

Synthese und Geruch von (*E*)- und (*Z*)-*bis-homo-β*-Santalol

G. Buchbauer*, H. Spreitzer, F. Zechmeister-Machhart, C. Haunschmidt [1]
und F. Tröscher [2]

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

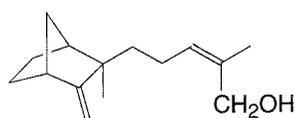
Synthesis and Odour of (*E*)- and (*Z*)-*bis-homo-β*-Santalol

Summary. The synthesis of the title compounds is described. Guided by theoretical considerations and molecular modeling studies, the influence of the bulky group opposite to the osmophorically important primary hydroxyl function on the odour impression is determined. The organoleptic evaluation proved the predicted sandal like odour of the (*Z*)-isomer and its also predicted absence with (*E*)-isomer. A moderate increase of the volume of the bulky group shows no influence on the sandalwood odour of the new analogue.

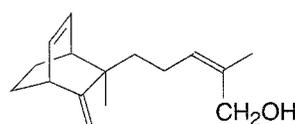
Keywords. Bicyclo[3.2.2]nonane derivatives; Bridge modified norbornane compounds; *E/Z*- isomerism; Sandalwood odorants; Structure-odour-relationship.

Einleitung

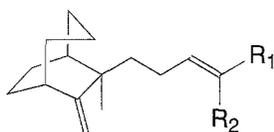
Im Rahmen unserer Arbeiten zu Struktur-Geruchs-Beziehungen von Sandelholzriechstoffen [3–6] interessierten uns zuletzt vor allem brücken-modifizierte Analoga zum β -Santalol (**1**), d.h. Verbindungen, die anstelle der Methanobrücke im Bicyclo[2.2.1]heptangerüst entweder ein Heteroatom [6] oder eine homologisierte Brücke [7] aufweisen. Es sollte mit diesen "vergrößerten Santalolen" der Einfluß der sogenannten *bulky group* auf den Geruchseindruck studiert und ausgelotet werden, wie groß dieser hydrophobe Molekülteil [8] sein darf, ohne daß der typische Sandelholzduft verlöre. Da die Homologisierung zum (*Z*)-Dehydro-*homo-β*-santalol (**2**) [7] gezeigt hatte, daß trotz Vergrößerung der Methano- zu einer Ethenobrücke der typische sandelige Geruchseindruck bestehen bleibt, erschien es nun interessant, diesen auch am *bis-homo*-Analogon **3**, also an einem im Bicyclus durch eine Propanobrücke charakterisierten β -Santalol, zu überprüfen.



1



2



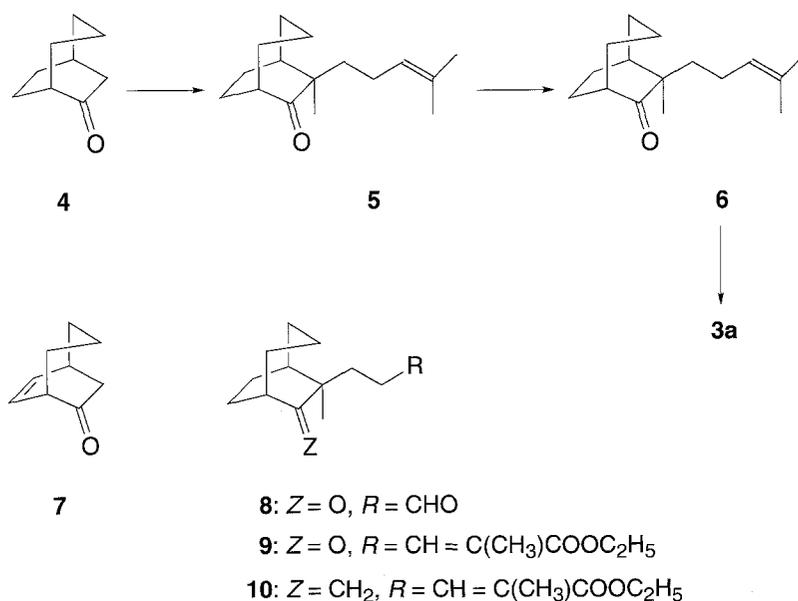
3a: $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $R_2 = \text{CH}_3$

