

Struktur/Geruchs-Beziehungen von mit β -Santalol verwandten Verbindungen: *E*-Homo- β -santalol und *E*-Dehydrohomo- β -santalol [1 – 3]**

**Helmut Spreitzer*, Ingrid Rößlhuber, Harald Kienzl, Elke Dörrer
und Gerhard Buchbauer***

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

Structure/Odour-Relationships of β -Santalol Analogues: *E*-Homo- β -santalol and *E*-Dehydrohomo- β -santalol

Summary. To study the structure/odour relationships of β -santalol analogues two homologous β -santalol derivatives **5** and **6** were synthesized. The key steps thereby were the α -alkylation of the bicyclic starting ketones **8** and **14** accomplished by using more drastic conditions as usual. The odours of **5** and **6** are described in detail.

Keywords. Structure/Odour relationships; β -Santalol analogues; α -Alkylation; *E*-Homo- β -santalol; *E*-Dehydro-homo- β -santalol.

Einleitung

Das aus dem in Indien beheimateten Sandelholzbaum (*Santalum album*) gewonnene etherische Öl ist auf Grund seiner einzigartigen olfaktorischen Eigenschaften ein geschätzter Naturstoff in der Riechstoff- und Kosmetikindustrie [4].

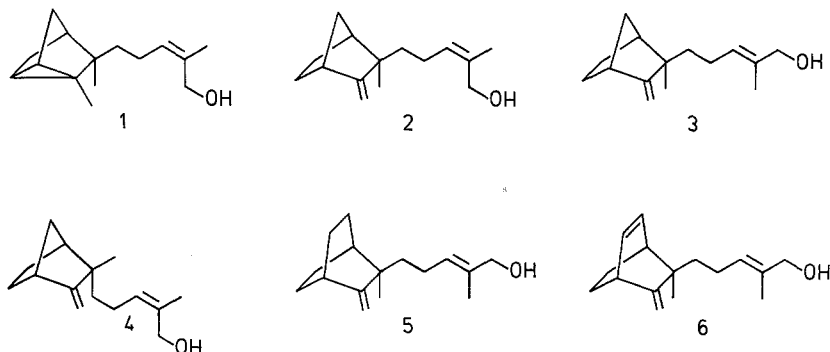
Die für die Geruchsqualität hauptsächlich verantwortlichen Inhaltsstoffe sind α -Santalol (**1**) und β -Santalol (**2**), die im etherischen Öl bis zu 90% enthalten sind [5]. Neben zahlreichen anderen Komponenten konnten auch Isomere von **2**, wie *trans*- β -Santalol (**3**) und *epi*- β -Santalol (**4**) nachgewiesen werden, wobei sich diese geringfügigen Unterschiede in deutlichen Geruchsveränderungen manifestieren [6].

Nach Strukturvariationen in der β -Santalol-Seitenkette [7] erschien es uns nun lohnenswert, das bicyclische Grundgerüst einer systematischen Variation zu unterziehen.

Die folgende Arbeit beschreibt die Synthese von *E*-Homo- β -santalol (**5**) und dessen Dehydro-Isomeren **6**; sie stellt den Beginn einer Reihe von Untersuchungen in diesem Sinne dar (zur Verwendung der Vorsilbe "Homo" siehe Fußnote in Lit.

** Auszugsweise vorgetragen am „19th International Symposium on Essential Oils and Other Substrates“, 9. September 1988, Greifensee/Dübendorf, Schweiz

