

Zur Synthese von β -Isosantalol

Synthesen in der Isocamphanreihe, 14. Mitt.¹

Gerhard Buchbauer* und **Manfred Wiedenhorn**²

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 12. März 1980. Angenommen 11. April 1980)

Syntheses in the Isocamphane Series, XIV. The Synthesis of β -Isosantalol

The synthesis of a new allylic alcohol with a norbornane skeleton is described. The convergent synthesis leads from 3-methylene-norbornan-2-one to β -isosantalol (**6**). An important structural parameter of **6** is derived from β -Santalol (**1**), the main constituent of east indian sandalwoodoil with a powerful woody fragrance. Another structural parameter of **6** is derived from isosantalol (**3**) with a weak woody odour. The odour of the new alcohol **6** is weaker than that of **3**, probably because of too much osmophoric groups and a very reactive *cis*-1,3-butadiene-system. Another possible route to **6** by means of a *Wittig*-reaction did not succeed.

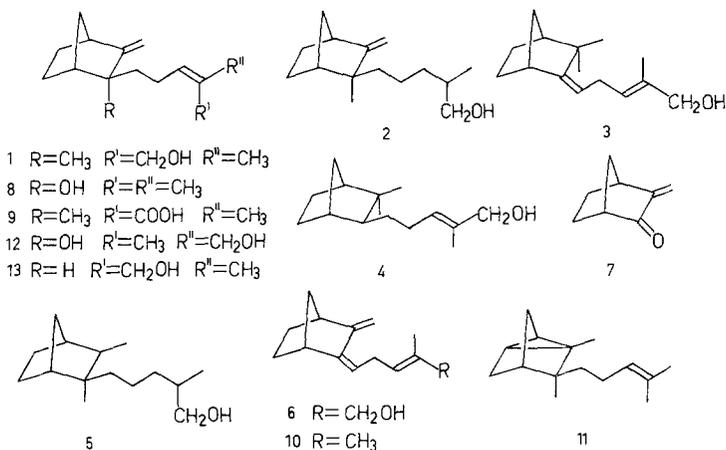
(*Keywords*: C—C-Bond formation; 3-Methylenenorbornan-2-one; Osmophoric group; Riley oxidation; Santalolanalogue; Woody odour)

Einleitung

Von den strukturell miteinander nahe verwandten Santalolen **1**—**5** besitzt der Sesquiterpenalkohol β -Santalol (**1**) den in der Riechstoffindustrie sehr geschätzten, intensiven, süßen, holzigen Duft nach Sandelholz. Diesem Geruch am nächsten kommt Dihydro- β -Santalol (**2**)³, während Isosantalol (**3**)⁴ schwächer, δ -Santalol (**4**)⁵ kaum mehr und Tetrahydro- β -Santalol (**5**)³ überhaupt nicht mehr nach Sandelholz riecht⁶. Vergleicht man die Strukturen dieser Alkohole, so erkennt man als geruchsdeterminierende osmophore Gruppe die freie exocyclische Doppelbindung, während der zweite Osmophor, die allylische Hydroxylgruppe, für das Zustandekommen der charakteristischen Duftnote offenbar weniger wichtig zu sein scheint, da die Doppelbindung auch hydriert sein kann, ohne daß der Geruch verloren geht.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Riechstoffen sahen wir uns deshalb veranlaßt, der Frage nachzugehen, ob nicht durch Kombination der beiden Struktur-

merkmale von **1** und **3** in der neuen Verbindung **6**, für die wir die Bezeichnung β -Isosantalol vorschlagen, der typische Sandelholzgeruch verstärkt werden könnte.



Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangssubstanz für die Synthese von **6** wurde das im Handel erhältliche oder nach Lit.⁷ leicht herstellbare 3-Methylenbornan-2-on (**7**) gewählt. In Analogie zu der erfolgreichen, konvergenten Synthesestrategie bei der Darstellung von **3**⁴ gelang die Verknüpfung von **7** mit dem nach Julia⁸ leicht zu gewinnenden 4-Methyl-3-pentenyl-lithiumbromid⁹ zum α,β -ungesättigten Alkohol **8** mit guter Ausbeute. **8** zeichnet sich durch einen angenehmen, süßen Holzgeruch aus.

