

Synthese und Reaktionen von β -Campholenverbindungen

K. Schulze, K. Wybuwa, H. Trauer und A.-K. Habermann

Leipzig, Fachbereich Chemie der Universität

Eingegangen am 11. August bzw. 12. Januar 1993

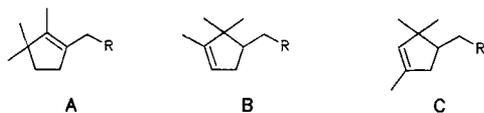
Synthesis and Reactions of β -Campholene Compounds

Abstract. In contrast to the well known α -campholenic (**B**) and fencholenic compounds (**C**) little is known about β -campholenic derivatives (**A**) because of their difficult accessibility. β -Campholenic compounds (**A**) can be obtained: (1) by Baeyer-Villiger oxidation of camphor via lactone **7** and β -dihydrocampholenic lactone (**5**); (2) by Beckmann fragmentation of camphor

oxime via α -(**2**) and β -campholenic nitril (**3**) and the lactone **5**; and (**3**) by acid catalysed rearrangement of α -campholenic derivatives (**B**, **17a, b**). The β -analogous brahmanol (**14**) can be synthesized by the reaction of the β -campholenic bromide (**11**) with methyl diethyl malonate or by rearrangement of brahmanol.

Einleitung

β -Campholenverbindungen (**A**), auch in Naturstoffen gefundene Monoterpene, sind von besonderem Interesse für die Insektenschutz- und Riechstoff-Forschung. Obwohl schon über 100 Jahre bekannt, sind sie bisher wegen ihrer schweren Zugänglichkeit im Gegensatz zu den isomeren α -Campholen- (**B**) und Fencholenverbindungen (**C**) wenig untersucht worden.



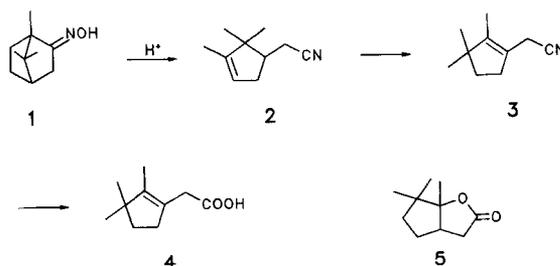
Die ersten Campholenverbindungen erhielten Nägeli [1], Tiemann [2] und Behal [3] durch Einwirkung von Mineralsäuren oder Acetylchlorid auf Campheroxim. Tiemann [4] konnte zwei Säuren isolieren, die er α - und β -Campholensäure nannte, und die Struktur der einen, der α -Campholensäure richtig aufklären. Die erste richtige Struktur der β -Campholensäure (**4**) zusammen mit dem Mechanismus ihrer Bildung durch Umlagerung aus Campheroxim (**1**) über α - (**2**) und β -Campholennitril (**3**) fand Bredt [5] 1901.

Weitere Umlagerungen von α - in β -Campholenverbindungen wurden erst 64 Jahre später zufällig gefunden, und zwar von Goldsmith und Cheer [6] sowie Lewis und Hedrick [7] bei der sauren Behandlung von α -Campholenepoxiden, von Pirisino und Sparatore [8]

bei der Hydrolyse von α -Campholenamiden und von Volkova et al. [9] ausgehend von Photocitral B.

Ende der siebziger Jahre beschäftigten sich Wawrzeńczyk und Zabza [10–12] erstmals mit der gezielten Synthese von β -Campholenverbindungen aus Campheroxim. In Gegenwart von konzentrierter Salzsäure erhielten sie nach 24 Std. ein Gemisch aus 5 % α - (**2**), 47 % β -Campholennitril (**3**) und 46 % nicht verwendbarem β -Dihydrocampholenlacton (**5**), aus dem sie durch aufwendige Destillation 95 %iges β -Nitril (**3**) abtrennen konnten.

Parallel zu unseren eigenen Arbeiten [13, 14] berichteten Cardenas und Kane [15] über die Umlagerung von α - zu β -Campholenverbindungen mittels 43 %iger Phosphorsäure.