3b: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$

Ergebnisse und Diskussion

(*E*)-bis-homo- β -Santalol (**3a**)

Analog zur Synthese von **2** [7] diente als Ausgangsverbindung für die Darstellung von **3a** das homologe Keton, Bicyclo[3.2.2]nonan-2-on (**4**) [9], das in wenigen Schritten aus Cycloheptatrien-1,3 und Acrylnitril in einer *Diels-Alder*-Reaktion mit nachfolgender Hydrierung und Umwandlung der Nitrilfunktion in die Ketogruppe erhältlich ist. **4** wurde mit Hilfe von *LDA* mit der entsprechenden Seitenkette alkyliert, die nach *Julia* in wenigen Schritten aus Cyclopropylmethylketon in guter Ausbeute erhältlich ist [10, 11]. Eine Umsetzung mit befriedigender Ausbeute gelang jedoch nur durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß in *THF* und mit *LDA* als Base. Da der Angriff des Alkylierungsmittels aus sterischen Gründen bevorzugt aus der weniger behinderten Richtung erfolgt [12] (hier also aus der *exo*-Position; zur Nomenklatur siehe Lit. [9] und [13]), mußte man **4** zuerst mit der "*Julia*-Seitenkette" und erst im zweiten Alkylierungsschritt mit Methyljodid umsetzen, um nicht die *epi*-Verbindung zu erhalten. Das so entstandene Keton **5** wurde zunächst mit Methylolithium in guter Ausbeute *via* tertiärem Alkohol und dann mit frisch destilliertem Phosphoroxychlorid in Pyridin in das bis-homo- β -Santalen (**6**) übergeführt. Bis-homo-Santalen wurde anschließend mit Selendioxid nach der Methode von *Sharpless* und *Umbreit* [14] in (*E*)-bis-homo- β -Santalol (**3a**) übergeführt. Diese Methode hat den Vorteil, daß wenig selenorganische Nebenprodukte entstehen, was die Aufarbeitung beträchtlich erleichtert.



(Z)-bis-homo- β -Santalol (**3b**)

Für die Synthese von (*Z*)-bis-homo- β -Santalol (**3b**) wurde das ungesättigte Keton **7** als Ausgangsverbindung gewählt. **7** wurde nach bewährter Vorschrift [5, 15] mit Hilfe von Natriumamid und Hexamethyldisilazan zuerst mit Brompropionaldehydethylenacetal und dann erst mit Methyljodid alkyliert. So erhielt man die richtige Stellung, d.h. die *endo*-orientierte, lange Seitenkette (= *trans*-ständig zur kleineren Ethanobrücke) und die *exo*-orientierte Methylgruppe (= *cis*-ständig; siehe Lit. [13]). Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigte, daß nur das gewünschte Isomere entstanden war. Durch anschließende Hydrierung mit Pd/Aktivkohle erhielt man das entsprechende gesättigte, bicyclische Keton mit der „Acetalseitenkette“, die mit 2 *N* H_2SO_4 zum Aldehyd **8** verseift wurde. Still *et al.* [16] entwickelten ein Verfahren, mit welchem man bei der *Horner-Emmons*-Variante der *Wittig*-Reaktion mit hoher (*Z*)-Selektivität dreifach substituierte, ungesättigte Ester aus Carbonylen erhält. Carbonylolefinierung mit Phosphonopropionsäuretriethylester und Kalium-bis-trimethylsilylamid [16] mit frisch aus Acetonitril umkristallisiertem 18-Crown-6 [17] lieferte den nun bereits mit der „richtigen“ C-Anzahl in der Seitenkette ausgestatteten Ketoester **9**, dessen sterisch stark gehinderte Ketogruppe nach der Methode von Takai *et al.* [18] mit $\text{Zn}/\text{TiCl}_4/\text{CH}_2\text{Br}_2$ in die Methylen-Gruppe übergeführt werden konnte. Das bei der *epi*-Verbindung **3a** angewandte Verfahren *via tert.* Alkohol mit nachfolgender Dehydratisierung führte hier nicht zum Ziel. Schließlich wurde der Ester **10** mit *DIBAH* zum primären Alkohol reduziert und so die Zielverbindung (*Z*)-bis-homo- β -Santalol (**3b**) erhalten.