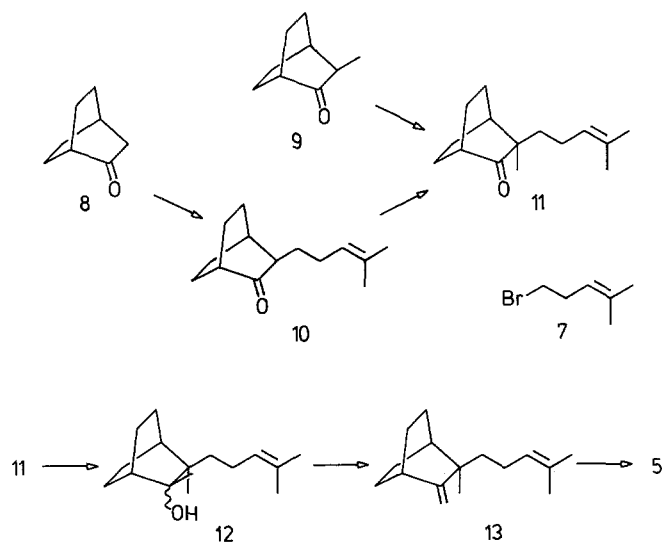
[8]). Es soll hier geprüft werden, welchen Einfluß der Ersatz der Methylen-Brücke durch eine Ethano- bzw. Ethenyl-Brücke auf den Geruch von β -Santalol analogen Verbindungen besitzt.



Ergebnisse und Diskussion

Synthese von *E*-Homo- β -santalol (5)

Die Schlüsselverbindung für die Synthese von **5** war das bicyclische Keton **11**, das mittels *LDA* aus 3-Methylbicyclo[2.2.2]octanon (**9**) und dem Alkylhalogenid **7** durch α -Alkylierung zugänglich sein sollte. Da sich diese Umsetzung jedoch auch durch längeres Erhitzen in *THF* nicht erzwingen ließ, wurde das Synthesekonzept dahingehend geändert, daß zuerst die Alkylierung mit dem sterisch anspruchsvolleren Halogenid **7** zu **10** und erst anschließend die Methylierung erfolgen sollte. Tatsächlich konnte nun die Herstellung von **11** auf diesem Weg realisiert werden. Beide Reaktionen bedurften jedoch für α -Alkylierungen drastischer Bedingungen, nämlich 12 bis 16 stdg. Erhitzen unter Rückfluß in *THF* – ein Verfahren, das sich allerdings in ähnlichen Fällen schon bewährt hatte [8–10]. Offensichtlich wird hier durch die zum Alkylierungszentrum C3 *syn*-ständigen H-Atome der beiden Ethano-Brücken der elektrophile Angriff des jeweiligen Alkylhalogenids sterisch stark behindert. Anschließende Methylierung via **12** (*MeLi*/*POCl*₃) lieferte Ho-

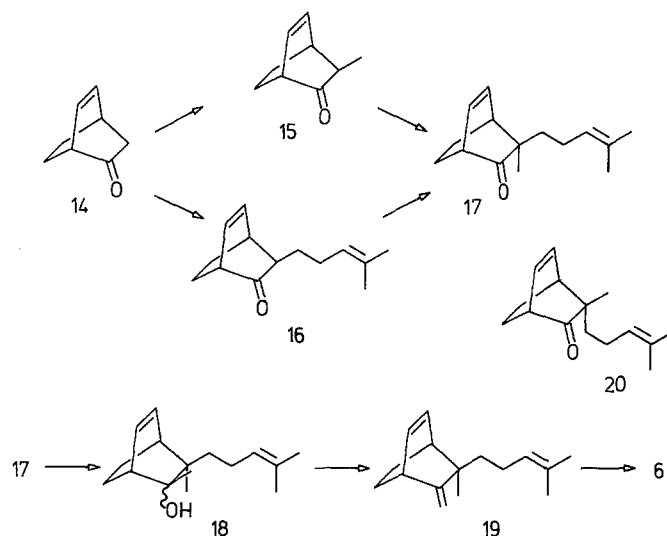


mosantalen (**13**), das nach der Methode von Sharpless/Umbreit [12] in E-Homo- β -santalol (**5**) übergeführt werden konnte. Dabei wird sowohl die Aufarbeitung als auch die Reinigung des Endproduktes infolge des weit geringeren Anfalls von Se-Organischen Nebenprodukten wesentlich erleichtert.

