

STUDIEN IN DER CARANREIHE—III¹

ZUR DARSTELLUNG DES (+) (1R:6S)- $\Delta^{4(10)}$ -CARENS [“ β -CAREN”]

K. GOLLNICK und G. SCHADE

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

(Received 19 July 1965)

Zusammenfassung—Die Bichromat-Oxydation des (–) (1R:6S)- $\Delta^{4(10)}$ -Caren-*trans*-3-ols (I) in Benzol führt zu (–) (1R:6S)- Δ^3 -Caren-10-al (II), das durch Reduktion nach Huang-Minlon zum (+) (1R:6S)- $\Delta^{4(10)}$ -Caren (V) reduziert wird.

Abstract—Oxidation of (–) (1R:6S)- $\Delta^{4(10)}$ -carene-*trans*-3-ol (I) with chromic acid in benzene leads to (–) (1R:6S)- Δ^3 -caren-10-al (II), which is reduced to (+) (1R:6S)- $\Delta^{4(10)}$ -carene (V) by the method of Huang-Minlon.

WÄHREND die Esterpyrolyse der Acetate von Caran-*cis*- und *trans*-4-ol¹ nicht zum erwünschten “ β -Caren” ($\Delta^{4(10)}$ -Caren) führte, gelang die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs durch Oxydation des durch photosensibilisierte O₂-Übertragung auf (+) (1R:6S)- Δ^3 -Caren leicht zugänglichen (–) (1R:6S)- $\Delta^{4(10)}$ -Caren-*trans*-3-ols² und anschließende Reduktion nach Huang-Minlon.

Bei der Oxydation des Alkohols I in Benzol mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure entsteht nicht das I entsprechende Keton ($\Delta^{4(10)}$ -Caren-3-on), sondern unter Allylverschiebung der Doppelbindung das (–) (1R:6S)- Δ^3 -Caren-10-al (II)³.

Verbindung II besitzt in seinem UV-Spektrum ein starkes Absorptionsmaximum bei 227 m μ sowie eine schwache Vorbande bei 296 m μ (in MeOH). In seinem IR-Spektrum finden sich bei 2730 und 2710 die für die CHO-Gruppe charakteristischen C–H-Schwingungsbanden, bei 1685 cm^{–1} die C=O-Valenzschwingungsbande eines α , β -ungesättigten Aldehyds, sowie bei 3000, 1655 (konjugiert zur CHO-Gruppe) und 805 cm^{–1} die C–H-Valenz- und Deformationsschwingungsbanden einer trisubstituierten Doppelbindung. Ferner geht die Struktur von II aus dem in CCl₄ aufgenommenen NMR-Spektrum hervor, das ein Protonenverhältnis von Aldehydproton ($\tau = 0.80$): Vinylproton (zentriert um $\tau = 3.48$; zur Aldehydgruppe konjugiert): restliche Protonen = 1:1:12 zeigt. Die Signale bei $\tau = 8.94$ und 9.30 entsprechen zwei geminalen CH₃-Gruppen, wobei die über dem Cyclohexenring stehende, der Doppelbindung zugewandte CH₃-Gruppe diamagnetisch verschoben ist ($\tau = 9.30$).⁴ Weiterhin ist das Vorhandensein von zwei Cyclopropylprotonen, zentriert um $\tau = 9.2$, zu erkennen.

¹ Studien in der Caranreihe—II. K. Gollnick und G. Schade, *Tetrahedron* **22**, 123 (1966).

² K. Gollnick, S. Schroeter, G. Ohloff, G. Schade und G. O. Schenck, *Liebigs Ann.* **687**, 14 (1965).

³ In gleicher Weise ist in neuerer Zeit Phellandral aus $\Delta^{1(7)}$ -*p*-Menthen-*trans*-2-ol dargestellt worden; vgl. F. Porsch, *Dragoco-Report* **59** (1964).

