

STUDIEN IN DER CARANREIHE—II¹

ÜBER DIE PYROLYSE DER ACETATE VON (+) (1R:4R:6S)-
CARAN-*trans*-4-OL UND (+) (1R:4S:6S)-CARAN-*cis*-4-OL;
(+) (1R:6S)- Δ^4 -CAREN UND (+) (1R:4R)-*trans*- $\Delta^{3,8}$ -*p*-MENTHADIEN

K. GOLLNICK und G. SCHADE

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim-Ruhr

(Received 19 July 1965)

Zusammenfassung—Die Pyrolyse des Acetats von (+) (1R:4R:6S)-Caran-*trans*-4-ol (I) führt bei 10 Torr und Temperaturen zwischen 386 und 604° unter Abspaltung von Essigsäure zu einem Kohlenwasserstoff-Gemisch aus (+) (1R:6S)- Δ^4 -Caren (III), (+) (1R:6S)- Δ^3 -Caren (IV) und (+) (1R:4R)-*trans*- $\Delta^{3,8}$ -*p*-Menthadien (VI), dessen Zusammensetzung von der Temperatur abhängt. Dieselben Kohlenwasserstoffe entstehen auch bei der Pyrolyse des Acetats von (+) (1R:4S:6S)-Caran-*cis*-4-ol (II).

Als Primärprodukte der Pyrolyse treten III und IV auf. Während IV unter den Versuchsbedingungen thermisch stabil ist, lagert sich III in einem von der Temperatur abhängigen Verhältnis in VI um. Die Umlagerung verläuft wahrscheinlich über einen cyclischen Übergangszustand (V) unter 1,5-Wasserstoffverschiebung bei gleichzeitiger Öffnung des Cyclopropanrings.

Abstract—Pyrolysis of the acetate of (+) (1R:4R:6S)-Carane-*trans*-4-ol (I) at 10 Torr and temperatures between 386 and 604° yields acetic acid and a mixture of the hydrocarbons (+) (1R:6S)- Δ^4 -Carene (III), (+) (1R:6S)- Δ^3 -Carene (IV), and (+) (1R:4R)-*trans*- $\Delta^{3,8}$ -*p*-menthadiene (VI), the composition of which depends on the temperature. The same hydrocarbons are formed by pyrolysis of (+) (1R:4S:6S)-carane-*cis*-4-ol (II).

The primary products of the pyrolysis are III and IV. Under the conditions used IV is thermostable while III rearranges to VI in an amount which is dependent on the temperature applied. The rearrangement probably occurs via a cyclic transition state (V) by simultaneous 1,5-shift of hydrogen and cleavage of the cyclopropane ring.

DIE Ester der tertiären Alkohole vom Typ des 1-Methylcyclohexan-1-ols lassen sich im allgemeinen zu Verbindungen vom Typ des 1-Methylcyclohex-1-ens und des Methylen-cyclohexans pyrolysieren.²

In der Absicht, nach dieser Methode das Δ^4 (¹⁰)-Caren [“ β -Caren”] darzustellen, pyrolysierten wir daher die Acetate der bekannten Alkohole (+) (1R:4R:6S)-Caran-*trans*-4-ol (I) und (+) (1R:4S:6S)-Caran-*cis*-4-ol (II)³⁻⁵ bei 10 Torr und bei Temperaturen zwischen 386 und 604°. Dabei bildete sich unter Abspaltung von Essigsäure ein Gemisch von drei Kohlenwasserstoffen, dessen prozentuale Zusammensetzung mit der Pyrolysetemperatur variierte (vgl. Abb. 1). Wie noch gezeigt werden wird, handelt

¹ Als *Studien in der Caranreihe I* wird die unter 3 zitierte Arbeit gezählt.

² C. H. DePuy und R. W. King, *Chem. Revs.* **60**, 431 (1960).

³ K. Gollnick, S. Schroeter, G. Ohloff, G. Schade und G. O. Schenck, *Liebigs Ann.* **687**, 14 (1965).

⁴ H. Kuczyński und K. Piatkowski, *Roczniki Chem.* **31**, 59 (1957); *Chem. Abstr.* **51**, 15460h (1957).

⁵ H. Kuczyński und Z. Chabudzinski, *Roczniki Chem.* **34**, 177 (1960); *Chem. Abstr.* **54**, 19784f (1960).

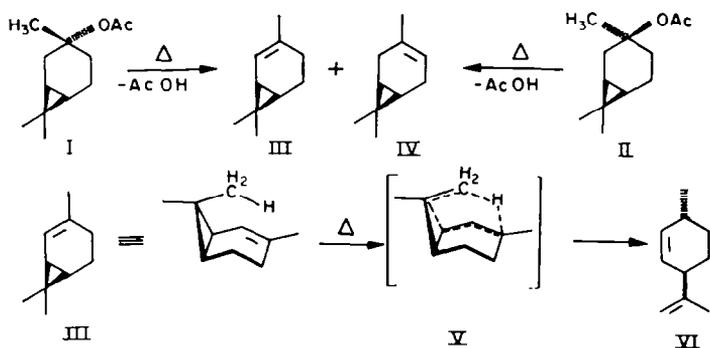
es sich bei den Kohlenwasserstoffen um (+) (1R:6S)- Δ^4 -Caren (III), (+) (1R:6S)- Δ^3 -Caren (IV) und um (+) (1R:4R)-*trans*- $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien (VI). Das erwünschte "B-Caren" wurde dagegen nicht gefunden.

Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, ist der Anteil von Δ^3 -Caren (IV) am Kohlenwasserstoffgemisch praktisch unabhängig von der Pyrolysetemperatur, während die Bildung von Δ^4 -Caren (III) zugunsten von *trans*- $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien (VI) mit steigender Temperatur zurückgeht.

Danach treten also als Primärprodukte der Pyrolyse die beiden Carene (III, IV) in einem von der Temperatur praktisch unabhängigen Verhältnis auf. Während aber IV bis zu Temperaturen über 600° thermisch stabil ist, wird III in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Verweilzeit im Pyrolyserohr in das thermostabile VI umgewandelt.