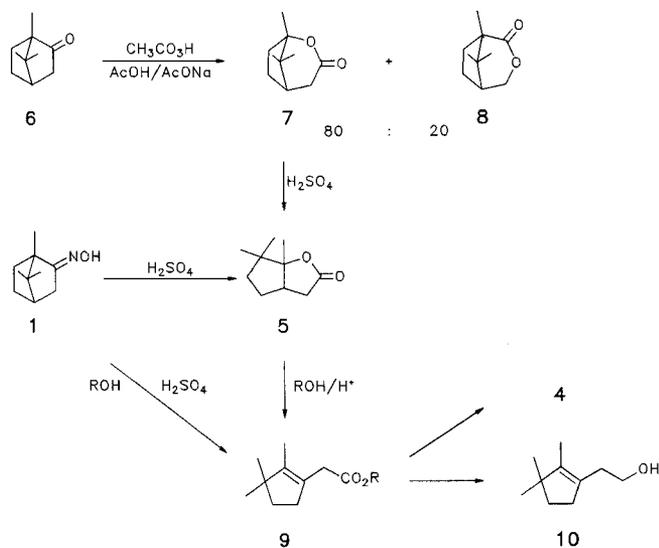


Ergebnisse und Diskussion

Wir haben nun gefunden, daß das bisher als unerwünschtes Nebenprodukt betrachtete β -Dihydrocam-

pholenlacton (**5**) als „Cyclisierungsprodukt“ der β -Campholensäure die Schlüsselverbindung für einen neuen Zugang zu β -Campholenverbindungen darstellt [16, 17]. Die Darstellung des reinen Lactons **7** gelingt auf zwei Wegen:

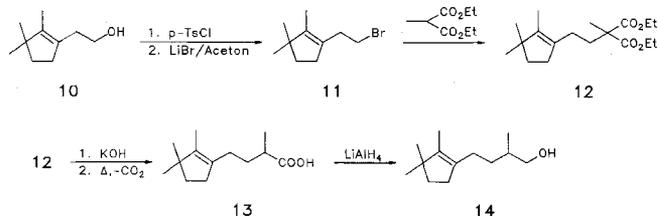
1. Über die Baeyer-Villiger-Oxidation [18] Camphers (**6**). Das primär gebildete Lacton **7** kann ohne vorherige Isolierung mit Schwefelsäure quantitativ zu **5** umgelagert werden, während das isomere Lacton **8** unverändert bleibt. Die Struktur des bei 33–35 °C schmelzenden Lactons **5** folgt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Protonensignalen der geminalen Methylgruppen bei 0,70 ppm und 0,86 ppm sowie der Brückenkopfmethylgruppe bei 1,08 ppm. Lagert man das Lacton **7** in Gegenwart primärer oder sekundärer Alkohole um, erhält man die entsprechenden β -Campholensäureester **9** in 70 %iger (primäre Alkohole) bzw. 60 %iger Ausbeute (sekundäre Alkohole) ausgehend von Campher. Die Protonensignale der geminalen Methylgruppen bei 0,94 ppm, der Allylmethylgruppe bei 1,47 ppm und der Methoxygruppe bei 3,45 ppm im $^1\text{H-NMR}$ beweisen die β -Campholenstruktur.



2. Durch vollständige Umlagerung des Campheroxims (**1**). Schon Wawrzeńczyk et al. [10, 12] hatten festgestellt, daß bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Campheroxim nach der Beckmann-Fragmentierung zum α -Campholennitril (**2**) die Umlagerung zum β -Nitril (**3**) und parallel dazu die Hydrolyse zum Lacton **5** stattfindet. Es gelang jedoch nicht, reine Verbindungen zu gewinnen. Durch 8–10 stündiges Erhitzen von Campheroxim (**1**) mit 80 %iger Schwefelsäure konnten wir die vollständige Umlagerung bzw. Hydrolyse des gesamten α - (**2**) und β -Campholensäurenitrils (**3**) zum β -Dihydrocampholenlacton (**5**) in über 50 %iger Ausbeute erreichen. In Gegenwart von Alkoholen ist auch in diesem Fall die Darstellung der β -Campholensäureester **9** im Eintopfverfahren möglich.

