

(+)-7-Hydroxy-dihydrocitronellal ((+)-*R-6*):  $[\alpha]_D^{20} = +10^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4491$ ; IR.-Spektrum identisch mit demjenigen von (-)-*S-6*.

Die Darstellung von (+)-8-Hydroxy-4,5 $\alpha$ -epoxy-isomenthon ((+)-*1R-3*) wurde von *Schulte-Elte et al.* beschrieben [7]; das analog dargestellte (-)-1-S-3 hatte folgende Konstanten:  $[\alpha]_D^{20} = -49^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4700$ ;  $d_4^{25} = 1,077$  g/ml. Sein IR.-Spektrum war mit demjenigen seines Enantiomeren identisch.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. Ohloff*, *Chemie in unserer Zeit* 5, 114 (1971); *La Recherche 1971*, im Druck.
- [2] *R. Rienücker & G. Ohloff*, *Angew. Chem.* 73, 240 (1961).
- [3] *G. Ohloff, E. Klein & G. O. Schenck*, *Angew. Chem.* 73, 578 (1961).
- [4] *G. Ohloff & E. Klein*, *Tetrahedron* 18, 37 (1962).
- [5] *L. Friedman & J. G. Miller*, *Science* 172, 1044 (1971).
- [6] *H. Rupe & K. V. Majewski*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 3401 (1900).
- [7] *K. H. Schulte-Elte, M. Gadola & B. L. Müller*, *Helv.* 54, 1870 (1971).
- [8] *P. S. Wharton & D. H. Bohlen*, *J. org. Chemistry* 26, 3615 (1961).
- [9] *E. Klein & G. Ohloff*, *Tetrahedron* 19, 1091 (1963).
- [10] *J. Katsuhara, H. Yamasaki & N. Yamamoto*, *Bull. chem. Soc. Japan* 43, 1584 (1970).
- [11] *A. Eschenmoser, D. Felix & G. Ohloff*, *Helv.* 50, 708 (1967).
- [12] *E. T. Theimer & M. R. McDaniel*, *J. Soc. Cosmet.* 22, 15 (1971).

## 193. Das organoleptische Prinzip von Cassis-Flavor im Buccublätteröl

von **E. Sundt, B. Willhalm, R. Chappaz** und **G. Ohloff**

*Firmenich & Cie*, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. *Roger Firmenich* zum 65. Geburtstag gewidmet

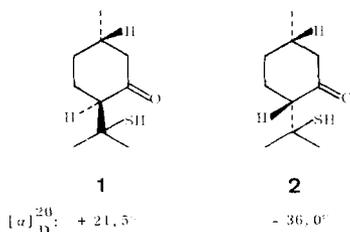
(24. VIII. 71)

*Summary.* The diastereoisomeres of *p*-menthone-8-thiol, derived from (+)-menthol, are the first ketothiols of the terpene series to have been found in nature. Stereochemistry, methods of preparation and olfactory properties of the new compounds are described.

Das ätherische Öl [1] der aus dem südlichen Teil Afrikas stammenden Buccublätter (*Barosma betulina* *Barth.*, *Rutaceae*) gilt seit langer Zeit als ein bedeutendes Ingredienz zur Herstellung von künstlichem Aroma der schwarzen Johannisbeere. Der erhöhte Konsum des in steigendem Masse beliebten Cassis-Flavors, sowie die immer schwieriger werdende Zugänglichkeit von Buccublätteröl lassen die Kenntnis der Chemie des riechenden und schmeckenden Prinzips dieser besonderen und bisher von keiner chemischen Verbindung oder einem Verbindungskomplex imitierbaren Aromate als wünschenswert erscheinen. Die sieben in dem ätherischen Öl bisher nachgewiesenen Monoterpenketone [2]<sup>1)</sup>, die über 82% ihrer Inhaltstoffe ausmachen, tragen ebensowenig zu dieser charakteristischen Flavnote bei, wie die acht Monoterpenkohlenwasserstoffe ( $\approx 12\%$ ). Im Gegenteil, sie gelten nach unseren organoleptischen Untersuchungen als störender und somit unerwünschter Faktor. Damit war klargelegt, dass die Cassis-Note von den Spurenstoffen des Buccublätteröls hervorgerufen wird, und dass die gesuchten Verbindungen wahrscheinlich einer bisher unbekanntem Riechstoffklasse angehören.