Dies liess sich dadurch beweisen, dass ein an III angereichertes Pyrolysat in Abwesenheit von Essigsäure unter den pyrolytischen Bedingungen seinen prozentualen Anteil an IV unverändert beibehielt, während III fast quantitativ in VI umgelagert wurde. Unterworfen wir IV und VI in Abwesenheit oder in Gegenwart von Essigsäure den Pyrolysebedingungen, so passierten die Kohlenwasserstoffe unverändert das Pyrolyserohr. Eine Umlagerung des Δ^3 -Carens (IV) in Δ^4 -Caren (III), in *p*- und *m*-Menthadiene (wie z.B. in α -Terpinen, Terpinolen, Dipenten, Sylvestren) oder in *p*- und *m*-Cymol, wie verschiedentlich berichtet wurde,⁶ haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachtet. Ebenfalls haben wir keine Umlagerung von Δ^4 -Caren (III) in Sylvestren und α -Terpinen gefunden, die Semmler und v. Schiller⁷ durch mehrstündiges Erhitzen von III beobachtet haben.

Die stereospezifische Umlagerung von (+) (1R:6S)- Δ^4 -Caren (III) in (+) (1R:4R)-*trans*- $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien (VI) lässt sich am besten mit der Annahme einer über einen cyclischen Übergangszustand (V) verlaufenden 1,5-Wasserstoffverschiebung⁸ unter gleichzeitiger Öffnung des Cyclopropanringes deuten. Die Frage, ob es sich hierbei um eine reversible Umlagerung $\text{III} \rightleftharpoons \text{VI}$ handelt, wie sie z.B. für das System Bicyclo[6.1.0]nona-2,4-dien \rightleftharpoons Cylona-1,4,7-trien gefunden wurde,^{8c} muss zunächst noch offen bleiben.



⁶ C. P. Mathew, K. K. Sugathan und J. Verghese, *J. Sci. Industr. Res.* **22**, 173 (1963); *Chem. Abstr.* **59**, 5200d (1963).

⁷ F. W. Semmler und H. v. Schiller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60**, 1591 (1927).

^{8a} A. P. ter Borg, H. Kloosterziel und N. van Meurs, *Proc. Chem. Soc.* 359 (1962); *Rec. Trav. Chim.* **82**, 717, 741 (1963);

^b D. S. Glass, J. Zirner und S. Winstein, *Proc. Chem. Soc.* 276 (1963);

^c W. R. Roth, *Liebigs Ann.* **671**, 10, 25 (1964);

⁴ R. Rienäcker, *Brennstoff-Chemie* **45**, 206 (1964).

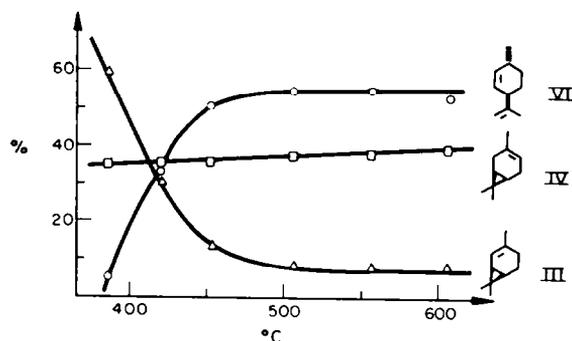


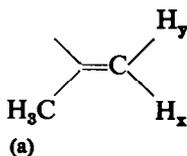
Abb. 1. Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemischs nach der Pyrolyse des Acetats von (+) (1R:4R:6S)-Caran-*trans*-4-ol (I).

Bei der Strukturaufklärung richtete sich unsere Arbeit zunächst darauf, die bei der Pyrolyse oberhalb von 500° vorwiegend auftretenden Produkte IV und VI zu untersuchen. Wir pyrolysierten I bei 510°/10 Torr und erhielten durch wiederholte Fraktionierung IV und VI in gaschromatographisch einheitlicher Form. IV liess sich anhand seiner physikalischen Konstanten, seines IR- und NMR-Spektrums sofort als das bekannte (+) (1R:6S)- Δ^3 -Caren identifizieren.

Die Aufklärung der Struktur und der absoluten Konfiguration von VI gestaltete sich folgendermassen:

Verbindung VI besitzt in seinem IR-Spektrum die charakteristischen Banden für eine *cis*-Doppelbindung bei 731 cm^{-1} und für eine $\text{CR}_2=\text{CH}_2$ -Gruppe bei 890 cm^{-1} , sowie eine starke C=C-Valenzschwingungsbande bei 1643 cm^{-1} . Eine Konjugation der beiden Doppelbindungen konnte auf Grund des IR- und des UV-Spektrums ausgeschlossen werden. Im NIR-Spektrum trat bei 6150 cm^{-1} die für eine $\text{CR}_2=\text{CH}_2$ -Gruppe charakteristische Bande auf, deren ϵ -Wert (= 0.20) das Vorliegen nur einer solchen Gruppe anzeigt.⁹ Aus dem NMR-Spektrum von VI ergibt sich das Verhältnis Vinylprotonen:restliche Protonen = 4:12. Das bei $\tau = 9.08$ und 8.97 auftretende Signal (Dublett mit $J = 7\text{Hz}$) entspricht einer CH_3 -Gruppe des Strukturelements

$\text{CH}_3-\text{C}-\text{H}$. Für eine Isopropylengruppe



finden sich die Signale bei $\tau = 8.32$ (Triplet, $J_{a-x} \approx J_{a-y} \approx 1 \text{ c/s}$; 3 Protonen entspr. einer CH_3 -Gruppe) und bei $\tau = 5.33$ (schlecht aufgelöstes Quartett; $J_{x-a} \approx J_{y-a} \approx 1 \text{ c/s}$; 2 Vinylprotonen). Ferner entspricht das Signal bei $\tau = 4.52$ (Singulett) 2 olefinischen Protonen.