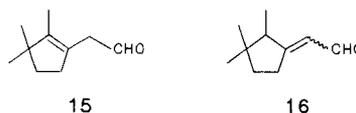
Die β -Campholenester **9** und der daraus leicht darstellbare Alkohol **10** sowie die Säure **4** sind geeignete Ausgangsverbindungen für β -Campholenverbindungen.

Aus dem β -Campholenalkohol (**10**) ist z. B. über eine Malonestersynthese das β -Campholenisomere des Brahmanols^R, eines bekannten synthetischen Sandelholzriechstoffes, darstellbar. Über das Tosylat läßt sich aus dem Alkohol **10** mit Lithiumbromid in Aceton in 42 %iger Ausbeute das β -Campholenbromid (**11**) darstellen. Die Umsetzung mit Methylmalonester ergibt den Ester **12**, dessen Hydrolyse und Decarboxylierung die Säure **13** liefert. Reduktion mit LiAlH_4 führt zum Brahmanolisomeren **14**. Die β -Campholenstruktur ergibt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus den Protonensignalen der geminalen Methylgruppen bei 0,95 ppm und der allylischen Methylgruppe bei 1,49 ppm. Das Dublett der Protonen der Seitenkettenmethylgruppe erscheint bei 0,92 ppm.

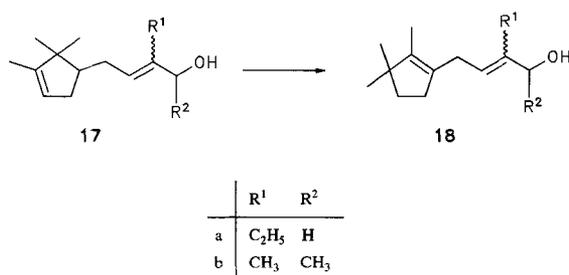


14 hat keinen Sandelholz-Geruch, es besitzt eine camphrig-holzige Geruchsnote.

Der bisher unbekannte β -Campholenaldehyd (**15**) [15] kann verunreinigt, in schlechter Ausbeute durch Kalksalzdestillation der Campholensäure (**4**) und durch Pyridiniumdichromat-Oxidation [19] des Alkohols **10** erhalten werden. Bei der katalytischen Luftoxidation am Silber-Korund-Katalysator bei 300–400 °C entsteht ein Gemisch aus β - (**15**) und γ -Campholenaldehyd (**16**) [20]. Die beste Methode zur Darstellung von **15** ist die Reduktion des β -Campholensäureethylesters (**9**) mit Diisobutylaluminiumhydrid. Der Aldehyd **15** entsteht mit einer Ausbeute von 63 %. Im GC läßt sich kein γ -Aldehyd **16** nachweisen, die Struktur folgt aus den Protonensignalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die geminalen Methylgruppen bei 0,95 ppm, für die Allylmethylgruppe bei 1,51 ppm und für die CHO-Gruppe bei 9,51 ppm.



β -Campholenverbindungen können auch durch Umlagerung aus den α -Isomeren gewonnen werden [2, 5, 8, 10, 15]. Uns gelang die Umlagerung von β -Campholenderivaten mit einem sauren Katalysator bestehend aus Eisessig mit wenigen Tropfen 70%iger Perchlorsäure. Besonders interessant ist die Umlagerung der synthetischen Sandelriechstoffe Brahmanol[®] zu **14** sowie **17 a, b** zu **18 a, b**. In allen 3 Fällen entstehen zunächst die Essigester, die sich aber leicht alkalisch verseifen oder besser mit LiAlH_4 reduzieren lassen.



Der Alkohol **18 a** ist die bisher einzige β -Campholenverbindung mit an Sandel erinnerndem Geruch, die Geruchsnote wird als kräftige, animalisch modifizierte Sandelkörpersnote, jedoch mit lackig-technischer Beiznote beschrieben. **18 b** besitzt eine sehr kräftige, harzig-balsamische Note mit wurzig-würziger Nebennote.

Die Umlagerung des α -Campholenaldehyds (**B**, R = CHO) führt nur als Nebenprodukt (6 %) zum β -Campholenaldehyd (**15**), Hauptprodukt (54 %) ist der α , β -ungesättigte Aldehyd, der γ -Campholenaldehyd (**16**), der bisher nur als Nebenprodukt isoliert worden war und nicht rein gewonnen werden konnte [15].

