

## Riechstoffsynthesen mit Fencholenaldehyd

Klaus Schulze\* und Holger Uhlig

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität, DDR-7010 Leipzig, Deutsche Demokratische Republik

### Aroma Chemical Syntheses with Fencholenic Aldehyde

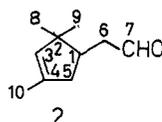
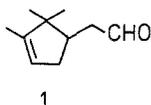
**Summary.** With respect to the molecular requirements on sandalwood aroma chemicals the synthesis of some derivatives of the title compound is described. The synthesis of the new homofencholenic aldehyde affords the connection of the 2,2,4-trimethylcyclopentenylsystem with a santalol analogous side chain by condensation with propionic aldehyde. In contrast to the sandalwood odour of  $\alpha$ -campholenic derivatives the analogous fencholenic compounds possess only woody notes.

**Keywords.** Aldol condensation; Fencholenic aldehyde; Homofencholenic aldehyde; Sandalwood aroma chemicals; Woody odour.

### Einleitung

Ostindisches Sandelholzöl ist seit der Antike bis in die heutige Zeit eines der meistgeschätzten Parfümöle, dessen kräftiger, süß-holziger, langanhaltender und stabiler Geruch seine geradezu zeitlose Popularität begründet. Die Deckung des weltweit steigenden Bedarfs an Sandelholzriechstoffen aus natürlichen Quellen scheidet bisher an der Schwierigkeit der Kultivierung des Sandelholzbaumes. Totalsynthesen der Hauptgeruchsträger  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Santalol sind möglich, wegen hoher Reaktionsstufenzahlen und wenig selektiver Reaktionen jedoch unwirtschaftlich [1].

Eine geeignete Ausgangsverbindung zur Herstellung von synthetischen Sandelholzriechstoffen ist der  $\alpha$ -Campholenaldehyd [(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)acetaldehyd] (**1**) [2, 3]. **1** entsteht bei der Lewis-Säure katalysierten Umlagerung von  $\alpha$ -Pinenoxid im Ergebnis der Wanderung der dimethylierten Brücke des Pinangerüsts (Camphanumlagerung) [4–6]. Als Nebenprodukt werden bei dieser Umlagerung in Abhängigkeit von der verwandten Lewis-Säure wechselnde Mengen des stellungsisomeren Aldehyds **2**, des durch Wanderung der unmethylierten Brücke des Pinangerüsts (Fenchanumlagerung) entstehenden Fencholenaldehyds (**2**) [(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)acetaldehyd] gefunden [5].

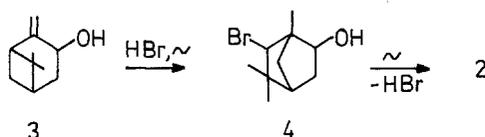


Die strukturelle Verwandtschaft der Aldehyde **1** und **2** veranlaßte uns, den bisher kaum untersuchten Fencholenaldehyd (**2**) auf seine Eignung für Riechstoffsynthesen zu prüfen. Im Rahmen der geplanten Seitenkettenvariationen sollten die „molekularen Anforderungen an ein Sandelholzgeruch aufweisendes Molekül“ berücksichtigt werden [7–9].

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthesen

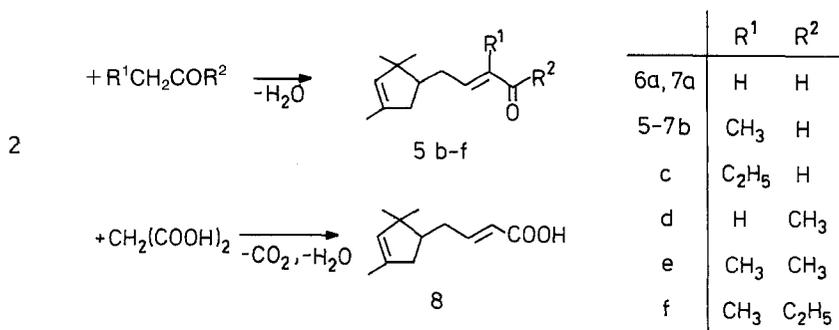
Den als Syntheseausgangsstoff benötigten Fencholenaldehyd (**2**) stellten wir durch Dehydrobromierung von Bromisofenchol (**4**) mittels  $\text{AgNO}_3$  [10] her. Im Gegensatz zur oben erwähnten  $\alpha$ -Pinenoxidumlagerung wird **2** hier als Hauptprodukt in 88%iger Ausbeute erhalten. **4** wird im Zuge einer konstitutionsselektiv verlaufenden Umlagerung während der HBr-Addition an *trans*-Pinocarveol (**3**) gebildet [11–13].



Die interessierenden Seitenkettenstrukturen sollten durch Aldolkondensationsreaktionen von **2** mit ausgewählten Aldehyden bzw. Ketonen, nachfolgende Reduktion der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen zu Allylalkoholen und deren partielle Hydrierung dargestellt werden.

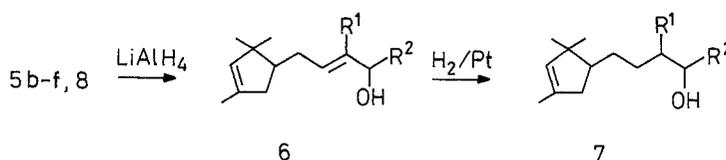
Die Reaktion des Fencholenaldehyds (**2**) mit Propion- bzw. Butyraldehyd, KOH katalysiert, gibt akzeptable Ausbeuten an **5 b, c**, wenn **2** vorgelegt und der entsprechende Reaktionspartner bei 0 °C langsam zugetropft wird. Die Umsetzungen mit Ketonen zu **5 d–f** verlaufen glatt, wenn das entsprechende Keton in 2- bis 3fachem Überschuß im Gemisch mit einer katalytischen Menge  $\text{NaOCH}_3$  vorgelegt und **2** bei 10 bis 15 °C zugetropft wird.

Die sich jeweils bildenden Aldole sind gegen die zur Aufarbeitung verwandte ca. 20%ige HCl erstaunlich stabil, die für die weiteren Umsetzungen benötigten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen werden erst durch Dehydratisierung unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers rein erhalten.