Organoleptische Evaluierung

Die organoleptische Beurteilung der beiden neuen Santalolanaloga ergab, daß (*E*)-bis-homo- β -Santalol fast geruchlos ist und nur einen ganz schwach holzigen, warmen, fettigen Geruch erkennen läßt. Im Gegensatz dazu riecht (*Z*)-bis-homo- β -Santalol zwar schwach, aber typisch nach Sandelholz. Dieser Befund steht im Einklang mit den Befunden von Brunke [19], wonach von den beiden Doppelbindungsisomeren nur das *Z*-Isomere den typischen Sandelholzgeruch, wie er am besten durch β -Santalol (**1**) vertreten ist, zeigt, während das *E*-Isomere durch einen wenig oder weniger angenehmen Geruch charakterisiert ist. Die Vergrößerung der Methano- zunächst in die Ethanobrücke* [7] und nun hier in die Propanobrücke führt also höchstens zu einer Abschwächung des Geruchs, aber nicht zu einer Veränderung der typischen Geruchsqualität „Sandelholz“.

Experimentelles

Die ^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AM 400 WB (400.13 MHz) und einem Bruker AC-80, die ^{13}C -NMR-Spektren auf einem Bruker AM 400 WB (100.61 MHz) NMR-Spektrometer aufgenommen (*TMS* als innerer Standard, δ -Werte in ppm). Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin Elmer-237-Spektrometer und einem Jasco IRA-1 Spektrophotometer (Bandenlagen: cm^{-1}) aufgenommen. Die Massenspektren wurden auf einem MSD 5970 (Projekt-Nr. P 6090 C des *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*) von Hewlett Packard aufgenommen. Für die chromat-

* Die Publikation der entsprechenden „Ethanoverbindung“ ist in Vorbereitung.

graphischen Untersuchungen wurden DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck Artikel-Nr. 5554, für die präparativen Trennungen DC-Platten, 2 mm Schichtdicke, Kieselgel 60, Merck Artikel-Nr. 13793 verwendet. Für weitere experimentelle Details siehe Lit. [3, 20].

3-Methyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.2.2]nonan-2-on (5)

a) Unter Inertgasatmosphäre werden 3.79 ml (27 mmol) Diisopropylamin in 20 ml absol. THF auf -78°C abgekühlt und dann 18.56 ml (30 mmol) einer 1.6 N Butyllithium-Lösung zugetropft. Anschließend läßt man auf 0°C erwärmen und rührt noch 30 min. Dann wird wieder auf -78°C abgekühlt und 2.484 g (18 mmol) Bicyclo[3.2.2]nonan-2-on (**4**), gelöst in 3 ml absol. THF, werden zugetropft. Nach 2 h Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, kühlt erneut auf -78°C ab und gibt 7.11 g (43.6 mmol) der „Julia-Seitenkette“ [10, 11] zu. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur erhitzt man die Mischung 18 h lang unter Rückfluß. Die Hydrolyse erfolgt mit ges. NH_4Cl -Lösung. Die wäßrige Phase wird mit Ether ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 N HCl und schließlich mit Bicarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen bei 70°C (0.3 torr) im Kugelrohr entfernt. Ausbeute: 2.42 g (61.11%) an alkyliertem Keton **4**. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.35); IR (NaCl; liquid film): 1705; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.60 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 2.22 (m, 1 H), 2.50 (br s, 1 H), 5.12 (m, 1 H); MS (m/z , r.I.): 220 (M^+ , 43), 191 (3), 151 (13), 138 (100), 109 (71), 96 (74), 67 (27), 41 (58).