<sup>1)</sup> (-)-Isomenthon (35%), (+)-Menthon (9%), (-)-Pulegon (11%), (+)-Isopulegon (3%), (-)-iso-Isopulegon (3%), ( $\pm$ )-Piperitonepoxid (9,5%) und Diosphenol [*Buccucampher*]<sup>2)</sup> (12%) [2].

Wie wir zunächst fanden, enthält handelsübliches Buccublätteröl<sup>2)</sup> 0,7% organisch gebundenen Schwefel. Durch wiederholte sorgfältige Destillation über eine *Widmer*-Spirale unter reduziertem Druck (0,001 Torr) wurden 3,4% einer Fraktion gewonnen, die aus zwei schwefelhaltigen Verbindungen im Verhältnis von etwa 3:7 bestanden und welche als Träger des charakteristischen *Cassis*-Flavors identifiziert werden konnten<sup>3)</sup>. Nach Abtrennung in reiner Form mit Hilfe präparativer Gas-Chromatographie an einer Carbowax-Kolonne konnten beide optisch aktiven Komponenten als Diastereomere des *p*-Menth-3-on-8-thiols **1** bzw. **2** erkannt werden. Sie



sind in dem von uns untersuchten ätherischen Öl in einer Menge von etwa 4% enthalten<sup>4)</sup>.

Struktur und Stereochemie von **1** und **2** ergaben sich zwangsläufig aus Abbau- und Syntheseversuch, sowie ihren spektralen Daten. Beim Erhitzen in 0,5*N* alkoholischer Kalilauge unter Rückfluss ging nämlich **2** in (–)-Pulegon mit einer optischen Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -18^\circ$  über. Andererseits liess sich (+)-Pulegon durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Diäthylamin bei Zimmertemperatur in über 70-proz. Ausbeute in ein Gemisch von diastereomeren Menthon-8-thiolen überführen, die bis auf die entgegengesetzte optische Drehung mit den Naturprodukten **1** und **2** identisch waren. Das Verhältnis des synthetisch zugänglichen Diastereomerenpaares schwankt je nach den Arbeitsbedingungen, doch überwiegt in allen Fällen die Verbindung **1** (> 60%). H<sub>2</sub>S addiert sich ebenfalls an (+)-*iso*-Isopulegon [3] im Sinne der *Markownikow*-Regel. Allerdings verschiebt sich dabei das Isomerenverhältnis zugunsten der Bildung von **2**. Präparativ lässt sich Ketothiol **1** durch fraktionierte Destillation über hochwirksame Kolonnen weitgehend von **2** abtrennen.

Die relative Lage der Substituenten in den Menthon-thiolen geht aus ihren Kernresonanzspektren hervor. Das Signal des C-1-Methin-Protons der Verbindung mit niedrigerer Retentionszeit erscheint bei relativ hohem Feld, so dass das Dublett der sekundären Methylgruppe bei 1,02 ppm schlecht aufgespalten ist. Dies lässt auf die äquatoriale Lage der sekundären Methylgruppe schliessen. Demgegenüber liegt das entsprechende Signal im Diastereomeren mit höherer Retentionszeit bei tieferem Feld, wobei das Dublett der sekundären Methylgruppe bei 0,96 ppm gut aufgespalten ist. Daraus folgt die axiale Stellung der sekundären Methylgruppe. Diese Zuordnung

<sup>2)</sup> Firma *Stafford and Allen*, London.

