

237. *Michael*-Addition von Thiocarbonsäureestern Anwendung bei der Synthese von (\pm)-Jasminketolacton

von Hans Gerlach und Peter Künzler

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
CH-8092 Zürich

(22. VIII. 78)

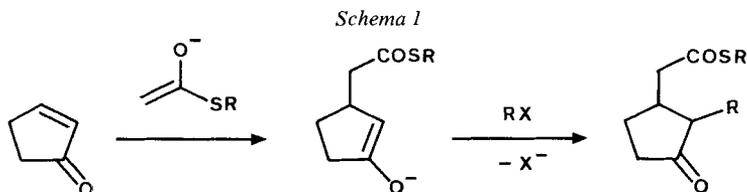
Michael addition of carbothioates. Application to the synthesis of (\pm)-jasmine ketolactone

Summary

It is shown that the lithium enolate of *S-t*-butyl thioacetate adds to 2-cyclopentenone in the β -position and that fluoride ions catalyze the 1,4-addition of the trimethylsilyl enol ether of *S-t*-butyl thioacetate (**5**) to 2-cyclopentenone (**4**) to give **6**. These novel versions of the *Michael* addition have been applied to a synthesis of jasmonoid compounds. Cleavage of the trimethylsilyl enol ether in **6** with tetrabutylammonium fluoride produced the corresponding ketone enolate which could be trapped *in situ* by alkylation with 1-bromo-5-(2'-tetrahydropyranoxy)-2-pentyne (**7**) to form **8**. Removal of the alcohol protecting group in **8**, followed by partial hydrogenation of the triple bond over *Lindlar* palladium and mercury ion promoted hydrolysis of the carbothioate moiety in **9**, led to 5'-hydroxy jasmonic acid (**10**, *Scheme 3*). **10** was converted into the *S*-(2-pyridyl) carbothioate and cyclized in dilute benzene solution under the influence of silver ion to give (\pm)-jasmine ketolactone (**1**, *Scheme 4*), a component of the essential oil of *Jasminum grandiflorum*, in 72% yield. Similarly, methyljasmonate (**2**, *Scheme 2*) was obtained from **6** by the reaction with 1-bromo-2-pentyne and tetrabutylammonium fluoride followed by methanolysis and partial hydrogenation of the triple bond.

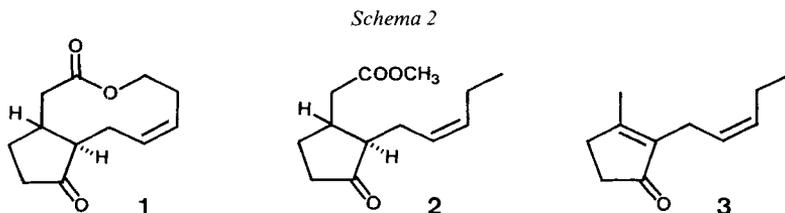
Keine der bisher veröffentlichten Synthesen von jasmonoiden Verbindungen [1] entspricht dem folgenden einfachen Schema: Addition eines deprotonierten Thioessigsäureesters in β -Stellung von 2-Cyclopentenon und Abfangen des intermediär gebildeten Enolates mit einem Alkylhalogenid (*Scheme 1*). Dem ersten Schritt dieser Reaktionsfolge entspricht die *Michael*-Addition eines Essigsäureesterenolates an ein α, β -ungesättigtes Keton; solche *Michael*-Additionen sind unseres Wissens bis jetzt nicht beschrieben worden [2]. Meist erfolgt eine 1,2-Addition des Enolats an die Carbonylgruppe [3] oder das Enolat deprotoniert als starke Base das Enon zum Dienolat¹⁾. Es war zu vermuten, dass diese unerwünschten Reaktionen sich zurück-

¹⁾ Das Enolat des Essigsäureäthylesters, *in situ* aus 2-Trimethylsilylessigsäureäthylester und Tetrabutylammoniumfluorid hergestellt, gab bei der Reaktion mit 2-Cyclopentenon ausschliesslich das Trimethylsilyloxycyclopentadien (unveröffentlichte Versuche).



drängen liessen, wenn anstelle der Enolate gewöhnlicher Ester die Enolate von *S*-Thiocarbonsäureestern eingesetzt würden, die als weichere Nucleophile und schwächere Basen gelten [4]. Tatsächlich addiert der mit Lithiumdiisopropylamid deprotonierte Thioessigsäure-*S*-*t*-butylester bei -78° in Tetrahydrofuran in β -Stellung an 2-Cyclopentenon und ergibt nach dem Ansäuern (3'-Oxocyclopentyl)-thioessigsäure-*S*-*t*-butylester. Der deprotonierte Thioessigsäure-*S*-phenylester reagiert in analoger Weise²⁾. Die entstandenen Thiocarbonsäureester lassen sich z. B. mit Quecksilbernitrat und Methanol unter milden Bedingungen in die gewöhnlichen Carbonsäureester umwandeln (vgl. exper. Teil).