Die Struktur läßt sich aus den spektroskopischen Daten belegen. Im IR-Spektrum erkennt man die Bande der „out of plane“-Schwingung der exocyclischen Doppelbindung bei 892 cm^{-1} , die trisubstituierte Doppelbindung der Seitenkette bei 1673 cm^{-1} und die OH-Bande bei 3490 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweisen die Signale bei 5,07 ppm und 4,73 ppm das Proton der Seitenkettendoppelbindung, resp. die H-Atome der exocyclischen Doppelbindung. Obwohl im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnlicher Verbindungen die Signale der terminalen Methylenprotonen bei verschiedenen ppm-Werten aufscheinen (z. B. 4,33 und 4,60 bei **1**¹⁰, 4,44 und 4,71 bei **9**¹¹), erlauben Anisotropieüberlegungen und die Tatsache, daß die Intensität des Signals 2 Protonen entspricht, die eindeutige Zuordnung und somit den Beweis für das Vorliegen von **8**. Die endgültige Bestätigung für die Struktur von **8** liefert das Massenspektrum: Durch Abspaltung von m/e 18 aus dem Molekülpeak (m/e 206) entsteht als intermediäres Bruchstück das später noch zu synthetisierende β -Isosantalol (**10**), aus dem sich durch Verlust einer Methylgruppe das

Bruchstück m/e 173 bilden kann. Der Peak mit m/e 178 wird der Reststruktur des ursprünglichen Carbinols nach Heraus schlagen der exocyclischen Doppelbindung zugeordnet, aus der durch anschließende Dehydratisierung der Peak mit m/e 160 zu erklären ist. Der Verlust einer Methylengruppe (m/e 15) führt weiter zum Ion m/e 145. Der Basispeak wird bei m/e 91 vorgefunden. Andere für substituierte Norbornansysteme typische Bruchstücke sind m/e 123, 81, 79, 77, 69 und 67.

Bei der Aufarbeitung dieser Reaktion durch Kugelrohrdestillation blieb eine erhebliche Menge des Reaktionsgemisches als gelbe, harzartige, nur schwer lösliche Masse in etwa derselben Menge wie **8** zurück, weshalb in einem weiteren Versuch mit besserem Erfolg das Additionsprodukt durch die thermisch schonendere „flash-Chromatographie“¹² gereinigt wurde. Aus dieser harzigen Masse konnten zwei Substanzen gewonnen werden, deren Strukturaufklärung trotz Kombination von IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektrum nicht gelang, doch dürfte es sich sehr wahrscheinlich um Verbindungen mit dem α -Santalol-Skelett (z. B. **11**, Cyclopropanringprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) handeln.

8 sollte in der Folge möglichst schonend mit dem von *Mott* empfohlenen Reagens (Thionylchlorid in Pyridin) dehydratisiert werden¹³. Obwohl diese beiden Reagenzien *ad hoc* über geeignete Trocknungsmittel destilliert worden waren und obwohl die Reaktionstemperatur bei der Dehydratisierung $+5^\circ\text{C}$ nicht überstieg, wurde dennoch ein Gemisch aus 9 Verbindungen erhalten. Laut GC/MS konnte ein kleiner Peak von diesen 9 Produkten **10** zugeordnet werden. Trotz des milden Reaktionsverfahrens waren offenbar Gerüstumlagerungen eingetreten, die insbesondere dann zu befürchten sind, wenn ein Brückenkohlenstoffatom der Austrittsstelle benachbart ist. Deshalb wurde der Dehydratisierungsschritt mit ebenso frisch destilliertem POCl_3 in absol. Pyridin erneut unternommen und die Reaktionstemperatur zudem auf -40°C herabgesetzt. So konnte **10** in einer Ausbeute von 65% erhalten werden.

Die Umsetzung von **8** in **10** ist hauptsächlich reagens- und nur in geringerem Maße temperaturabhängig. So wurde die Dehydratisierung mit Thionylchlorid/Pyridin wiederholt, wobei die Reaktionstemperatur bei -45°C gehalten wurde. Das Reaktionsprodukt bestand, wie ein Gaschromatogramm zeigte, aber immer noch aus 3 Substanzen.

Die Struktur von **10** kann durch spektroskopische Daten belegt werden. Im IR-Spektrum findet man wieder bei 1672 cm^{-1} und 892 cm^{-1} die Banden für die trisubstituierte und exocyclische Doppelbindung. Die vier olefinischen Protonen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 4,72 ppm (terminale Methylengruppe, 2 H) und als schlecht aufgelöstes Multiplett mit der Intensität 2 H bei 4,77–5,03 ppm zu finden. Die Lage des *syn*-ständigen Protons der substituierten *exo*-cyclischen Doppelbindung bei 4,77 ppm beweist in Analogie zu den Befunden bei **3**^{4,5} die zum Brückenwasserstoff am C_1 *anti*-ständige Seitenkette.