Im ¹H-NMR-Spektrum von **16** erscheinen die Protonen der geminalen Methylgruppen bei 0,89 und 1,33 ppm, das Dublett der dritten Methylgruppe bei 1,09 und das Proton der Aldehydgruppe bei 9,80 ppm. Das Methinproton an der Doppelbindung erscheint bei 6,95 ppm. Über die Umlagerung von α -Campholenepoxiden zu im Fünfring sauerstoff-funktionalisierten β -Campholenderivaten berichten wir an anderer Stelle [21].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Bestimmung der Brechungsindizes erfolgte an einem Abbé-Refraktometer der Fa. Carl-Zeiss Jena. Die IR-Spektren wurden als Film mit dem Spektrometer M 80 der Fa. Carl-Zeiss Jena aufgenommen.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten BS 587 A der Fa. Tesla und MSL 300 der Fa. Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm gegen den inneren Standard TMS angegeben. Die Massenspektren wurden an dem Gerät VG 12-250 der Fa. Masslab aufgenommen.

Die Aufnahme der Gaschromatogramme erfolgte an den Geräten HP 5940 A und HP 58902 der Fa. Hewlett Packard sowie am Moduline 2700 der Fa. Varian.

Die Bestimmung der Elementarzusammensetzung erfolgte mit dem Elementalanalyser CHN-Rapid der Firma Heraeus.

β -Dihydrocampholenlacton (**5**)

1. 90 g (0,6 mol) Campher (**6**) und 30 g (0,36 mol) Natriumacetat werden in 300 ml Eisessig gelöst und 210 ml 40%ige Peressigsäure werden zugegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur im Dunkeln stengelassen und durch Gaschromatographie die vollständige Umsetzung des Camphers überprüft (15–20 Tage). Dann wird überschüssige Peressigsäure mit Bisulfitlösung zersetzt, und 50 ml konzentrierte Schwefelsäure werden zugegeben. Nach 24 Stunden wird die Mischung in 2 l Wasser gegossen, mit Natronlauge auf pH 3–4 gebracht und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden neutral gewaschen, getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Man erhält 92,7 g farblosen, glasigen Feststoff.

2. 25 g (0,15 mol) Campheroxim (**1**) und 45 g 80%ige Schwefelsäure werden 8 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Gemisch wird mit 200 ml Wasser verdünnt und unter Rühren sowie Kühlung mit Eiswasser mit 33%iger Natronlauge neutralisiert. Ausgeschiedenes Salz wird abfiltriert, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers wird im Vakuum fraktioniert. Man erhält 12,5 g farblosen, glasigen Feststoff, der identisch ist mit **5** nach 1.

2-(2,3,3-Trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)essigsäuremethyl-ester (β -Campholensäuremethylester) (**9 a**)

50,5 g (0,3 mol) Lacton **5** werden in 200 ml abs. Methanol gelöst, 15 ml konzentrierte Schwefelsäure werden zugegeben, und es wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Es wird über Nacht stengelassen, in 1 l Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte werden neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert, man erhält 44,2 g farblose, ölige Flüssigkeit.

2-(2,3,3-Trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)essigsäureethylester (β -Campholensäureethylester) (**9 b**)

25 g (0,15 mol) Campheroxim (**1**), 45 g 80%ige Schwefelsäure und 100 ml Ethanol werden 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung verdünnt und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird im Vakuum fraktioniert. Man erhält 14,7 g farbloses Öl.

2-(2,3,3-Trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)ethanol (β -Campholenalkohol) (**10**)

Zu einer Suspension von 5,2 g (0,14 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ml abs. Ether werden langsam unter Rühren 45,5 g (0,25 mol) β -Campholensäuremethylester (**9a**), gelöst in 100 ml abs. Ether, zugetropft. Es wird anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Kühlung wird mit Eiswasser versetzt. Der dabei gebildete Aluminiumhydroxidniederschlag wird abfiltriert und mit Ether ausgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Man erhält 36,6 g farbloses Öl.

