

162. Neue Aromadendran-Derivate aus Tolu-Balsam

von Horst Dieter Friedel und Rudolf Matusch*

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

(10. VIII. 87)

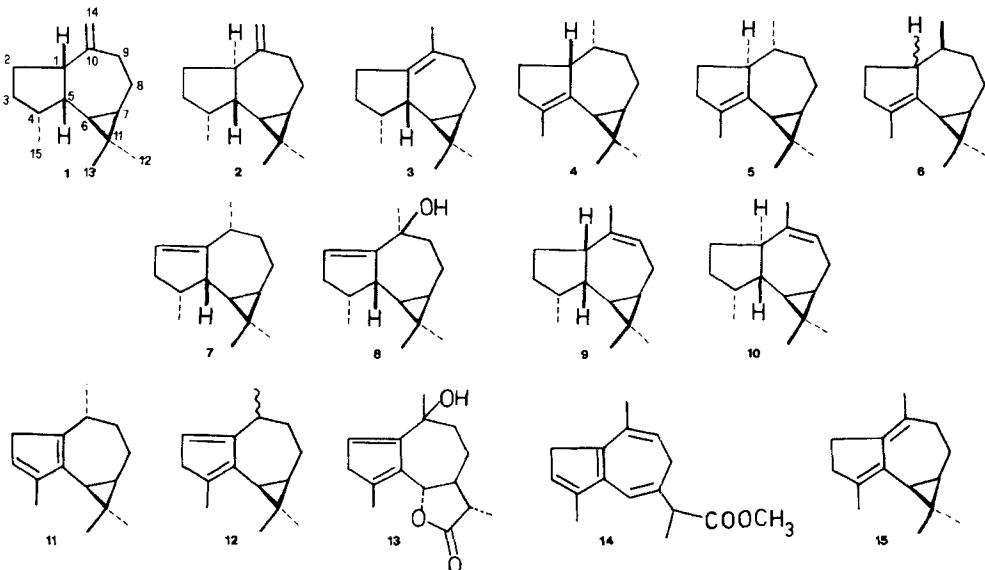
New Aromadendrane Derivatives from Tolu Balsam

Five new aromadendrane derivatives were isolated from tolu balsam by HPLC and their structures elucidated by NMR spectroscopy.

Einleitung. – Die letzten Publikationen über die Inhaltsstoffe des Tolu-Balsams liegen schon längere Zeit zurück. Angesichts der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der Kosmetik-, Seifen-, Aroma-, Parfum- und Tabakindustrie sowie in der Heilkunde (Katarre der Luftwege) erschien uns eine Neubearbeitung des Tolu-Balsams lohnenswert. Tolu-Balsam (*Balsamum toluatanum*) entsteht nach dem Einschneiden der Stämme von *Myroxylon balsamum* (LINNÉ) var. *balsamum* HARMS, Fabaceae [1]. Hauptbestandteile sind freie Benzoe- und Zimtsäure sowie deren Ester und ein ätherisches Öl [2–9]. Für die Bearbeitung des ätherischen Öls benutzten wir eine mit AgClO_4 imprägnierte Kieselgel-HPLC-Säule [10]. Damit konnten wir auch unpolare Verbindungen im präparativen Maßstab trennen, die im HPLC auf Kieselgel-Phase und mit Pentan als Fliessmittel in einem Peak eluiert wurden. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit unpolaren Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen vom Aromadendran-Typ. Bislang waren im ätherischen Öl des Tolu-Balsams noch keine Komponenten mit dieser Struktur gefunden worden. Wir konnten neben den bekannten Aromadendran-Derivaten Alloraromadendren (1), Aromadendren (2), Leden (3) und α -Gurjunen (4) fünf neue Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe mit diesem Grundgerüst (5, 7, 9, 11 und 15) mittels HPLC isolieren und charakterisieren.

Ergebnisse und Diskussion. – Die NMR-Verschiebungen von 4 und 5 stimmen im wesentlichen miteinander überein. Somit handelt es sich bei 5 um ein Stereoisomeres von α -Gurjunen (4). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist $\text{H}-\text{C}(1)$ von 5 gegenüber $\text{H}-\text{C}(1)$ von 4 um 0,5 ppm zu hohem Feld verschoben. Dieser beachtliche Effekt kann nur mit der α -Ständigkeit von $\text{H}-\text{C}(1)$ in 5 erklärt werden. Eine gegenüber 4 andere Anordnung von $\text{CH}_3-\text{C}(10)$ ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Bisher wurde nur das Stereoisomere 6 beschrieben [11], in dem $\text{CH}_3-\text{C}(10)$ β -orientiert ist; die Konfiguration an C(1) in 6 ist unbekannt. Die IR-Daten von 6 stimmen nicht mit denen von 5 überein.