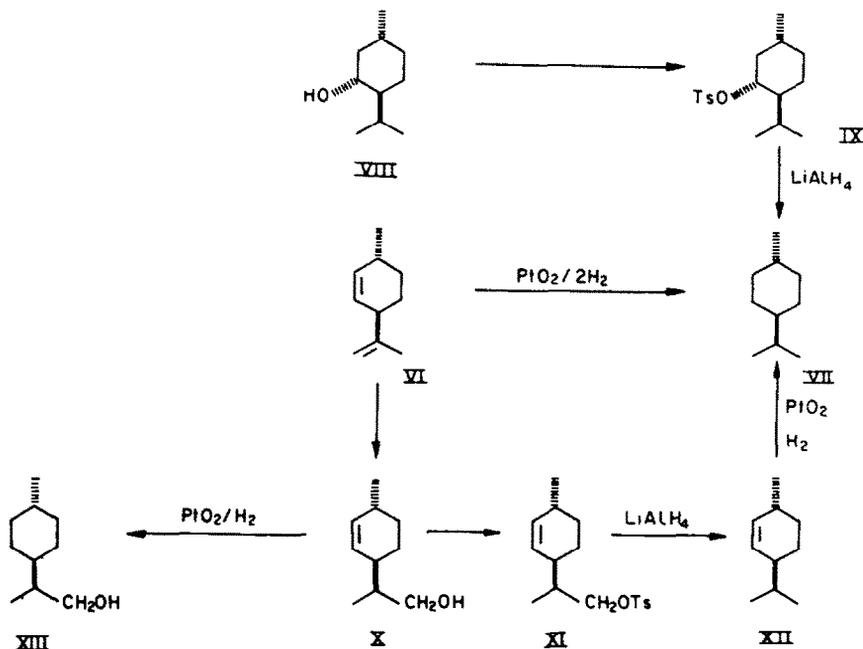
Entsprechend den spektroskopischen Befunden nimmt VI zwei Mol H_2 /Mol VI bei der katalytischen Hydrierung mit PtO_2 auf. Hierbei entsteht als einziges Produkt das *trans-p*-Menthan (VII), das wir zum Vergleich durch LAH-Reduktion des Tosylats

^{9a} R. F. Goddu, *Analyt. Chem.* **29**, 1790 (1957);

^b G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter und G. Ohloff, *Liebigs Ann.* **674**, 93 (1965).

(IX) von (-)-Menthol (VIII) darstellten. Damit war die Struktur von VI als *trans*- $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien sichergestellt.

Zur Festlegung der absoluten Konfiguration von VI als (+) (1R:4R)-*trans*- $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien überführten wir VI durch aluminium-organische Synthese* in den primären Alkohol X, dessen Tosylat XI durch LAH zum bekannten (+) (1R:4R)-*trans*- Δ^2 -*p*-Menthen (XII)¹⁰ reduziert wurde. Damit ist auch die absolute Konfiguration des neuen Alkohols X, der sich zum *trans-p*-Menthan-9-ol (XIII) hydrieren lässt, als (+) (1R:4R)-*trans*- Δ^2 -*p*-Menthen-9-ol festgelegt.



In der Literatur ist bereits mehrfach die Darstellung von (-)-*trans*- $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien beschrieben worden.¹¹ Das bisher reinste Produkt ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -148.9^\circ$) haben Pigulewski und Koshina¹² dargestellt. (+)-*trans-p*- $\Delta^{2,8}$ -Menthadien ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +127.5^\circ$; berechnet aus $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +133.5^\circ$ und $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +153.4^\circ$) ist von Doeuve¹³ erhalten worden. Beiden Substanzen wurden aufgrund ihrer genetischen Beziehungen zu den verwendeten Ausgangsmaterialien die absoluten Konfigurationen (1S:4S) bzw. (1R:4R) zugeschrieben.¹⁴ Da unser Produkt VI eine Drehung von

*Herrn Dr. Rienäcker, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, möchten wir auch an dieser Stelle für die Durchführung der Synthese bestens danken.

¹⁰ W. Hüchel, W. Tappe und G. Legutke, *Liebigs Ann.* **543**, 191 (1940);

^b W. Hüchel und C. M. Jennewein, *ibid.* **683**, 100 (1965);

^c A. J. Birch, *Ann. Rep. Progr. Chem.* **47**, 190 (1950);

^d K. Freudenberg und W. Hohmann, *Liebigs Ann.* **584**, 54 (1953);

^e K. Freudenberg und W. Lwowski, *ibid.* **587**, 213 (1954).

¹¹ vgl. E. Gildemeister und F. Hoffmann, *Die ätherischen Öle* Bd. IIIa, S. 74. Akademie-Verlag, Berlin (1960).

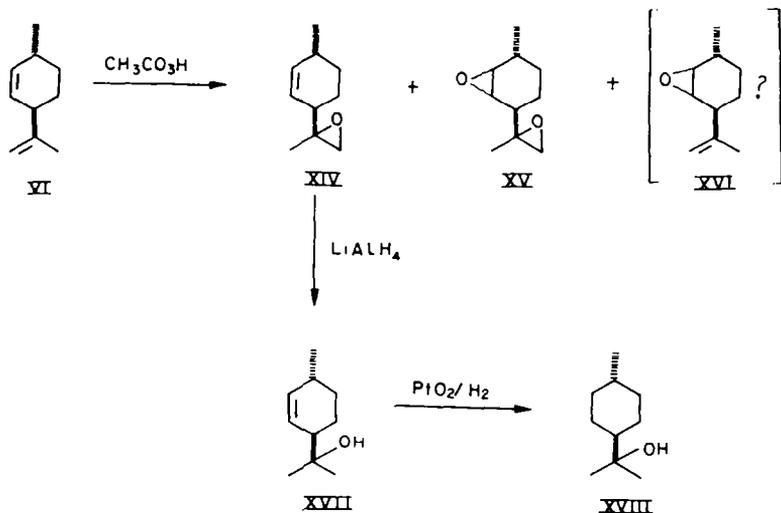
¹² G. W. Pigulewski und I. S. Koshina, *J. Allg. Chem.*, Russ. **25**, 416 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 2500 (1956).