Diese neuartige Variante der *Michael*-Addition kann zur Herstellung von Naturstoffen herangezogen werden. Im folgenden werden die Synthesen der 5'-Hydroxyjasmonsäure (**10**, *Schema 3*) bzw. des entsprechenden 10gliedrigen Lactons **1** sowie von Methyljasmonat (**2**) beschrieben; bei **1** und **2** handelt es sich um Inhaltsstoffe des Jasminblütenöls³⁾ (*Schema 2*).



Das benötigte Enolat des Thioessigsäure-*S*-*t*-butylesters lässt sich *in situ* aus dem entsprechenden Trimethylsilyl-enoläther **5**⁴⁾ mit einer katalytischen Menge Tetra-butylammoniumfluorid erzeugen. Es addiert bei -78° sofort in β -Stellung des gleichzeitig in der Lösung vorhandenen 2-Cyclopentenons (**4**). In einer schnellen Folgereaktion wird das primär entstandene Addukt zu **6** silyliert, wahrscheinlich durch das bei der fluorolytischen Spaltung des Enoläthers entstandene Trimethylsilylfluorid. Die zur Katalyse notwendigen Fluoridionen werden bei der Silylierung

2) Nach *Mukaiyama et al.* [5] lassen sich Trimethylsilyl-enoläther von Ketonen mit Hilfe von Titan-tetrachlorid im Sinne einer *Michael*-Reaktion an α,β -ungesättigte Ketone addieren.

3) Das Blütenöl von *Jasminum grandiflorum* L. enthält u. a. die nahe verwandten Verbindungen Jasmon (**3**), Methyljasmonat (**2**) und das Jasminketolacton (**1**). Für **2** und **3** sind schon mehrere Synthesen beschrieben worden [1]. Die Verbindung **1** mit 10gliedrigem Lactonring wurde von *Naves et al.* [6] erstmals nachgewiesen und von *Demole et al.* [7] rein isoliert. Diese Autoren zeigten durch spektroskopische Untersuchung und chemische Umwandlung, dass es sich bei der neuen Verbindung um das Lacton **1** der 5'-Hydroxyjasmonsäure handelt.

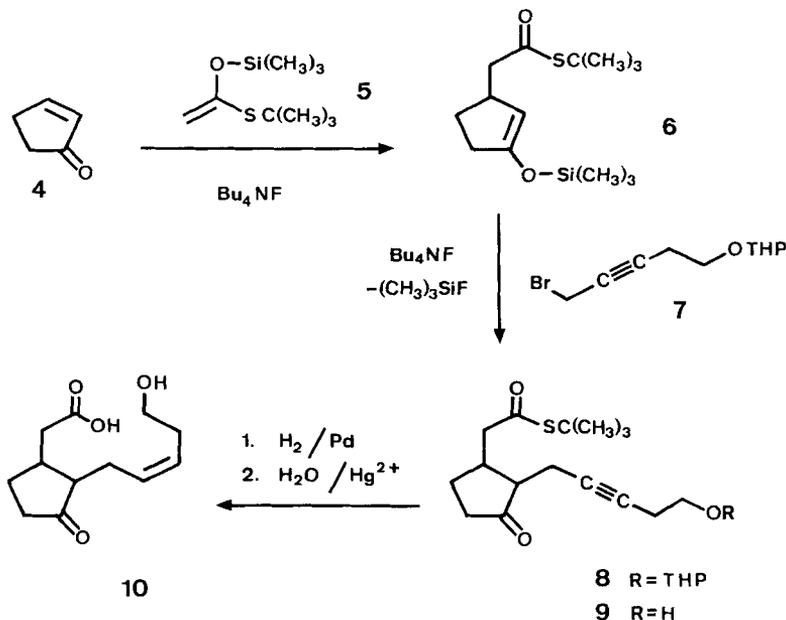
4) Hergestellt aus Lithiumthioessigsäure-*S*-*t*-butylester und Trimethylchlorsilan (vgl. exper. Teil).

wieder freigesetzt. Das Produkt **6**, das in 72% Ausbeute isoliert wurde, entspricht formal demjenigen einer 1,4-Addition des Trimethylsilyl-enoläthers des Thioessigsäure-*S-t*-butylesters an das α,β -ungesättigte Keton⁵).

