

Synthese eines neuen Norpatchoulenolanalogons**

Helmut Spreitzer, Alfred Hausensteiner [1] und Gerhard Buchbauer*

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

(Eingegangen 16. Januar 1986. Angenommen 24. Februar 1986)

Synthesis of a New Analogue of Norpatchoulenol

The synthesis of racemic 4,11,11-trimethyltricyclo[5.3.1.0^{5,8}]undec-4-en-7-ol (**4**), a new analogue of norpatchoulenol is described. By *Diels-Alder* reaction of 6,6-dimethylcyclohexadienone (**3**) with methylvinyl ketone followed by hydrogenation and epimerization the *syn*-diketone **7** was obtained which then has been subjected to a *Grignard* reaction with vinyl magnesium bromide. After protection of the hydroxyl group of the resulting ketol **8** the ketoether **9** could be cyclized to **4** by means of a lithium suspension in refluxing *THF*. **4** shows a weak, characteristic odour of patchouli.

(*Keywords: Cyclisation; 6,6-Dimethylcyclohexadienone; Ketyl-radical anion; Odour of patchouli; S_cN'-Reaction; 4,11,11-Trimethyltricyclo[5.3.1.0^{5,8}]undec-4-en-7-ol*)

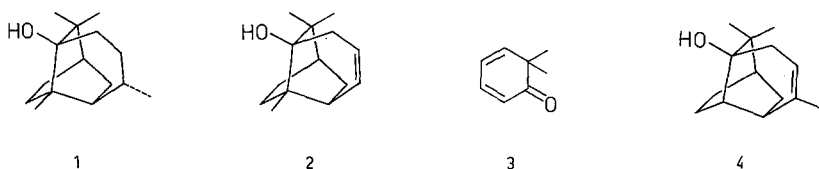
Einleitung

Patchouliöl, gewonnen durch Wasserdampfdestillation der getrockneten Blätter von *Pogostemon cablin* und von verwandten Arten, wird seit etwa 1500 Jahren wegen seines vollen, lang anhaltenden holzig-erdigen Duftes geschätzt [2—6]. Die chemische Analyse der Inhaltsstoffe des Patchouliöls ergab neben 35—40% Patchoulol (**1**) und einer Reihe von weiteren Komponenten vor allem ca. 0.4% Norpatchoulenol (**2**), ein Sesquiterpenalkohol, der als Hauptträger des typischen Patchouliölgeruchs angesehen wird [3].

In den Formeln von **1** und **2** kann man das diesen beiden Alkoholen zugrundeliegende Patchoulansystem unschwer als mit einer Propanobrücke überbrücktes Bicyclo[2.2.2]octanskelett erkennen. Nachdem uns nun in jüngster Zeit ein einfacher und ökonomischer Zugang zu diesem

** Herrn Prof. Dr. C. H. Eugster mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

Homonorbornansystem durch Verwendung von 6,6-Dimethylcyclohexadienon (**3**) [7] als Dienkomponente gelungen ist [8, 9], erschien es sinnvoll, in Fortführung unserer Arbeiten zur Darstellung von bicyclischen Riechstoffen [9—13] dieses sehr nützliche Dien auch für die Synthese des neuen Norpatchoulenolanalogons **4** heranzuziehen; überdies wurde vor kurzem eine Synthese von **1** und **2** unter Verwendung eines Methylhomologen von **3** als Ausgangsdien beschrieben [14].



Ergebnisse und Diskussion

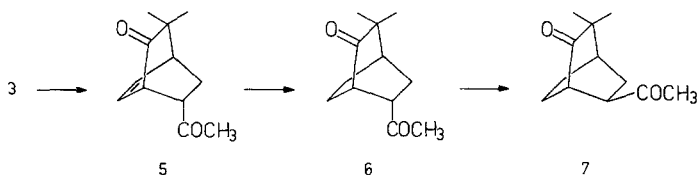
Als Ausgangssubstanz für die Herstellung des racemischen Norpatchoulenolanalogons **4** diente das synthetisch relativ leicht zugängliche, jedoch instabile Dienon **3** [7], welches mit Methylvinylketon in benzolischer Lösung zunächst zu **5** umgesetzt und anschließend mit Pd/C in Pentan zu 7-*anti*-3,3-dimethylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (**6**) hydriert wurde. Das so hergestellte bicyclische Keton **6** mußte nun im folgenden Reaktionsschritt epimerisiert werden, um **6** in die Form zu bringen, in der die Acetylseitenkette zum Carbonyl und zur geminalen Dimethylgruppe *syn* orientiert ist. Dies war eine unbedingt notwendige Vorbedingung zur Realisierung der im letzten Schritt geplanten Cyclisierungsreaktion.