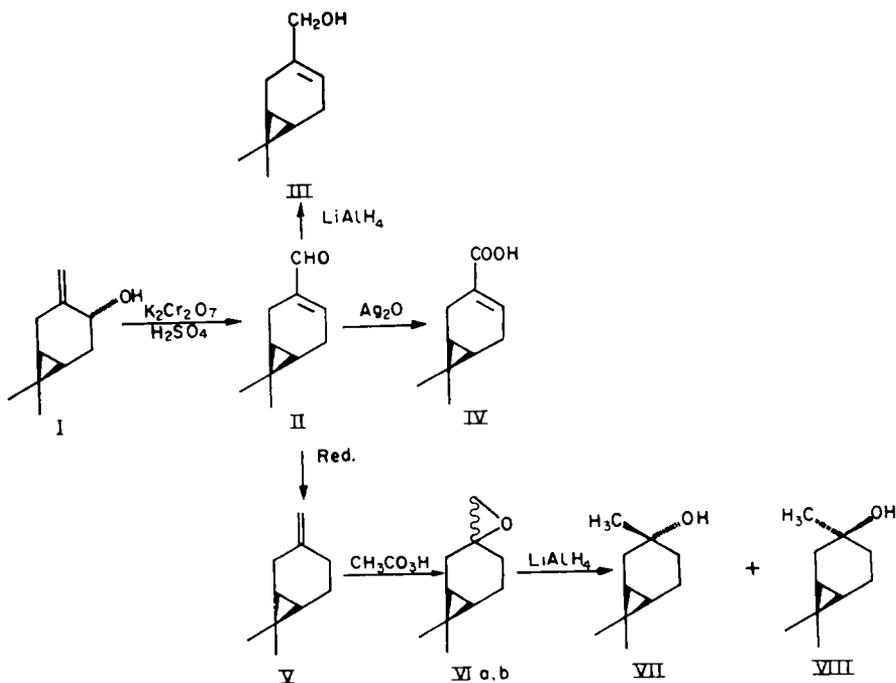
⁴ Vgl. die entsprechenden Verhältnisse beim α -Pinen; s.E.sz. Kováts, *Helv. chim. Acta* **46**, 2705 (1963).

Verbindung II lässt sich durch feuchtes Silberoxyd leicht zu der (+) (1R:6S)- Δ^3 -Caren-10-säure (IV) oxydieren, sowie durch LAH zu (+) (1R:6S)- Δ^3 -Caren-10-ol (III) reduzieren. Die Strukturen von III und IV gehen ebenfalls eindeutig aus ihren IR- und NMR-Spektren hervor.

Die Reduktion von II nach Huang-Minlon führt—wiederum unter Verschiebung der Doppelbindung—zum (+) (1R:6S)- $\Delta^{4(10)}$ -Caren ("β-Caren"; V). Die Struktur dieses Kohlenwasserstoffs haben wir sowohl durch Analyse seines IR- und NMR-Spektrums als auch auf chemischem Wege bewiesen.

So zeigt V die für eine $CR_2=CH_2$ -Doppelbindung charakteristischen IR-Banden bei 3070, 1770, 1650 und 880 cm^{-1} , sowie eine NIR-Bande bei 6120 cm^{-1} , deren ϵ -Wert von 0.30 das Vorhandensein nur einer solchen Gruppe anzeigt.⁵ Im NMR-Spektrum finden sich zwei Vinylprotonen ($\tau = 5.48$), zwei geminale CH_3 -Gruppen ($\tau = 9.04$ und 9.09), zwei Cyclopropylprotonen (zentriert um $\tau = 9.3$) und 4 weitere Protonen.

Die Umsetzung des "β-Carens" (V) mit Peressigsäure führt zu einem Gemisch der beiden Caran-4,10-oxyde (VIa, VIb), welches mit LAH zu den bekannten^{3,6,7} Alkoholen VII und VIII (Verhältnis 2:1) reduziert wurde. Damit ist bewiesen, dass die Reduktion des Aldehyds II nach der Methode von Huang-Minlon zum "β-Caren" (V) führt. (Zum Vergleich führten wir die Reduktion des (–)-Myrtenals durch, wobei wir als einziges Produkt (–)-β-Pinen erhielten.)