b) 2.2 g (10 mmol) des nach a) hergestellten 3-(4-Methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.2.2]nonan-2-ons werden, wie oben beschrieben, mit 2.1 ml (15 mmol) Diisopropylamin und 10.31 ml (16.5 mmol) 1.6 N Butyllithium-Lösung und 4.2 g (30 mmol) Methyljodid umgesetzt. Ausbeute: 2.1 g (89.74%) an **5**. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ (234.38); IR (NaCl; liquid film): 1700; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.13 (s, 3 H), 1.61 (s, 3 H), 1.69 (s, 3 H), 2.56 (m, 1 H), 5.14 (m, 1 H); MS (m/z , r.I.): 166 (3), 152 (100), 123 (43), 110 (40), 109 (36), 67 (13), 55 (14), 41 (33).

2-Methylen-3-methyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.2.2]nonan (6, bis-homo- β -Santalol)

a) Zu einer etherischen Lösung von 2.1 g (9 mmol) Keton **5** werden bei 0°C 6.75 ml (10.8 mmol) einer 5%igen Lösung von Methylolithium langsam zugetropft und danach bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Dann hydrolysiert man durch Zufügen einer ges. NH_4Cl -Lösung, bis sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Ether extrahiert, und die organischen Phasen werden vereinigt. Die etherischen Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Ausbeute: 2 g (89.14%) an tertiärem Alkohol. $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}$ (250.42); IR (NaCl; liquid film): 3260; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.03 (s, 3 H), 1.22 (s, 3 H), 1.60 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 2.15 (m, 1 H), 5.16 (m, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 17.59, 21.16, 21.63, 22.13, 22.94, 25.09, 25.71, 27.76, 28.65, 29.45, 36.04, 39.25, 42.41, 45.05, 75.42, 125.52, 130.98; MS (m/z , r.I.): 232 (12), 189 (23), 150 (100), 135 (40), 107 (76), 81 (47), 69 (43), 41 (94).

b) 1.6 g (6.4 mmol) des nach a) hergestellten tertiären Alkohols werden unter Inertgasatmosphäre in 10 ml absol. Pyridin gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend tropft man langsam 1.9 ml (21 mmol) frisch von Natrium destilliertes Phosphoroxchlorid zu. Danach läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt bei derselben Temperatur 15 h. Nach vorsichtigem Zugeben von dest. Wasser wird mit Ether extrahiert, mit 2 N HCl gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Ausbeute: 687 mg (46.26%) an **6**. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}$ (232.41); MS (m/z , r.I.): 232 (M^+ , 12), 189 (23), 150 (100), 135 (40), 107 (76), 81 (47), 69 (43), 41 (94).

5-(3-Methylen-2-methyl-bicyclo[3.2.2]nonan-2-yl)-2-methyl-pent-2-enol (3a, (E)-bis-homo- β -Santalol)

5 ml Dichlormethan werden mit 0.87 ml (8.7 mmol) 70%iger wäßriger *tert.*-Butylhydroperoxidlösung versetzt und darin unter Rühren 71.5 mg (0.65 mmol) Selendioxid suspendiert. Nachdem die Mischung