2-(2,3,3-Trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)essigsäure (**4**)

Die Säure wird nach der üblichen Methode durch Verseifung des Esters **9** mit Kaliumhydroxid im entsprechenden Alkohol erhalten. Man erhält farblose Nadeln, die sich aus Cyclohexan umkristallisieren lassen.

1-Brom-2-(2,3,3-trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)ethan (β -Campholenbromid) (**11**)

In eine Lösung von 85 g (0,45 mol) *p*-Toluolsulfochlorid und 46,2 g (0,3 mol) β -Campholenalkohol (**10**) in 250 ml abs. Chloroform werden bei 0–3 °C 48 g (0,6 mol) abs. Pyridin unter Rühren und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zugetropft. Es wird 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend gibt man eine Mischung aus 200 g Eis und 75 ml konzentrierte Salzsäure zu, trennt die Chloroformschicht ab, wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei Raumtemperatur im Feinvakuum (0,5 Torr) von leicht flüchtigen Verunreinigungen befreit. Das gewonnene β -Campholentosylat wird zusammen mit 87 g (1 mol) Lithiumbromid, gelöst in 200 ml abs. Aceton, unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wird noch 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Gemisch wird mit 200 ml Wasser verdünnt, mit Ether extrahiert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers wird im Vakuum fraktioniert. Man erhält 27,3 g farblose, schleimhautreizende Flüssigkeit.

2-Ethoxycarbonyl-2-methyl-4-(2,3,3-trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)buttersäureethylester (**12**)

2,75 g (0,12 mol) Natrium werden in 75 ml Ethanol gelöst. Zur noch heißen Alkoholatlösung tropft man 20,8 g (0,12 mol) Methylmalonsäurediethylester und anschließend 27,1 g (0,125 mol) β -Campholenbromid (**11**) unter Rühren so zu, daß die Lösung mäßig siedet. Dann wird erhitzt, bis die Lösung neutrale Reaktion zeigt. Die Hauptmenge des Alkohols wird nunmehr im schwachen Vakuum unter Rühren abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird mit Eiswasser versetzt, so daß das ausgeschiedene Salz gerade gelöst ist. Nach Abtrennung der organischen Phase wird mit Ether extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Man erhält 13,0 g farbloses Öl.

2-Methyl-4-(2,3,3-trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)buttersäure (**13**)

10,5 g (0,034 mol) **12**, 7 g (0,125 mol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser und 20 ml Ethanol werden 4 Stunden unter

Rückfluß erhitzt. Die Hauptmenge des Ethanols wird abdestilliert. Das zurückbleibende Kaliumsalz der Säure wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung unter Kühlung mittels konzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht. Es wird mit Ether extrahiert, mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Ethers erhaltene Rohprodukt wird in einer Destillationsapparatur auf 160–170 °C erwärmt, wobei sich lebhaft Kohlendioxid entwickelt. Bei 40 Torr wird die Reaktion vervollständigt. Anschließend wird die Carbonsäure im Vakuum destilliert. Man erhält 4,9 g farblosen amorphen Feststoff.

2-Methyl-4-(2,3,3-trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)butanol (**14**)

1. Durch Reduktion der Säure **13** mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether analog Vorschrift für **10**. Man erhält 2,4 g farbloses Öl.
2. Durch Umlagerung von Brahmanol^R nach der allgemeinen Vorschrift zur Umlagerung von α -Campholenverbindungen (s. **14**, **18 a**, **b**). Man erhält 3,7 g farbloses Öl, das identisch ist mit dem Produkt nach 1.