In einer Reihe von Arbeiten haben Zacharewicz und Borowiecki über die Darstellung eines Δ^3 -Caren-10-als (durch Belichtung von (+)- Δ^3 -Caren in Gegenwart von

⁵ G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter und G. Ohloff, *Liebigs Ann.* **674**, 93 (1964).

⁶ H. Kuczyński und K. Piatkowski, *Rocz. Chem.* **31**, 59 (1957); *Chem. Abstr.* **51**, 15460h (1957).

⁷ H. Kuczyński und Z. Chabudziński, *Rocz. Chem.* **34**, 177 (1960); *Chem. Abstr.* **54**, 19748f (1960).

O₂, CrO₃ und H₂O), eines Δ^3 -Caren-10-ols (durch SeO₂-Oxydation von (+)- Δ^3 -Caren) und eines $\Delta^{4(10)}$ -Carens (ebenfalls durch SeO₂-Behandlung von (+)- Δ^3 -Caren) berichtet.⁸⁻¹¹ Die von den Autoren für den Aldehyd und den Alkohol angeführten physikalischen Daten stimmen mit den unsrigen nicht überein.

So geben die Autoren u.a. für den Aldehyd eine positive Drehung von +59.2° und für den Alkohol eine negative Drehung von -13.6° an,¹⁰ während wir für II $[\alpha]_D = -25.8^\circ$ und für III $[\alpha]_D = +11.25^\circ$ finden. Das in Lit.¹⁰ für den Aldehyd angegebene IR-Spektrum ist von dem IR-Spektrum von II ebenfalls verschieden. Auch für das $\Delta^{4(10)}$ -Caren stimmen die Daten mit unserem V nur schlecht überein.

Während nicht ausgeschlossen ist, dass die Autoren bereits das $\Delta^{4(10)}$ -Caren in den Händen hatten (allerdings nach unseren Befunden noch in unreiner Form), so ist mit Sicherheit auszuschliessen, dass durch Oxydation von (+)- Δ^3 -Caren mit O₂/CrO₃ unter Belichtung das Δ^3 -Caren-10-al und durch SeO₂-Oxydation des (+)- Δ^3 -Carens das Δ^3 -Caren-10-ol erhalten wurde. Eine erneute Untersuchung dieser Reaktionen erscheint daher wünschenswert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmelzpunkte wurden nach Kofler bestimmt und sind korrigiert. UV- und NIR-Spektren (in CCl₄) wurden 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, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr, gemeinsam mit der Fa. Ing. S. Brückl, München, entwickelten, Wellenzahl-linear registrierenden Gitterspektralphotometer gemessen. Die NMR-Spektren (in CCl₄ mit Tetramethylsilan als innerem Standard) wurden mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen. Zur gaschromatographischen Analyse (GC) diente das Perkin-Elmer-Fraktometer F6-4 HF (100 m Golay-Säule, 4 G3). Die Elementaranalysen wurden von Herrn M. Beller, Göttingen, durchgeführt.

(-) (1R:6S)- Δ^3 -Caren-10-al (II)

Zu einer Lösung von 6.0 g (-) (1R:6S)- $\Delta^{4(10)}$ -Caren-*trans*-3-ol (I)⁸ in 30 ml Benzol wurde eine Mischung von 12.7 g K₂Cr₂O₇ in 19 ml Wasser und 7.6 g konz. H₂SO₄ getropft. Hierbei stieg die Temperatur auf 60° an. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung 2 Stdn. gerührt, anschliessend mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Einengen verblieben 4.5 g Rückstand, die aus 72% II bestanden (GC). Die fraktionierte Destillation mehrerer solcher Rückstände lieferte einheitliches II (GC): Sdp₁₂ = 104°, $n_D^{20} = 1.5077$, $d_4^{20} = 0.9883$, $[\alpha]_D^{25} = -25.8^\circ$ (Benzol, $c = 2.3$).