Die hohe Carbonylaktivität des Acetaldehyds läßt die Herstellung der in der Seitenkette unverzweigten Verbindung **5a** in einer klassischen Aldolreaktion nicht zu, jedoch liefert die Knoevenagel-Reaktion von **2** mit Malonsäure in 77%iger Ausbeute die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure **8**, aus der **6a** bzw. **7a** zugänglich sind.

In den IR-Spektren von **5d** und **8** deuten Absorptionen von  $=C-H$ -Deformationsschwingungen bei ca.  $975\text{ cm}^{-1}$  auf *trans*-konfigurierte Seitenkettendoppelbindungen. Für **8** wird diese Annahme durch die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtete Kopplung des carbonylgruppenbenachbarten Vinylprotons mit dem ehemaligen Aldehydproton,  $J = 16\text{ Hz}$ , bestätigt. Das Kernresonanzspektrum des Ketons **5e** beweist mit dem einem H-Atom entsprechenden Vinylprotonensignal, einem Triplet bei 6.53 ppm, sowie dem Carbonylmethylgruppensingulett bei 2.18 ppm, die, im Gegensatz zu der bekannten  $\alpha$ -Campholenaldehydreaktion [14, 15] ausschließlich über die Methylengruppe des Ethylmethylketons verlaufende Verknüpfung mit **2**. Die weiteren spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die für **5b-f** und **8** angegebenen Strukturen, Gemische von *Z/E*-Isomeren konnten nicht nachgewiesen werden. Die Reduktion der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen zu den Allylalkoholen **6a-f** gelingt mittels  $\text{LiAlH}_4$  in guter Ausbeute.



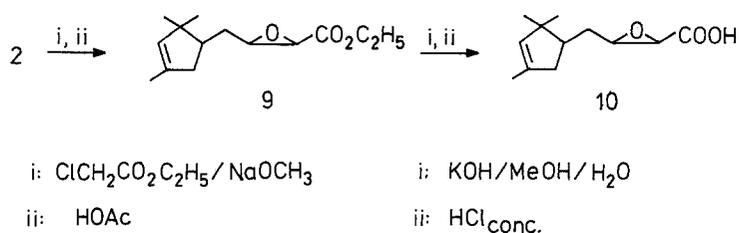
Die Massen-, IR- und Kernresonanzspektren bestätigen den vollständigen Reaktionsablauf. Im Fall von **6d-f** entstehende Diastereomergemische wurden kapillargaschromatographisch nachgewiesen.

Die große Stabilität der Fünfringdoppelbindung in den Trimethylcyclopentenylderivaten erlaubt die selektive Hydrierung der Allylalkohole **6a-f** zu den in der Seitenkette gesättigten Alkoholen. Wir reduzierten am Pt-Katalysator bei RT und unter Normaldruck und erhielten in guter Ausbeute die chemisch stabilen Spezies **7a-f**.

Die mit der Seitenkettenmethylgruppe verknüpften C-Atome von **6b, c, e, f** werden durch die Hydrierung zu neuen Asymmetriezentren, die jeweils entstandenen Diastereomergemische wurden kapillargaschromatographisch nachgewiesen. Die Kernresonanz-, Massen- und IR-Spektren bestätigen die für **7a-f** erwarteten Strukturen.

Neben der Darstellung  $\alpha$ -campholensandelanaloger Fencholenaldehydderivate war die Verknüpfung des 2,2,4-Trimethylcyclopentenylsystems mit einer santalolanalogen Seitenkette von Interesse. Die Aldolkondensation des bisher unbekanntes Homofencholenaldehyds **11** mit Propanal und die nachfolgende Reduktion des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds zum santalolanologen Allylalkohol erschien als geeigneter Syntheseweg.

Wir setzten **2** in üblicher Weise mit Chloressigsäureethylester um und erhielten den Glycidester **9** in 78%iger Ausbeute und 96%iger Reinheit.

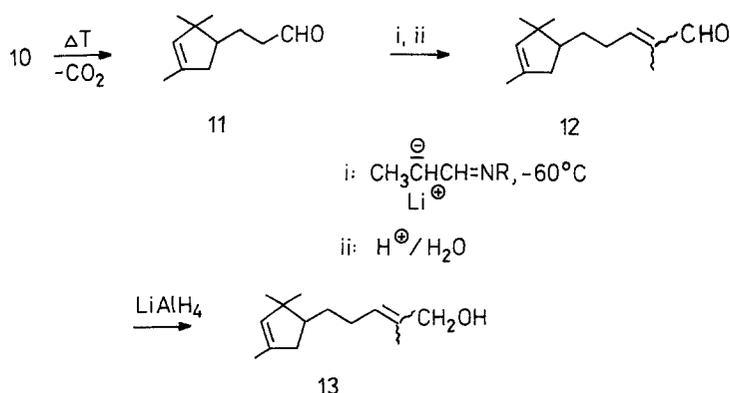


Durch Verseifung von **9** in wäßrig-methanolischer  $\text{KOH}$ , anschließendes Ansäuern mit konz.  $\text{HCl}$  und Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  setzten wir die Glycidsäure **10** in 86%iger Ausbeute frei.

Die Gewinnung des Homofencholenaldehyds (**11**) gestaltete sich schwieriger als erwartet. Wir decarboxylierten **10** rein thermisch als auch unter Zusatz von Kupferchromit oder Oxal- bzw. *p*-Toluolsulfonsäure [16], erhielten jedoch in keinem Fall mehr als 30% **11**. Ein Großteil der zur Reaktion eingesetzten Substanz verblieb als teeriger Rückstand in der Destillationsblase. Ursache der wenig befriedigenden Ausbeute an **11** ist offenbar die hohe Reaktivität des Produktes, das schon während seiner Bildung in Folgereaktionen verbraucht wird.

Die Struktur von **11** wird durch spektroskopische Untersuchungen bewiesen. Das Massenspektrum zeigt den Molpeak bei  $m/z = 166$ . Im Kernresonanzspektrum erscheint ein Multiplett bei 1.45 – 2.40 ppm, aus dem zwei überlagerte Triplets für die diastereotopen Protonen in Nachbarschaft zur Aldehydgruppe hervortreten. **11** liefert ein kristallines 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 103 – 104 °C.