Als fixiertes Enolat eignet sich **6** für eine regiospezifische Alkylierung⁶). Dazu wurde die Trimethylsilyl-enoläther-Gruppierung in **6** durch Zugabe eines Äquivalents Tetrabutylammoniumfluorid gespalten und das entstandene Ketonenolat mit 1-Bromo-5-(2'-tetrahydropyranoxy)-2-pentin (**7**, siehe unten) zum Produkt **8** alkyliert. Zur Durchführung der Gesamtreaktion war es nicht notwendig, das primäre Additionsprodukt **6** zu isolieren; es genügte, zur Reaktionslösung, die **6** enthielt, zunächst das Bromid **7** und dann bei -40° langsam ein Äquivalent Fluorid zu geben. Das Produkt **8** wurde in 25% Ausbeute isoliert. Die Entfernung der Alkohol-schutzgruppe durch Methanolyse ergibt **9**. Damit ist die angestrebte *Michael*-Addition eines Thioesterenolats an 2-Cyclopentenon und Abfangen des intermediär gebildeten Ketonenolats durch das Alkylierungsreagens realisiert worden⁷).

Das zur Alkylierung benutzte, bisher unbekannte, 1-Bromo-5-(2'-tetrahydropyranoxy)-2-pentin (**7**) wurde folgendermassen hergestellt: Der 2-Methoxyisopropyläther des Propargylalkohols wurde nach der Deprotonierung mit Butyllithium

Schema 3



⁵) Eine analoge 1,4-Addition von Trimethylsilylmethylsulfid an α,β -ungesättigte Ketone wurde von *Evans et al.* [8] gefunden.

⁶) Nach *Kuwajima et al.* [9] lassen sich Trimethylsilyl-enoläther von Ketonen mit Fluoridionen spalten und die gebildeten Enolate mit reaktiven Alkylhalogeniden umsetzen.

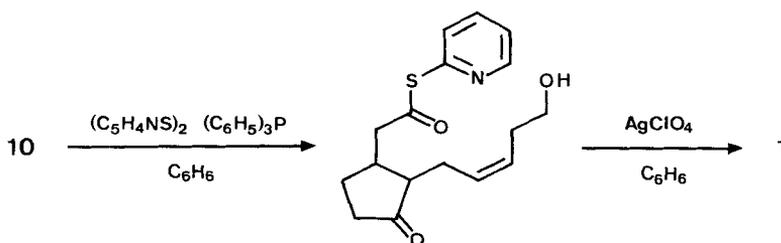
⁷) Bis jetzt war es nur möglich, Enolate, die durch Addition von Lithiumdialkylcupraten an α,β -ungesättigte Ketone gebildet wurden, durch Alkylierung abzufangen [10].

mit dem Tetrahydropyranyläther des 2-Bromäthanol alkyliert. Durch Schütteln einer benzolischen Lösung des Produktes mit einer wässrigen Pikrinsäure-Lösung liess sich die 2-Methoxyisopropyläthergruppe selektiv hydrolysieren, ohne dass der gleichzeitig vorhandene Tetrahydropyranylätherrest angegriffen wurde⁸). Die Hydroxylgruppe in 1-Hydroxy-5-(2'-tetrahydropyranoxy)-2-pentin wurde nach Überführung ins Tosylat mit Lithiumbromid gegen Brom ausgetauscht.

Die einfache Synthese der 5'-Hydroxyjasmonsäure (**10**) wurde durch katalytische (*Lindlar*-Katalysator)-*syn*-Addition von Wasserstoff an die Dreifachbindung in **9** und anschliessender Hydrolyse des *t*-Butyl-thioesters mit Hilfe von Quecksilbernitrat vervollständigt.

Die Cyclisierung der Hydroxysäure **10** zum Jasminketolacton (**1**) erfolgte nach dem von uns entwickelten zweistufigen Verfahren: Herstellung des *S*-(2-Pyridyl)-thioesters und dessen Lactonbildung in Gegenwart von Ag⁺-Ionen [11] (*Schema 4*); dabei bildet sich aus **10** das Lacton **1** - mit 10gliedrigem Ring - in 71% Ausbeute. Die Eigenschaften (DC., NMR.- und Massenspektrum sowie IR.-Spektrum in Lösung) des synthetischen (±)-Jasminketolactons entsprechen völlig denjenigen des natürlichen (-)-Jasminketolactons⁹). Dagegen ist der Smp. 80-81° des racemischen Syntheseproduktes deutlich verschieden vom Smp. 104° der natürlichen Verbindung [7].