2-(2,3,3-Trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)acetaldehyd (β -Campholenaldehyd) (**15**)

1. 4,4 g (0,02 mol) β -Campholensäureethylester (**9b**) werden in 150 ml abs. Toluol gelöst und auf –79 °C gekühlt. Zu dieser Mischung werden binnen 20 Minuten 30 ml einer 1,2 molaren DIBAL-Lösung in Toluol gegeben. Danach wird 2 Stunden bei –70 bis –80 °C gerührt. Zur Hydrolyse werden 90 ml einer 5 %igen Essigsäure bei der gleichen Temperatur zugetropft. Unter Rühren läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und trennt die organische Phase ab. Es wird mit Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert. Es entstehen 2,15 g (63 %) farblose Flüssigkeit. Kp.: 54 °C / 2 Torr, n_D^{20} : 1,4653.
2. 295 g (1,92 mol) β -Campholenalkohol (**10**) werden binnen 8 Stunden in eine 1 m lange, mit Raschigringen gefüllte Quarzkolonnen, deren Durchmesser 2 cm beträgt, getropft. Der Druck beträgt in der gesamten Apparatur 40 Torr. Die Luftzufuhr wird mit Hilfe eines Rotameters auf 40 l/h eingestellt. Im Vorheizraum der Kolonne wird der Alkohol zunächst bei 300 °C verdampft. In der Mitte der Kolonne befindet sich eine aus Silber auf Korund bestehende 7 cm starke Katalysatorschicht. Die Temperatur im Kontaktraum beträgt 400 °C. Das nach Abkühlung erhaltene Rohprodukt wird im Vakuum destilliert. Es werden 178 g (61 %) tiefgelbe Flüssigkeit gebildet, bestehend aus 77 % **15** und 20 % **16**. **15** ist identisch mit der nach 1. erhaltenen Verbindung.
3. Zu einer heißen Lösung von 16,8 g (0,1 mol) β -Campholensäure (**4**) in 150 ml Wasser werden langsam 5,0 g (0,05 mol) Calciumcarbonat zugegeben und anschließend wird zur Trockne eingedampft. Das gebildete Salz wird mit 19,5 g (0,15 mol) Calciumhydrogencarbonat innig verrieben und möglichst flach in einem waagrecht eingespannten Pyrolyserohr verteilt. Das Rohr wird über einen Kühler und eine eisgekühlte Vorlage mit einer Vakuumpumpe verbunden und bei einem Druck von 20 Torr langsam auf schwache Rotglut (350–400 °C) erhitzt. In der Vorlage sammelt sich

eine Flüssigkeit, die anschließend im Vakuum destilliert wird. Man erhält 3,95 g (26 %) farblose Flüssigkeit, die identisch ist mit **15** nach 1.

4. Zu einer Lösung von 15,4 g (0,1 mol) β -Campholenalkohol (**10**) in 100 ml Dichlormethan werden 37,6 g (0,1 mol) Pyridiniumdichromat gegeben. Die Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird vom entstandenen Niederschlag dekantiert und dieser mit Ether ausgewaschen. Die vereinigten Extrakte werden mit salzsaurer Zinnchloridlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert. Man erhält 6,1 g (40 %) farblose Flüssigkeit, die identisch ist mit **15** nach 1.

*Umlagerungen von α -Campholenverbindungen zu den β -Isomeren (**14**, **18 a**, **b**)*

(Allgemeine Arbeitsvorschrift)

4–5 Tropfen 70 %ige Perchlorsäure werden zu 20 ml Eisessig p. a. gegeben. Diese Mischung gibt man unter Rühren zu einer Lösung von 0,01–0,03 mol des umzulagernden Produktes in 30 ml Eisessig p. a. Es wird eine Stunde gerührt und über Nacht stehengelassen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 50 ml gesättigte Natriumchloridlösung gegeben, mit Ether extrahiert, mit Natriumhydrogenkarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird analog der Vorschrift für **10** mit der entsprechenden Menge Lithiumaluminiumhydrid in Ether reduziert.

*2-Ethyl-4-(2,3,3-trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)but-2-enol (**18 a**)*

Aus 2,0 g α -Campholenverbindung **17 a** erhält man 1,6 g (80 %) farbloses Öl.

Kp.: 110 °C / 1 Torr; n_D^{20} : 1,4866;

$^1\text{H-NMR}$: δ = 0,99 (s, 6H, 2CH₃); 1,57/1,61 (s, 3H, CH₃); 1,70–2,28 (m, 9H); 4,00 (s, 2H, CH₂-OH); 5,21 (s, 1H, C = CH).