UV-Spektrum. $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 227, 296 m μ ($\epsilon = 8700, 310$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{CBr}_2-\text{OHR}}$ = 3000, 1655 (konj. zu C=O) und 805 cm⁻¹; ν_{Aldehyd} = 2730, 2710 und 1685 (α, β -unges.) cm⁻¹.

NMR-Spektrum. Anzahl Aldehyd-Protonen:Anzahl Vinylprotonen:Anzahl der restlichen Protonen = 1:1:12. Spezielle Signale bei: $\tau = 0.80$ (1 Aldehyd-Proton), zentriert um $\tau = 3.48$ (1 Vinyl-Proton an der zur Aldehydgruppe konjugierten, trisubst. Doppelbindung). $\tau = 8.94$ und $\tau = 9.30$ (2 geminale CH₂-Gruppen; diejenige bei $\tau = 9.30$ liegt über dem Cyclohexenring der Doppelbindung zugewandt), zentriert um $\tau = 9.2$ (2 Cyclopropylprotonen). (C₁₀H₁₄O (150.2) Ber: C, 79.95; H, 9.39; Gef: C, 79.85; H, 9.49%). Fehlingsche Lösung wird von II reduziert.

Semicarbazon. Schmp. 217–219° (MeOH), $[\alpha]_D^{25} = -55.6^\circ$ (Pyridin, $c = 2.2$) (C₁₁H₁₇N₃O (207.3) Ber: C, 63.74; H, 8.27; N, 20.27; Gef: C, 63.79; H, 8.25; N, 20.33%).

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Schmp. 195–197° (CHCl₃-MeOH), $[\alpha]_D^{25} = -78.3^\circ$ (CHCl₃, $c = 2.4$) (C₁₈H₁₈N₄O₄ (330.3) Ber: C, 58.17; H, 5.49; N, 16.96; Gef: C, 58.17; H, 5.50; N, 16.75%).

Oxim. Schmp. 89–91° (MeOH), $[\alpha]_D^{25} = -22.5^\circ$ (EtOH, $c = 2.0$) (C₁₀H₁₄NO (165.2) Ber: C, 72.69; H, 9.15; N, 8.48; Gef: C, 72.48; H, 9.27; N, 8.57%).

⁸ W. Zacharewicz, J. Krupowicz und L. Borowiecki, *Rocz. Chem.* **33**, 87 (1959); *Chem. Abstr.* **53**, 16194 g (1959).

⁹ W. Zacharewicz, L. Borowiecki und B. Januszewska, *Rocz. Chem.* **36**, 173 (1962); *Chem. Abstr.* **57**, 15159b (1962).

¹⁰ L. Borowiecki und W. Zacharewicz, *Rocz. Chem.* **37**, 1143 (1963); *Chem. Abstr.* **60**, 4185h (1964).

¹¹ L. Borowiecki und W. Zacharewicz, *Rocz. Chem.* **34**, 1181 (1960); *Chem. Abstr.* **55**, 14502i (1961).

(+) (1R:6S)- Δ^8 -Caren-10-ol (III)

Verbindung II (47 g) wurden in absol. Äther mit LAH (9 g) reduziert. Nach Zugabe von NH_4Cl wurde aufgearbeitet. Durch Destillation (Drehband-kolonnen) erhielten wir ein einheitliches Produkt (GC): $\text{Sdp}_{3,4}^0 = 92-94^\circ$, $n_D^{20} = 1.5006$, $d_4^{20} = 0.9850$, $[\alpha]_D^{25} = +11.25^\circ$ (Benzol, $c = 2.0$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{CR}_2=\text{CHR}}$ = 3000, 1680 und 790 cm^{-1} , $\nu_{\text{ROH},\text{OH}}$ = 3320 und 1000 cm^{-1} .