Schema 4



Auf analoge Weise liess sich auch das Methyljasmonat (**2**) synthetisieren. Die Reaktion von 2-Cyclopentenon (**4**) mit dem *t*-Trimethylsilyl-enoläther des Thioessigsäure-*S-t*-butylesters (**5**) zu **6** und anschliessende Alkylierung von **6** mit 1-Bromo-2-pentin in Gegenwart eines Äquivalents Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran ergab nach chromatographischer Aufarbeitung den Dehydrothiojasmonsäure-*S-t*-butylester in 20% Ausbeute. Dieser wurde durch Methanolyse in Gegenwart von Silbernitrat praktisch quantitativ in das bekannte Dehydromethyljasmonat überge-

- ⁸) Die selektive Hydrolyse von 2-Methoxy-2-propyläthern, unter Bedingungen, welche den in der gleichen Molekel vorhandenen Tetrahydropyranylätherrest unberührt lassen, stellt eine neue Möglichkeit zur Differenzierung von Hydroxylgruppen dar. Auch in anderen Fällen liess sich diese selektive Spaltung problemlos durchführen.
- ⁹) Insbesondere zeigt das in charakteristischer Weise aufgespaltene NMR.-Spektrum (vgl. [7]), dass es sich beim synthetischen Produkt um das Isomere mit der natürlichen *trans*-Konfiguration der Substituenten am Cyclopentanonring handelt. Wir danken den Herren Dr. G. Ohloff und Dr. E. Demole, Firmenich SA, Genève, für eine Probe von natürlichem (-)-**1**.

führt. Durch *syn*-Addition von Wasserstoff (*Lindlar*-Katalysator) an die Dreifachbindung wurde daraus auf bekannte Weise [12] (\pm)-Methyljasmonat (**2**)¹⁰ gewonnen.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2.507.76) unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. - Siehe [13]. (*3'*-Oxocyclopentyl)-thioessigsäure-*S*-*t*-butylester. Zu einer Lösung von 1 mmol Lithiumdiisopropylamid in 2 ml Tetrahydrofuran (THF) und 0,5 ml Hexan wurden unter N₂ bei -78° zuerst 1 mmol Thioessigsäure-*S*-*t*-butylester in 1 ml THF, dann 1 mmol 2-Cyclopentenon in 0,5 ml THF getropft. Nach 15 Min. wurden bei -78° 0,5 ml Essigsäure zugegeben, auf RT. erwärmt, zwischen Benzol und H₂O verteilt und die organischen Phasen i.V. eingedampft: 160 mg Produkt, Sdp. 90°/0,01 Torr. - IR. (CCl₄): 1750, 1685. - NMR. (CCl₄): 1,43 (s, 9 H); 1,5-1,9 (2 H); 2,0-2,3 (4 H); 2,45-2,55 (3 H). - MS.: 214 (0,5, M⁺), 57 (100).

C₁₁H₁₈O₂S (214,33) Ber. C 61,66 H 8,47 S 14,96% Gef. C 61,49 H 8,67 S 14,95%

(*3'*-Oxocyclopentyl)-essigsäuremethylester. Zu 2 mmol Hg(NO₃)₂ in 4 ml Methanol wurde unter Rühren 1 mmol (*3'*-Oxocyclopentyl)-thioessigsäure-*S*-*t*-butylester gegeben. Die Lösung erwärmte sich leicht und ein gelber Niederschlag fiel aus. Nach 30 Min. Rühren wurde abfiltriert, das Filtrat zwischen Benzol und H₂O verteilt und die organischen Phasen i.V. eingedampft: 145 mg Produkt, Sdp. 65°/0,01 Torr. Die Eigenschaften (DC., IR., NMR.- und Massenspektrum) entsprechen völlig denjenigen einer auf unabhängige Weise [12] hergestellten Probe.