*(Z/E)-3-Methyl-5-(2,3,3-trimethyl-cyclopent-1-en-1-yl)pent-3-en-2-ol (**18 b**)*

Aus 2,0 g α -Campholenverbindung **17 b** erhält man 1,7 g (85 %) farbloses Öl. Die Auftrennung mittels Gaschromatographie ergibt ein E/Z-Verhältnis von 55 : 45.

Kp.: 102–105 °C / 1,5 Torr; n_D^{20} : 1,4796;

$^1\text{H-NMR}$: δ = 0,95 (s, 6H, 2CH₃); 1,24/1,46 (d, 3H, CH₃); 1,39–2,28 (m, br., 6H); 1,48 (s, 3H, = C-CH₃); 1,54/1,61 (s, 3H, = C-CH₃); 3,59 (br., 1H, OH); 3,67/3,72 (m, 1H, CH-OH); 5,21/5,27 (m, 1H, = CH).

*2-(2,3,3-Trimethyl-cyclopent-1-yliden)acetaldehyd (γ -Campholenaldehyd) (**16**)*

α -Campholenaldehyd wird analog der für **14**, **18 a**, **b** beschriebenen Methode mit Eisessig/Perchlorsäure umgelagert und nach Aufarbeitung ohne vorherige Reduktion destilliert. Man erhält 1,7 g (57 %) schwach gelbe Flüssigkeit, die im Gaschromatogramm neben 54 % **16** noch 6 % intermediären β -Campholenaldehyd (**15**) enthält.

Kp.: 52–54 °C / 1,8 Torr; n_D^{20} : 1,4498.

Tabelle 1 Physikalische Daten und Elementaranalysen von β - und γ -Campholenverbindungen

Nr.	Ausb. % d. Th.	Kp. °C/Torr	n_D^{20}	Elementaranalyse		Summenformel (Molmasse)
				Ber./Gef. C	H	
4	94	110/2 F. 54–55		71,39	9,59	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ (168,2)
				71,50	9,53	
5	1. 92 2. 50	F. 33–35		71,39	9,59	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ (168,2)
				70,99	9,73	
9 a	81	62–63/2	1,4578	72,47	9,96	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ (182,3)
				72,63	9,80	
9 b	50	62/1	1,4565	73,43	10,27	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ (196,3)
				73,42	10,24	
10	95	72/2	1,4745	77,86	11,76	C ₁₀ H ₁₈ O (154,2)
				77,65	11,89	
11	42	42/0,15	1,4901			C ₁₀ H ₁₇ Br (217,1)
12	35	126,5/0,18	1,4590	69,64	9,74	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ (310,4)
				69,63	9,46	
13	68	121–124/0,46		74,24	10,54	C ₁₃ H ₂₂ O ₂ (210,3)
				74,06	10,39	
14	1. 82 2. 67	83–85/0,5	1,4692	79,53	12,32	C ₁₃ H ₂₄ O (196,3)
				79,26	11,99	