Durch Verlust einer Methylgruppe aus M^+ läßt sich im Massenspektrum das erste Bruchstück m/e 173 erklären. Das Signal bei m/e 145 wurde der Reststruktur des ursprünglichen Triens nach Herausschlagen der *exo*-cyclischen Doppelbindung zugeordnet. Tritt vor der Abspaltung einer Methylgruppe der Verlust der terminalen Methylengruppe auf, wird das Bruchstück m/e 160 gebildet. Die beiden Fragmente m/e 137 und 123 lassen sich durch Abspaltung eines 4- oder 5-atomigen Seitenkettenbruchstückes erklären und die beiden Bruchstücke 91 und 82 als die durch Verlust der Seitenkette samt C-2 des Norbornangrundgerütes entstandenen Spaltprodukte erkennen.

Das Reaktionsprodukt **10** erwies sich als sehr labil. Obwohl die Substanz an einem dunklen und kühlen Ort gelagert wurde, verfärbte sie sich im Verlauf von 2 Tagen von farblos nach braun.

Da die geplante *Riley*-Oxidation von **10** zum Allylkohol **6** in Anlehnung an die Vorschrift von *Bhalerao* und *Rapoport*¹⁴ trotz mehrfacher Variation der Arbeitsbedingungen mißlang und darüber hinaus die Instabilität der Ausgangsverbindung manche Probleme bereitete, wurde ein alternativer Syntheseweg zur Darstellung von β -Isosantalol eingeschlagen.

8 wurde mit SeO_2 und anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid in MeOH in das Diol **12** übergeführt. Die vollständige Abtrennung des Selens bereitete große Schwierigkeiten, weshalb das rohe Diol der Dehydratisierung mit $\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$ bei -40° unterworfen wurde. Kugelrohrdestillation bei 0,08 Torr und präparative Schichtchromatographie lieferten schließlich in bescheidener Ausbeute β -Isosantalol (**6**).

Für die angegebene Struktur sprechen die spektroskopischen Daten: im IR-Spektrum die Banden bei 3410 cm^{-1} , 1662 cm^{-1} und 890 cm^{-1} ; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal für die Protonen der *exo*-cyclischen Doppelbindung bei 4,75 ppm und die 2 Protonen der beiden trisubstituierten Doppelbindungen bei 4,67 und 5,21 ppm; die Protonen der CH_2OH -Gruppe scheinen bei 3,89 ppm die der olefinischen Methylgruppe bei 1,78 ppm auf. Im Massenspektrum kann das Molekülion mit m/e 204 erkannt werden. Verlust einer Methylgruppe aus M^+ führt zum Ion m/e 189, während die Abspaltung von CH_2OH das Fragment mit der Masse m/e 173 liefert. Die für Norbornanverbindungen charakteristischen Schlüsselbruchstücke m/e 123, 93, 91 und 67 geben einen weiteren Beweis für das Vorliegen von **6**.

Es wurde auch der Versuch unternommen, einen anderen synthetischen Zugang zu **6** zu finden und somit die Ausbeute zu verbessern, und zwar mit Hilfe der *Wittig*-Reaktion. So wurde **7** einmal mit NaH in *DMSO*¹⁵, das andere Mal mit Kalium-*t*-Butylat in Benzol¹⁶ mit 4-Methyl-3-pentenyltriphenylphosphoniumbromid umgesetzt, ohne jedoch **10** zu erhalten. Über ähnliche Ergebnisse berichten auch andere Autoren^{17, 18}.

Die geringe Substanzmenge an β -Isosantalol (**6**) erlaubte vorerst keine genauere Beschreibung der Duftigenschaften, doch kann mit

ziemlicher Sicherheit eine starke Abschwächung des Sandelholzduftes angenommen werden. War zuerst noch an das Fehlen einer axialen Methylgruppe als verantwortlich für die Duftminderung gedacht worden, so widerlegte die Geruchsbeschreibung des 3-Normethyl- β -santalols (**13**)¹⁹ bald diese Annahme. Da in einer vor einigen Jahren erschienenen Statistik²⁰ der Anteil tetrafunktionaler Riechstoffe mit nur 0,4% in Relation zu 87% monofunktionaler Riechstoffmoleküle angegeben wurde, dürfte die Anhäufung von osmophoren Gruppen in **6** und die damit verbundene Änderung des Polarisationsprofils²¹ und der Dipoleigenschaften²² diese Abnahme bewirken. Darüber hinaus besitzt das Molekül **6** eine die Molekülform einebnende, sehr reaktive *cis*-1,3-Butadien-Gruppierung, die ebenfalls diese Abschwächung plausibel erscheinen läßt.