Unter Berücksichtigung der gegenüber **2** erhöhten Reaktivität von **11** und um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, führten wir die Kondensation mit Propanal als gezielte Aldolreaktion [17] durch. Das aus Propanal und Cyclohexylamin gewonnene Azomethin wurde mit *LDA* metalliert und bei  $-60^\circ\text{C}$  mit **11** umgesetzt. Die der Aufarbeitung mit verdünnter  $\text{HCl}$  sowie der Dehydratisierung am Wasserabscheider folgende Vakuumdestillation lieferte 77% des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds **12** in 85%iger Reinheit.



Das Massenspektrum von **12** bestätigt im Zusammenhang mit den Werten der Elementaranalyse die angenommene Summenformel. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt als charakteristische Signale das Multiplett des Seitenkettenvinylprotons bei 6.22 – 6.61 ppm und das Singulett der Seitenkettenmethylgruppe bei 1.65 ppm. Das

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **12** schmilzt bei 111 – 112 °C. Die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  liefert die gewünschte Cyclopentenylverbindung **13** mit santalolanaloger Seitenkette. Bei einer Produktreinheit von 92% wurde eine Ausbeute von 80% erreicht.

Die Struktur **13** folgt aus dem Massen- und dem IR-Spektrum sowie aus den Signalen des Kernresonanzspektrums. Typisch sind das gegenüber **12** hochfeldverschobene Multipllett des Seitenkettenvinylprotons bei 5.20 – 5.52 ppm sowie das bei 1.52 ppm erscheinende Singulett der Seitenkettenmethylgruppe.

### *Sensorische Prüfung*

Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen **5b–f**, **8** und **12** weisen fettig-aldehydische bzw. estrig-blütige Gerüche ohne parfümistischen Wert auf. Die Allylkohole **6a–c** zeigen von unterschiedlichen Nebennoten begleiteten Holzgeruch, so **6a** grünholzigen, **6b, c** holzig-estrig-blütigen, **6d** camphrig-holzigen und **6e** kienig-holzigen Geruch. Der Sandelholz-Moschus- bzw. Sandelholznote analoger  $\alpha$ -Campholenverbindungen kommt **6f** mit einer stark holzigen an Sandelholz erinnernden Note am nächsten, während die mit der santalolanalogen Seitenkette versehene Verbindung **13** lediglich einen stark holzigen Geruch ohne die typische Sandelnote besitzt.

Die partiell hydrierten Alkohole **7a–f** zeigen gegenüber den Allylkoholen **6a–f** keinen wesentlich veränderten Geruch. Im Hinblick auf die Anforderungen an ein Molekül mit Sandelholzgeruch [7–9] und unter Berücksichtigung der olfaktorischen Eigenschaften der analogen  $\alpha$ -Campholenderivate war der von der Sandelnote abweichende Geruch bei **6a** und **d** wegen der fehlenden Seitenkettenverzweigung und bei **13** wegen des größeren Abstandes der Hydroxylgruppe zum quartären Zentrum am ehesten zu erwarten. Im Fall von **6b, c** und **e** jedoch beeindruckt die Auswirkung der im Fencholensystem gegenüber dem  $\alpha$ -Campholensystem veränderten Lage des Methylsubstituenten am Cyclopentenring. Wir vermuten, daß im Vergleich von **6b, c, e** mit den entsprechenden  $\alpha$ -Campholenaldehydderivaten, bei wahrscheinlich gleicher räumlicher Lage von Seitenkette und Fünfring zueinander, die um ca. 0.5 Å größere Länge der genannten Fencholenderivate den für die gewünschte Geruchsempfindung notwendigen Kontakt Molekül-Rezeptor unterbindet.

Die Ursache für den der Sandelnote nahekommenden Geruch von **6f** sollte dann in einer von **6b, c, e** verschiedenen Vorzugslage der Seitenkette zum Fünfring zu suchen sein.

### **Experimenteller Teil**

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroheiztisch „Boetius“ bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem UR-20 von VEB Carl-Zeiss Jena, die Kapillargaschromatogramme mit dem Hewlett Packard 5840 a oder dem Varian Moduline 2700, die Massenspektren mit dem Varian MATCH 6 bzw. dem VG 12-250 (jeweils 70 eV) aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte am Tesla BS 487 (80 MHz- $^1\text{H}$ -NMR) oder am Bruker WH 90 (22.63 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR) gegen *HMDS* bzw. *TMS* als internen Standard,  $\delta$  in ppm. Die optische Drehung wurde mit Hilfe eines Polarimeters des VEB Carl-Zeiss Jena bestimmt, die Werte beziehen sich auf die Drehung in Substanz.

*Fencholenaldehyd (2)*

In 500 g *t*-Butanol und 125 g H<sub>2</sub>O löst man unter Rühren und Erwärmen 169 g (1 mol) AgNO<sub>3</sub>. Nach dem Hinzufügen von 233 g (1 mol) Bromisofenchol (4) hält man unter Rühren 1 Stunde bei 60 °C, saugt anschließend vom AgBr ab, versetzt das Filtrat mit 1 l H<sub>2</sub>O, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige noch zweimal mit je 200 ml Ether. Nach dem Entsäuern mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wird einmal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und destilliert. Man erhält 132 g (87%) einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit von intensiv grünem Geruch. Sdp.<sub>2</sub> 43–45 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -29^\circ$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4582$ . Reinheit: 95% (KGC, 44 m Pluronic, 140 °C). 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. 124–125 °C.

IR (Film): 1 730 (C=O), 1 665 (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.73/0.94 [2 s, 6 H >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.55 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR=), 1.84–2.44 (m, 5 H, –CH<sub>2</sub>CHRCH<sub>2</sub>–), 5.18 (s, 1 H, –CH=), 9.74 (t, 1 H, –CHO).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 16.6/22.5 (2 q, C-8/C-9), 28.0 (q, C-10), 42.2 (t, C-5), 43.7 (d, C-1), 44.9 (t, C-6), 46.2 (s, C-2), 135.8 (d, C-3), 136.4 (s, C-4), 200.9 (d, C-7).

MS:  $m/z = 152 (M^+, 17)$ , 137 (26), 119 (14), 108 (85), 93 (100). C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152.2).

Ber. C 78.89 H 10.59.

Gef. C 78.97 H 10.45.