Auf Grund von Untersuchungen von *Danishefsky* et al. [15] über die Epimerisierung bicyclischer Systeme und unserer eigenen Erfahrungen mit entsprechenden Norbornylmethylketonen [16], schien im vorliegenden Fall CH_3ONa in methanolischer Lösung am besten geeignet zu sein. Aus dem GC und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mehrerer Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ging jedoch hervor, daß aus **6** maximal nur 60% an der 7-*syn*-Verbindung **7** erhalten werden konnte. Das Diketon **6** ließ sich anscheinend nur teilweise epimerisieren, wobei dieser Prozeß bei einem Verhältnis von etwa 60% **7** zu 40% **6** zum Stillstand kam.

Um eine spektroskopische Charakterisierung des *syn*-Diketons **7** zu ermöglichen, wurde dieses mittels präparativer DC (4fach Entwicklung mit Petrolether/Ethylacetat = 80/20) aus dem Epimerengemisch abgetrennt.

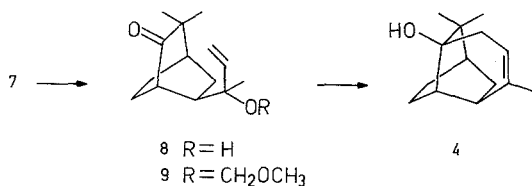
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint hier nur ein Singulett der beiden geminalen Methylgruppen bei 1.05 ppm und ein weiteres singuläres Signal bei 2.14 ppm, welches der Acetylgruppe zugeordnet werden kann. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6**

werden die entsprechenden Signale dagegen bei 1.10 und 2.08 ppm gefunden. Im Massenspektrum sind die wesentlichsten Unterschiede in der Intensität der Fragmente $m/e = 123$ ($M^+ - 71$, Homonorbornanonyl-Ion) (bei **6**: 90%, bei **7**: 31%) und $m/e = 67$ (Basispeak bei **6**, 62% bei **7**) und $m/e = 43$ (Basispeak bei **7**, 95% bei **6**) zu finden.



Auf Grund der Überlegung, daß eine Cyclisierung nur mit dem *syn*-Diketon **7** möglich ist und in der Hoffnung, die aus dem Epimeren **6** resultierenden Nebenprodukte durch Säulenchromatographie abtrennen zu können, wurde auf eine Trennung des Epimerengemisches in größerem Maßstab verzichtet und die Verlängerung der Acetylseitenkette von **7** um eine olefinische C_2 -Einheit mit der 60:40-Mischung in Angriff genommen. Am ehesten bot sich hierfür eine *Grignard*-Reaktion mit einer organometallischen Vinylverbindung an. Allerdings mußte dabei sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Reaktionszeit nicht zu lange dauert, um zu verhindern, daß auch das sterisch stärker gehinderte Brückencarbonyl mitreagiert. Deshalb wurde das *Grignard*-Reagens (aus Magnesium-Spänen und Vinylbromid in wasserfreiem *THF ad hoc* hergestellt) mit dem Epimerengemisch **6** + **7** nicht länger als 2 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung und sehr sorgfältige Reinigung des Reaktionsproduktes durch SC über Kieselgel mit Pentan/Ether = 70/30 als Eluierungsmittel, lieferte schließlich das Ketol **8** in reinem Zustand.

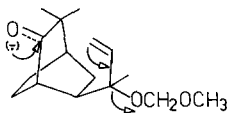
Das IR-Spektrum von **8** läßt neben der Carbonylbande bei 1760 cm^{-1} eine deutliche OH-Schwingung bei 3480 cm^{-1} erkennen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten abgesehen vom Singulett der geminalen Dimethylgruppe bei 1.17 ppm noch ein Singulett bei 1.28 (CH_3 der allylischen Seitenkette) sowie ein Multiplett bei 4.9—6.3 ppm (olefinische Protonen) auf. Charakteristika des Massenspektrums sind: Der Molekülpeak bei $m/e = 222$, daraus entstehen durch Abspaltung der geminalen Dimethylgruppe bzw. der allylischen Seitenkette die Bruchstücke $m/e = 194$ und $m/e = 151$. Der Verlust dieser beiden Substituenten liefert schließlich das Fragment $m/e = 123$.