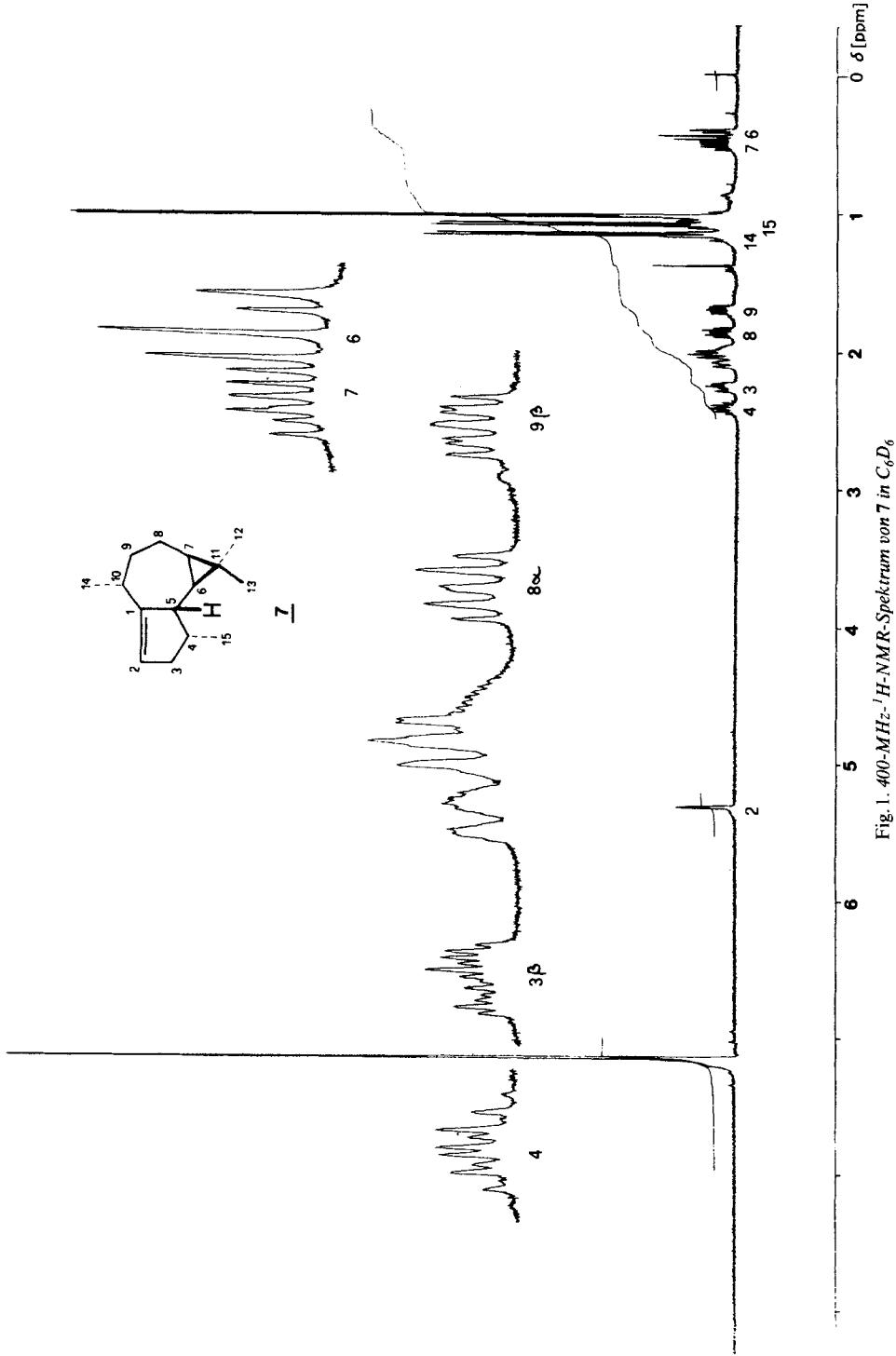
Die Isomeren 7 und 9 besitzen ebenfalls die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ und tragen je ein Proton an einer Doppelbindung. Ihre Strukturen lassen sich aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Fig. 1 und 3) zuordnen. Dasselbe gilt für die doppelt ungesättigten Sesquiterpene 11 (s. Fig. 3) und 15.