¹³ J. Doeuve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4] **53**, 170 (1933).

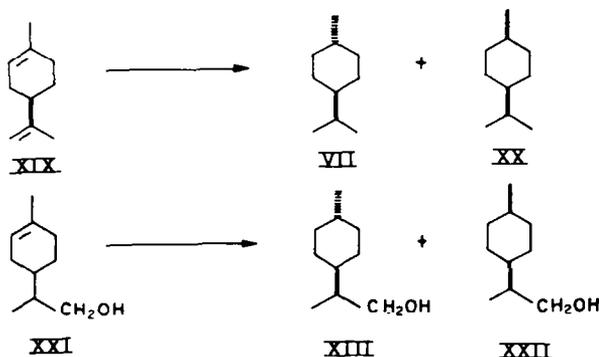
¹⁴ *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, 3. Ergänzungswerk, 4. Aufl., Bd. 5, Erster Teil, S. 354. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1963).

$[\alpha]_D^{25} = +221.20^\circ$ aufweist, war ein Beweis seiner Struktur und seiner absoluten Konfiguration (wie oben beschrieben) notwendig geworden.

Die Struktur von VI als diejenige eines *trans*- $\Delta^3,6$ -*p*-Menthadiens geht auch aus der Epoxydierungsreaktion hervor. Hierbei bildet sich neben einem Bis-epoxyd (XV) und einer in sehr geringer Ausbeute entstehenden, unbekanntem Verbindung (XVI?) das (+) (1R:4R)-*trans*- Δ^3 -*p*-Menthen-8,9-epoxyd (XIV), das durch LAH zu (+) (1R:4R)-*trans*- Δ^3 -*p*-Menthen-8-ol (XVII) reduziert wurde. XVII liess sich katalytisch zum bekannten *trans*-*p*-Menthan-8-ol¹⁶ hydrieren.



Im Gegensatz zum Limonen (XIX), das bei der katalytischen Hydrierung mit PtO_2 in Eisessig das erste Mol H_2 schnell, das zweite Mol H_2 dagegen langsam aufnimmt, wird VI unter diesen Bedingungen mit einheitlicher, hoher Reaktionsgeschwindigkeit bis zum gesättigten Kohlenwasserstoff durchhydriert. Ebenso wird das *trans*- Δ^3 -*p*-Menthen-9-ol (X) schneller katalytisch hydriert als das Doppelbindungsisomere Δ^1 -*p*-Menthen-9-ol (XXI), welches ein Gemisch aus *trans*-(XIII) und *cis*-*p*-Menthan-9-ol (XXII) liefert.



Zur Aufklärung der Struktur des thermisch instabilen Produkts III pyrolysierten wir I bei $386^\circ/10$ Torr. Weder durch fraktionierte Destillation noch durch präparative gaschromatographische Trennung* ist es uns bisher gelungen, III rein zu erhalten.

* Herrn Dr. Schomburg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, möchten wir auch an dieser Stelle für seine Hilfe danken.

¹⁶ H. van Bekkum, D. Medema, P. E. Verkade und B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.* **81**, 269 (1962).

Unser bestes Präparat bestand aus 83% III und 17% VI. Anhand des IR-Spektrums dieses Gemisches aber liess sich eindeutig zeigen, dass sich das Gemisch aus (+)- Δ^4 -Caren (III) und wenig *trans*- $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien (VI) zusammensetzt. (+)- Δ^3 -Caren (IV) war im Gemisch nicht vorhanden.

Dagegen gelang uns die Reindarstellung von III durch Destillation und anschliessende präparative gaschromatographische Trennung eines Gemisches von 46% III/54% IV, das wir durch Pyrolyse des Benzoats von (+) (1R:4R:6S)-Caran-*trans*-4-ol (Ia) erhielten. Bei den veränderten Pyrolysebedingungen (320°/760 Torr) trat die Umlagerung von III zu VI nicht ein. Die ausschliessliche Bildung von III und IV unterstützt unsere Annahme, dass auch bei der Pyrolyse der Acetate I und II nur die Carene III und IV als Primärprodukte entstehen. Bemerkenswert ist ferner, dass wie bei der Pyrolyse von I auch bei der von Ia kein " β -Caren" gebildet wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmelzpunkte wurden nach Kofler bestimmt und sind korrigiert. NIR-Spektren wurden in CCl_4 mit dem Gerät Beckman DK-2, IR-Spektren von Filmen zwischen KBr-Platten bzw. von KBr-Presslingen mit einem von G.O. Schenck und G. Pfundt* gemeinsam mit der Firma Ing. S. Brückl, München, entwickelten, Wellenzahl-linear registrierenden Gitterspektralphotometer gemessen. Zur gaschromatographischen Analyse (GC) diente, soweit nicht anders angegeben, das Perkin-Elmer-Fraktometer F6 – 4 HF (100 m Golay-Säule, 4G3). Die Elementaranalysen wurden von Herrn M. Beller, Göttingen, ausgeführt.

Acetat des (+) (1R:4R:6S)-Caran-*trans*-4-ols (I)

(+) (1R:4R:6S)-Caran-*trans*-4-ol (Schmp. 32–33°, $[\alpha]_D^{25} = +23.72^\circ$, Benzol⁹) wurde in Dimethylanilin mit Acetylchlorid verestert. Das gaschromatographisch (gc) einheitliche Acetat besitzt folgende Konstanten: $\text{Sdp}_{11} = 101^\circ$, $n_D^{20} = 1.4605$, $d_4^{20} = 0.9692$, $[\alpha]_D^{25} = +24.32^\circ$ (Benzol, $c = 4.2$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{Acetat}} = 1735$ (C=O) und 1240 cm^{-1} . ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (196.3) Ber: C, 73.43, H, 10.27; Gef: C, 73.28, H, 10.19%.)