Im Hinblick auf die abschließende Cyclisierungsreaktion mit metallischem Natrium in *THF* erwies es sich als notwendig, die Alkoholfunktion in **8** durch die Einführung einer geeigneten Etherschutzgruppe abzuschirmen. Deshalb wurde **8** mit Triethylmethoxymethyl-Ammoniumchlorid („Cl-*TEMMA*“, *ad hoc* aus Chlormethylmethylether und Triethylamin in Acetonitril hergestellt [17]) im Überschuß in absol. Acetonitril zu **9** umgesetzt.

Bei der letzten Synthesestufe handelt es sich um eine Cyclisierungsreaktion vom Typ S_N' (= nucleophile Substitution mit Cyclisierung und Allylumlagerung [14, 18]). Diese beruht auf einem intramolekularen Angriff eines Ketyl-radikalanions auf die γ -Position eines allylischen Systems, welches eine geeignete Abgangsgruppe trägt ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$). Es handelt sich dabei um den Schlüsselschritt der gesamten hier beschriebenen Reaktionsfolge, durch welchen der direkte Zugang zum tricyclischen Patchoulansystem ermöglicht wird [14].

Schwierigkeiten, eine möglichst fein verteilte Natriumsuspension in *THF* zu bereiten, bewogen uns, den Cyclisierungsprozeß, der nach *Bertrand* et al. [19] im Prinzip mit jedem Alkalimetall gelingen sollte, statt mit Natrium mit einer Lithium-Suspension in *THF* zu versuchen. Bei der Umsetzung des Ketoethers **9** mit Li/THF unter Rückfluß dürfte zunächst aus einem Molekül **9** unter Einwirkung eines Lithiumatoms das Ketylradikalanion **10** entstehen, welches anschließend in einer S_N' -Reaktion cyclisiert und in Gegenwart eines neuen Metallatoms zum Alkoholat reduziert wird. Dieses kann sodann ein Proton aus dem Lösungsmittel unter Bildung des angestrebten Alkohols **4** aufnehmen.



10

Das so erhaltene Produkt wurde durch SC über Kieselgel mit Pentan/Ether = 85/15 gereinigt, wobei es gleichzeitig zur Abspaltung der Methoxymethylschutzgruppe kam. Um schließlich das Endprodukt in entsprechend reinem Zustand zu erhalten, war eine nochmalige Reinigung desselben durch SC mit Diisopropylether/ CHCl_3 = 80/20 notwendig.

Im IR-Spektrum des neuen Norpatchoulenolanalogs **4** fehlt die Carbonylbande, dafür erscheint bei 3470 cm^{-1} die ν_{OH} -Schwingung der Hydroxylgruppe. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt zwei Singulets bei 1.07 ppm und bei 1.1 ppm erkennen, welche der geminalen Dimethylgruppe zuzuordnen sind. Ein weiteres Singulett bei 1.7 ppm stammt von der olefinischen Methylgruppe an C_4 . Das ungesättigte Proton an C_5 liefert ein Multiplett bei 5.20 ppm. Im Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak bei $m/e = 206$, aus welchem durch Abspaltung der Hydroxy-, der Methyl- sowie der geminalen Dimethylgruppe die Bruchstücke

$m/e = 190$, $m/e = 191$ und $m/e = 178$ entstehen. Aus der Summe dieser Fragmentationen resultiert das Ion $m/e = 147$. Abschließend sei noch auf den peak bei $m/e = 163$ hingewiesen, welcher infolge des Verlustes aller drei Methylgruppen erhalten wird.

Die organoleptische Prüfung von **4** lieferte folgendes Ergebnis: Das neue Norpatchoulenolanalogon zeichnet sich durch einen schwachen, charakteristischen Geruch nach Patchouli aus, mit einer eher schwach ausgeprägten camphrigen, aber dafür mit einer betont holzigen Note.