Experimenteller Teil

Die Infrarot-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer 237 aufgenommen und die Massenspektren mit dem Varian MAT 111. Für die Aufnahme der GC/Massenspektren danken wir Herrn Dr. W. Vycudilik vom Institut für Gerichtliche Medizin und Herrn F. Slechta vom Institut für Pharmazeutische Chemie. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit dem Varian T 60. Zur Dünnschichtchromatographie wurden Merck Fertigplatten Nr. 5717, Kieselgel GF₂₅₄ verwendet. Der Firma Dragoco, Wien-Liesing, danken wir für Unterstützung.

Zur Darstellung von *Dimethylcyclopropylcarbinol* und *4-Methyl-3-pentenylbromid* siehe Lit.⁵.

5-(2-Hydroxy-3-methylen-2-norbornyl)-2-methyl-2-penten (**8**)

2,6 g (0,37 mol) in kleine Stücke geschnittener Lithiumdraht in 80 ml absol. Ether wurden in Argonatmosphäre bei 0° unter Rühren mit 28,8 g (0,18 mol) 4-Methyl-3-pentenylbromid in 100 ml absol. Ether während einer Zeitspanne von 45 min so versetzt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 30° nicht überstieg, und anschließend noch 60 min bei einer Temperatur von 5 bis 20° weitergerührt. Während dieser Zeitspanne färbte sich die Lösung allmählich pastellgrün. Sodann wurde das nicht umgesetzte Lithium durch Glaswolle abfiltriert und nach Wiederherstellen der Argonatmosphäre bei 0° eine Lösung von 9,8 g (80 mol) **7** in 40 ml absol. Ether während einer Zeitspanne von 45 min zugegotropft. Dann wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, dann 1 h bei Zimmertemperatur weitergerührt und schließlich 64 h stengelassen. Hierauf wurde in die Lösung solange gesättigte NH₄Cl-Lösung eingerührt, bis sich der Bodensatz gelöst hatte und eine klare Lösung entstanden war. Diese wurde ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen je zweimal mit Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser gewaschen, mit NaCl vorgeklärt und über Na₂SO₄ getrocknet.

Weitere Aufarbeitung

a) durch Destillation

Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde bei 0,2 Torr im Kugelrohr destilliert. Ausb. 5,5 g (33,4%). Sdp_{0,2} 110–115°, n_D^{22} 1,4937, δ_4^{25} 0,9394; C₁₄H₂₂O (206,33).

IR (NaCl-liquid film): ν_{OH} 3490 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1673, $\delta_{\text{C}=\text{C}}$ 892.

$^1\text{H-NMR}$ (*TMS*, CCl_4 , δ/ppm): $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$: 1,68 und 1,70 (je ein s zu 3 H); $\text{C}_1\text{—H}$: 2,27 (s, 1 H); $\text{C}_4\text{—H}$: 2,69 (s, 1 H); $>\text{C}=\text{CH}_2$: 4,73 (s, 2 H); $=\text{CH—}$: 5,07 (t, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 206 (*M*⁺, 8), 188 (35), 178 (30), 173 (25), 160 (41), 145 (77), 137 (33), 124 (58), 123 (83), 117 (66), 104 (28), 96 (98), 91 (100), 81 (37), 79 (59), 77 (29), 69 (83), 67 (83), 55 (43), 41 (61).

b) durch Chromatographie

Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch säulen-chromatographisch getrennt (Stufensäule, 1 m Länge; stationäre Phase: Kieselsäuregel „Mallinckrodt“ — 100 mesh; mobile Phase: Cyclohexan: CH_2Cl_2 :*MeOH* = 5,7:3,5:0,8). Laufmittel und Substanzen wurden mittels Stickstoffgas unter 1 Kilopond pro cm^2 Überdruck durch die stationäre Phase gepreßt¹². Fünf Zonen wurden eluiert, die 2. Zone (Hauptanteil) als **8** identifiziert. Die Reinheit des Endproduktes wurde mittels Dünnschicht-chromatographie überprüft. (Platte: KGF_{254} , Laufmittel: Benzol: Methanol = 8:2.) Ausb. 45%.