<sup>3)</sup> Wir danken Fräulein *M. Sturm* (jetzt Frau *Messenheimer*) und den Herren Dr. *F. X. Müllner*, *A. Smith*, *R. Cardini*, *A. Meyer*, *A. Saccardi*, sowie dem Leiter des Ausschusses, Herrn Dr. *P. Dietrich*, für ihre fachliche Unterstützung.

<sup>4)</sup> Berechnet aus dem Gesamtschwefelgehalt des untersuchten Buccublätteröls von 0,7%.

stimmt mit dem Befund von *Fétizon et al.* [4] überein, dass äquatoriale Methylgruppen in trisubstituierten Cyclohexanonen eine grössere chemische Verschiebung aufweisen als axiale Methylgruppen. Da man annehmen muss, dass die in hohem Masse raumbeanspruchende Isopropylthiol-Gruppe in beiden Ketonen die äquatoriale Lage einnimmt<sup>5)</sup>, folgt für die Verbindung mit niedrigerer Retentionszeit die *trans*-Stellung der Substituenten, während demzufolge sein Diastereomeres das *cis*-Isomere darstellen sollte.

Durch direkte Verknüpfung mit (–)-Pulegon ist die absolute Konfiguration von (+)-Menthon-8-thiol und (–)-Isomenthon-8-thiol im Sinne der Strukturformeln **1** bzw. **2** gesichert. Beide Diastereomeren gehören somit der nur selten in der Natur vorkommenden 1*S*-Mentholreihe an.

Das Gemisch der diastereomeren Menthon-8-thiole beider sterischer Reihen ruft einen fruchtigen Sinneseindruck von enormer Stärke hervor, der von einem minzigen und brenzigen Unterton begleitet ist und in dem die charakteristische Schwefelnote unverkennbar wahrgenommen werden kann. Ein Expertenausschuss<sup>3)</sup> bevorzugte die *trans*-Verbindung **1** als Duftkomponente, da diese wesentlich eindeutiger als **2** den typischen Charakter des riechenden und schmeckenden Prinzips der schwarzen Johannisbeere wiedergibt.

Herrn Dr. *Georges Firmenich* danken wir für die Problemstellung und Herrn Dr. *Roger Firmenich* für das stets fördernde Interesse an dieser Arbeit.

**Experimentelles.** – *Allgemeines.* Zur Anfertigung der Massen-Spektren (MS.) diene ein Atlas-CH-4-Gerät. Einlassteil-Temperatur: 150°; Ionenquellen-Temperatur: ca. 250°; Elektro-nenenergie: 70 eV; Ionenbeschleunigungsspannung: 3000 V. Es wird jeweils nur das stärkste Signal einer Fragmentgruppe angegeben. Die hinter den Massenzahlen (*m/e*) in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % bezogen auf das stärkste Signal. Die Kernresonanzspektren (NMR.-Spektren) wurden mit einem Varian-A-60-Spektrometer (60 MHz) in CCl<sub>4</sub>-Lösung mit Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internen Standard aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und die Multiplizitäten in Klammern gesetzt (*s* = Singulett; *d* = Dublett; *m* = Multiplett). Die CH-Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung: Dr. *F. Gauschi*) ausgeführt. Die optischen Drehungen wurden ohne Lösungsmittel oder in CHCl<sub>3</sub> (10%) bei den angegebenen Temperaturen gemessen. Die IR.-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 125, Kochsalz-Optik, ebenfalls unter der Leitung von Dr. *F. Gauschi*, aufgenommen; Bandenlage in cm<sup>-1</sup> angegeben.

1. *Konstanten des Buccublätteröls.* Als Ausgangsmaterial diene ein Buccublätteröl von der Firma *Stafford and Allen*, London, mit den folgenden Konstanten:  $n_D^{20} = 1,4721$ ;  $d_4^{20} = 0,93808$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -5,52^\circ$  (ohne Lösungsmittel).

*Schwefelbestimmung* nach *Schöniger* [5] und *Wagner* [6] im rohen Öl: 0,70% S.