Synthese von E-Dehydro-homo- β -santalol (**6**)

Analog zur vorhin beschriebenen Synthese stellt nun das Keton **17** die Schlüsselverbindung dar. Auch hier wurden wieder beide Möglichkeiten, durch α -Alkylierung zu **17** zu gelangen, untersucht. Die Methylierung von Bicyclo[2.2.2]octenon (**14**) führte, wie die ^{13}C -NMR Vergleichsdaten von Stothers [13] und GC/MS-Analyse ergaben, in hoher Selektivität (96:4) zu *endo*-Methylbicyclo[2.2.2]octenon (**15**). Die hier geringere sterische Abschirmung – eine Ethanobrücke ist durch die Ethenylbrücke ersetzt – ließ nun eine erfolgreiche α -Alkylierung mit **7** zu. Daß tatsächlich **17** vorliegt und nicht die epimere Verbindung **20**, konnte erwartet werden, da der Angriff der Alkylgruppe an das Li-Enolat von der sterisch weniger behinderten Richtung zu erwarten ist (siehe auch Corey [14]) und zudem **17** auch das thermodynamisch stabilere Produkt darstellt (LDA, THF, Rückfluß). Aus diesem Grund führte die umgekehrte Alkylierungssequenz ebenfalls ausschließlich zu **17** (LDA, THF, 25°C). Die *exo*-Stellung der CH₃-Gruppe in **17** wird auch durch die ^{13}C -NMR-Daten von 3,3-Dimethylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (Dehydrohomocamphenilon) (vgl. [13]) gestützt, wobei das Signal dieser *endo*-CH₃ Gruppe bei 27.5 ppm und jene der *exo*-CH₃ Gruppe bei 24.3 ppm erscheint. In **17** tritt das Signal der CH₃ Gruppe im hohen Feld bei 20.8 ppm auf.

Das Keton **17** wurde in gleicher Weise wie oben beschrieben via **18** in Dehydrohomo-santalen (**19**) übergeführt und wieder nach Sharpless/Umbreit zu E-Dehydrohomo- β -santalol (**6**) oxidiert.



Organoleptische Beurteilung

Die organoleptische Beurteilung von **5** ergab einen sassafrasholz-ähnlichen, lederartigen Geruch mit einer leicht medizinischen Guajakolnote, der nicht dem bekannt

warmen Sandelholzduft entspricht. Die ungesättigte Verbindung **6** wies einen nur schwachen cedrol-holzigen Geruch mit einer deutlich wahrnehmbaren medizinischen, phenolischen Note auf. Auch in einer 1%igen alkoholischen Lösung ist der Geruch weich holzig, aber nur schwach wahrnehmbar. Hervorzuheben wäre die fixierende Eigenschaft von **6**.

Dank

Für die Aufnahmen der MS- und GC/MS-Spektren danken wir Herrn Doz. Dr. A. Nikiforov (Institut für Organische Chemie der Universität Wien). Die gaschromatographischen Kontrollen wurden in dankenswerter Weise von Herrn G. Zinsberger durchgeführt. Die Aufnahme der 250-MHz-¹³C-NMR Spektren mit dem vom Fonds zur wissenschaftlichen Forschung bereitgestellten Gerät (Projekt-Nr. 4009) verdanken wir den Herren Doz. Dr. W. Robien und Dr. H. Kalchauer (Institut für Organische Chemie der Universität Wien). Dem Chefparfümeur der Firma Dragoco, Wien-Liesing, Herrn D. Braun, sind wir für die Mithilfe bei der organoleptischen Charakterisierung der neuen Substanzen zu Dank verpflichtet und seiner Firma danken wir für das Interesse an unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden auf einem Varian-MAT-CH-7-Gerät (70 eV) aufgenommen. Die GC/MS-Analysen wurden auf einem HP-MSD 5970/5890 durchgeführt. Die Aufnahme der Gaschromatogramme erfolgte auf einem Varian Aerograph 3700 (OV-1). Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-237-Spektrometer (Bandenlage in cm^{-1}), die 80 MHz-Spektren auf einem Bruker AC 80, die 90 MHz-Spektren auf einem Varian EM 390 und die 250 MHz-Spektren auf einem 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, Merck Artikel-Nr. 5717; bzw. Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0.040–0.063 (230–400 mesh ASTM), Merck Artikel-Nr. 9385.