*3-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)propanal**2,3-Epoxy-4-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-yl)butansäureethylester (9)*

Zu einer Lösung von 15 g (0.65 mol) Na in 600 ml abs. Ethanol gibt man bei –10 °C unter Rühren und Temperaturkontrolle ein Gemisch von 60.8 g (0.4 mol) **2** und 73.5 g (0.6 mol) Chloressigsäureethylester. Im Anschluß erwärmt man auf Raumtemperatur, neutralisiert nach 12 h mit Eisessig, gießt auf Eis, trennt die organische Phase ab und ethert die wäßrige dreimal mit je 100 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und destilliert. Man erhält 74 g (78%) hellgelbes Öl. Sdp.<sub>0.5</sub> 115–117 °C,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4646$ , Reinheit: 96% (KGC, 52 m OV I, 160 °C). C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (238.3).

IR-Film: 1 750 (C=O), 1 658 (C=C), 1 204 (C–O).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.75/1.00 [2 s, 6 H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.25 (t, 3 H, *J* = 7 Hz, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR=), 1.37–2.56 (m, 5 H, –CH<sub>2</sub>CHRCH<sub>2</sub>–), 2.98 (m, 1 H, –CH<sub>2</sub>CH–CHR),

3.22–3.93 (m, 1 H, –CH–CH–CO–), 4.09 (q, 2 H, *J* = 7 Hz, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.99 (s, 1 H, –CH=).

MS ( $m/z$ ): 238 ( $M^+$ , 0.03), 223 (10), 220 (12), 209 (1), 205 (7), 177 (5), 135 (31), 121 (50), 108 (83), 93 (100).

*2,3-Epoxy-4-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)butansäure (10)*

In einem Gemisch von 150 ml Methanol und 20 ml H<sub>2</sub>O löst man 59.5 g (0.25 mol) des Esters **9** und 17.5 g (0.3 mol) KOH und erwärmt 4 h am Rückfluß. Anschließend entfernt man das Methanol im Vakuum, nimmt das kristallisierende Salz mit H<sub>2</sub>O auf und säuert an. Die sich an der Oberfläche ölig abscheidende Glycidsäure wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes zähes Öl. Ausbeute: 45 g (86%) **10**.  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4919$ .

IR (Film): 3 100 (O–H), 1 725 (C=O), 1 660 (C=C), 1 210 (C–O).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.69/0.94 [2 s, 6 H >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.57 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR=), 1.35–3.47 (m, 7 H, –CH<sub>2</sub>CHRCH<sub>2</sub>–, –CH–CH–), 4.99 (s, 1 H, –CH=), 8.61 (m, 1 H, –COOH).

MS ( $m/z$ ): 210 ( $M^+$ , 0.05), 195 (0.2), 192 (0.15), 177 (0.2), 165 (1), 151 (23), 133 (10), 107 (100).

*3-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)propanal (11)*

In einer Vakuumdestillationsapparatur erhitzt man 30 g (0.14 mol) **10** unter Zusatz von 2 g  $\text{CuCrO}_4$  bei einem Druck von ca. 10 Torr. Unter lebhafter Gasentwicklung geht eine braune Flüssigkeit über. Nach Beendigung der Gasentwicklung bleiben im Sumpf etwa 20 g undestillierbares Harz zurück. Das Rohprodukt wird bei 4 Torr nochmals destilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit mit grünem Geruch. Ausbeute: 7 g (30%) **11**. Sdp.<sub>4</sub> 69–71 °C,  $n_D^{20} = 1.4656$ , Reinheit: 85% (KGC, 52 m OV I, 120 °C). 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. 103–104 °C.

IR: 2740 (OC–H), 1723 (C=O), 1660 (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 0.72/0.93 [2 s, 6 H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.53 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR=), 1.45–2.40 (m, 7 H, –CH<sub>2</sub>CHRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–), 4.99 (s, 1 H, –CH=), 9.63 (t,  $J = 1$  Hz, –CHO).

MS ( $m/z$ ): 166 ( $M^+$ , 3), 151 (18), 148 (2), 133 (24), 122 (48), 108 (61), 93 (100).  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ .

Ber. C 58.94 H 6.40 N 16.18.

Gef. C 59.07 H 6.31 N 16.31.

*Allgemeine Vorschrift für die Aldolreaktion mit Aldehyden*

Zu 0.13 mol auf 0 bis 5 °C abgekühltem, mit 5 ml 10%iger methanolischer KOH versehenem Fencholenaldehyd (**2**) tropft man binnen 4–6 h unter Rühren eine 1:1-Mischung des entsprechenden Aldehyds, 0.2 mol, mit Ether, erwärmt dann auf Raumtemperatur, säuert mit 20%iger HCl an, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige zweimal mit je 30 ml Ether, entfernt das Lösungsmittel, nimmt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und dehydratisiert unter Zusatz einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider. Anschließend wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung entsäuert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

*2-Methyl-4-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-2-enal (5b)*

Ansatz: 20 g (0.13 mol) **2**, 11.6 g (0.2 mol) Propionaldehyd. Ausbeute: 12.8 g (51%) **5b**. Gelbliches Öl. Sdp.<sub>0.2</sub> 62–64 °C  $n_D^{20} = 1.4907$ . Reinheit: 95.5% (KGC, 44 m Pluronic, 160 °C). 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. 157 °C.

IR (Film): 2720 (OC–H), 1697 (C=O), 1655 (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.75/0.95 [2 s, 6 H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]\*, 1.55 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR=)\*, 1.67 [s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR= (S.-Kette)], 1.90–2.40 (m, 5 H, –CH<sub>2</sub>CHRCH<sub>2</sub>–)\*, 5.05 (s, 1 H, –CH=)\*, 6.31 [m, 1 H, –CH= (S.-Kette)], 9.21 (s, 1 H, –CHO).

MS ( $m/z$ ): 192 ( $M^+$ , 2), 177 (10), 136 (5), 109 (72), 93 (100).  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$  (372.4).

Ber. C 61.27 H 6.50 N 15.05.

Gef. C 60.94 H 6.52 N 14.62.