2. *Anreicherung und Isolierung des nach Cassis-Flavor riechenden Prinzips.* 220 g Buccublätteröl wurden unter Stickstoff über eine *Widmer*-Kolonne bei 10 Torr fraktioniert destilliert. Nach Abtrennung von 207 g (94%) wurde die Destillation bei 0,001 Torr fortgesetzt. Eine dann erhaltene Fraktion von 9,2 g (4,2% des eingesetzten Öles) mit Sdp. 53–56°, enthielt in sehr konzentrierter Form die Substanz mit dem charakteristischen Cassis-Flavor<sup>3)</sup>. Diese Fraktion wurde unter den gleichen Bedingungen ( $N_2$ , 0,001 Torr) nochmals über eine *Widmer*-Kolonne (30 cm) geschickt und ergab 7,4 g (3,4% des Ausgangsproduktes) mit Sdp. 60–66°/0,001 Torr, die gaschromatographisch (Gas-Chromatograph eigener Herstellung (Dr. *E. Palluy*); Glaskolonne von 2,70 m, Durchmesser 2 mm, mit 15% Carbowax 20M auf Chromosorb W (acid washed), Temperaturprogramm: 70–200°; 3°/Min.; Helium: 40 ml/Min.) gereinigt wurde.

Neben Spuren bereits im Buccublätteröl bekannter Produkte [2] wurden dabei zwei neue Substanzen im Verhältnis von 3:7 entdeckt, die hier einfach als Pik I und II bezeichnet werden.

<sup>5)</sup> Die Signale der tertiären Methylgruppen weisen in der zuerst eluierenden Verbindung die gleiche chemische Verschiebung auf (1,40 ppm), während die entsprechenden Signale der später eluierenden Verbindung um 0,06 ppm verschieden sind (1,37 bzw. 1,43 ppm).

Durch wiederholte Einspritzung konnten die entsprechenden Verbindungen für analytische Zwecke gas-chromatographisch gereinigt werden.

a) *Pik I*: (+)-*p*-Menthon-8-thiol. MS.:  $M^+$  186 (24,6);  $m/e$ : 153 (29,6), 152 (24,6), 137 (7,7), 135 (7,3), 123 (7,3), 112 (55), 109 (55,4), 97 (16,8), 81 (38,2), 75 (38,7), 69 (100), 59 (17,7), 55 (36,4), 41 (69,5), 34 (9,1), 27 (19,5). Das Fragment  $m/e$  75 betrachten wir als charakteristisch

für die Isopropyl-thiol-Gruppierung. – NMR.-Spektrum:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{HS} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  : 1,40 ppm (6 H, s);  $\text{CH}_3\text{-}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$  : 1,02 ppm (3 H, d;  $J \cong 5$  Hz); HS–: 2,31 ppm (1 H, s). – IR.-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ): 2580 ( $\nu$  S–H); 1705 ( $\nu$  C=O im 6-Ring).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +21,5^\circ$  (ohne Lösungsmittel). Die analytischen Daten der dem *Pik I* entsprechenden Verbindung stimmen mit der Struktur **1** überein.

b) *Pik II*: (–)-Isomenthon-8-thiol. MS.:  $M^+$  186 (17,6);  $m/e$ : 153 (23,2), 152 (22,5), 137 (6,3), 135 (4,9), 123 (4,9), 123 (4,9), 112 (61,3), 109 (49,3), 97 (16,2), 81 (35,2), 75 (34,3), 69 (100), 59

(21,1), 55 (34,5), 41 (67), 34 (9,9), 27 (19,7). – NMR.-Spektrum:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{HS} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  : 1,37 ppm (3 H, s) bzw. 1,43 ppm (3 H, s);  $\text{CH}_3\text{-}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$ : 0,96 ppm (3 H, d;  $J = 6,5$  Hz); HS–: 2,32 ppm (1 H, s). – IR.-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ): 2590 ( $\nu$  S–H); 1708 ( $\nu$  C=O im 6-Ring).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -36^\circ$  (ohne Lösungsmittel). Die Daten sind mit der Formel **2** vereinbar.