Acetat des (+) (1R:4S:6S)-Caran-*cis*-4-ols (II)

(+) (1R:4S:6S)-Caran-*cis*-4-ol (Schmp. 71.5°, $[\alpha]_D^{25} = +8.92^\circ$, Äthanol⁹) wurde in Dimethylanilin mit Acetylchlorid verestert. Das gc einheitliche Acetat besitzt folgende Konstanten: $\text{Sdp}_{12} = 101^\circ$, $n_D^{20} = 1.4654$, $d_4^{20} = 0.9720$, $[\alpha]_D^{25} = +7.99^\circ$ (Benzol, $c = 3.0$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{Acetat}} = 1730$ (C=O) und 1250 cm^{-1} . ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (196.3) Ber. C, 73.43; H, 10.27; Gef: C, 73.24; H, 10.10%.)

Pyrolyse von I zu (+) (1R:6S)- Δ^4 -Caren (III) und (+) (1R:4R)-*trans*- $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien [(+) (1R:4R)-*trans*-Isolimonen] (VI)

Methode. Mittels einer Dosierpumpe (MYL-Pumpe Typ P 6215, Fa. Bölkow, München) wurde ca. 1 ml Acetat (I) pro Minute in einen auf etwa 150° vorgeheizten 25 ml-Kolben getropft, der mit einem 50 cm langen, mit Quarzsplittern gefüllten Quarzrohr (innerer Durchmesser 0.8 cm) verbunden war. Das durch einen 45 cm langen elektrischen Heizmantel beheizte Quarzrohr war weiterhin mit einem absteigenden Kühler und einer Vakuum-Wechselvorlage versehen, in welcher das Pyrolysat bei ca. –10° aufgefangen wurde. Die Pyrolysen wurden stets bei 10 Torr, aber bei verschiedenen Temperaturen des Pyrolyserohres vorgenommen.

(+) (1R:6S)- Δ^4 -Caren (III)

(a) 20 g I wurden bei 386° pyrolysiert. Da wir hierbei etwa 70% des Ausgangsmaterials neben 30% Pyrolysat (Kohlenwasserstoffe und Essigsäure) zurückerhielten, wurde nach Abdestillieren des Pyrolysats der Ester I erneut zur Pyrolyse eingesetzt. Das Pyrolysegut wurde durch Auswaschen von der Essigsäure befreit und bestand nach GC aus 59% III, 35% Δ^3 -Caren (IV) und 6% VI.

* Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr.

Da die fraktionierte Destillation nicht zu reinem III führte, wurde die Auftrennung einer Probe, die aus 64% III, 29% IV und 7% VI bestand, mittels präparativer Gaschromatographie versucht (Wilkinson-Erograph Autoprep A/700, 6 m CW-Säule, He, 150°). Hierbei erhielten wir ein Gemisch aus 83% III und 17% VI (GC), das folgende Konstanten besaß: $n_D^{20} = 1.4743$, $d_4^{20} = 0.8490$, $[\alpha]_D^{25} = +114.3^\circ$ (Benzol, $c = 4.5$). Mit $[\alpha]_D^{25} = +221.2^\circ$ für VI errechnet sich für III: $[\alpha]_D^{25} = +92.5^\circ$ (Benzol). (Lit¹⁶: $n_D^{20} = 1.47505$, $d_4^{20} = 0.8585$). (Lit¹⁷: $[\alpha]_D = +89.37^\circ$).

IR-Spektrum des Gemisches. 2996, 2922, 2865, 2730, 1655, 1510, 1450, 1368, 1340, 1326, 1289, 1245, 1220, 1182, 1162, 1145, 1130, 1100, 1066, 1045, 1022, 1011, 986, 972, 955, (900), 856, 827, 815, 789, 774, 756, (720) und 695 cm^{-1} . Das IR-Spektrum ist, was die Lage der Banden und ihre Intensitätsverhältnisse angeht, mit dem von Naves¹⁶ publizierten praktisch identisch. Es treten aber zusätzlich die (stärksten) Banden von VI auf: 3080 (angedeutet), 1640 (schwach), 1450 (zusammen mit der Caren-Bande: stark), 1375 (mittel), 890 (mittel) und 730 cm^{-1} (schwach).

(b) (+) (1R:4R:6S)-Caran-trans-4-ol wurde in Dimethylanilin mit Benzoylchlorid verestert. Das kristallin anfallende Benzoat Ia zeigt nach Umlösen Schmp. 118–119.5° (Benzin), $[\alpha]_D^{25} = +3.5^\circ$ (CHCl_3 , $c = 2.0$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{Benzoat}} = 1685$ (C=O) cm^{-1} . ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (258.4) Ber: C, 79.03; H, 8.58; Gef: C, 78.95; H, 8.45%).

In Abänderung des bisherigen Pyrolyseverfahrens wurde die Esterspaltung wie folgt vorgenommen: 100 g Ia wurden bei 320° und 760 Torr von oben her durch ein senkrecht stehendes, ungefülltes Pyrolyserohr getrieben, das ablaufende Pyrolysat in einer gekühlten Vorlage aufgefangen und die flüssigen Anteile (48 g) durch Absaugen der auskristallisierenden Benzoesäure isoliert. Nach GC bestand das Kohlenwasserstoffgemisch aus 46% III und 54% Δ^2 -Caren (IV). Durch präp. GC (Perkin-Elmer, Präp. Gaschromatograph F21, 4,5m Säule "OS124", N_2 , 80°) aufgetrennt: III: $n_D^{20} = 1.4758$, $d_4^{20} = 0.864$, $[\alpha]_D^{20} = +97.0^\circ$ (Benzol, $c = 2.2$).