30 min bei 25 °C gerührt wurde, fügt man 300 mg (1.3 mmol) **6**, gelöst in wenig Dichlormethan, zu und rührt bei Raumtemperatur weitere 48 h. Anschließend versetzt man mit 5 ml Benzol und entfernt das Dichlormethan im Vakuum. Nachdem 10 ml Ether zugegeben wurden, wäscht man die organische Phase mit 10%iger KOH. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 5 ml Eisessig gelöst und mit 5 ml Dimethylsulfid 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Man kühlt die Mischung auf 0 °C ab und neutralisiert mit 20%iger K₂CO₃-Lösung. Die wäßrige Phase wird mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Methanol gelöst und mit 250 mg (1.5 mmol) Natriumborhydrid 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von etwas verd. HCl und Wasser wird mit Ether extrahiert und anschließend bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Man trocknet über Na₂SO₄ und entfernt den Ether im Vakuum. Ausbeute: 370 mg (Rohprodukt) an **3a**. Reinigung durch präp. DC (Ligroin/Ethylacetat = 10:1). C₁₇H₂₈O (248.41); IR (NaCl; liquid film): 3350, 3080, 1640; ¹H-NMR (CDCl₃): 1.14 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 2.56 (m, 1 H), 4.00 (m, 2 H), 4.70 (s, 1 H), 4.75 (s, 1 H), 5.45 (m, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): 13.60, 21.38, 21.95, 23.15, 24.86, 29.44, 31.30, 35.56, 35.82, 39.76, 40.24, 41.59, 69.08, 106.77, 127.05, 134.36, 162.57; MS (*m/z*, r.I.): 248 (M⁺, 2), 230 (66), 215 (39), 187 (32), 149 (100), 107 (94), 81 (73), 41 (83).

3-(2-Methyl-3-oxobicyclo[3.2.2]nonan-2-yl)-propanal (**8**)

a) Eine Mischung von 853 mg (22 mmol) Natriumamid und 4.6 ml (22 mmol) Hexamethylsilazan in 23 ml Xylol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 2.5 g (18.38 mmol) Keton **7** versetzt und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 4.6 ml (38.8 mmol) 2-(2-Bromomethyl)-1,3-dioxolan erhitzt man 4 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser hydrolysiert, mit Ether ausgeschüttelt und der Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen im Kugelrohr bei 70 °C (0.3 torr) abgetrennt. Ausbeute: 2.8 g (64.7%) an alkyliertem, ungesättigtem Keton **7**. C₁₄H₂₀O₃ (236.31); IR (NaCl; liquid film): 1700, 1130; ¹H-NMR (CDCl₃): 1.00–1.80 (m, 10 H), 3.90 (m, 4 H), 4.85 (m, 1 H), 6.10 (m, 2 H); MS (*m/z*, r.I.): 236 (M⁺, 19), 132 (4), 99 (30), 94 (100), 86 (27), 79 (75), 73 (51), 45 (18).

b) 2.8 g (11.89 mmol) nach a) hergestelltes 3-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)-ethyl]-bicyclo[3.2.2]-non-8-en-2-on werden, wie oben beschrieben, mit 1.49 ml (24 mmol) Iodmethan methyliert. Ausbeute: 2.59 g (87.07%) an doppelt alkyliertem, ungesättigtem Keton **7**. C₁₅H₂₂O₃ (250.34); IR (NaCl; liquid film): 1705, 1130; ¹H-NMR (CDCl₃): 1.06 (s, 3 H), 2.33 (m, 1 H), 2.95 (m, 1 H), 3.92 (m, 4 H), 4.88 (m, 1 H), 6.00 (m, 1 H), 6.20 (m, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): 21.76, 21.85, 25.17, 25.46, 27.41, 28.62, 38.99, 47.12, 49.53, 64.88, 64.90, 104.67, 127.59, 133.24, 219.47; MS (*m/z*, r.I.): 250 (M⁺, 4), 156 (21), 128 (16), 99 (18), 86 (100), 79 (14), 73 (19), 45 (10).

c) 2.59 g (10.36 mmol) des nach b) hergestellten ungesättigten Dioxolanylmethylketons werden in Ethanol gelöst und mit 10% Palladium/Aktivkohle in einer Wasserstoffatmosphäre hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und gewaschen und das Filtrat eingedampft. Ausbeute: 2.5 g (96%). C₁₅H₂₄O₃ (252.35); IR (NaCl; liquid film): 1705, 1130; MS (*m/z*, r.I.): 252 (M⁺, 8), 207 (2), 192 (3), 152 (27), 123 (5), 99 (90), 73 (100), 45 (17).