3. (–)-*Pulegon aus 2*. 12 mg aus Versuch 2b stammendes (–)-Isomenthon-8-thiol-(**2**) wurden mit 1 ml 0,5*N* alkoholischer KOH 4 Std. bei  $60^\circ$  behandelt, dann wurde mit HCl angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde gas-chromatographiert.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18^\circ$  ( $c = 8,5$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Gas-chromatographische Daten: Carbowax 20M 15% auf Chromosorb W (acid washed),  $160^\circ$ , Helium: 40 ml/Min. Nach Drehung, Retentionszeit sowie IR.- und NMR.-Spektren war das Produkt der Antipode des (+)-Pulegons.

4. *Darstellung von (–)-p*-Menthon-8-thiol und (+)-Isomenthon-8-thiol. – a) *Aus (+)-Pulegon*. Zu einer Mischung von 152 g (1 Mol) (+)-Pulegon und 10 g (0,137 Mol) Diäthylamin wird 1 Mol Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur eingeleitet. Der Gastrom wird so geregelt, dass er fortlaufend absorbiert wird. Nach kurzer Zeit bildet sich ein weisser Niederschlag, die Temperatur steigt dabei auf etwa  $50^\circ$ . Der Niederschlag löst sich teilweise wieder auf, um sich nach etwa  $2\frac{1}{2}$  Std. wiederum zu bilden. Die Reaktion ist dann zu Ende. Das Gemisch wird unter Nachwaschen mit etwa 100 ml Petroläther (Sdp.  $30\text{--}50^\circ$ ) abgenutzt. Nach Konzentration im Rotationsverdampfer bei max.  $80^\circ$  Badtemperatur wird das Filtrat zweimal über eine *Widmer*-Kolonne fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: 147 g, Sdp.  $68^\circ/0,001$  Torr (Ausbeute: 70,9% d. Th.). Reinheit: 99% (Isomerengemisch nach gas-chromatographischer Analyse).  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4946$ ;  $d_4^{20} = 1,0004$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OS}$  (186,30) Ber. C 64,49 H 9,74 S 17,18% Gef. C 64,30 H 9,81 S 17,14%

Aus dem Isomerengemisch wurde in üblicher Weise das 2,4-Dinitrophenyl-hydrason hergestellt. Nach Umkristallisieren Smp.  $134\text{--}135^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$  (366,43) Ber. C 52,45 H 6,05 S 8,75% Gef. C 52,60 H 5,90 S 8,78%

Das Gas-Chromatogramm (Bedingungen der unter 2 beschriebenen Analyse des Buccblätters) zeigte zwei Produkte, die auf präparative Weise getrennt wurden.

Der erste *Pik* (61,5% des Gemisches) zeigte spektroskopische Daten (MS., NMR.- und IR.-Spektren), die identisch mit denjenigen des ersten *Piks* des Naturproduktes (vgl. unter 2a) waren, was der Verbindung **1** entspricht. Die optische Drehung  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -22,2^\circ$  (ohne Lösungsmittel) zeigte, dass das synthetische Produkt enantiomer mit dem *Pik I* des Naturproduktes **1** ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +21,5^\circ$ ) war.

Der zweite *Pik* des synthetischen Gemisches (38,5%) zeigte spektroskopische Daten (MS., NMR.- und IR.-Spektren), die genau denjenigen des *Pik II* des Naturproduktes entsprachen. Nach der optischen Drehung  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +32^\circ$  (ohne Lösungsmittel) erwies sich das synthetische Produkt als enantiomer zum entsprechenden Naturprodukt **2** ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -36^\circ$ ) (ohne Lösungsmittel).