*2-Ethyl-4-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-2-enal (5c)*

Ansatz: 20 g (0.13 mol) **2**, 14.4 g (0.2 mol) Butyraldehyd. Ausbeute: 11.2 g (42%) **5c**. Gelbes Öl. Sdp.<sub>0.6</sub> 104–105 °C,  $n_D^{20} = 1.4822$ . Reinheit: 95% (KGC, 52 m OV I, 160 °C). 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. 151 °C.

IR (Film): 2720 (OC–H), 1685 (C=O), 1663 (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ) (siehe auch **5b**): 0.86 (t, 3 H,  $J = 7$  Hz, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25–2.42 (m, 7 H und –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.26 (t, 1 H,  $J = 7$  Hz, –CH<sub>2</sub>CH=), 9.18 (s, 1 H, –CHO).

MS ( $m/z$ ): 206 ( $M^+$ , 6), 191 (9), 177 (2), 173 (9), 163 (14), 150 (9), 121 (18), 109 (64), 93 (100).  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$  (386.5).

Ber. C 62.16 H 6.78 N 14.50.

Gef. C 62.39 H 6.38 N 14.42.

\* Innerhalb der Fehlergrenzen auch für **5c** gültig

*Allgemeine Vorschrift für die Aldolreaktion mit Ketonen*

Zu einer Lösung von 0.5 g Na in 10 ml Methanol gibt man 0.3 mol Keton, kühlt auf 10–15 °C und tropft binnen 4–6 h in 30 ml Ether gelösten Aldehyd **2** zu. Anschließend erwärmt man auf Raumtemperatur, säuert mit 20%iger HCl an, rührt noch 1 h, trennt die etherische Phase ab und extrahiert die wäßrige zweimal mit je 30 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider dehydratisiert. Nach dem Entsäuern mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und der Entfernung des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand im Vakuum.

*5-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pent-3-en-2-on (5d)*

Ansatz: 15.2 g (0.1 mol) **2**, 17.4 g (0.3 mol) Aceton. Ausbeute: 9.4 g (49%) **5d**. Gelbes Öl. Sdp.<sub>0.4</sub> 94–96 °C,  $n_D^{20} = 1.4868$ , Reinheit: 83% (KGC, 52 m OV I, 160 °C), 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. 109–111 °C.

IR (Film): 1 690 (C=O), 1 660 (C=C), 980 (*trans* H–C=C–H).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.67/0.93 [2 s, 6 H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]\*, 1.55 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR=)\*, 2.05 (s, 3 H, –COCH<sub>3</sub>), 1.75–2.52 (m, 5 H, –CH<sub>2</sub>CHRCH<sub>2</sub>–)\*, 4.98 (s, 1 H, –CH=)\*, 5.75–6.05 (m, 1 H, =CHCO–), 6.32–6.72 (m, 1 H, –CH<sub>2</sub>CH=CH–).

MS (*m/z*): 192 (*M*<sup>+</sup>, 2), 177 (3), 159 (11), 149 (5), 121 (34), 109 (58), 93 (100). C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (372.4).

Ber. C 61.27 H 6.50 N 15.05.

Gef. C 61.42 H 6.78 N 14.88.

*3-Methyl-5-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pent-3-en-2-on (5e)*

Ansatz: 15.2 g (0.1 mol) **2**, 21.6 g (0.3 mol) Ethylmethylketon. Ausbeute: 8.45 g (41%) **5e**. Gelbes Öl. Sdp.<sub>0.4</sub> 83–86 °C,  $n_D^{20} = 1.4842$ . Reinheit: 89% (KGC, 44 m Pluronic, 160 °C). 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. 121 °C.

IR (Film): 1 665 (C=O), 1 640 (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) (siehe auch **5d**): 1.69 [s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR= (S.-Kette)], 2.18 (s, 3 H, –COCH<sub>3</sub>), 6.58 [m, 1 H, –CH= (S.-Kette)].

MS (*m/z*): 206 (*M*<sup>+</sup>, 17), 191 (16), 173 (62), 163 (19), 150 (37), 121 (24), 109 (100). C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (386.5).

Ber. C 62.16 H 6.78 N 14.50.

Gef. C 62.84 H 6.95 N 14.40.

*4-Methyl-6-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hex-4-en-3-on (5f)*

Ansatz: 15.2 g (0.1 mol) **2**, 25.8 g (0.3 mol) Diethylketon. Ausbeute: 15 g (68%) **5f**. Gelbes Öl. Sdp.<sub>0.3</sub> 79–81 °C,  $n_D^{20} = 1.4859$ . Reinheit: 95% (KGC, 52 m OV I, 160 °C). 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. 98–99 °C.

IR (Film): 1 690 (C=O), 1 655 (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.94 (t, 3 H, *J* = 7 Hz, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.67 [s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR= (S.-Kette)], 2.51 (q, 2 H, *J* = 7 Hz, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.43 (t, 1 H, *J* = 8 Hz, –CH<sub>2</sub>CH=).

MS (*m/z*): 220 (*M*<sup>+</sup>, 3), 205 (5), 191 (7), 187 (4), 163 (7), 135 (10), 121 (34), 109 (62), 93 (100). C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (400.5).

Ber. C 62.98 H 7.05 N 13.99.

Gef. C 63.10 H 7.14 N 13.85.

\* Innerhalb der Fehlergrenzen auch für **5e**, **f** gültig

*4-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-2-ensäure (8)*

Im 100 ml Kolben löst man 10 g (0.12 mol) Malonsäure in 18 ml Pyridin, gibt dann 0.86 g (0.005 mol) Piperidin und 15.2 g (0.1 mol) **2** hinzu und erwärmt bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung am Rückfluß. Nach dem Abkühlen gießt man auf Eis/konz. HCl, extrahiert die organischen Bestandteile dreimal mit je 20 ml Benzol, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum. Man erhält 14.9 g (77%) gelbes Öl mit süßlichem Geruch. Sdp<sub>0.35</sub> 117–118 °C,  $n_D^{20} = 1.4902$ . Reinheit: 93% (KGC, 52 m OV I, 180 °C).

IR (Film): 3080 (O–H), 1690 (C=O), 1635 (C=C), 975 (*trans* H–C=C–H).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.77/0.97 [2 s, 6 H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.49 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–CR=), 1.60–2.30 (m, 5 H, –CH<sub>2</sub>CHRCH<sub>2</sub>–), 4.95 (s, 1 H, –CH=), 5.65 (d, 1 H, *J* = 16 Hz, –CH=CH–), 6.72–7.12 (m, 1 H, –CH<sub>2</sub>CH=CH–), 12.22 (s, 1 H, –COOH).