3-(4-Methyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.2]octan-2-on (**10**)

Unter Inertgasatmosphäre werden 1.84 ml (13.15 mmol) Diisopropylamin in 20 ml absol. *THF* auf -78°C abgekühlt. Danach werden tropfenweise 7.6 ml (12.1 mmol) einer 1.6 *N* Butyllithium-Lösung zugefügt. Anschließend läßt man auf 0°C erwärmen und rührt noch 45 min. Dann wird wieder auf -78°C abgekühlt und 1.35 g (10.9 mmol) **8**, gelöst in 5 ml absol. *THF*, zugetropft. Man rührt noch 2 h nach und gibt anschließend 2.3 g (10.9 mmol) **7** [15] zu und erhitzt die Mischung nach Aufwärmen auf Raumtemperatur 12 h lang unter Rückfluß. Die Hydrolyse erfolgt anschließend mit gesättigter Ammonchloridlösung, das *THF* wird abdestilliert, der Rückstand mit Ether verdünnt und einmal mit verdünnter Ammonchloridlösung, zweimal mit 2 *N* HCl und schließlich noch einmal mit Bicarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen **7** und **8** werden bei 70°C (1 Torr) im Kugelrohr abgetrennt. Ausbeute: 987 mg (38.4%); C₁₄H₂₂O (206.33).

IR (NaCl, liquid film): 2930, 2870, 1708. ¹H-NMR (CDCl₃): 5.2 (m, 1H), 1.7 (s, 3H), 1.6 (s, 3H). MS (*m/e*; r.I.): 206 (*M*⁺, 23), 124 (42), 96 (100), 83 (10), 82 (13), 67 (21), 55 (14), 41 (44).

3-Methyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.2]octan-2-on (**11**)

987 mg (4.78 mmol) **10** werden wie oben beschrieben mit 0.8 ml (5.7 mmol) Diisopropylamin, 3.25 ml (5.2 mmol) 1.6 *N* Butyllithium-Lösung und 1.76 ml (28.3 mmol) Methyljodid umgesetzt. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, wurde die Reaktion noch einmal wiederholt. Anschließend

wurde das Rohprodukt im Kugelrohr bei 95 °C Badtemperatur destilliert (0.3 Torr). Ausbeute: 610 mg (58%); C₁₅H₂₄O (220.15).

IR (NaCl, liquid film): 2910, 2860, 1705. ¹H-NMR (CDCl₃): 5.1 (m, 1H), 1.67 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.11 (s, 3H). MS (*m/e*; *r.I.*): 110 (100), 81 (17), 69 (24), 67 (28), 55 (21), 44 (24), 41 (58), 40 (65).

2,3-Dimethyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.2]octan-2-ol (12)

Eine etherische Lösung von 170 mg (0.7 mmol) **11** wird bei 0 °C zu 0.5 ml einer 0.5%igen (0.8 mmol) etherischen Lösung von Methyllithium langsam zugetropft und bei Raumtemperatur 90 h gerührt. Man hydrolysiert anschließend durch Zugabe einer gesättigten Ammonchloridlösung, bis sich der Niederschlag auflöst. Die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden noch mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 118 mg (71%); C₁₆H₂₈O (236.40).

IR (NaCl, liquid film): 3480, 2920, 2860. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.20 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 5.15 (m, 1H). MS (*m/e*; *r.I.*): 236 (*M*⁺; 7), 136 (31), 108 (34), 123 (27), 108 (34), 82 (59), 81 (34), 69 (41), 67 (42), 55 (45), 43 (100).