1-t-Butyllithio-*1*-trimethylsilyloxy-äthen (**5**). Zu 0,11 mol Lithiumdiisopropylamid in 140 ml THF (hergestellt aus 15,4 ml Diisopropylamin und 55 ml 2,0M Butyllithium in Hexan) wurden unter Rühren bei -78° in N₂-Atmosphäre 13,2 g (0,1 mol) Thioessigsäure-*S*-*t*-butylester, dann 15,2 ml (0,12 mol) Trimethylchlorsilan getropft. Nach 1 Std. Stehenlassen bei RT. wurde i.V. eingedampft, zwischen Pentan und 2N KHCO₃ verteilt und der Rückstand der organischen Phasen destilliert: 16,5 g **5** (81%), Sdp. 59-63°/10 Torr (Lit. [14], Sdp. 65°/12 Torr). - IR. (CCl₄): 1600. - NMR. (CCl₄): 0,24 (s, 9 H); 1,34 (s, 9 H); 4,54 (s, 1H); 4,62 (s, 1H).

(*3*-Trimethylsilyloxy-2-cyclopentenyl)-thioessigsäure-*S*-*t*-butylester (**6**). Zu 164 mg (2 mmol) 2-Cyclopentenon (**4**) und 490 mg (2,4 mmol) **5**, gelöst in 2 ml THF, wurden bei -78° 5 mg (0,02 mmol) Tetramethylammoniumfluorid gegeben. Nach 10 Min. bei -78° wurde das Gemisch auf RT. erwärmt, mit Hexan verdünnt, durch 10 g Kieselgel filtriert und das Filtrat i.V. eingedampft: 410 mg (72%) **6**, Sdp. 90°/0,05 Torr. - IR. (CCl₄): u.a. 1690, 1645. - NMR. (CCl₄): 0,18 (s, 9 H); 1,42 (s, 9 H); 2,0-2,5 (6 H); 3,0 (m, 1H); 4,50 (m, 1H). - MS.: 286 (3, M⁺), 229 (100), 155 (54), 73 (81).

C₁₄H₂₆O₂SiS (286,51) Ber. C 58,69 H 9,15 S 11,19% Gef. C 58,40 H 9,14 S 10,85%

3-(2-Methoxy-2-propoxy)-propin. 69 g (0,96 mol) 2-Methoxypropen wurden unter Eiskühlung portionenweise zu 20 mg Pikrinsäure, gelöst in 44,8 g (0,8 mol) Propargylalkohol, gegeben. Nach 30 Min. bei RT. wurden unter Rühren 8 g basisches Aluminiumoxid zugegeben, durch eine 2-cm-Aluminiumoxidschicht filtriert, mit Hexan nachgewaschen, das Filtrat i.V. eingedampft und der Rückstand destilliert: 86,4 g Produkt, Sdp. 35-36°/9 Torr. - IR. (CCl₄): 3310. - NMR. (CCl₄): 1,28 (s, 6 H); 2,18 (t, J=2, 1H); 3,10 (s, 3 H); 3,96 (d, J=2, 2 H).

1-Bromo-2-(2'-tetrahydropyranoxy)-äthan. Hergestellt analog oben aus 28 g (0,33 mol) Dihydropyran, 37,5 g (0,3 mol) 2-Bromäthanol und 200 mg Pikrinsäure: 58 g Produkt, Sdp. 85-91°/9 Torr.

5-(2'-Tetrahydropyranoxy)-2-pentin-1-ol. Zu 21,2 g (0,165 mol) *3*-(2-Methoxy-2-propoxy)-propin in 170 ml THF wurden unter Rühren in N₂-Atmosphäre bei -10° innerhalb 30 Min. 103 ml 1,6M Butyllithium in Hexan, dann innerhalb 15 Min. 31,4 g (0,15 mol) *1*-Bromo-2-(2'-tetrahydropyranoxy)-1-äthan in 60 ml Hexamethylphosphorsäuretriimid (HMPT) getropft. Nach 1 Std. Rühren bei RT. wurde das

¹⁰) Das synthetische Produkt besteht nach gas-chromatographischer Analyse aus einem 9:1-Gemisch von Isomeren mit *trans*- und *cis*-Konfiguration der Substituenten am Cyclopentanonring. Die gleiche Zusammensetzung weist auch natürliches Methyljasmonat (**2**) auf. Wir danken Herrn Dr. P. Dubs, Givaudan AG, Dübendorf, für eine Probe von (-)-**2**.