Tabelle 2 ¹H-NMR, IR- und MS-Daten von β- und γ-Campholenverbindungen

Nr.	¹ H-NMR(CDCl ₃ /TMS): δ = ppm (CH ₃) ₂ C< CH ₃ -C (s; 6H)	CH ₃ -C = (s; 3H)	-CH ₂ -C =	Sonstige	IR: ν = cm ⁻¹	MS (70 eV) M ⁺	m/z (% des Basispeaks) Peaks höchster Intensität
4	0,97	1,52	2,27(t; 2H); 3,05(s; 2H)	1,63(t; 2H); 11,56(s; 1H)	3320; 1740	168(37)	125(81) 111(100) 98(67) 55(56)
5	0,70/0,86	1,08(s; 3H)		1,20(m; 2H); 1,51(m; 2H); 1,91(m; 1H); 2,69(s; 2H)	1770; 1240	168(19)	125(37) 111(30) 55(100) 43(61)
9a	0,94	1,47	2,19(t; 2H); 2,89(s; 2H)	1,56(t; 2H); 3,54(s; 3H)	1730; 1240		
9b	0,94	1,49	2,23(t; 2H); 2,99(s; 2H)	1,60(t; 2H); 3,98(q; 2H)	1740; 1175	196(9)	181(47) 107(100) 83(26) 44(91)
10	0,91	1,47	2,18(m; 4H)	1,53(t; 2H); 2,94(s; 1H); 3,46(t; 2H)	3345	154(31)	139(51) 121(18) 107(100) 93(24)
11	0,98	1,52	2,11(t; 2H); 2,60(t; 2H)	1,60(t; 2H); 3,38(t; 2H)	2960; 685	216(7)	201(100) 121(42) 93(36) 79(24)
12	0,95	1,25(t; 6H); 1,43(s; 3H)	1,90(m, 2H); 2,14(t, 2H)	1,61(t; 2H); 1,90(m, 2H); 4,19(q; 4H)	1735; 1235	310(4)	174(91) 128(36) 121(100) 93(22)
13	0,95	1,18(d; 3H)	2,07(m; 4H)	1,58(m; 4H); 2,18(m; 1H); 10,22(s; 1H)	3030; 1715	210(7)	195(44) 121(100) 107(16) 93(21)
14	0,95	0,92(d; 3H)	2,16(m; 4H)	1,52(m; 5H); 3,52(d; 2H); 3,63(s; 1H)	3345	196(12)	181(52) 121(36) 83(92) 40(100)
15	0,95	1,51	2,21(t; 2H); 3,06(d; 2H)	1,63(t; 2H); 9,51(t; 1H)	1740	152(35)	137(100) 109(64) 95(85) 81(55)
16	0,89/1,33	1,09(d; 3H)	1,62-2,8(m; 5H); 6,95(m; 1H); 9,91(d, 1H)		1715	152(23)	137(9) 108(52) 95(100) 81(44)

Literatur

- [1] E. Nägeli, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16** (1883) 2981
[2] F. Tiemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28** (1895) 1079, 2166
[3] A. Behal, C.R. Acad. Sci. **120** (1895) 927; Bull. Soc. Chim. Fr. **19** (1898) 565
[4] F. Tiemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29** (1896) 2612
[5] J. Brecht, Liebigs. Ann. Chem. **314** (1901) 369
[6] D.J. Goldsmith, C.J. Cheer, J. Org. Chem. **30** (1965) 224
[7] J.B. Lewis, G.W. Hedrick, J. Org. Chem. **30** (1965) 4271
[8] G. Pirisino, F. Sparatore, Farmaco, Ed. Sci. **27** (6) (1972)
[9] O.O. Volkova, G.V. Tschërkaev, N.A. Novikov, M.B. Erman, I.S. Aultschenko, V.B. Motschalin, Zh. Org. Khim. **24** (1988) 135
[10] C. Wawrzeńczyk, Pol. J. Chem. **53** (1979) 1497
[11] J. Soloduchó, A. Zabza, Bull. Acad. Pol. Sci. **27** (1979) 447
[12] C. Wawrzeńczyk, Pol. J. Chem. **58** (1984) 135
[13] K. Schulze, A.-K. Habermann, H. Uhlig, DD 296 487, 1991; Chem. Abstr. **116** (1992) P174 483
[14] K. Schulze, H. Trauer, K. Wyßuwa, G. Richter, DD 296 486, 1991; Chem. Abstr. **116** (1992) P 174 482
[15] C.G. Cardenas, B.J. Kane, Abstract des XI. Intern. Kongresses über ether. Öle, Riech- und Geschmacksstoffe, Bd. 5, Neu-Delhi Indien, 12. – 16. 11.1989
[16] H. Trauer, K. Schulze, DD 266 095, 1989; Chem. Abstr. **111** (1989) 233 283
[17] K. Schulze, H. Trauer, Z. Chem. **29** (1989) 59
[18] R.R. Sauers, J. Am. Chem. Soc. **81** (1959) 925
[19] H. Trauer, K. Schulze, DD 279 012, 1990; Chem. Abstr. **114** (1991) 206 629
[20] K. Schulze, K. Wyßuwa, W. Dollase, DD 296 480, 1991; Chem. Abstr. **116** (1992) 173 630
[21] K. Schulze, A.-K. Habermann, H. Uhlig, L. Weber, R. Kempe, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. K. Schulze
Fachbereich Chemie der Universität Leipzig
Talstr. 35
D-04103 Leipzig, Bundesrepublik Deutschland