2-Methylen-3-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.]octan (13)

103 mg (0.44 mmol) **12** werden unter Inertgasatmosphäre in 0.6 ml absolutem Pyridin gelöst. Unter Eisbadkühlung tropft man 0.11 ml (1.2 mmol) Phosphoroxychlorid langsam zu. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12 h. Nach Zusatz von Wasser wird mit Ether extrahiert, mit 2 *N* Salzsäure, Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 71 mg (91%); C₁₆H₂₆ (218.38).

IR (NaCl, liquid film): 2920, 2860. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.15 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 4.61 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 4.7 (s, 1H), 5.1 (m, 1H). MS (*m/e*; *r.I.*): 218 (*M*⁺; 2), 136 (61), 135 (33), 108 (100), 107 (27), 93 (57), 91 (34), 79 (74), 67 (33), 55 (49).

2-Methylen-3-methyl-3-(4-hydroxymethyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.2]octan (5)

5 ml Dichlormethan werden mit 0.1 ml (1 mmol) 70%iger, wäßriger *tert.*-Butylhydroperoxid-Lösung versetzt und darin unter Rühren 27.5 mg (0.25 mmol) Selendioxid suspendiert. Nachdem die Mischung 30 min bei 25 °C gerührt wurde fügt man 104 mg (0.47 mmol) **13**, gelöst in wenig Dichlormethan, zu und rührt bei Raumtemperatur weitere 48 h. Anschließend gibt man 3 ml Benzol zu und entfernt das Dichlormethan im Vakuum. Nachdem 10 ml Ether zugesetzt wurden, wäscht man die organische Phase mit 10%iger Kalilauge. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 2 ml Eisessig gelöst und mit 2.5 ml Dimethylsulfid 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Man kühlt die Mischung auf 0 °C ab und neutralisiert mit 20%iger Kaliumcarbonatlösung. Die wäßrige Phase wird mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der Rückstand wird in 10 ml Methanol gelöst und mit 80 mg (0.48 mmol) Natriumborhydrid 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von etwas verd. Salzsäure und Wasser wird mit Ether extrahiert und anschließend bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Man trocknet mit Natriumsulfat und entfernt den Ether im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch präparative Schichtchromatographie mit Ligroin/Ethylacetat (50/50) als Laufmittel gereinigt. Ausbeute: 29 mg (25%); C₁₆H₂₆O (234.16).

IR (NaCl, liquid film): 3630, 2940. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.13 (s, 3H), 1.7 (s, 3H), 2.0 (m, 2H), 2.2 (s, 1H), 4.0 (s, 2H), 4.6 (s, 1H), 4.7 (s, 1H), 5.4 (m, 1H). MS (*m/e*; *r.I.*): 234 (*M*⁺, 1), 136 (100), 108 (99), 93 (51), 79 (38), 67 (23), 55 (26), 41 (37).

3-Methyl-bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (15)

0.84 ml (6 mmol) Diisopropylamin werden in 5 ml absol. THF vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Unter Rühren und Inertgasatmosphäre werden langsam 4.1 ml (6.6 mmol) 1.6 N Butyllithium zugegeben. Man läßt auf 0°C erwärmen und rührt 30 min. Dann kühlt man wieder auf -78°C und gibt 488 mg (4 mmol) **14** in 5 ml absol. THF zu, rührt 2 h, läßt auf Raumtemperatur erwärmen, kühlt erneut auf -78°C ab und gibt 1.136 mg (8 mmol) Methyljodid zu. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit gesättigter Ammonchloridlösung hydrolysiert, die wäßrige Phase mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit 2 N Salzsäure gewaschen, anschließend mit Bicarbonatlösung und zuletzt mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wird im Kugelrohr bei 0.3 Torr destilliert. Ausbeute: 480 mg (88%); $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.21).