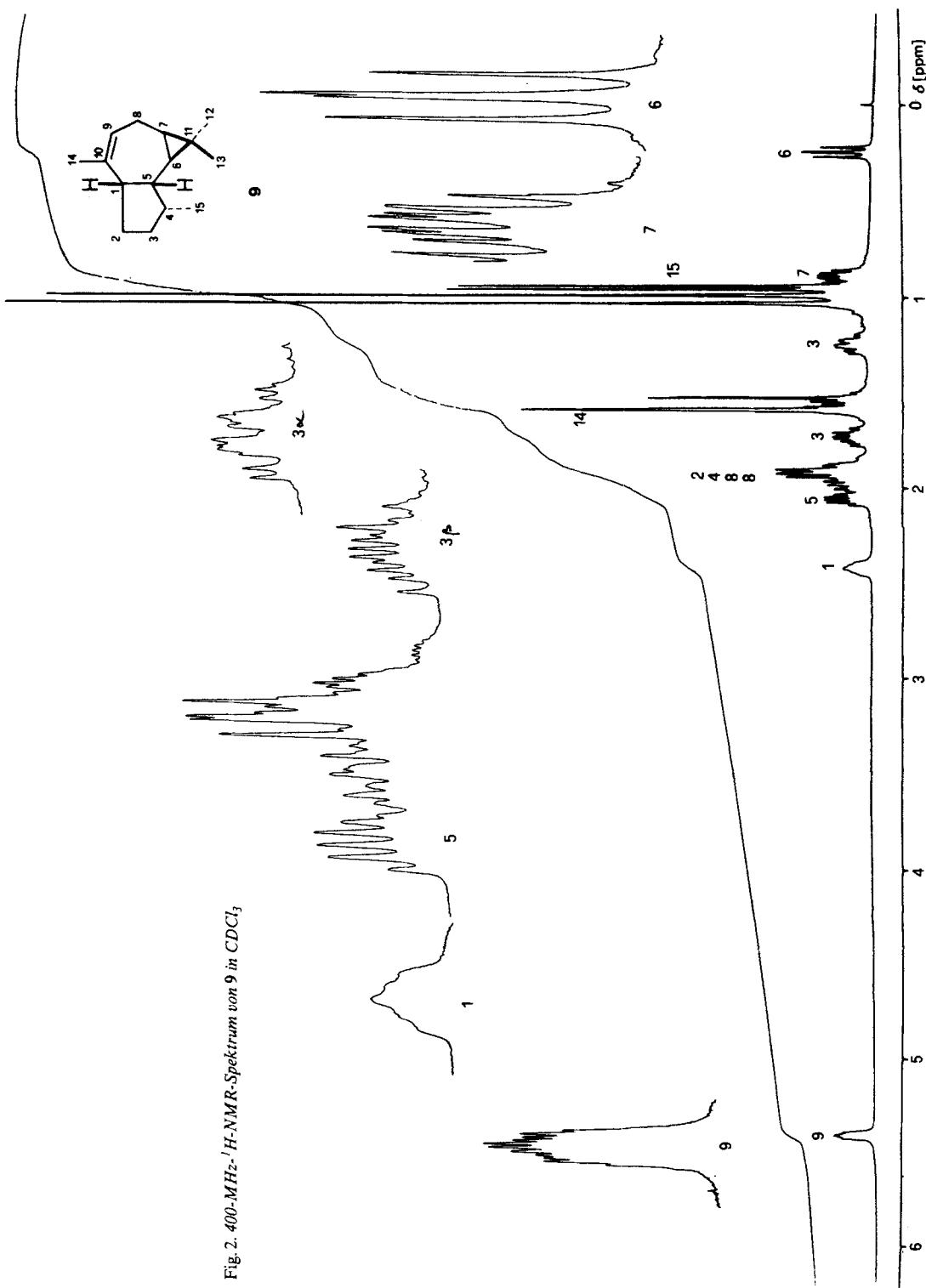


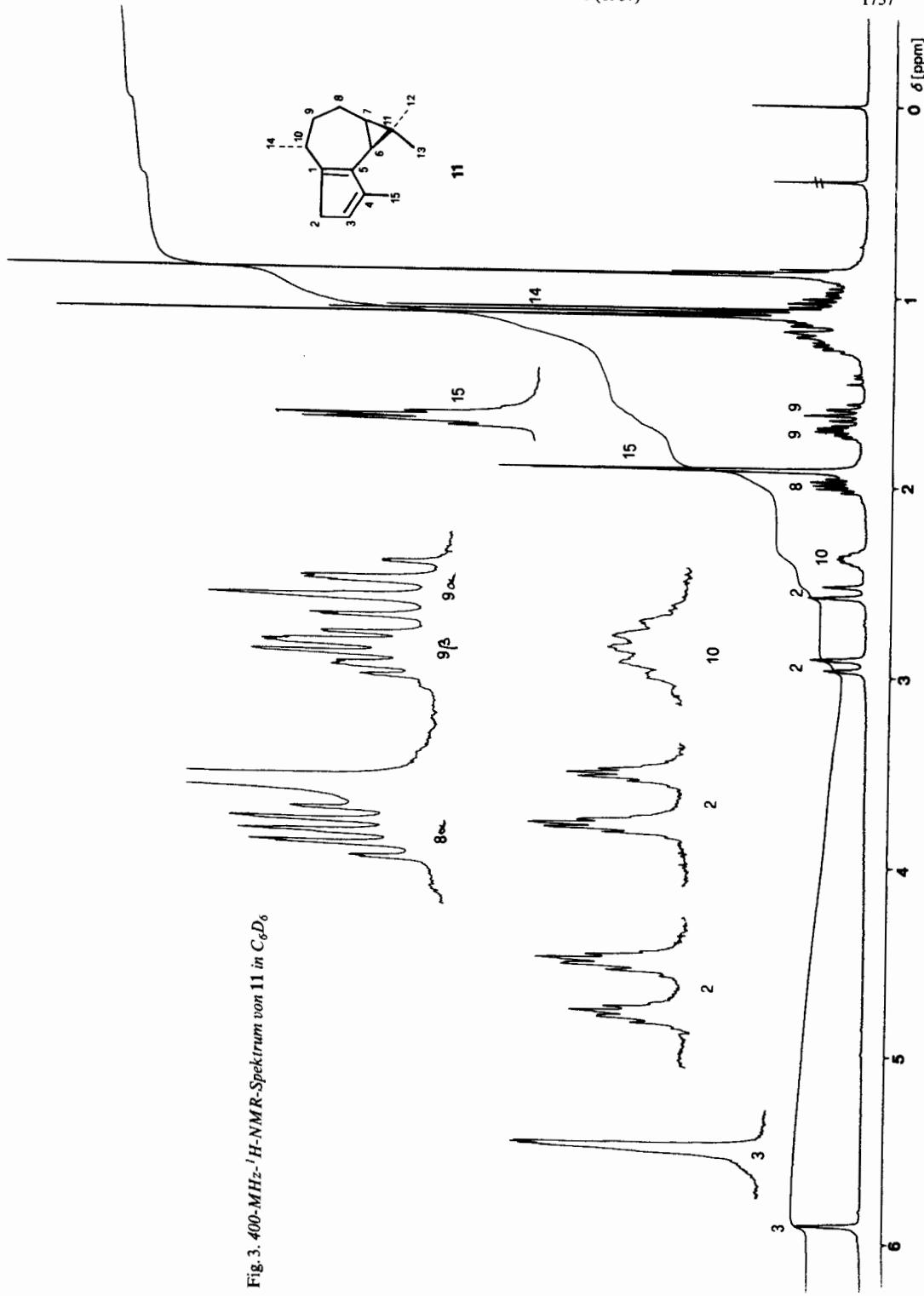
Wie für vinyliche Protonen in einem Fünfring-Fragment zu erwarten [12], kommt dieses Proton in 7 bei 5,25 ppm zur Resonanz und weist nur kleine Kopplungskonstanten auf. Aufgrund der Kopplungskonstanten von 10 Hz zwischen H–C(5) und H–C(6) ist H–C(5) β -ständig. Die Protonen an den Asymmetriezentren C(4) und C(10) erscheinen bei 2,35 ppm und im Bereich von 2,07–1,97 ppm, in dem sich vier Protonenfrequenzen überlagern. Eine Zuordnung der Methin-Protonen über Spin, Spin-Entkopplung wird durch die geringen Verschiebungsdifferenzen verhindert. Erst im ^1H -verschiebungskorrelierten 2D-NMR-Spektrum verrät der Kreuzpeak zwischen dem Signal bei 2,20 ppm (H–C(3)) und 2,35 ppm die Lage von H–C(4). Das hochauflöste ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass sich das Signal bei 2,35 ppm tatsächlich zu einem *dddq*-Spin, Spin-System aufspaltet, wie man es für H–C(4) erwartet. Das vorliegende Kopplungsmuster, das auch für H–C(4) im Alloaromadrendren (1) beobachtet wird, ist nur mit der β -Orientierung von H–C(4) vereinbar. Die Konfiguration an C(10) lässt sich nur über das *m* (*dddq*, $J = 12,5, 7,0, 4,5$ und $1,0$ Hz) bei 1,79 ppm bestimmen, das H–C(9) zukommt. Die Kopplungsmuster und -konstanten in den anderen Aromadendran-Derivaten sprechen dafür, dass es sich dabei um H β –C(9) handelt. Die gemessene Kopplungskonstante von 4,5 Hz zwischen H β –C(9) und H–C(10) kann nur bei α -Anordnung von CH $_3$ –C(19) auftreten. *Wratten* und *Faulkner* [13] beschrieben den Sesquiterpen-Alkohol 8. Durch LSR-Experimente (LSR = 'lanthanide shift reagent') konnten sie die relative Konfiguration an C(4) und C(10) beweisen. Die grosse Übereinstimmung des ^1H -NMR-Spektrums von 7 mit den Literaturdaten von 8 unterstützt die diskutierte Struktur.