NMR-Spektrum. Anzahl Vinylprotonen:Anzahl Hydroxylprotonen:Anzahl der restlichen Protonen = 1:1:14. Spezielle Signale bei: $\tau = 4.60$ (1 Vinylproton), $\tau = 6.02$ (1 Proton der OH-Gruppe), $\tau = 6.24$ (2 Protonen der $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Gruppe), $\tau = 8.98$ und $\tau = 9.25$ (2 geminale CH_2 -Gruppen; diejenige bei $\tau = 9.25$ liegt über dem Cyclohexenring der Doppelbindung zugewandt). ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber: C, 78.89; H, 10.59; Gef: C, 78.77; H, 10.49%.)

3,5-Dinitrobenzoat. Schmp. $80-81^\circ$ (Acetonitril), $[\alpha]_D^{20} = -2.36^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1.7$) ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (346.3) Ber: C, 58.95; H, 5.24; N, 8.09; Gef: C, 58.86; H, 5.39; N, 8.18%.)

(+) (1R:6S)- Δ^8 -Caren-10-säure (IV)

Verbindung II wurde mit frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach 2 Stdn. wurde vom Silber-Silberoxydschlamm abfiltriert, das Filtrat zunächst mit Äther ausgeschüttelt. Darauf wurde die wässrige Phase mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Äther erneut extrahiert. Nach Absieden des Äthers wurde der krist. Rückstand aus MeOH umkristallisiert. Schmp. $103-104^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = +8.0^\circ$ (MeOH, $c = 2.0$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{CR}_2=\text{CHR}}$ = 3000, 1650 (konj. zu COOH) und 805 cm^{-1} , $\nu_{\text{O=OH}}$ = 3420, 2620, 2520 und 950 (OH) , 1687 (α,β -unges. Säure) und 1285 (Kombinationsbande von C-O-Valenz- und O-H-Deformations-schwingung) cm^{-1} .

NMR-Spektrum. Anzahl "Säure"-Protonen:Anzahl Vinylprotonen:Anzahl der restlichen Protonen = 1:1:12. Spezielle Signale bei: $\tau = -2.2$ (1 Proton der Säuregruppe), zentriert um $\tau = 3.1$ (1 Vinylproton an der zur Säuregruppe konjugierten trisubst. Doppelbindung), $\tau = 8.95$ und $\tau = 9.27$ (2 geminale CH_2 -Gruppen, diejenige bei $\tau = 9.27$ liegt über dem Cyclohexenring der Doppelbindung zugewandt). ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber: C, 72.26; H, 8.49; Gef: C, 72.41; H, 8.32%) Mol-Gewicht 163 (kryoskop. in Dimethylsulfoxyd).

(+) (1R:6S)- $\Delta^{4(10)}$ -Caren (V)

Zu der Mischung aus 506 g Äthylenglykol, 68 g KOH und 137 g 50-proz. Hydrazinhydrat-Lösung wurden 67 g II gegeben und der Kohlenwasserstoff V zusammen mit Äthylenglykol aus einem Claisenkolben bei Normaldruck zwischen 100 und 170° abdestilliert. Das Destillat wurde in Wasser aufgenommen. Durch Ätherextraktion gewannen wir reines V (GC): $\text{Sdp}_{10} = 53^\circ$, $n_D^{20} = 1.4760$, $d_4^{20} = 0.8640$, $[\alpha]_D^{25} = +36.0^\circ$ (Benzol, $c = 2.1$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{CR}_2=\text{OH}_2}$ = 3070, 1770, 1650 und 880 cm^{-1}

NIR-Spektrum. 6120 cm^{-1} , $\epsilon = 0.30$ (entspr. einer $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe⁵)

NMR-Spektrum. Anzahl Vinylprotonen:Anzahl der restlichen Protonen = 2:14. Spezielle Signale bei $\tau = 5.48$ (2 Vinylprotonen der $\text{CR}_2=\text{CH}_2$ -Gruppe), $\tau = 9.04$ und $\tau = 9.09$ (2 geminale CH_2 -Gruppen, diejenige bei $\tau = 9.09$ liegt über dem Cyclohexanring der exocyclischen Doppelbindung zugewandt), zentriert um $\tau = 9.3$ (2 Cyclopropylprotonen). ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (136.2) Ber: C, 88.16; H, 11.84; Gef: C, 88.21; H, 11.78%.)