Versuche zur Darstellung von 5-(3-Methylen-2-norbornyliden)-2-methyl-2-penten (β -Isosantalen, **10**)

Dehydratisierung von **8** mit Thionylchlorid bei 0 bis +5°

2,5 g (12 mmol) **8** wurden in 25 ml absol. Pyridin (*ad hoc* über CaH_2 destilliert) gelöst und bei 0 bis 5° unter Rühren während 1 h eine eiskalte Lösung von 3,6 ml (9 mmol) SOCl_2 (Sdp.₇₆₀ 76°, frisch über Leinöl und Chinolin destilliert) in 12 ml absol. Pyridin zugetropft. Weitere Aufarbeitung: siehe Lit.⁵. Rohprodukt: 0,6 g eines leicht gelb gefärbten Gemisches (9 Substanzen laut GC). Sdp._{0,4} des Gemisches: 112—122°.

Dehydratisierung von **8** mit Thionylchlorid bei —45°

1,6 g (8 mmol) **8** wurden wie vorhin in 16 ml absol. Pyridin gelöst und bei —45° unter Rühren während 1 h eine eiskalte Lösung von 2,4 ml (6 mmol) absol. SOCl_2 (Sdp.₇₆₀ 76°) in 8 ml absol. Pyridin zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei —45° wurde auf Eis gegossen, die wäßrige Phase ausgeethert und die Etherphase wie vorhin gewaschen, vorgeklärt, getrocknet und sodann das Lösungsmittel abgedampft. Das Reaktionsprodukt bestand, wie ein GC/MS zeigte, aus 3 Substanzen mit den Molekulargewichten 166, 178 und 206.

Dehydratisierung von **8** mit Phosphoroxychlorid bei —40°

1,6 g (8 mmol) **8** wurden in 20 ml absol. Pyridin gelöst und bei —40° unter Rühren während 90 min eine vorgekühlte Lösung von 4,1 ml (16 mmol) POCl_3 (frisch destilliert) in 10 ml absol. Pyridin zugetropft. Nach Rühren bis zum Erreichen von 0° wurde auf Eis gegossen, die wäßrige Phase ausgeethert und die Etherphase wie vorhin gewaschen, vorgeklärt, getrocknet und sodann das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur verjagt; anschließend wurde **10** durch DC (KGF_{254} , Cyclohexan) gereinigt. Ausb. 0,9 g (59,9%); $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ (188,32).

IR (NaCl-liquid film): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1672 cm^{-1} , $\delta_{\text{R}_2\text{C}=\text{CRH}}$ 892.

$^1\text{H-NMR}$ (*TMS*, CCl_4 , δ/ppm): $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$: 1,56 und 1,60 (je ein s zu 3 H); $\text{C}_1\text{—H}$: 2,16 (s, 1 H); $\text{C}_4\text{—H}$: 2,67 (s, 1 H); $>\text{C}=\text{CH}_2$: 4,72 (s, 2 H); $\text{C}_1\text{—}$ und $\text{C}_3\text{—H}$ ($=\text{CH—}$): 4,77 (m, 1 H) und 5,03 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 188 (M^- , 25), 173 (8), 160 (30), 145 (58), 137 (29), 124 (42), 123 (68), 117 (25), 105 (42), 96 (90), 95 (77), 91 (100), 81 (39), 79 (83), 77 (30), 69 (92), 67 (96), 55 (87), 41 (87).

5-(2-Hydroxy-3-methylen-2-norbornyl)-2-methyl-2-penten-1-ol (**12**)

3,78 g (18 mmol) **8** und 945 mg (8,52 mmol) SeO_2 in 260 ml *EtOH* wurden 2 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend vom Selen abfiltriert und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und wie vorhin extrahiert, gewaschen und getrocknet. Das verbliebene dickflüssige, orange Öl wurde mit 260 ml *MeOH* versetzt und mit 690 mg (18 mmol) NaBH_4 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von etwas verd. HCl und Wasser wurde ausgeethert, gewaschen und getrocknet. Ausb. 2,27 g (56,8%); $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,33).

MS (*m/e*, r. I.): 222 (M^+ , 65), 204 (21), 193 (65), 189 (56), 175 (28), 163 (47), 161 (49), 150 (33), 145 (28), 135 (84), 120 (80), 105 (43), 93 (88), 91 (100), 79 (65), 67 (84), 55 (99), 43 (84), 41 (46).