MS (*m/z*): 194 (*M*<sup>+</sup>, 9), 179 (100), 176 (2), 161 (20), 133 (36), 119 (36), 109 (91), 93 (95).

*2-Methyl-5-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pent-2-enal (12)*

Zu einer etherischen Lösung von 5.25 g (0.05 mol) LDA tropft man unter Rühren, bei 0 °C, 7 g (0.05 mol) der aus Propionaldehyd und Cyclohexylamin erhältlichen Schiffschen Base. Nach 10 min kühlt man auf –60 °C und tropft **11**, 8.3 g (0.05 mol), im gleichen Volumen Ether unter Rühren zu. Dann erwärmt man auf 0 °C, hydrolysiert nach 2 h mit Eiswasser, spaltet die Schiffsche Base mittels 10%iger HCl, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige zweimal mit je 30 ml Ether. Anschließend befreit man die vereinigten organischen Phasen vom Lösungsmittel, nimmt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, dehydratisiert unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure, entsäuert mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum. Man erhält 7.9 g (77%) gelbes Öl.

Sdp<sub>0.4</sub> 87–89 °C,  $n_D^{20} = 1.4893$ . Reinheit: 95% (KGC, 52 m OV I, 160 °C). 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. 111–112 °C.

IR (Film): 2735 (OC–H), 1683 (C=O), 1640 (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.73/0.94 [2 s, 6 H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.54/1.65 (2 s, 6 H, 2 × H<sub>3</sub>C–CR=), 1.48–2.50 (m, 7 H, –CH<sub>2</sub>CHRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–), 5.03 (s, 1 H, –CH=), 6.22–6.61 [m, 1 H, =CH– (S.-Kette)], 9.23 (s, 1 H, –CHO).

MS (*m/z*): 206 (*M*<sup>+</sup>, 3), 191 (12), 177 (15), 149 (18), 136 (14), 121 (28), 108 (88), 93 (100). C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (386.5).

Ber. C 62.16 H 6.78 N 14.50.

Gef. C 62.21 H 6.65 N 14.35.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Allylalkohole 6 a–f und 13*

Zu einer etherischen Suspension von LiAlH<sub>4</sub> tropft man die Lösung der entsprechenden Carbonylverbindung so, daß die Reaktionsmischung am Sieden bleibt. Anschließend erwärmt man 1–2 h am Rückfluß, hydrolysiert nach dem Abkühlen, löst den Niederschlag mittels verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige zweimal mit Ether oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wäscht mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, dann mit wenig H<sub>2</sub>O, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder entfernt das Restwasser azeotrop mit dem Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum.

*4-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-2-enol (6 a)*

Ansatz: 13.6 g (0.07 mol) **8**, 2.3 g (0.06 mol) LiAlH<sub>4</sub>. Ausbeute: 12.1 g (96%) **6 a**. Helles Öl mit grünholzigen Geruch. Sdp<sub>0.2</sub> 82–83 °C,  $n_D^{20} = 1.4806$ , Reinheit: 96% (KGC, 52 m OV I, 180 °C).

IR (Film): 3315 (O–H), 1655 (C=C), 1050 (C–O), 980 (*trans* H–C=C–H).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 0.71/0.91 [2s, 6H,  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]\*, 1.53 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CR}=\text{C}$ )\*, 1.65–2.27 (m, 5H,  $-\text{CH}_2\text{CHRCH}_2-$ )\*, 3.37 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 3.32–3.55/3.75–3.93 [2m, 2H (diastereotop),  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ], 4.97 (s, 1H,  $-\text{CH}=\text{C}$ )\*, 5.23–5.62 (m, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ).

MS ( $m/z$ ): 180 ( $M^+$ , 8), 165 (31), 162 (2), 147 (17), 135 (8), 121 (27), 119 (33), 109 (46), 93 (100).

#### 2-Methyl-4-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-2-enol (**6b**)

Ansatz: 9.6 g (0.05 mol) **5b**, 0.57 g (0.015 mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Ausbeute: 8.7 g (90%) **6b**. Farbloses Öl mit holzig-estrig-blütigem Geruch. Sdp.<sub>0.25</sub> 76–78 °C,  $n_D^{20} = 1.4838$ . Reinheit: 95% (KGC, 44 m Pluronic, 160 °C).

IR (Film): 3330 (O–H), 1665 (C=C), 1035 (C–O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ) (siehe auch **6a**): 3.89 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.03 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 5.33 [m, 1H,  $-\text{CH}=\text{C}$  (S.-Kette)].

MS ( $m/z$ ): 194 ( $M^+$ , 4), 179 (22), 176 (8), 161 (16), 133 (11), 121 (25), 109 (100), 93 (61).

#### 2-Ethyl-4-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-2-enol (**6c**)

Ansatz: 9.45 g (0.046 mol) **5c**, 0.5 g (0.013 mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Ausbeute: 8.7 g (91%) **6c**. Farbloses Öl mit holzig-estrig-blütigem Geruch. Sdp.<sub>0.6</sub> 104–105 °C,  $n_D^{20} = 1.4795$ . Reinheit: 89% (KGC, 52 m OV I, 180 °C).

IR (Film): 3340 (O–H), 1660 (C=C), 1025 (C–O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 0.86 (t, 3H,  $J = 7$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.15–2.17 (m, 8H und  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.83 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.10–5.37 (m, 1H,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ ).

MS ( $m/z$ ): 208 ( $M^+$ , 0.02), 193 (3), 175 (16), 161 (20), 147 (21), 135 (38), 119 (32), 110 (100).

#### 5-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pent-3-en-2-ol (**6d**)

Ansatz: 7.7 g (0.04 mol) **5d**, 0.42 g (0.011 mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Ausbeute: 7.2 g (93%) **6d**. Farbloses Öl mit camphrig-holzartigem Geruch. Sdp.<sub>0.2</sub> 89–90 °C,  $n_D^{20} = 1.4782$ . Reinheit: 98% (KGC, 52 m OVI, 180 °C, Diastereomerengemisch).