Gemisch 3mal zwischen je 3 ml Cyclohexan und 200 ml H₂O verteilt und die organischen Phasen i.V. eingedampft. Der Rückstand (31 g) wurde in 140 ml Benzol gelöst und zusammen mit einer Lösung von 300 mg Pikrinsäure in 30 ml H₂O 30 Min. gerührt¹¹⁾, dann zwischen Benzol und 2N KOH verteilt, die organischen Phasen i.V. eingedampft und deren Rückstand destilliert: 17,7 g (64%) Produkt, Sdp. 102-105°/0,05 Torr. - IR. (CCl₄): 3620. - NMR. (CCl₄): 1,4-1,9 (6 H); 2,42 (2 H); 3,34-3,58 (2 H); 3,62-3,88 (2 H); 4,08 (2 H); 4,58 (m, 1 H).

C₁₀H₁₆O₃ (184,24) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,04 H 8,92%

1-Bromo-5-(2'-tetrahydropyranoxy)-2-pentin (7). Zu 7,36 g (40 mmol) 5-(2'-Tetrahydropyranoxy)-2-pentin-1-ol in 40 ml THF und 10 ml HMPT wurden unter Rühren in N₂-Atmosphäre bei -10° 20 ml 2,0M Butyllithium in Hexan, dann 8,8 g (46 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und nachher 10,4 g (120 mmol) LiBr in 40 ml THF und 10 ml HMPT gegeben. Nach 3 Std. Rühren bei RT. wurde zwischen Benzol, 2N KHCO₃ und H₂O verteilt, die organischen Phasen i.V. eingedampft und der Rückstand (9,3 g) destilliert: 7,41 g **7**, Sdp. 93-99°/0,05 Torr. - IR. (CCl₄): 2240m. - NMR. (CCl₄): 1,4-1,9 (6 H); 2,48 (2 H); 3,34-3,56 (2 H); 3,62-3,8 (2 H); 3,84 (t, J=2, 2 H); 4,56 (m, 1 H). - MS.: 247 (5, M⁺), 101 (100).

C₁₀H₁₅BrO₂ (247,15) Ber. C 48,60 H 6,12 Br 32,34% Gef. C 48,79 H 6,17 Br 32,10%

5'-Hydroxy-dehydrothiojasmonsäure-S-t-butylester (9). Zu einer Lösung von 656 mg (8 mmol) 2-Cyclopentenon (**4**) und 1800 mg (8,8 mmol) 1-*t*-Butylthio-1-trimethylsilyloxy-äthen (**5**) in 30 ml THF wurden bei -40° in N₂-Atmosphäre unter Rühren 0,4 ml (~0,18 mmol) einer Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid¹²⁾ in THF gegeben. Nach 10 Min. Rühren wurden bei -40° auf einmal 1980 mg (8 mmol) 1-Bromo-5-(2'-tetrahydropyranoxy)-2-pentin (**7**) und dann tropfenweise 9 mmol Tetrabutylammoniumfluorid in THF¹²⁾ zugegeben (Dauer 30 Min.). Anschliessend wurde die Kühlung entfernt und noch 2 Std. bei RT. gerührt, dann i.V. eingedampft und zwischen Benzol und 2N H₂SO₄ verteilt. Der Rückstand der organischen Phasen wurde an 300 g Kieselgel mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert: 200 mg (3'-Oxocyclopentyl)-thioessigsäure-S-*t*-butylester, Rf 0,44 und 763 mg (25%) **8**, Rf 0,34. 500 mg (1,32 mmol) **8** und 5 mg (0,026 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrat in 5 ml Methanol wurden 10 Min. unter Rückfluss gekocht, das Gemisch i.V. eingedampft, zwischen Benzol und 2N KHCO₃ verteilt und die organischen Phasen i.V. eingedampft: 379 mg (96%) **9**, Sdp. 160°/0,01 Torr. - IR. (CCl₄): 3620, 1745, 1680. - NMR. (CCl₄): 1,43 (s, 9 H); 1,8-2,5 (11H); 2,75 (m, 1H); 3,51 (t, J=6, 2 H). - MS.: 296 (1, M⁺), 239 (66), 165 (75), 57 (100).