In 9 sind eine Verschiebung von 5,45 ppm und gut aufgelöste Kopplungen für das vinyliche Proton Indizien dafür [14], dass die Doppelbindung im Siebenring-Fragment lokalisiert ist. Zur Klärung der Konfiguration an den Asymmetriezentren C(1), C(4) und C(5) wird H–C(5) herangezogen, zu dem das Signal bei 2,08 ppm gehört; es zeigt eine 10,5-Hz- und zwei 5,0-Hz-Kopplungskonstanten. Das *J* von 10,5 Hz zwischen H–C(5) und H–C(6) gibt die *trans*-Stellung dieser Protonen an, womit H–C(5) β -ständig angeordnet ist. Kopplungskonstanten von 5 Hz zu H–C(1) und H–C(4) belegen die *cis*-Lage dieser Protonen zu H–C(5). Somit liegen an den Asymmetriezentren folgende relativen Konfigurationen vor, wenn man von der β -Ständigkeit des Cyclopropan-Ringes ausgeht: H β –C(1), H β –C(4) und H β –C(5). Zur Bestätigung der getroffenen Schlussfolgerungen dient die im Handel erhältliche, epimere Verbindung 10, die sich in der Konfiguration an C(1) von 9 unterscheidet. Das für die Konfiguration aussagekräftige H–C(5) zeigt bei 1,76 ppm Resonanz (*ddd*, $J = 11,6, 11,3$ und $8,7$ Hz). Das Kopplungssystem von H–C(5) in 10 unterscheidet sich von dem in 9 durch die *trans*-Kopplung zu H–C(1), womit die postulierte Verknüpfung der Ringe in 9 eindeutig bewiesen ist.

In 11 weisen die Lage des vinylichen Protons bei tiefem Feld (5,90 ppm) und ein UV-Absorptionsmaximum bei λ_{\max} 255 nm auf ein konjugiertes Dien hin. Kleine Kopplungskonstanten für das olefinische Proton und eine zum *AB*-System aufgespaltene CH $_2$ -Gruppe, dessen Äste nur Fernkopplungen zeigen, sprechen für eine Cyclopentadien-Teilstruktur. Es kommen damit nur die Konstitutionsisomeren 11 und 12 in Frage. Dem Isomeren 11 ist der





Fig. 3. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 11 in C_6D_6

Vorzug zu geben, da die CH_3 -Gruppe an C(4) weitreichende Spin,Spin-Wechselwirkungen (4J , 5J) mit drei Protonen eingeht. Bekannterweise sind Kopplungskonstanten über π -Bindungen grösser als über entsprechend gesättigte, so dass man in **11** die beobachteten Fernkopplungen ($J = 2$ Hz) erwartet. Bei der Strukturaufklärung von Artabsin (**13**) gelangten Sorm und Mitarbeiter [15] zu entsprechenden Resultaten. Die Autoren fanden für $\text{CH}_2\text{—C}(4)$ nur ein d , das sich durch Entkopplung von H—C(6) zum s vereinfachte. In **14** [15] und in dem hier diskutierten Aromadendran-Derivat besitzen die Signale von $\text{CH}_3\text{—C}(4)$ hingegen das gleiche Erscheinungsbild. Anhand des Kopplungsmusters von H—C(10) von **11** (ddq , $J = 10$, 7 und 7 Hz) lässt sich die α -Ständigkeit von $\text{CH}_3\text{—C}(10)$ herleiten.

Das Molekül **11** erwies sich als sehr empfindlich und isomerisierte sich teilweise während der NMR-Messung in CDCl_3 zu **15**. Das Fehlen des Signals des vinylischen Protons und das Auftreten eines weiteren s einer olefinischen CH_3 -Gruppe bei gleichzeitigem Verschwinden des d einer CH_3 -Gruppe kennzeichnen die wesentlichen Veränderungen in den ^1H -NMR-Daten bei Umwandlung von **11** in **15**.

Herrn Priv. Doz. Dr. S. Berger, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, danken wir für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren mittels des *Bruker-WH-400*-Spektrometers.

Experimenteller Teil

Allgemeines. HPLC: Lsgm. mit *p.a.*-Qualität wurden zusätzlich über eine Kolonne destilliert; *ERC*-Pumpen Modell 64, *DuPont*-Pumpe Modell 830; *ERC*-7210-UV-Detektor, *Schoeffel-SF-770*-UV-Detektor. Optische Drehung: *Perkin Elmer 141*. UV: *Perkin-Elmer-124* Gitterspektrophotometer. IR: *Perkin Elmer 398*. NMR¹⁾: *Bruker WH 400*, *Jeol GX 400*, *Jeol FX 90*; δ in ppm bzgl. TMS (^1H -NMR) und bzgl. CDCl_3 oder C_6D_6 (^{13}C -NMR; 77,00 bzw. 128,00 ppm). MS: *Vacuum Generators 7070* 70 eV.

Islolierung. Eine Lsg. von 200 g Tolu-Balsam (*Caesar & Loretz*, Hilden FRG, Ch. Nr. 80184323) in 400 ml frisch destilliertem EtOH wurde nach Zusatz von 10% H_2O mit Pentan (Pantan reinst; *Merck*, Darmstadt FRG) ausgeschüttelt. Aus dem Pentan-Extrakt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel *Si 60*, 0,063–0,200 mm; *Merck*) mit Pentan ein unpolares Sesquiterpen-Gemisch erhalten. Oxidierte Substanzen wurden mittels ‘reversed phase’-HPLC (*Zorbax® ODS*, 5–6 μm , 21,2 \times 250 mm; *DuPont*, Bad Nauheim) und MeOH als Fliessmittel von den unpolaren Komponenten abgetrennt (Fluss 12 ml/min, Druck 3 MPa). Die Trennung der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe erfolgte auf einer Kieselgel-HPLC-Säule (*LiChrosorb® Si 60*, 5 μm , 25 \times 250 mm; *Merck*) mit Pentan als Fliessmittel und auf einer mit AgClO_4 imprägnierten Kieselgel-HPLC-Säule (*LiChrosorb® Si 60*, 5 μm , 25 \times 250 mm; *Merck*) mit Pentan/Et₂O = 80:20 bis 99:1. Die Belegung der Kieselgel-HPLC-Fertigsäule mit AgClO_4 wurde nach der von uns beschriebenen Methode [10] durchgeführt.