b) *Aus (+)-iso-Isopulegon*. Ein gas-chromatographisch gereinigtes (+)-*iso*-Isopulegon mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +124,2^\circ$  (ohne Lösungsmittel) [3] wurde genau wie unter 4a beschrieben mit Schwefel-

wasserstoff in Anwesenheit von Diäthylamin behandelt. Ausbeute: 69,4%.  $[\alpha]_D^{20} = -12,0'$  (ohne Lösungsmittel). Nach gas-chromatographischer Analyse bestand das Gemisch aus etwa 70% **1** und 30% **2**.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Gildemeister & Fr. Hoffmann in W. Treibs & K. Bournot, «Die Ätherischen Öle», Bd. V, 4. Auflage, S. 438, Akademie-Verlag, Berlin 1959.  
 [2] W. Klein & W. Rojahn, Dragoco Report 1967, 183.  
 [3] G. Ohloff, J. Osiecki & C. Djerassi, Chem. Ber. 95, 1400 (1962).  
 [4] M. Fétizon, J. Goré, P. Laszlo & B. Waegell, J. org. Chemistry 31, 4047 (1966).  
 [5] W. Schöniger, Mikrochim. Acta 1956, 869.  
 [6] H. Wagner, Mikrochim. Acta 1957, 19.

194. Synthesen der stereoisomeren ( $\pm$ )- $\gamma$ -Damascone

von K. H. Schulte-Elte, V. Rautenstrauch und G. Ohloff

Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. Roger Firmenich zum 65. Geburtstag gewidmet

(28. VIII. 71)

*Summary.* Under the conditions of the Wharton reaction, the ( $\pm$ )-epoxy- $\gamma$ -dihydroionones **2** and **3** are transformed into the allylic alcohols **4-10**.  $\gamma$ -Damascols **4**, **5**, and **8** were oxidised to *cis*- and *trans*- $\gamma$ -damascone **12** and **13**. Alternatively, dehydro- $\gamma$ -damascol **18** was obtained by Wittig rearrangement of butinyl ether **17**, and converted into damascones **12** and **13**.

Wie vor kurzem gefunden wurde, reagiert (+)-Epoxy- $\alpha$ -dihydrojonon unter den Bedingungen der Wharton-Reaktion zum grössten Teil unter Cyclisation, wobei es zur Bildung von (-)-1,5,5,9-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-8-en-7-ol (**6**) kommt [1]. Um den Umfang dieser neuartigen Verhaltensweise von  $\alpha,\beta$ -Epoxy-carbonyl-Verbindungen kennenzulernen, haben wir uns nun mit den ( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojononen beschäftigt.

Im Gegensatz zur basenkatalysierten Epoxydation des (+)- $\alpha$ -Jonons [1] verläuft diejenige des ( $\pm$ )- $\gamma$ -Jonons (**1**) [2] nicht stereospezifisch. Es bilden sich beide diastereomeren  $\alpha,\beta$ -Epoxyketone **2** und **3** im Verhältnis von 3:2, welche sich durch fraktionierte Destillation an einer Drehbandkolonne leicht trennen lassen. Das Vorliegen von *trans*-substituierten Oxiranringen in **2** und **3** gab sich im NMR.-Spektrum durch den charakteristischen Wert der Kopplungskonstanten ihrer Ätherprotonen zu erkennen, der jeweils um 2 Hz lag [3].

Die Umsetzung der ( $\pm$ )-Epoxy- $\gamma$ -dihydrojonone (**2** und **3**) mit Hydrazinhydrat nach Wharton [4] führte zu zwei Serien von diastereomeren Produkten (s. Formelschema). Die Proportionen der jeweils gebildeten Diastereomeren sind verschieden. So lieferte das flüssige Epoxyketon **2** den bicyclischen Allylalkohol **6** als Hauptprodukt, während sein Diastereomeres **7** nur als Nebenprodukt aus dem kristallinen Epoxyketon **3** (Smp. 43°) entstand. Die gleichen Unterschiede wurden bei der Bildung der  $\gamma$ -Damascole **4**, **5** und **8** beobachtet. Zudem scheint **8** stereospezifisch aus **3** zu entstehen, während **2** die *cis*- und *trans*- $\gamma$ -Damascole (**4** bzw. **5**) zu etwa gleichen Teilen