IR (NaCl, liquid film): 3 060, 1 725. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.05(d, $J = 7$ Hz, 3H), 2.80(m, 1H), 3.14(m, 1H), 6.17(m, 1H), 6.43(m, 1H). MS (m/e ; r.l.): 136 (M^+ , 8), 81 (7), 80 (100), 79 (67), 77 (19), 58 (11), 51 (8), 39 (17).

3-(4-Methyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (16)

1.46 g (12 mmol) **14** werden wie oben beschrieben mit 2.55 ml (18 mmol) Diisopropylamin, 12.4 ml (19.8 mmol) 1.6 N Butyllithium-Lösung und 3.92 g (24 mmol) **7** umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird jedoch 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird wieder wie oben beschrieben aufgearbeitet. Zur weiteren Reinigung wird das erhaltene Rohprodukt in 250 mg-Portionen einer präparativen Dünnschichtchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat (95/5) unterzogen. Man erhält aus jeweils 250 mg Rohprodukt 172 mg (83%) **16**; $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204.31).

IR (NaCl, liquid film): 3 060, 1 725. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.60(s, 3H), 1.67(s, 3H), 2.88(m, 1H), 3.14(m, 1H), 5.06(m, 1H), 6.20(m, 1H), 6.39(m, 1H). MS (m/e , r.l.): 204 (M^+ , 4), 124 (22), 94 (26), 80 (100), 79 (39), 69 (15), 55 (24), 41 (25).

3-Methyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (17)

1. 450 mg (3.26 mmol) **15** werden wie oben beschrieben mit 0.7 ml (5.0 mmol) Diisopropylamin, 3.12 ml (5.0 mmol) 1.6 N Butyllithium-Lösung und 1.50 g (9.25 mmol) **7** umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten wird im Kugelrohr bei 0.3 Torr und 100°C Badtemperatur destilliert. Ausbeute: 380 mg (53%).

2. 5.07 g (23.25 mmol) **16** werden wie oben beschrieben mit 4.95 ml (35.4 ml) Diisopropylamin, 22.2 ml (35.5 mmol) 1.6 N Butyllithiumlösung und 9.35 g (65.84 mmol) Methyljodid umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird ebenfalls wie oben beschrieben aufgearbeitet und im Kugelrohr bei 0.3 Torr und 100°C destilliert. Ausbeute: 5.8 g (96.2%); $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218.33).

IR (NaCl, liquid film): 3 065, 1 730. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.08(s, 3H), 1.58(s, 3H), 1.65(s, 3H), 2.70(m, 1H), 3.20(m, 1H), 5.05(m, 1H), 6.08(m, 1H), 6.45(m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 17.4(C_{15}), 20.8(C_9), 22.51(C_7 , C_8), 25.5(C_{14}), 38.82(C_{11}), 40.9(C_4), 46.35(C_3), 48.8(C_1), 124.08($_{12}$), 126.36(C_6), 131.46(C_{13}), 137.61(C_5), 216.73(C_2). MS (m/e ; r.l.): (M^+ ; 4), 138 (27), 136 (58), 108 (69), 95 (29), 79 (36), 69 (100), 41 (65).

2,3-Dimethyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-ol (18)

Zu einer etherischen Lösung von 5.8 g (26.6 mmol) **17** werden bei 0°C 26 ml (41.6 mmol) einer 5%igen etherischen Lösung von Methylolithium langsam zugetropft und danach bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Dann hydrolysiert man durch Zufügen einer gesättigten Ammoniumchloridlösung bis sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Ether extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Die etherischen Extrakte werden noch mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 5.18 g (83%); $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ (234.38).

IR (NaCl liquid film): 3 500, 3 050. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.87 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 5.17 (m, 1H), 6.23 (m, 2H). MS (m/e ; r.I.): 145 (24), 134 (24), 119 (26), 106 (100), 105 (47), 91 (35), 79 (23), 41 (41).