α -Gurjunen (= (*1aR,4R,4aR,7bS*)-*1a,2,3,4,4a,5,6,7b-Octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulen*²⁾; **4**): Öl. $[\alpha]_{D}^{25} = -210^\circ$ ($c = 1,0$, Pentan). IR (Film): 2960–2820, 1655, 1450, 1380, 1370, 1360, 1120, 930. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 2,73 (br. m , H—C(1), 2,25, 2,12, (2 H—C(3)); 1,90 – 1,69 (m , H—C(2), H—C(8), H—C(9), H—C(10)); 1,65 (m , $\text{CH}_3\text{—C}(4)$); 1,46 (*dddd*, H—C(2)); 1,32 (m , H—C(8), H—C(9)); 1,11 (s , $\text{CH}_3\text{—C}(11)$); 1,06 (d , H—C(6)); 0,91 (d , $\text{CH}_3\text{—C}(10)$); 0,84 (s , $\text{CH}_3\text{—C}(11)$); 0,78 (m , H—C(7)). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): 137,34, 136,10 (2s, C(4), C(5)); 48,94 (d , C(1)); 36,53 (t , C(3)); 32,72 (t , C(9)); 32,31 (d , C(10)); 29,00 (t , C(2)); 28,97 (q , C(12)); 28,55 (d , C(7)); 25,89 (d , C(6)); 21,75 (s , C(11)); 21,59 (t , C(8)); 18,39 (q , C(14)); 16,44 (q , C(13)); 14,54 (q , C(15)). MS: 204 (100, M^+), 189 (96), 161 (99), 133 (81,6), 119 (92), 107 (71,5), 105 (95,8), 91 (86,8), 41 (88,6).

1-Epi- α -gurjunen (= (*1aR,4R,4aS,7bS*)-*1a,2,3,4,4a,5,6,7b-Octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulen*²⁾; **5**): Öl. $[\alpha]_{D}^{25} = -68^\circ$ ($c = 0,2$, Pentan). IR (Film): 2980–2830, 1660, 1455, 1440, 1375, 1320, 1150, 940. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 2,20 (br. m , H—C(1), H—C(3)); 2,03 (m , H—C(3)); 1,91 – 1,81 (m , H—C(2), H—C(9)); 1,76–1,67 (m , H—C(8), H—C(10)); 1,66 (m , $\text{CH}_3\text{—C}(4)$); 1,34 (*dddd*, H—C(2)); 1,21–1,13 (m , H—C(8), H—C(9)); 1,12 (s , $\text{CH}_3\text{—C}(11)$); 1,04 (d , H—C(6)); 0,82 (d , $\text{CH}_3\text{—C}(10)$); 0,82 (s , $\text{CH}_3\text{—C}(11)$); 0,79 (m , H—C(7)). ^{13}C -NMR (22,5 MHz, CDCl_3): 138,55, 136,97 (2s, C(4), C(5)); 50,26 (d , C(1)); 35,74 (t , C(3)); 35,42 (t , C(9)); 33,06 (d , C(10)); 31,57 (t , C(2)); 28,75 (q , C(12)); 26,65, 24,16 (2 d , C(6), C(7)); 20,97 (t , C(8)); 20,34 (q , C(14)); 20,02 (s , C(11)); 16,34 (q , C(13)); 14,83 (q , C(15)). MS: 204 (100, M^+), 189 (83,5), 161 (96,7), 119 (61), 105 (75,8), 91 (52,2), 41 (59,4).

1,2-Didehydroaromadendran (= (*1aR,4R,7R,7aS,7bR*)-*1a,2,3,4,6,7,7a,7b-Octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulen*²⁾; **7**): Öl. $[\alpha]_{D}^{25} = +42,0^\circ$ ($c = 0,2$, Pentan). IR (Film): 3020, 2980, 2940, 2900, 2860, 2820, 1630, 1450, 1370, 985, 975, 800, 660. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 5,32 (br. dd , H—C(2)); 2,40 (*ddq*, H—C(4)); 2,25 (*dddd*, H—C(3)); 2,10–1,99 (m , H—C(3), H—C(5), H—C(9), H—C(10)); 1,85 (*dddd*, $\text{H}_x\text{—C}(8)$); 1,68 (*dddd*, H—C(9)); 1,14 (d , $\text{CH}_3\text{—C}(19)$); 1,07 (d , $\text{CH}_3\text{—C}(4)$); 1,07 (m , $\text{H}_\beta\text{—C}(8)$); 1,01 (s , $\text{CH}_3\text{—C}(11)$); 1,00 (s ,

¹⁾ Bei der Interpretation der NMR-Daten wird durchwegs die Sesquiterpen-Numerierung (s. 1) verwendet.