Dank

Für die Aufnahmen der MS- und GC/MS-Spektren danken wir Herrn Dr. A. Nikiforov (Institut für Organische Chemie der Universität Wien). Die gaschromatographischen Kontrollen wurden in dankenswerter Weise von Herrn G. Zinsberger durchgeführt. Für die Aufnahmen der 250-MHz-¹H-NMR-Spektren mit dem vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung bereitgestellten Gerät (Projekt Nr. 4009) danken wir den Herren Prof. Dr. E. Haslinger, Dr. W. Robien und Dr. W. Silhan (Institut für Organische Chemie der Universität Wien). Dem Chefparfümeur der Firma Dragoco, Wien-Liesing, Herrn D. Braun, verdanken wir die genaue organoleptische Charakterisierung von **4** und seiner Firma danken wir für ihr Interesse an unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-237-Spektrometer (Bandenlage in cm^{-1}), die 90 MHz-¹H-NMR-Spektren mit dem Varian EM 390 und die 250-MHz-¹H-NMR-Spektren mit dem Bruker WM-250-Supercon-Spektrometer aufgenommen (*TMS* als innerer Standard, die δ -Werte sind in ppm angegeben). Für die chromatographischen Untersuchungen wurden DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck Artikel-Nr. 5554 verwendet. Präparative Trennungen: DC-Platten, 2 mm Schichtdicke, Kieselgel 60, Merck Artikel-Nr. 5717; bzw. Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 (70–230 mesh ASTM), Merck Artikel-Nr. 7734. Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt.

7-Acetyl-3,3-dimethylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (**5**)

15.4 g (126 mmol) 6,6-Dimethylcyclohexadienon wurden in einem 100 ml 3-Halskolben (Rückflußkühler, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr) mit 30 ml wasserfreiem Benzol versetzt, dann 17.8 g (254 mmol) Methylvinylketon zugetropft und die Mischung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Kugelrohr (Badtemp. 60 °C) destilliert. Ausb.: 15.7 g (65%) **5** als farbloses, viskoses Öl; n_D^{20} 1.5052. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192.28).

IR (KBr-Sandwich): 1 760 (C=O).

¹H-NMR (CCl_4 ; gem. CH_3 1.08 und 1.18 (2 s, je 3 H), COCH_3 2.17 (s, 3 H), $\text{CH}-\text{COCH}_3$ 2.7 (m, 1 H), $\text{CH}=\text{CH}$ 6.08–6.6 (m, 2 H).

MS (m/e ; r. I.): 192 (M^+ , 4), 164 (2), 149 (2), 122 (15), 121 (13), 107 (16), 79 (100), 78 (37), 77 (24), 70 (17), 43 (87).

7-Acetyl-3,3-dimethylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (6)

15.7 g (82 mmol) **5** wurden in 350 ml Pentan gelöst und nach Zugabe von 800 mg 10%iger Palladiumkohle bei Raumtemperatur hydriert. Ausb.: 15 g (95%) **6** als farbloses, viskoses Öl; n_D^{20} 1.4968. $C_{12}H_{18}O_2$ (194.30).

IR (KBr-Sandwich): 1 760 (C=O).

1H -NMR (CCl_4): gem. CH_3 1.1 (s, 6 H), $COCH_3$ 2.08 (s, 3 H).

MS (m/e ; r. I.): 194 (M^+ , 23), 176 (7), 151 (18), 136 (7), 124 (13), 123 (90), 110 (13), 81 (41), 79 (22), 77 (11), 71 (12), 69 (23), 67 (100), 55 (16), 43 (95), 41 (55).

7-syn-Acetyl-3,3-dimethylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (7)

26.6 mmol Natriummethylat wurden in 100 ml wasserfreiem *MeOH* gelöst, 3.7 g (19 mmol) **6** zugefügt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten und Verdampfen des Methanols wurden zum viskosen Rückstand 40 ml Wasser und 200 ml Ether zugesetzt und mit 10%iger *HCl* neutralisiert. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige Phase noch einmal mit 60 ml Ether extrahiert, dann die vereinigten Etherphasen mit gesättigter *NaCl*-Lösung (50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Ausb.: 3.5 g Epimerengemisch **6/7** bestehend aus 60% *syn-7* und 40% *anti-Produkt 6*. Hellbraunes, viskoses Öl; n_D^{20} 1.4960. Trennung des Epimerengemisches:

Präp. DC: KGF₂₅₄-Fertigplatten, aufgetragene Substanzmenge 200 mg; Laufmittel: Petrolether (50—70°): Ethylacetat = 80:20; 4-fach-Entwicklung; Detektion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin; Elutionsmittel: *MeOH*: CH_2Cl_2 = 50:50. n_D^{22} von **7** 1.4990.