(+) (1R:4R)-trans- Δ^2 -p-Menthadien (VI)

(a) Wir pyrolysierten 75 g I bei 510° und erhielten 74 g Pyrolysat. Nach Auswaschen der Essigsäure verblieben 49 g eines Kohlenwasserstoffgemischs, das nach GC aus 54% VI, 9% III und 37% IV bestand und durch wiederholte Drehbanddestillation bei 20 Torr zwischen 65 und 75° in folgende gc einheitliche Produkte aufgetrennt wurde. Verbindung VI: $\text{Sdp}_{15} = 51^\circ$, $n_D^{20} = 1.4660$, $d_4^{20} = 0.8422$, $[\alpha]_D^{25} = +221.20^\circ$ (Benzol, $c = 2.4$) (Lit.¹²: $\text{Sdp}_{25} = 77\text{--}79^\circ$, $n_D^{20} = 1.4692$, $d_4^{20} = 0.833$, $[\alpha]_{570}^{20} = +133.5^\circ$, $[\alpha]_{440}^{20} = +153.4^\circ$; hieraus berechnet: $[\alpha]_D^{20} = +127.5^\circ$; für (-)-trans-Isolimonen nach Lit.¹²: $\text{Sdp}_{15} = 56\text{--}56.5^\circ$, $n_D^{20} = 1.4662$, $d_4^{20} = 0.8320$, $[\alpha]_D = -148.9^\circ$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{OH}_1\text{-OH}_2} = 3080$, 1785 und 890 cm^{-1} ; $\nu_{\text{OH-OH}}$, $\text{cis} = 3020$ und 731 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}_1\text{-OH}_2}$ und $\nu_{\text{OH-OH}}$, $\text{cis} = 1643$ cm^{-1} .

NIR-Spektrum. $\nu_{\text{OH}_1\text{-OH}_2} = 6150$ cm^{-1} , $\epsilon = 0.20$ (entspr. einer $\text{CR}_2=\text{CH}_2$ -Gruppe^{a,b}).

NMR-Spektrum. (in CCl_4 ; Tetramethylsilan als innerer Standard; Varian A 60) Anzahl der Vinylprotonen: Anzahl der restlichen Protonen = 4:12; speziell: Signal bei $\tau = 9.08$ und 8.97

(Dublett mit $J = 7$ Hz) entspr. 3 Protonen = 1 CH_2 -Gruppe $\text{CH}_2\text{-C-H}$; Signal bei $\tau = 8.32$

(Triplet mit $J_{\text{a-x}} \approx J_{\text{a-y}} \approx 1$ c/s) entspr. 3 Protonen = 1 CH_2 -Gruppe $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C}$ $\begin{matrix} \text{H}_y \\ \text{H}_x \end{matrix}$; Signal

zentriert um $\tau = 5.33$ (schlecht aufgelöstes Quartett mit $J_{\text{x-a}} \approx J_{\text{y-a}} \approx 1$ c/s) entspr. 2 Vinylprotonen; Signal bei $\tau = 4.52$ (Singulett) entspr. 2 cycloolefinischen Protonen. ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (136.2) Ber: C, 88.16; H, 11.84; Gef: C, 88.20; H, 11.72%) Verbindung VI (1.386 g) in 14 ml Eisessig bei -10° verbrauchten 3.182 g Brom, entsprechend 97.7% d.Th. Ein kristallisiertes Tetrabromid wurde nicht erhalten (vgl. Lit¹²).

Verbindung IV: $\text{Sdp}_{30} = 75^\circ$, $n_D^{20} = 1.4729$, $d_4^{20} = 0.8645$, $[\alpha]_D^{20} = +18.30^\circ$ (Benzol, $c = 2.1$); nach GC, IR- und NMR-Spektren identisch mit authentischem Material.

(b) Die Pyrolyse von 20 g II bei 510° lieferte nach Auswaschen der Essigsäure 12 g eines KW-Gemisches, das nach GC aus 40% VI, 36% III und 24% IV bestand. Die Drehbanddestillation führte zu VI und IV, deren physikalische Daten mit den oben angegebenen übereinstimmen.

¹⁶ Y. R. Naves, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 554 (1959).

¹⁷ G. A. Rudakov und A. T. Marchevskii, *Sbornik Statei Obshch Khim.* 2, 1432 (1953); *Chem. Abstr.* 49, 5390 (1955).

(c) Wurde ein aus 59% III, 35% IV und 6% VI bestehendes Kohlenwasserstoffgemisch bei 510° pyrolysiert, so ging III praktisch quantitativ in VI über, während IV unverändert blieb (GC).

Pyrolyse von I in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoff-(KW)-gemische erfolgte gaschromatographisch:

KW	Pyrolysetemperatur					
	386°	418°	452°	504°	555°	604°
III	59	31	14	9	9	9%
IV	35	36	36	37	37	39%
VI	6	33	50	54	54	52%

trans-p-Menthan (VII)

(a) Verbindung VI nahm in Essigsäure mit PtO₂ als Katalysator 2 Mol H₂/Mol VI auf. Sdp₀ = 54–55°, n_D²⁰ = 1.4390, d₄²⁰ = 0.7962, [α]_D²⁵ = ±0° (Benzol, c = 2.2) (Lit.¹⁴: n_D²⁰ = 1.4368, d₄²⁰ = 0.7928).

IR-Spektrum. ν_{OH}, ν_{OH}₂ = 2960, 2920, 2860, 2840, 1470 und 1450 cm⁻¹, ν_{C(OH₂)} = 1386, 1370 und 1175 cm⁻¹; ferner Banden bei 1000 und 890 cm⁻¹, die nach Lit.¹⁵ charakteristisch für VII sind.

(b) Verbindung XII nahm in Essigsäure mit PtO₂ als Katalysator 1 Mol H₂/Mol XII auf. Nach der Aufarbeitung erhielten wir Sdp₁₀ = 56°, n_D²⁰ = 1.4393, d₄²⁰ = 0.7960, [α]_D²⁵ = ±0° (Benzol, c = 2.2) Das Produkt war nach dem IR-Spektrum mit dem aus VI dargestellten Kohlenwasserstoff identisch.

(c) Das nach Lit.^{10b} aus (-)-Menthol (VIII) dargestellte Tosylat IX wurde in abs. Äther mit LAH reduziert und lieferte als einziges Produkt (GC) VII: Sdp₁₁ = 64–65°, n_D²⁰ = 1.4385, d₄²⁰ = 0.7955, [α]_D²⁵ = ±0° (Benzol, c = 2.2). Nach IR-Spektrum identisch mit dem aus VI erhaltenen Produkt.