IR (Film): 3370 (O–H), 1660 (C=C), 1075 (C–O), 979 (*trans*  $\text{H}-\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1.06 [d, 3H,  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ], 2.88 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 3.85–4.20 (m, 1H,  $=\text{CHCHOH}-$ ), 5.35–5.50 (m, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ).

MS ( $m/z$ ): 194 ( $M^+$ , 4), 179 (10), 176 (7), 161 (29), 133 (18), 121 (51), 119 (45), 109 (100).

#### 3-Methyl-5-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pent-3-en-2-ol (**6e**)

Ansatz: 7.2 g (0.035 mol) **5e**, 0.38 g (0.01 mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Ausbeute: 5.75 g (79%) **6e**. Schwach gelbes Öl mit kienigem Geruch. Sdp.<sub>0.3</sub> 73–75 °C,  $n_D^{20} = 1.4804$ . Reinheit: 100% (KGC, 44 m Pluronic, 140 °C, Diastereomerengemisch).

IR (Film): 3355 (O–H), 1650 (C=C), 1083 (O–C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1.06 (d, 3H,  $-\text{CHOHCH}_3$ ), 1.75–2.17 (m, 6H und  $-\text{OH}$ ), 4.01 (q, 1H,  $-\text{CHOHCH}_3$ ), 5.15–5.40 [m, 1H,  $-\text{CH}=\text{C}$  (S.-Kette)].

MS ( $m/z$ ): 208 ( $M^+$ , 6), 193 (9), 190 (13), 175 (27), 133 (12), 121 (50), 109 (100).

\* Innerhalb der Fehlergrenzen auch für **6b–f** und **13** gültig

*4-Methyl-6-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hex-4-en-3-ol (6f)*

Ansatz: 11 g (0.05 mol) **5f**, 0.53 g (0.014 mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Ausbeute: 9.44 g (85%) **6f**. Helles Öl mit an Sandelholz erinnerndem Geruch.  $\text{Sdp}_{0.1}$  84–86 °C,  $n_D^{20} = 1.4820$ . Reinheit: 100% (KGC, 52 m OV I, 180 °C, Diastereomeregemisch).

IR (Film): 3370 (O–H), 1660 (C=C), 1105 (C–O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 0.73/0.92/0.73 (2 s, t, 9 H und  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.47 [s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CR}=(\text{S.-Kette})$ ], 1.15–2.24 (m, 8 H und  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ), 3.43/3.69 [2 t, 1 H,  $J = 6$  Hz,  $-\text{CHOH}-$  (Diastereomere)], 5.23 (t, 1 H,  $J = 7$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ .

MS ( $m/z$ ): 222 ( $M^+$ , 0.2), 207 (2), 204 (2), 193 (6), 189 (7), 175 (6), 161 (3), 135 (7), 121 (31), 109 (100).

*2-Methyl-5-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pent-2-enol (13)*

Ansatz: 7.2 g (0.035 mol), 0.38 g (0.01 mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Ausbeute: 5.8 g (80%) **13**. Gelbliches Öl mit starkem Holzgeruch.  $\text{Sdp}_{0.1}$  68–70 °C,  $n_D^{20} = 1.4806$ . Reinheit: 92% (KGC, 52 m OV I, 180 °C).

IR (Film): 3420 (O–H), 1663 (C=C), 1017 (C–O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1.52 [s, 6 H und  $\text{H}_3\text{C}-\text{CR}=(\text{S.-Kette})$ ], 1.36–2.45 (m, 8 H,  $-\text{CH}_2\text{CHRCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OH}$ ), 3.87 (s, 2 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.20–5.52 (m, 1 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ .

MS ( $m/z$ ): 208 ( $M^+$ , 3), 193 (19), 190 (10), 177 (8), 175 (22), 133 (14), 121 (45), 109 (100).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)alkanole 7a–f*

Im mit einem Magnetrührer versehenen 100 ml Hydrierkolben legt man den entsprechenden Allylalkohol in 50 ml Methanol vor, setzt eine Spatelspitze  $\text{PtO}_2$  zu, spült die Apparatur mehrmals mit  $\text{H}_2$  und hydriert bei Raumtemperatur und unter Normaldruck bis zur Aufnahme der berechneten Menge  $\text{H}_2$ . Anschließend trennt man den Katalysator ab, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum.

*4-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)butanol (7a)*

Ansatz: 9 g (0.05 mol) **6a**. Ausbeute: 8 g (88%) **7a**. Farbloses Öl, Geruch analog **6a**.  $\text{Sdp}_{0.2}$  86–88 °C,  $n_D^{20} = 1.4703$ . Reinheit: 94% (KGC, 52 m OV I, 180 °C).

IR (Film): 3380 (O–H), 1660 (C=C), 1035 (C–O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 0.62/0.84 [2 s, 6 H,  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]\*, 3.37 (t, 2 H,  $J = 7$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.58 (s, 1 H,  $-\text{OH}$ ), 4.96 (s, 1 H,  $-\text{CH}=\text{)$ \*.

MS ( $m/z$ ): 182 ( $M^+$ , 3), 167 (4), 164 (6), 149 (18), 135 (10), 121 (36), 109 (57), 93 (100).

*2-Methyl-4-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)butanol (7b)*

Ansatz: 7.8 g (0.04 mol) **6b**. Ausbeute: 7.25 g (92%) **7b**. Helles, zähflüssiges Öl, Geruch analog **6b**.  $\text{Sdp}_{0.2}$  75–75.5 °C,  $n_D^{20} = 1.4702$ . Reinheit: 90% (KGC, 44 m Pluronic, 180 °C, Diastereomeregemisch).

IR (Film): 3370 (O–H), 1665 (C=C), 1030 (C–O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (siehe auch **7a**): 0.78/0.76 [2 d, 3 H,  $-\text{CHCH}_3-$  (S.-Kette, Diastereomere)], 2.47 (s, 1 H,  $-\text{OH}$ ), 3.25 (d, 2 H,  $-\text{CHRCH}_2\text{OH}$ ).

MS ( $m/z$ ): 196 ( $M^+$ , 1), 181 (7), 178 (2), 165 (8), 163 (6), 123 (19), 109 (100).