²⁾ Relative Konfiguration.

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{11}))$; 0,50 (*ddd*, H–C(7)); 0,43 (*dd*, H–C(6)). $^{13}\text{C-NMR}$ (22,5 MHz, CDCl_3): 155,22 (*s*, C(1)); 119,57 (*d*, C(2)); 47,78 (*d*, C(5)); 38,08, 37,70 (*2d*, C(4), C(10)); 37,70, 37,38 (*2t*, C(3), C(9)); 28,49 (*q*, C(12)); 27,95, 24,76 (*2d*, C(6), C(7)); 24,02 (*t*, C(8)); 19,88 (*q*, C(14)); 19,28 (*s*, C(11)); 15,76 (*q*, C(13)); 15,17 (*q*, C(15)). MS: 204 (90,3, M^+), 161 (100), 147 (50,5), 122 (99,8), 119 (48,6), 109 (52,5), 107 (90,3), 105 (70,7), 95 (81,4), 93 (84,4), 86 (65), 84 (97,9), 41 (66,2).

9,10-Didehydroaromadendran (= *1aR,4aS,7R,7aR,7bS*)-*1a,2,4a,5,6,7,7a,7b-Octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulen*²); **9**: Öl. $[\alpha]_D^{25} = -78^\circ$ (*c* = 0,6, Pentan). IR (Film): 3010, 2940, 2860, 1650, 1450, 1370, 810, 740. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5,45 (*m*, H–C(9)); 2,43 (*br. m*, H–C(1)); 2,08 (*ddd*, H–C(5)); 2,05 – 1,85 (*m*, H–C(8), H–C(8), H–C(2), H–C(4)); 1,75 (*dddd*, H_β –C(3)); 1,61 (*br. s*, CH_3 –C(10)); 1,56 (*m*, H–C(2)); 1,25 (*dddd*, H_α –C(3)); 1,04 (*s*, CH_3 –C(11)); 1,00 (*s*, CH_3 –C(11)); 0,96 (*d*, CH_3 –C(4)); 0,90 (*ddd*, H–C(7)); 0,25 (*dd*, H–C(6)). $^{13}\text{C-NMR}$ (22,5 MHz, CDCl_3): 138,92 (*s*, C(10)); 122,39 (*d*, C(9)); 51,68 (*d*, C(1)); 41,61 (*d*, C(5)); 38,08 (*d*, C(4)); 29,31, 28,82 (*2t*, C(2), C(3)); 29,04 (*d*, C(7)); 28,44 (*q*, C(12)); 24,65 (*q*, C(14)); 22,37 (*t*, C(8)); 21,94 (*d*, C(6)); 18,04 (*s*, C(11)); 16,30 (*q*, C(15)); 15,76 (*q*, C(13)). MS: 204 (33,7, M^+), 161 (53,5), 119 (46), 107 (83,2), 105 (100), 94 (59,8), 93 (76), 91 (58,6), 81 (45,9), 55 (49,6), 41 (84).

9,10-Didehydroaromadendran (= *1aR,4aR,7R,7aR,7bS*)-*1a,2,4a,5,6,7,7a,7b-Octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulen*²); **10**: Diese Substanz wurde von Fluka, Neu-Ulm, bezogen. Öl. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5,37 (*m*, H–C(9)); 2,31 (*br. m*, H–C(1)); 2,15–1,83 (*m*, 2 H–C(8), H–C(4), H–C(2) oder H–C(3)); 1,76 (*ddd*, H–C(5)); 1,66 (*br. s*, CH_3 –C(10)); 1,29–1,08 (*m*, H–C(2), H–C(3)); 1,04 (*s*, CH_3 –C(11)); 1,01 (*s*, CH_3 –C(11)); 0,90 (*d*, CH_3 –C(4)); 0,82 (*ddd*, H–C(7)); 0,56 (*dd*, H–C(6)). $^{13}\text{C-NMR}$ (22,5 MHz, CDCl_3): 139,00 (*s*, C(10)); 121,79 (*d*, C(9)); 49,90 (*d*, C(1)); 42,64 (*d*, C(5)); 34,13 (*d*, C(4)); 32,34, 31,26 (*2t*, C(2), C(3)); 28,60 (*q*, C(12)); 26,60 (*d*, C(6)); 26,44 (*d*, C(7)); 24,76 (*q*, C(14)); 23,18 (*t*, C(8)); 18,74 (*s*, C(11)); 18,09 (*q*, C(15)); 15,22 (*q*, C(13)).