(d) XIX (α_D = +100°) wurde in Essigsäure mit PtO₂ als Katalysator hydriert, wobei 2 Mol H₂/Mol XIX aufgenommen wurden. Das Hydrierungsprodukt bestand aus 50% VII und 50% XX (GC). Durch präparative gaschromatographische Trennung (Wilkinson-Erograph Autoprep A/700, Säule XF-1150 Cyan-Silicongummi, 6 m, Trägergas: Helium; Temperaturprogramm: 90–150°) erhielten wir: Verbindung VII: n_D²⁰ = 1.4368, d₄²⁰ = 0.7921, [α]_D²⁵ = ±0° (Benzol, c = 2.3). Nach IR-Spektrum identisch mit dem unter (a) dargestellten Produkt.

cis-p-Menthan (XX). n_D²⁰ = 1.4431, d₄²⁰ = 0.8072, [α]_D²⁵ = ±0° (Benzol, c = 2.1) (Lit.¹⁵: n_D²⁰ = 1.4431, d₄²⁰ = 0.8002).

(+) (1R:4R)-*trans*-Δ⁸-*p*-Menthen-9-ol (X)

Verbindung VI (76 g) wurden mit K-Na-[Al(C₂H₅)₂] absolutiert und anschliessend mit Diäthylaluminiumhydrid (46 g) versetzt. Die Lösung wurde 16 Stdn. auf 50° erwärmt, danach mit 140 ml Benzol verdünnt und zwischen 3 und 20° mit Luft oxydiert. Nach 31 Stunden war die Reaktion beendet. Nach der Zersetzung der Reaktionsmischung mit Methanol wurde mit Wasserdampf destilliert und anschliessend die organische Phase i. Vak. destilliert. Der nach GC einheitliche Alkohol X besitzt folgende Konstanten: Sdp₁₀ = 109–110°, n_D²⁰ = 1.4794, d₄²⁰ = 0.9312, [α]_D²⁵ = +108.7° (Benzol, c = 2.1).

IR-Spektrum. ν_{OH-ORH}, ν_{OH} = 3000, 1636 und 724 cm⁻¹; ν_{CH₂OH} = 3330 und 1038 cm⁻¹. (C₁₀H₁₈O (154.2) Ber: C, 77.86; H, 11.76; Gef: C, 77.69; H, 11.67%.)

3,5-Dinitrobenzoat. Schmp. 82–84° (Benzin), [α]_D²⁵ = +75.65° (Benzol, c = 2.0). (C₁₇H₁₆N₂O₆ (348.4) Ber: C, 58.61; H, 5.79; N, 8.04; Gef: C, 58.57; H, 5.88; N, 7.96%.)

*Tosylat von (+) (1R:4R)-*trans*-Δ⁸-*p*-Menthen-9-ol (XI)*

Verbindung X (30 g) wurden in Pyridin (120 ml) mit *p*-Toluol-sulfochlorid (40.5 g) teilweise bei 0° versetzt. Nach 3 Tagen wurde das Tosylat (XI) durch Ätherextraktion isoliert. Aus Benzin: Schmp. 51–52°, [α]_D²⁵ = +57.2° (CHCl₃, c = 2.2). (C₁₇H₂₄SO₃ (308.4) Ber: C, 66.20; H, 7.84; Gef: C, 65.99; H, 7.96%.)

(+) (1R:4R)-trans- Δ^2 -p-Menthen-2(XII)

Verbindung XI (50 g) wurde in absol. Äther mit LAH (6.3 g) reduziert. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wurde wässr. Ammonchloridlösung zugesetzt und der Kohlenwasserstoff aus der Ätherphase isoliert. Nach der Destillation im Vakuum war das Produkt einheitlich (GC): $\text{Sdp}_{12} = 52\text{--}53^\circ$, $n_D^{20} = 1.4516$, $d_4^{20} = 0.8155$, $[\alpha]_D^{24} = +115.3^\circ$ (Benzol, $c = 2.2$). (Lit.¹⁰⁰: $n_D^{20} = 1.4516$, $d_4^{20} = 0.81562$, $[\alpha]_{578}^{20} = +135.7^\circ$, $[\alpha]_{589}^{20} = +126.7^\circ$ (in Substanz)).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{OH}-\text{OH, etc.}} = 3010, 1645$ und 726 cm^{-1} ; in allen Einzelheiten identisch mit dem publizierten Spektrum.¹⁰⁰

trans-p-Menthan-9-ol (XIII)

Verbindung X in Eisessig nahm in Gegenwart von PtO_2 bei Raumtemperatur 1 Mol H_2 /Mol X auf. Das rohe Hydrierungsprodukt war bereits gc einheitlich: $\text{Sdp}_{p.s} = 104\text{--}107^\circ$, $n_D^{20} = 1.4660$, $d_4^{20} = 0.9136$, $[\alpha]_D^{20} = \pm 0^\circ$ (Benzol, $c = 2.0$). (Lit.¹⁰: für ein *cis-trans*-Isomerenmisch (24:76): $n_D^{20} = 1.4661$, $d_4^{20} = 0.9081$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{RCH}_2\text{OH}} = 3330$ und 1030 cm^{-1} ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (156.2) Ber: C, 76.86; H, 12.90; Gef: C, 76.75; H, 12.82%).

3,5-Dinitrobenzoat. Schmp. $78\text{--}80^\circ$ (Benzin), $[\alpha]_D^{20} = \pm 0^\circ$ (Benzol, $c = 2.0$). ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (350.4) Ber: C, 58.27; H, 6.33; N, 8.00; Gef: C, 58.26; H, 6.44; N, 8.02%).