2-Methylen-3-methyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.2]oct-5-en (19)

4.8 g (20.5 mmol) **18** werden unter Inertgasatmosphäre in 37 ml absol. Pyridin gelöst. Unter Eisbadkühlung tropft man 6.7 ml (71.5 mmol) Phosphoroxchlorid langsam zu. Danach läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt bei derselben Temperatur 12 h. Nach vorsichtigen Zugeben von dest. Wasser wird mit Ether extrahiert, mit 2 N Salzsäure gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Ligroin als Fließmittel aufgearbeitet. Ausbeute: 1.08 g (27%, da durch Elution mit Ethylacetat 1.02 g **16** rückgewonnen werden konnten); $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ (216.36).

IR (NaCl, liquid film): 3 050, 1 650. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.96 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 2.40 (m, 1H), 3.02 (m, 1H), 4.5 (d, $J = 1$ Hz, 1H), 4.73 (s, 1H), 5.22 (m, 1H), 6.22 (m, 1H). MS (m/e ; r.I.): 216 (M^+ ; 15), 173 (26), 145 (26), 134 (29), 119 (27), 106 (100), 91 (44), 79 (31), 41 (43).

2-Methylen-3-methyl-3-(4-hydroxymethyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.2]oct-5-en (6)

540 mg (2.5 mmol) **19** wurden in der gleichen Weise, wie bei **5** beschrieben, mit 137.5 mg (12.4 mmol) SeO_2 und 0.7 ml (0.55 mmol) 70%iger, wäßriger *tert.*-Butylhydroperoxid-Lösung umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 251 mg (43%); $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ (232.36).

IR (NaCl, liquid film): 3 340, 3 058, 1 650. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.98 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 2.42 (m, 1H), 3.0 (m, 1H), 3.99 (m, 2H), 4.5 (s, 1H), 4.74 (s, 1H), 5.43 (m, 1H), 6.22 (m, 2H). MS (m/e ; r.I.): 232 (M^+ ; 14), 119 (39), 106 (100), 105 (89), 91 (62), 80 (51), 79 (62), 43 (65), 41 (68).

Literatur

- [1] Rößlhuber I. (1987) Diplomarbeit. Universität Wien
- [2] Kienzl H. (1988) Diplomarbeit. Universität Wien
- [3] Dörrer E. (1989) Diplomarbeit. Universität Wien
- [4] Buchbauer G. (1977) Seifen-Öle-Fette-Wachse **103**: 21
- [5] Brunke E. J., Klein E. (1982) In: Theimer E. T. (ed.) Fragrance Chemistry. The Science of the Sense of Smell. Academic Press, New York, p. 397
- [6] Brunke E. J. (1983) Dragoco Reports **30**: 27
- [7] Buchbauer G., Dominici S., Rohner M. Ch., Karrer F. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 511
- [8] Spreitzer H., Schiffer Chr., Buchbauer G. (1986) Liebigs Ann. Chem.: 1578
- [9] Oppolzer W., Godel Th. (1979) J. Am. Chem. Soc. **100**: 2583
- [10] Dworan E., Buchbauer G. (1981) Chem. Ber. **114**: 2357
- [11] Buchbauer G., Rohner H. Chr. (1981) Liebigs Ann. Chem.: 2093
- [12] Umbreit M., Sharpless K. (1977) J. Am. Chem. Soc. **99**: 5526
- [13] Stephens K. R., Stothers J. B., Tan C. T. (1973) Mass Spectrom. and NMR Spectroscopy in Pesticid Chemistry. Proc. Symp.: 179
- [14] Corey E. J., Hartmann R., Vatakencherry P. A. (1962) J. Am. Chem. Soc. **84**: 2611
- [15] Julia M., Julia S., Guegan R. (1960) Bull. Soc. Chim. Fr.: 1072

Eingegangen 28. September 1989. Angenommen 27. Oktober 1989