1(5),3-Aromadendradien (= *1aR,4R,7bS*)-*1a,2,3,4,5,7b-Hexahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulen*²); **11**: Öl. UV (Pentan): 2551 IR (Film): 2980–2840, 1450, 1370. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 5,90 (*br. s*, H–C(3)); 2,93 (*ddg*, H–C(2)); 2,55 (*ddg*, H–C(2)); 2,37 (*ddg*, H–C(10)); 1,99 (*ddd*, H_α –C(8)); 1,91 (*ddd*, CH_3 –C(4)); 1,71 (*dddd*, H_β –C(9)); 1,60 (*dddd*, H_α –C(9)); 1,29–0,91 (H–C(6), H–C(7), H_β –C(8)); 1,10 (*s*, CH_3 –C(11)); 1,08 (*d*, CH_3 –C(10)); 0,88 (*s*, CH_3 –C(11)). $^{13}\text{C-NMR}$ (22,5 MHz, CDCl_3): 144,92, 137,75 (*2s*, C(1), C(4), C(5)); 123,80 (*d*, C(3)); 42,42 (*t*, C(2)); 38,79 (*d*, C(10)); 34,73 (*d*, C(7)); 29,58 (*t*, C(9)); 28,06 (*q*, C(12)); 24,81 (*d*, C(6)); 23,89 (*q*, C(14)); 23,24 (*t*, C(8)); 20,69 (*s*, C(11)); 15,76 (*q*, C(13)); 14,24 (*q*, C(15)). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): C(1), C(4) und C(5) bei 145,50, 144,84 und 137,75. MS: 202 (70,4 M^+), 187 (34,5), 159 (100), 145 (48,5), 131 (59,9).

1(10),4-Aromadendradien (= *1aR,7bS*)-*1a,2,3,5,6,7b-Hexahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulen*²); **15**: Öl. UV (Pentan): 255 IR (Film): 2960–2840, 1610, 1455–1430, 1370. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 2,53–2,32, 2,18, 1,93–1,87 (*3m*, 2 H–C(2), 2 H–C(3), 2 H–C(9)); 1,96 (*dddd*, H_α –C(8)); 1,72, 1,69 (*2br. s*, CH_3 –C(4), CH_3 –C(10)); 1,39 (*dddd*, H_β –C(8)); 1,14 (*s*, CH_3 –C(11)); 1,10–0,98 (*m*, H–C(6), H–C(7)); 0,97 (*s*, CH_3 –C(11)). $^{13}\text{C-NMR}$ (22,5 MHz, C_6D_6): 145,42, 140,32 (*2s*, C(1), C(5)); 136,58 (*s*, C(4)); 124,29 (*s*, C(10)); 35,00, 34,73 (*2t*, C(3), C(9)); 30,34 (*d*, C(6)); 28,93 (*t*, C(2)); 28,66 (*q*, C(12)); 26,27 (*d*, C(7)); 25,79 (*t*, C(8)); 23,56 (*q*, C(14)); 20,69 (*s*, C(11)); 16,57 (*q*, C(13)); 16,03 (*q*, C(15)). MS: 202 (99,8, M^+), 187 (81,3), 159 (100), 145 (99,5), 131 (99,7), 117 (56,2), 91 (59,1), 41 (59,1).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. H. List, L. Hörhammer, 'Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis', 4. Neuaufl., Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New-York, 1976, Vol. 5, S. 934.
- [2] W. A. Poucher, 'Perfumes, Cosmetics, and Soaps', Chapman & Hall, London, 1974, Vol. 1, S. 361.
- [3] D. L. J. Opdyke, *Food Cosmet. Toxicol.* **1976**, *14*, 689.
- [4] E. Gildemeister, F. Hoffmann, 'Die Ätherischen Öle', Akademie-Verlag, Berlin, 1959, Vol. 5, S. 347.
- [5] K. J. Harkiss, P. A. Linley, *Analyst* **1973**, *98*, 819.
- [6] K. J. Harkiss, P. A. Linley, *Planta Med.* **1979**, *35*, 61.
- [7] I. Wahlberg, M. B. Heltje, K. Karlsson, C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3285.
- [8] I. Wahlberg, C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 70.
- [9] I. Wahlberg, C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 353.
- [10] H. D. Friedel, R. Matusch, *J. Chromatogr.*, im Druck.
- [11] A. van der Gen, L. M. van der Linde, J. G. Witteveen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 1433.
- [12] K. B. Becker, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 68; C. J. Pouchert, J. R. Champbell, The Aldrich Library of NMR Spectra, Aldrich Chemical Company, 1974, Vol. 1, Spektrum 39B.
- [13] S. J. Wratten, D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3343.
- [14] A. F. Thomas, M. Ozainne, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2874; C. J. Pouchert, J. R. Champbell, The Aldrich Library of NMR Spectra, Aldrich Chemical Company, 1974, Vol. 1, Spektrum 40B.
- [15] K. Vokáč, Z. Samek, V. Herout, F. Sorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1969**, *34*, 2288.