IR (KBr-Sandwich): 1 760 (C=O).

1H -NMR (CCl_4): gem. CH_3 1.05 (s, 6 H), $COCH_3$ 2.14 (s, 3 H).

MS (m/e ; r. I.): 194 (M^+ , 21), 176 (5), 152 (19), 149 (3), 123 (31), 110 (18), 109 (13), 98 (14), 91 (12), 84 (28), 81 (33), 79 (21), 69 (36), 67 (62), 55 (21), 43 (100), 41 (55).

7-syn-(1-Hydroxy-1-methylallyl)-3,3-dimethylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (8)

680 mg (30 mmol) Magnesium-Späne wurden in einem 50 ml 3-Halskolben (Trockeneis-Aceton-Rückflußkühler, Tropftrichter, Rührer) mit 10 ml wasserfreiem *THF* bedeckt, 3 g (23 mmol) Vinylbromid zugetropft und 30 min unter Rückfluß erhitzt bis sich alles *Mg* gelöst hatte. Sodann wurden 4 g (20.6 mmol) **7** in 10 ml abs. *THF* langsam zugefügt und diese Mischung 2 h unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wurde durch Zugabe von 50 g zerstoßenem Eis und 13 g gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, die org. Phase abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether extrahiert und danach die vereinigten organischen Extrakte mit gesättigter Bisulfitlösung, Hydrogencarbonat-Lösung und Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Ethers wurde der rohe Keto-Alkohol **8** durch *SC* über Kieselgel mit Pentan: Ether = 70:30 gereinigt. Ausb.: 2.3 g (50%) **8**; gelbes, viskoses Öl mit eigentümlichem, dumpfem, kellerartigem Geruch; n_D^{22} 1,5025. $C_{14}H_{22}O_2$ (222.36).

IR (KBr-Sandwich): 3 480 (OH), 1 760 (C=O).

1H -NMR (CCl_4): gem. CH_3 1.17 (s, 6 H), $C(OH)CH_3$ 1.28 (s, 3 H), $CH=CH_2$ 4.9—6.3 (m, 3 H).

MS (m/e ; r. I.): 222 (M^+ , 4), 194 (1), 162 (3), 153 (5), 152 (49), 123 (63), 109 (17), 93 (11), 81 (40), 79 (20), 71 (31), 69 (34), 67 (100), 55 (32), 43 (53).

7-syn-[1-(Methoxymethoxy)-1-methylallyl]-3,3-dimethylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (9)

130 ml absol. Benzol, 15 g (149 mmol) frisch destilliertes Triethylamin und 8.5 g (106 mmol) Chlormethylmethylether wurden 4 h bei 0°C gerührt, der Niederschlag sodann durch Glasfritten filtriert, mit Benzol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausb.: 15 g (78%) Triethylmethoxymethylammoniumchlorid („Cl-TEMMA“).

2.2 g (10 mmol) 8 wurden mit 50 ml absol. Acetonitril (mindestens 6 h über CaH₂ unter Rückfluß erhitzt und von CaH₂ abdestilliert) und 2.8 g (16 mmol) „Cl-TEMMA“ versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung nach der Zugabe von 30 ml Wasser mit Ether extrahiert, die organische Phase mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurden 2 g (d. s. 75% Ausb.) an 9 erhalten. Gelbes, sehr viskoses Öl; n_D^{22} 1.4990. C₁₆H₂₆O₃ (266.42).

IR (KBr-Sandwich): 1 760 (C=O).

¹H-NMR (CCl₄): gem. CH₃ 1.15 (s, 6 H), —O—CH₃ 3.4 (s, 3 H), O—CH₂—O— 4.7 (m, 2 H), —CH=CH₂ 5.0—6.2 (m, 3 H).

MS (*m/e*; r. I.): 266 (*M*⁺, 2), 248 (2), 232 (2), 221 (3), 206 (2), 197 (4), 196 (30), 164 (9), 152 (9), 151 (5), 133 (12), 123 (42), 115 (31), 105 (13), 93 (21), 81 (26), 79 (23), 67 (37), 46 (100), 41 (29).