C₁₆H₂₄O₃S (296,43) Ber. C 64,84 H 8,16% Gef. C 64,70 H 8,20%

Dehydrothiojasmonsäure-S-t-butylester. In analoger Weise wie oben wurden 164 mg (2 mmol) **4** und 490 mg (2,4 mmol) **5** in 5 ml THF mit einer katalytischen Menge Fluorid zu **6** umgesetzt und dann mit 440 mg (3 mmol) 1-Bromo-2-pentin und 2,4 mmol Tetrabutylammoniumfluorid alkyliert. Chromatographie mit Hexan/Essigester 4:1 ergab 193 mg (45%) (3'-Oxocyclopentyl)-thioessigsäure-S-*t*-butylester (Eigenschaften vgl. oben) und 193 mg (20%) Dehydrothiojasmonat. Sdp. 120°/0,01 Torr. - IR. (CCl₄): 1740, 1680. - NMR. (CCl₄): 1,10 (t, J=7, 3 H); 1,45 (s, 9 H); 1,3-2,2 (7 H); 2,3-2,5 (4 H); 2,88 (m, 1 H). - MS.: 223 (60, M⁺-57), 57 (100).

C₁₆H₂₄O₃S (280,44) Ber. C 68,56 H 8,63 S 11,43% Gef. C 68,13 H 8,58 S 11,11%

5'-Hydroxythiojasmonsäure-S-t-butylester. Eine Lösung von 350 mg **9** in 1 ml Benzol und 35 ml Cyclohexan wurde mit 200 mg 5proz. Lindlar-Pd-Katalysator 40 Min. geschüttelt und die filtrierte Lösung i.V. eingedampft: 345 mg Produkt, Sdp. 140°/0,01 Torr. Im DC. (Benzol/Essigester 1:1) liess sich kein **9** mehr nachweisen. - IR. (CCl₄): 3620, 1740, 1680. - NMR. (CCl₄): 1,42 (s, 9 H); 1,7-1,9 (2 H); 2,05-2,45 (9 H); 2,68 (m, 1H); 3,50 (t, J=6, 2 H); 6,32-6,44 (2 H). - MS.: 298 (0,2, M⁺), 268 (10), 241 (65), 57 (100).

C₁₆H₂₆O₃S (298,46) Ber. C 64,40 H 8,78 S 10,75% Gef. C 64,43 H 8,95 S 10,60%

¹¹⁾ Dabei hatte sich das ursprünglich vorhandene Reaktionsprodukt mit Rf 0,50 in das 5-Tetrahydropyranoxy-2-pentin-1-ol mit Rf 0,15 (Hexan/Essigester 3:1) umgewandelt⁸⁾.

¹²⁾ Zu einer Lösung von 2820 mg (9 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat (*Fluka*) in 20 ml Tetrahydrofuran wurden 8 g Molekularsieb (*Linde 4A*) gegeben und über Nacht gerührt.

5'-Hydroxyjasmonsäure (**10**). 334 mg (1,12 mmol) *5'*-Hydroxythiojasmonsäure-*S*-*t*-butylester und 700 mg (2,2 mmol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 3 ml Dioxan und 6 ml 0,5N HNO_3 wurden 10 Min. unter Rückfluss gekocht, dann wurde das erkaltete Gemisch zwischen 2N H_2SO_4 und Essigester verteilt und die organischen Phasen i.V. eingedampft: 234 mg **10**. Eine Probe wurde mit Diazomethan verestert: Methylester von **10**, Sdp. $150^\circ/0,01$ Torr. - IR. (CCl_4): u. a. 3610, 1740. - MS.: 240 (4, M^+), 210 (23), 192 (10), 167 (22), 156 (66), 83 (100).

(\pm)-*Jasminketolacton* (**1**). Die Lösung von 220 mg (0,98 mmol) **10** und 308 mg (1,4 mmol) Di(2-pyridyl)disulfid in 1,5 ml Benzol wurde mit 366 mg (1,4 mmol) Triphenylphosphin versetzt, 60 Min. bei RT. gerührt, dann mit 20 ml abs. Benzol verdünnt (klare gelbe Lösung) und mittels einer Motorkolbenspritze innerhalb von 4 Std. kontinuierlich durch den Rückflusskühler zu einer siedenden Lösung von 6 mmol AgClO_4 in 70 ml Benzol [11] gegeben (Ölbad 140°) und noch weitere 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Das erkaltete Gemisch wurde zwischen Benzol, 1M KCN-Lösung und H_2O verteilt; die Benzolphasen wurden i.V. eingedampft und der Rückstand wurde an 100 g Kieselgel mit Hexan/Essigester 1:2 chromatographiert: 144 mg (71%) **1**, Smp. $80\text{--}81^\circ$ (aus 2 ml Hexan). - IR. (CCl_4): 1740. - NMR. (CCl_4): 1,3–2,8 (12 H); 3,65 ($t \times d$, $J_1 = J_2 = 10$, $J_3 = 4$, 1H); 4,52 ($d \times t$, $J_1 = 10$, $J_2 = J_3 = 4$, 1H); 5,25–5,43 (2 H). - MS.: 208 (100, M^+), 190 (40), 178 (18), 149 (73), 138 (52), 136 (53), 135 (64), 134 (64), 122 (52), 107 (43), 92 (60).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208,26) Ber. C 69,20 H 7,75% Gef. C 69,00 H 7,72%