d) 1.5 g (5.95 mmol) des nach c) hergestellten gesättigten Ketons werden in wenig Ether gelöst und mit 20 ml 2 N H₂SO₄ über Nacht gerührt. Dann extrahiert man mit Ether, wäscht mit Wasser nach und entfernt den Ether im Vakuum. Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, wiederholt man die Reaktion. Ausbeute: 1.22 g (98.6%) an **8**. C₁₃H₂₀O₂ (208.30); MS (*m/z*, r.I.): 208 (M⁺, 2), 180 (18), 152 (100), 123 (29), 95 (25), 81 (29), 55 (30), 41 (39).

5-(3-Oxo-2-methyl-bicyclo[3.2.2]nonan-2-yl)-2-methyl-2-pentensäureethylester (**9**)

Eine Lösung von 1.28 ml (6 mmol) 2-Phosphonopropionsäuretriethylester und 7.8 g (29.5 mmol) 18-Crown-6 (frisch umkristallisiert aus Acetonitril) [17] in 120 ml THF wird auf –80 °C abgekühlt und

mit 12.32 ml (6.16 mmol) Kalium-*bis*-(trimethylsilyl)-amid (0.5 M in Toluol) versetzt. Anschließend werden 1.22 g (5.87 mmol) Aldehyd **8** in *THF* zugetropft und die resultierende Mischung wird 4 h bei -80°C gerührt. Dann wird mit ges. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert, 3x mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Ausbeute: 1.76 g (68.61%) an Ester **9**. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (292.42); IR (NaCl; liquid film): 1720; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.13 (s, 3 H), 1.28 (m, 3 H), 2.42 (m, 2 H), 2.57 (m, 1 H), 4.20 (m, 2 H), 5.92 (m, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 14.26, 20.61, 21.15, 21.87, 22.72, 23.05, 23.12, 30.23, 31.14, 34.03, 34.97, 46.99, 48.63, 59.97, 127.12, 142.81, 167.93, 220.62; MS (m/z , r.I.): 292 (M^+ , 1), 246 (33), 152 (100), 123 (33), 110 (37), 109 (27), 95 (40), 67 (16).

5-(2-Methyl-3-methylen-bicyclo[3.2.2]nonan-2-yl)-2-methyl-2-pentensäureethylester (**10**)

Zu einer Suspension von 1.77 g (27 mmol) Zinkstaub und 0.63 ml (9 mmol) Dibrommethan in 15 ml *THF* werden 0.36 ml (3.3 mmol) einer 1 molaren Lösung von Titan-tetrachlorid in Dichlormethan bei 25°C zugetropft. Es erfolgt sofort unter Wärmeentwicklung eine rasche Verfärbung der Lösung nach dunkelbraun. Nach 15 min wird eine Lösung des Ketoesters **9** (876 mg (3 mmol)) in *THF* zugetropft und die entstehende Mischung 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Ether verdünnt, in 1 molare HCl geleert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Ausbeute: 690 mg (79.31%) an **10**. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (290.44); IR (NaCl; liquid film): 1720; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.12 (s, 3 H), 1.27 (m, 3 H), 1.88 (s, 3 H), 2.43 (m, 2 H), 2.55 (m, 1 H), 4.20 (m, 2 H), 4.70 (s, 1 H), 4.75 (s, 1 H), 5.95 (m, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 14.33, 20.74, 21.37, 23.16, 24.16, 24.89, 29.42, 31.26, 35.54, 35.77, 39.55, 40.29, 41.61, 60.04, 106.78, 126.80, 143.35, 162.50, 168.25; MS (m/z , r.I.): 290 (M^+ , 13), 244 (21), 217 (24), 189 (29), 150 (100), 135 (54), 107 (92), 81 (57).

