 5 Min. ein Gemisch von 5 ml Wasser, 1,42 g (4,76 mmol) Natriumdichromatdihydrat und 1,30 g konz. Schwefelsäure unter intensiver Kühlung und gutem Rühren so getropft, dass die Temp. zwischen 0 und 3° gehalten werden konnte. Dann wurde das Gemisch noch 5 Min. bei dieser Temp. stengelassen, mit 20 ml Äther versetzt, die Ätherphase mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Kugelrohrdestillation des Rohproduktes ergab 0,69 g über 95proz. **8**. Analog wurden aus 1,00 g **6b** 0,65 g über 95proz. **8** erhalten.

Oxydation von **7a** bzw. **7b**. Die wie oben durchgeführte Oxydation von 0,40 g **7a** bzw. 0,40 g **7b** ergab in vergleichbaren Ausbeuten das Keton **9**.

Reduktion von **8** bzw. **9** mit Aluminiumtri(isopropylat) in 2-Propanol. Je 0,15 g (0,72 mmol) **8** und **9** wurden zusammen mit 0,10 g (0,49 mmol) Aluminiumtri(isopropylat) in 5 ml 2-Propanol gelöst und analog der Umsetzung von **4a/b** 1,5 Stunden bei 130° reagieren gelassen. Die Rohprodukte enthielten nach dieser Zeit neben Reaktand bereits über 70% **6a/b** bzw. **7a/b** im ungefähren Verhältnis 3:2.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) R. Kaiser & D. Lamparsky, *Helv.* 61, 373 (1978); b) *idem*, *ibid.* 61, 383 (1978); c) R. Kaiser, A. Kappeler & D. Lamparsky, *ibid.* 61, 387 (1978); d) R. Kaiser & D. Lamparsky, *ibid.* 61, 2328 (1978).
- [2] G. Stork & A. F. Kreft, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 3850 (1977).
- [3] H. Gerlach & V. Prelog, *Liebigs Ann. Chem.* 669, 121 (1963).
- [4] Y. R. Naves, O. Schwarzkopf & A. D. Lewis, *Helv.* 30, 880 (1947).