Methyldehydrojasmonat. Eine Lösung von 102 mg (0,6 mmol) Silbernitrat und 84 mg (0,3 mmol) Dehydrothiojasmonsäuremethylester in 4 ml Methanol wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht, dann i.V. eingedampft und der Rückstand zwischen Benzol und Wasser verteilt. Rückstand der organischen Phasen: 53 mg, Sdp. $100^\circ/0,01$ Torr. Sdp., IR., NMR.- und Massenspektrum entsprechen [12].

Methyljasmonat (**2**). Methyldehydrojasmonat wurde in Hexan in Gegenwart von Lindlar-Katalysator hydriert [12]: Sdp. $90^\circ/0,01$ Torr. Kapillar-GC. (120°): 3 Min. (90%), 3,5 Min. (10%), keine konstitutionsisomeren (3'-Oxo-4'-pentenyl-cyclopentyl)-essigsäuremethylester. Sdp., IR., NMR.- und Massenspektrum entsprechen den Literaturangaben [12] sowie den Eigenschaften von natürlichem ($-$)- 2^{10} .

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung D. Manser) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. F. M. Oth aufgenommen. Für die massenspektroskopischen Analysen danken wir Herrn Prof. Dr. J. Seibl.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vgl. die Übersicht T. L. Ho, Synth. Commun. 4, 265 (1974) sowie A. E. Greene & P. Crabbé, Tetrahedron Letters 1976, 4867; S. Torii, H. Tanaka & Y. Kobayasi, J. org. Chemistry 42, 3473 (1977); H. J. Monteiro, ibid. 42, 2324 (1977); K. Kondo, Y. Takahatake, K. Sugimoto & D. Tunemoto, Tetrahedron Letters 1978, 907; P. Dubs & R. Stüssi, Helv. 61, 990 (1978).
- [2] E. Bergmann, D. Ginsburg & R. Pappo, Org. Reactions 10, 179 (1959); C. K. Ingold, 'Structure and Mechanism in Organic Chemistry', Cornell University Press 1969, p. 1016.
- [3] M. W. Rathke, J. Amer. chem. Soc. 92, 3222 (1970); idem, Org. Reactions 22, 423 (1975); E. Nakamura, M. Shimizu & I. Kuwajima, Tetrahedron Letters 1976, 1699.
- [4] M. W. Cronyn, M. P. Chang & R. A. Wall, J. Amer. chem. Soc. 77, 3031 (1955); T. C. Bruice & S. J. Benkovich, 'Bioorganic Mechanisms', W. A. Benjamin, New York 1966, p. 259; J. Wemple, Tetrahedron Letters 1975, 3255.
- [5] K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa & T. Mukaiyama, Bull. chem. Soc. Japan 49, 779 (1976).
- [6] Y. R. Naves & A. V. Grampoloff, Helv. 25, 1500 (1942).
- [7] E. Demole, B. Willhalm & M. Stoll, Helv. 47, 1152 (1964).
- [8] D. A. Evans, L. K. Truesdale, K. G. Grimm & S. L. Nesbitt, J. Amer. chem. Soc. 95, 5009 (1977).
- [9] I. Kuwajima & E. Nakamura, J. Amer. chem. Soc. 97, 3257 (1975).
- [10] G. H. Posner, J. J. Sterling, C. E. Whitten, C. M. Lentz & D. J. Brunelle, J. Amer. chem. Soc. 97, 107 (1975); J. W. Patterson & J. H. Fried, J. org. Chemistry 39, 2506 (1974); R. M. Coates & L. O. Sandefur, ibid. 39, 275 (1974).
- [11] H. Gerlach & A. Thalmann, Helv. 57, 1661 (1974); H. Gerlach, P. Künzler & K. Oertle, ibid. 61, 1226 (1978).
- [12] E. Demole & M. Stoll, Helv. 47, 692 (1962); G. Büchi & B. Egger, J. org. Chemistry 36, 2021 (1971).
- [13] H. Gerlach, K. Oertle & A. Thalmann, Helv. 59, 755 (1976).
- [14] G. Simchen & W. West, Synthesis 1977, 247.