5-(3-Methylen-2-norbornyliden)-2-methyl-2-penten-1-ol (β -Isosantalol) (**6**)

2,27 g (10,22 mmol) **12** wurden in 25 ml absol. Pyridin gelöst und bei -40° unter Rühren während 90 min eine vorgekühlte Lösung von 5,4 ml (21 mmol) POCl_3 (frisch destilliert) in 12,5 ml absol. Pyridin zugetropft. Nach Rühren bis zum Erreichen von 0° wurde auf Eis gegossen, die wäßrige Phase ausgeethert und die Etherphase gewaschen, vorgeklärt, getrocknet und sodann das Lösungsmittel verjagt. Hierauf wurde im Hochvakuum (0,08 Torr) im Kugelrohr destilliert (Heiztemperatur: $+36^\circ$) und anschließend das Reaktionsprodukt chromatographisch gereinigt (KGF₂₅₄, Dichlormethan). Ausb. 31 mg (1,48%); $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204,31).

IR (NaCl-liquid film): ν_{OH} 3410 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1662 und 1693, $\delta_{\text{C}=\text{C}}$ 890.

$^1\text{H-NMR}$ (*TMS*, CCl_4 , δ/ppm): $=\text{CH}-\text{CH}_2-$: 1,9 (m, 2 H); $=\text{CCH}_3$: 1,78 (s, 3 H); $-\text{CH}_2\text{OH}$: 3,89 (s, 2 H); C_1- und C_3-H : ($=\text{CH}-$): 4,67 (m, 1 H) und 5,21 (t, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 204 (M^+ , 10), 189 (15), 173 (30), 161 (30), 150 (15), 145 (80), 137 (25), 135 (12), 123 (48), 120 (13), 105 (48), 96 (72), 93 (10), 91 (88), 79 (45), 69 (70), 67 (55), 55 (35), 43 (25), 41 (100).

Literatur

- ¹ 13. Mitt.: G. Buchbauer und M. Kern, Arch. Pharmaz., im Druck.
- ² Teil der Diplomarbeit von M. Wiedenhorn, Universität Wien, 1980.
- ³ W. I. Fanta und W. F. Erman, J. Org. Chem. **37**, 1624 (1972).
- ⁴ G. Buchbauer, Tetrahedron Lett. **1977**, 7.
- ⁵ G. Buchbauer, Mh. Chem. **109**, 289 (1978).
- ⁶ G. Buchbauer, Arzneim.-Forsch. **29**, 1500 (1979).
- ⁷ H. Krieger, A. Arstila und H. Malo, Finn. Chem. Lett. **1978**, 156; H. Krieger, K. Manninen und J. Paasivirta, Suom. Kemistil. **B 39**, 8 (1966); H. Krieger, Suom. Kemistil. **B 35**, 10, 71 (1962).
- ⁸ M. Julia, S. Julia und R. Guegan, Bull. Soc. Chim. Fr. **1960**, 1072.
- ⁹ W. R. Vaughan und D. M. Tegarden, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4902 (1974).
- ¹⁰ M. Baumann und W. Hoffmann, Ann. Chem. **1979**, 743.
- ¹¹ G. Buchbauer, M. A. März und E. Ehrmann-Falkenau, Sei. Pharm. **47**, 319 (1979).

- ¹² *W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra*, J. Org. Chem. **43**, 2923 (1978).
- ¹³ *O. Mottl, V. Herout und F. Sorm*, Coll. Czechosl. Chem. Commun. **23**, 1293 und 1297 (1958).
- ¹⁴ *U. T. Bhalerao und H. Rapoport*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4835 (1971).
- ¹⁵ *R. Greenwald, M. Chaykovsky und E. J. Corey*, J. Org. Chem. **28**, 1128 (1963).
- ¹⁶ *J. M. Conia und J. C. Limasset*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 1936.
- ¹⁷ *U. Huber*, Diplomarbeit, Universität Wien, 1980.
- ¹⁸ *F. J. Gottschalk und P. Weyerstahl*, Chem. Ber. **113**, 555 (1980).
- ¹⁹ *H. C. Kretschmar und W. F. Erman*, U.S. Patent 3 673 261 (1972).
- ²⁰ *W. Sturm*, in: Geruch- und Geschmackstoffe (*F. Drawert*, Hrsg.), S.265. Nürnberg: Hans Carl. 1975.
- ²¹ *M. G. J. Beets*, Amer. Perfum. **76** (6), 54 und **76** (10), 12 (1961); *M. G. J. Beets*, Parfum. Cosmet. Savons **5**, 167 (1962).
- ²² *W. Steiner*, Parf. u. Kosmetik **50**, 41 (1969).