\* Innerhalb der Fehlergrenzen auch für **7b–f** gültig

*2-Ethyl-4-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)butanol (7 c)*

Ansatz: 2.1 g (0.01 mol) **6 c**. Ausbeute: 1.9 g (90%) **7 c**. Farblose Flüssigkeit, Geruch analog **6 c**. Sdp<sub>0.4</sub> 96–98 °C,  $n_D^{20} = 1.4668$ . Reinheit: 79% (KGC, 52 m OV I, 180 °C, Diastereomerengemisch).

IR (Film): 3 390 (O–H), 1 660 (C=C), 1 020 (C–O).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.62–1.02 (m, 9 H und –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.13–2.18 (m, 10 H und –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.30–3.65 (m, 2 H, –CH<sub>2</sub>OH), 3.86 (s, 1 H, –OH).

MS (*m/z*): 210 (*M*<sup>+</sup>, 2), 195 (3), 192 (5), 181 (4), 177 (18), 163 (21), 135 (32), 121 (56), 109 (100).

*5-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol (7 d)*

Ansatz: 5.8 g (0.03 mol) **6 d**. Ausbeute: 4.5 g (76%) **7 d**. Farbloses Öl mit camphrig-holzigen Geruch. Sdp<sub>0.3</sub> 70–72 °C,  $n_D^{20} = 1.4645$ . Reinheit: 75% (KGC, 52 m OV I, 180 °C, Diastereomerengemisch).

IR (Film): 3 370 (O–H), 1 660 (C=C), 1 130 (C–O).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 1.02 [d, 3 H, –CH(OH)CH<sub>3</sub> (S.-Kette)], 2.87 (s, 1 H, –OH), 3.45–3.75 (m, 1 H, –CH<sub>2</sub>CHOH–).

MS (*m/z*): 196 (*M*<sup>+</sup>, 2), 181 (6), 178 (4), 163 (31), 121 (50), 109 (47), 107 (100).

*3-Methyl-5-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol (7 e)*

Ansatz: 4.16 g (0.02 mol) **6 e**. Ausbeute: 3.6 g (85%) **7 e**. Helles, zähflüssiges Öl, Geruch analog **6 e**. Sdp<sub>0.7</sub> 70–72 °C,  $n_D^{20} = 1.4682$ . Reinheit: 89% (KGC, 44 m Pluronic, 160 °C, Diastereomerengemisch).

IR (Film): 3 440 (O–H), 1 660 (C=C), 1 135 (C–O).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 1.05/1.10 [2d, 6 H, 2 × –CHCH<sub>3</sub>– (S.-Kette)], 2.97 (s, 1 H, –OH), 3.35–3.58 (m, 1 H, –CHRCHOHCH<sub>3</sub>).

MS (*m/z*): 210 (*M*<sup>+</sup>, 1), 195 (1), 192 (1.5), 177 (6), 133 (19), 121 (39), 109 (100).

*4-Methyl-6-(2,2,4-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hexan-3-ol (7 f)*

Ansatz: 8.9 g (0.04 mol) **6 f**. Ausbeute: 8.1 g (90%) **7 f**. Farbloses Öl, Geruch analog **6 f**. Sdp<sub>0.2</sub> 86–88 °C,  $n_D^{20} = 1.4728$ . Reinheit: 93% (KGC, 52 m OV I, 180 °C, Diastereomerengemisch).

IR (Film): 3 405 (O–H), 1 660 (C=C), 1 125 (C–O).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.68–0.98 (m, 12 H und –CHCH<sub>3</sub>–, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.15–2.24 (m, 11 H und –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, –OH), 3.32–3.67 (m, 1 H, –CH<sub>2</sub>CHOH–).

MS (*m/z*): 224 (*M*<sup>+</sup>, 0.7), 209 (0.1), 206 (2), 195 (6), 191 (5), 177 (12), 135 (12), 123 (34), 109 (100).

**Dank**

Wir danken dem VEB Chemisches Werk Miltitz für die großzügige Unterstützung der Arbeit.

**Literatur**

- [1] Brunke E. J., Klein E. (1982) Chemistry of Sandalwood Fragrance. In: Theimer E. T. (ed.) Fragrance Chemistry, Vol. 1. Academic Press, New York, p. 397
- [2] Mühlstadt M., Feustel G., Herrmann M., Dollase W. (1970) DD-PS 68 936; (1970) DT-PS 1 922 391; (1970) CA **72**: 125 008
- [3] Klein E., Brunke E. J. (1980) DE-DOS 2 827 957; (1980) CA **93**: 137 899
- [4] Arbusow B. (1935) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**: 1430
- [5] King L. C., Farber H. (1961) J. Org. Chem. **26**: 326
- [6] Uhlig H., Mühlstadt M., Schulze K. (1985) Miltitzer Ber: 23

- [7] Naipawer R. E., Purzycki K. L., Shaffer G. W., Erickson R. E. (1981) In: Mookherjee B. D., Mussinan C. J. (eds.) Essential Oils. Allured Publ. Corp., Wheaton, IL, p. 105
- [8] Brunke E. J., Klein E. (1981) In: Mookherjee B. D., Mussinan C. J. (eds.) Essential Oils. Allured Publ. Corp., Wheaton, IL, p. 83
- [9] Beyer A., Wolschann P., Becker A., Buchbauer G., Mraz K. (1987) Eur. J. Med. Chem. **22**: 479; (1988) CA **108**: 112773
- [10] Uhlig H., Schulze K. (1988) Z. Chem. **28**: 97
- [11] Megges R. (1958) Diplomarbeit. Chemische Institute, KMU, Leipzig
- [12] Hartshorn M. P., Wallis A. F. A. (1963) Chem. Ind. (London) **47**: 1878
- [13] Schmidt H., Mühlstädt M., Phan Son (1966) Chem. Ber. **99**: 2736
- [14] Schulze K., Uhlig H., Mühlstädt M. (1986) DD-PS 245 658
- [15] Naipawer R. E., Easter W. M. (1976) US-PS 4 052 341; (1978) CA **88**: 22229
- [16] Weygand-Hilgetag (1964) Organisch-Chemische Experimentierkunst, 3. Aufl. Barth, Leipzig, S. 937
- [17] Wittig G., Frommeld H. D., Suchanek P. (1963) Angew. Chem. **75**: 978

*Eingegangen 4. August 1988. Angenommen 7. Oktober 1988*