Die Hydrierung von Δ^1 -p-Menthen-9-ol (XXI) (erhalten von Dr. E. Klein, Dragoco, Holzminden, $n_D^{20} = 1.4860$, $d_4^{20} = 0.9413$, $[\alpha]_D^{24} = -70.9^\circ$, Benzol, $c = 2.0$) in Eisessig in Gegenwart von PtO_2 lieferte ein Alkoholgemisch (5:4, GC) ($n_D^{20} = 1.4594$, $d_4^{20} = 0.9154$, $[\alpha]_D^{24} = \pm 0^\circ$ (Benzol, $c = 2.0$)), das durch wiederholte Destillation (Ringspaltsäule, Fa. Stage, Köln) in zwei gc reine Komponenten aufgetrennt wurde. Die eine Komponente erwies sich nach IR- und NMR-Spektrum und nach ihren physikalischen Daten als mit XIII identisch. Die zweite Komponente ist daher das

cis-p-Menthan-9-ol (XXII)

$\text{Sdp}_{12} = 114^\circ$, $n_D^{20} = 1.4663$, $d_4^{20} = 0.9201$, $[\alpha]_D^{24} = \pm 0^\circ$ (Benzol, $c = 2.3$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{RCH}_2\text{OH}} = 3340$ und 1030 cm^{-1} . ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (156.2) Ber: C, 76.86; H, 12.90; Gef: C, 76.72; H, 12.81%).

3-5-Dinitrobenzoat. Schmp. $45\text{--}46^\circ$ (Benzin), $[\alpha]_D^{20} = \pm 0^\circ$ (Benzol, $c = 2.3$). ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (350.4) Ber: C, 58.27; H, 6.33; N, 8.00; Gef: C, 58.12; H, 6.26, N, 8.04%).

(+) (1R:4R)-trans- Δ^2 -p-Menthen-8,9-oxyd (XIV) und (+)-trans-p-Menthan-2,3; 8,9-dioxyd (XV)

Verbindung VI (38.5 g) wurde in Methylenchlorid (85 ml) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (34 g) mit 50 proz. Peressigsäure (57.6 g) bei -10° umgesetzt. Nach zehnstündigem Nachrühren bei Zimmertemperatur und zweistündigem Sieden unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die Methylenchloridphase mit Sodalösung neutral gewaschen und anschließend das Methylenchlorid abgezogen. Es verblieb ein Rückstand von 43 g, der an einer Drehbandkolonne in zwei Fraktionen aufgetrennt wurde. Der leichtflüchtige Anteil (20.5 g) bestand aus 97% XIV und 3% eines unbekanntes Produktes (XVI?) (GC): $\text{Sdp}_{14} = 77^\circ$, $n_D^{20} = 1.4670$, $d_4^{20} = 0.9283$, $[\alpha]_D^{24} = +118.6^\circ$ (Benzol, $c = 2.1$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{C=O}}$ = 3010, 1646 und 725 cm^{-1} ; $\nu_{\text{BPOxyd}} = 823 \text{ cm}^{-1}$; ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber: C, 78.89; H, 10.59; Gef: C, 78.87; H, 10.60%).

Der schwerflüchtige Anteil (22 g) hatte folgende Daten: $\text{Sdp}_{p.s} = 82\text{--}85^\circ$, $n_D^{20} = 1.4711$, $d_4^{20} = 1.0249$, $[\alpha]_D^{24} = +51.3^\circ$ (Benzol, $c = 2.1$) (nicht ganz reines XV; siehe IR-Spektrum).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{BPOxyd}} = 843 \text{ cm}^{-1}$; [schwache Banden: $\nu_{\text{OH}} = 3480 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1745 \text{ cm}^{-1}$]. ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168.2) Ber: C, 71.39; H, 9.59; Gef: C, 71.59; H, 9.49%). Mol.-Gew. 165 (kryoskop. in Dimethylsulfoxyd)

(+) (1R:4R)-trans- Δ^2 -p-Menthen-8-ol (XVII)

Verbindung XIV (15 g) wurden in absol. Äther mit LAH (2.5 g) reduziert. Nach der Aufarbeitung erhielten wir 14.5 g Reduktionsprodukt, das zu 95% aus XVII bestand (GC). Durch Destillation (Drehbandkolonne) wurde XVII rein erhalten: $\text{Sdp}_{10} = 96\text{--}97^\circ$, $n_D^{20} = 1.4759$, $d_4^{20} = 0.9200$, $[\alpha]_D^{24} = +105.3^\circ$ (Benzol, $c = 2.3$).

¹⁰ E. Klein und W. Rojahn, *Dragoco-Report* 123 (1964).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{ORH}=\text{CRH}, \text{etc}}$ = 3015, 1640 und 725 cm^{-1} ; $\nu_{\text{OR}_2\text{OH}}$ = 3360 und 1135 cm^{-1} ; ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154·2) Ber: C, 77·86; H, 11·76; Gef: C, 77·65; H, 11·52%.)

p-Nitrobenzoat. Schmp. 100–102° (Acetonitril), $[\alpha]_D^{25}$ = +63·0° (CHCl_3 , c = 2·0). ($\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (303·4) Ber: C, 67·31; H, 6·98; N, 4·62; Gef: C, 67·18; H, 6·82; N, 4·67%.)

trans-p-Menthan-8-ol (XVIII)

Die katalytische Hydrierung von XVII mit PtO_2 in Essigester führte nach Aufnahme von 1 Mol H_2 /Mol XVII zu einheitlichem XVIII (GC): $\text{Sdp}_{9,5}$ = 87–89°, Schmp. 35° (Benzin), $[\alpha]_D^{20}$ = $\pm 0^\circ$ (Benzol, c = 2·1). (Lit.¹⁸: $\text{Sdp}_{1,5}$ = 65°, Schmp. 35–36° (Petroläther).)

IR-Spektrum. $\nu_{\text{OR}_2\text{OH}}$ = 3410 und 1118 cm^{-1} ;

p-Nitrobenzoat. Schmp. 96–97° (Benzin). (Lit.¹⁹: Schmp. 96–97° (Benzin).)

¹⁹ O. Zeitschel und H. Schmidt, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **60**, 1372 (1927).