4,11,11-Trimethyltricyclo[5.3.1.0^{5,8}]undec-4-en-7-ol (4)

In einem 3-Halsrundkolben (Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Septumkappe) wurden 54 mg (8 mmol) vom Mineralöl durch mehrmaliges Waschen mit absol. THF gereinigtes Li (30%ige Li-Dispersion in Mineralöl der Fa. Alfa-Ventron) in absol. THF suspendiert, mit 500 mg (2 mmol) 9, gelöst in 1 ml absol. THF, versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit einer Injektionsspritze entnommen und das verbleibende Li noch dreimal mit Diethylether nachgewaschen. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 2%iger HCl, 5%iger NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurde das rohe Endprodukt zunächst über eine mit Kieselgel gefüllte Säule mit Pentan : Ether = 85 : 15 chromatographiert und dann das auf diese Weise vorgereinigte Produkt einer zweiten SC unterzogen, diesmal mit Diisopropylether : CHCl₃ = 80 : 20 als Laufmittel. Ausb. 50 mg (13%) an 4. Hellgelbe Masse von honigartiger Konsistenz mit charakteristischem, aber schwachem Patchoulieruch. C₁₄H₂₂O (206.36).

IR (KBr-Sandwich): 3 470 (OH).

¹H-NMR (CCl₄): gem. CH₃ 1.07 und 1.10 (2 s, je 3 H), CH=CCH₃ 1.70 (s, 3 H), C=CH 5.15—5.25 (m, 1 H).

MS (*m/e*; r. I.): 206 (*M*⁺, 57), 191 (11), 178 (1), 163 (8), 145 (12), 123 (32), 121 (33), 109 (31), 107 (24), 93 (22), 91 (32), 79 (40), 77 (33), 67 (42), 55 (54), 43 (37), 41 (100).

Literatur

- [1] Teil der Diplomarbeit von Hausensteiner A (1984) Universität Wien
- [2] Gildemeister E, Hoffmann F (1961) In: Treibs W (Hrsg), Die ätherischen Öle. 4. Aufl, Bd 7. Akademie Verlag, Berlin, S 449
- [3] Teisseire P, Maupetit P, Corbier B (1974) Recherches (RBD) 19: 8 und 36
- [4] Mookherjee BD, Light KK, Hill ID (1981) In: Mookherjee BD, Mussinan CJ (eds) Essential oils. Allured Publishing Corp, Wheaton, Illinois, p 247

- [5] *Näf F, Decorzant R, Giersch W, Ohloff G* (1981) *Helv Chim Acta* 64: 1387
- [6] *Akhila A, Tewari R* (1984) *Curr Res Med Arom Plants* 6: 38
- [7] *Alder K, Flock FH, Lessenich H* (1957) *Chem Ber* 90: 1709
- [8] *Spreitzer H, Schiffer Ch, Buchbauer G* (1986) *Liebigs Ann Chem* 1986: 1578
- [9] *Buchbauer G, Spreitzer H* (1985) Vortrag 16th Int. symposium on essential oils, 18.-21. September 1985, Holzminden/Neuhaus, Bundesrepublik Deutschland und *Buchbauer G, Spreitzer H* (1986) In: *Brunke EJ* (ed.), *Progress in Essential Oil Research*. W de Gruyter Verlag, Berlin New York, S 349
- [10] *Buchbauer G* (1977) *Tetrahedron Lett* 1977: 7
- [11] *Buchbauer G* (1978) *Monatsh Chem* 109: 289
- [12] *Spreitzer H, Buchbauer G* (1984) *Helv Chim Acta* 67: 1112 und weitere dortselbst zitierte Literatur
- [13] *Vitek R, Buchbauer G* (1985) *Monatsh Chem* 116: 801
- [14] *Bertrand M, Teisseire P, Pelerin G* (1983) *Nouv J Chim* 7: 61
- [15] *Danishefsky S, Dumas D* (1968) *Chem Commun* 1968: 1287
- [16] *Buchbauer G, Hana GW, Koch H* (1976) *Monatsh Chem* 107: 387
- [17] *Corey EJ, Gras JL, Ulrich P* (1976) *Tetrahedron Lett* 1976: 809
- [18] *Stork G, Schoofs AR* (1979) *J Amer Chem Soc* 101: 5081
- [19] *Bertrand M, Pelerin G, Teisseire P* (1980) *Europ Patent Appl* 0031965