Gemisch aus Caran-cis- und trans-4,10-oxyd (VIa, VIb)

Verbindung V (10 g) in Methylenchlorid (22 ml) wurde mit wasserfreiem Natriumacetat (8.8 g) versetzt und bei -10° mit 12.3 g 50-proz. Peressigsäure teilweise umgesetzt. Nach 10 Stdn. Nachrühren und 2 Stdn. Sieden unter Rückfluss wurde aufgearbeitet. Durch Destillation erhielten wir das VIa/VIb-Gemisch (GC); $\text{Sdp}_{10} = 80-82^\circ$, $n_D^{20} = 1.4727$, $d_4^{20} = 0.9583$, $[\alpha]_D^{25} = +19.2^\circ$ (Benzol, $c = 2.2$).

IR-Spektrum. ν_{Epoxyd} = 825 cm^{-1} . ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber: C, 78.89; H, 10.59; Gef: C, 79.08; H, 10.70%.)

Gemisch aus (+) (1R:4R:6S)-Caran-trans-4-ol (VII) und (+) (1R:4S:6S)-Caran-cis-4-ol (VIII)

Ein Gemisch von VIa/VIb (4 g) wurde in absol. Äther mit LAH (0.3 g) reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielten wir ein 2:1-Gemisch aus VII:VIII, wie wir durch Zuspritzen der authentischen Verbindungen⁸ feststellten (GC).

Das IR-Spektrum des Gemischs setzt sich additiv aus den Komponenten VII und VIII zusammen.

Das Gemisch VII/VIII wurde in Pyridin mit *p*-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhielten wir das Gemisch der *p*-Nitrobenzoate: Schmp. 105–140°, aus dem nach dreimaligem Durchlauf durch eine Zonenschmelzapparatur (Fa. Baird and Tatlock, London) das *p*-Nitrobenzoat von VIII in reiner Form abgetrennt wurde. Schmp. 143·5–145° (Benzin), $[\alpha]_D^{20} = +2·82^\circ$ (CHCl₃, *c* = 2·2). Aus dem Sumpf der Zonenschmelze konnte der *p*-Nitrobenzoesäure-ester von VII isoliert werden. Nach Umkristallisieren aus Benzin: Schmp. 108–110°, $[\alpha]_D^{20} = +4·76^\circ$ (CHCl₃, *c* = 2·5). In beiden Fällen keine Schmelzpunktserniedrigung mit authentischem Material.

(–)-β-Pinen aus (–)-Myrtenal

Entsprechend der Darstellung von V wurden 5 g (–)-Myrtenal ($n_D^{20} = 1·5010$, $d_4^{20} = 0·9912$, $[\alpha]_D^{20} = -11·02^\circ$ (Benzol, *c* = 2·3)) zu (–)-β-Pinen reduziert¹²: Sdp₁₀ = 58–60°, $n_D^{20} = 1·4766$, $[\alpha]_D^{24} = -24·0^\circ$ (Benzol, *c* = 2·0). (Lit.¹²: $n_D^{20} = 1·4762$, $[\alpha]_D^{25} = -21·5^\circ$). IR-Spektrum identisch mit dem authentischen β-Pinens.

¹² G. Widmark, *Acta Chem. Scand.* **9**, 938 (1955).

¹³ R. Fischer, G. Lardelli und O. Jeger, *Helv. chim. Acta* **34**, 1577 (1951).