5-(2-Methyl-3-methylen-bicyclo[3.2.2]nonan-2-yl)-2-methylpent-2-enol (**3b**, (*Z*)-bis-homo- β -Santalol)

1.2 g (4.1 mmol) Ester **10** werden in abs. Dichlormethan gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 18.12 ml (25.49 mmol) einer 20%igen Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (*DIBALH*) in *n*-Hexan versetzt. Dann läßt man über Nacht rühren, wobei sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach abermaligem Abkühlen auf -20°C versetzt man mit 5 ml Methanol/Wasser (1:1) und läßt weitere 3 h bei Raumtemperatur rühren, bis ein dicker, weißer Schlamm ausfällt. Hierauf wird mit Celite vermischt und über Celite abgesaugt. Der Rückstand wird mit viel Ethylacetat gewaschen. Schließlich entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Ausbeute: 970 mg (Rohausbeute) an (*Z*)-bis-homo- β -Santalol (**3b**). Reinigung mittels präp. DC (Dichlormethan/Ethylacetat = 20:1). $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$ (248.41); IR (NaCl; liquid film): 3420; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.03 (s, 3 H), 1.74 (br s, 3 H), 1.95 (m, 1 H), 2.49 (m, 1 H), 4.09 (m, 2 H), 4.65 und 4.68 (2s, 2 H), 5.28 (m, 1 H); MS (m/z , r.I.): 246 (1), 230 (11), 189 (10), 150 (100), 135 (40), 107 (80), 81 (46), 43 (36).

Dank

Die Autoren danken den Chefparfümeuren der Firma *Dragoco*, Wien-Liesing, den Herren *V. Hausmann* und *W. Höppner* für die organoleptische Prüfung und der Firma *Dragoco* für das wohlwollende Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Haunschmidt C (1985) Diplomarbeit, Universität Wien
- [2] Tröscher F (1988) Diplomarbeit, Universität Wien
- [3] Spreitzer H, Rösslhuber I, Kienzl H, Dörrer E, Buchbauer G (1990) *Monatsh Chem* **121**: 195
- [4] Spreitzer H, Laszloffy B, Lebeda Ph, Buchbauer G (1991) *Liebigs Ann Chem* 391

- [5] Buchbauer G, Leonhardsberger K, Winiwarter S, Wolschann P (1992) *Helv Chim Acta* **75**: 174
- [6] Buchbauer G, Lebeda Ph, Spreitzer H, Wolschann P (1995) *Liebigs Ann Chem* 1693
- [7] Buchbauer G, Spreitzer H, Öckher B, Pretterklieber C, Piringer I, Wolschann P (1995) *Monatsh Chem* **126**: 467
- [8] Buchbauer G, Hillisch A, Mraz K, Wolschann P (1994) *Helv Chim Acta* **77**: 2286
- [9] Buchbauer G, Spreitzer H, Zechmeister-Machhart F, Pleßl M (1989) *Monatsh Chem* **120**: 299
- [10] Julia M, Julia S, Guégan R (1960) *Bull Soc Chim Fr* 1072
- [11] Buchbauer G (1978) *Monatsh Chem* **109**: 289
- [12] Corey EJ, Hartmann R, Vatakencherry PA (1962) *J Am Chem Soc* **84**: 2611
- [13] Braband J, Mühlstädt M, Mann G (1970) *Tetrahedron* **26**: 3667
- [14] Umbreit M, Sharpless K (1977) *J Am Chem Soc* **99**: 5526
- [15] Krotz A, Helmchen G (1990) *Tetrahedron Asymmetry* **1**: 537
- [16] Still WC, Gennari C (1983) *Tetrahedron Lett* **24**: 4405
- [17] Liotta CL, Harris HP, Cook FL (1974) *J Org Chem* **39**: 2445
- [18] Takai K, Hotta Y, Oshima K, Nozaki H (1980) *Bull Chem Soc Jpn* **53**: 1698
- [19] Brunke E-J (1983) *Dragoco Reports* **30**: 27
- [20] Spreitzer H, Buchbauer G (1984) *Helv Chim Acta* **67**: 1112

Received January 12, 1996. Accepted January 19, 1996