

### 310. Kurt Alder und Adolf Grell: Über den *o*-Methylen-norcampher und das Dehydro-santen (2.3-Dimethylen-norbornylan)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 18. Juni 1956)

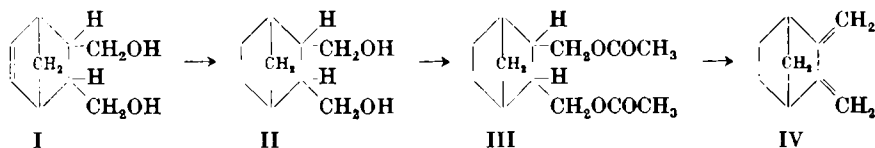
Eine Synthese des bisher unbekanntenen *o*-Methylen-norcamphers wird angegeben.

Einige Beziehungen des kürzlich beschriebenen Dehydrosantens (2.3-Dimethylen-norbornylans) zur Santenreihe, insbesondere seine Überführung in das Santenhydrat („ $\beta$ -Santenol“ von Aschan) und in das  $\alpha$ -Santenol werden verwirklicht.

Die Verwendung des Dehydro-santens als Dien-Komponente bei Dien-Synthesen wird dargetan.

Vor kurzem wurde über die Darstellung des 2.3-Dimethylen-1.4-endomethylen-cyclohexans (IV) berichtet<sup>1)</sup>. Der Kohlenwasserstoff ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse, ganz besonders wegen seiner Beziehungen zum Santen, mit dem er das Kohlenstoffgerüst gemein hat und als dessen Dehydro-Verbindung er aufgefaßt werden kann. Er gibt einer weiteren Entwicklung manchen Anreiz. Die vorliegende Untersuchung stellt einen ersten Beitrag zu dieser Aufgabe vor. Sie knüpft unmittelbar an die ältere Mitteilung an, die sie in zwei Punkten ausgestaltet.

Die Darstellung des „Dehydro-santens“ (2.3-Dimethylen-1.4-endomethylen-cyclohexans, *o*-Dimethylen-norbornylans) (IV) glückte seinerzeit durch die Anwendung des von W. J. Bailey und H. R. Golden<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Verfahrens auf den diprimären Alkohol II, wie er leicht durch Dien-Synthese aus Cyclopentadien und Butendiol mit nachfolgender katalytischer Hydrierung des Adduktes I zu erhalten ist.



Das Diacetat III liefert bei der Pyrolyse bei 520° das Dien IV in hohen Ausbeuten. Über das Studium dieses Kohlenwasserstoffes berichtet der zweite Absatz dieser Mitteilung.

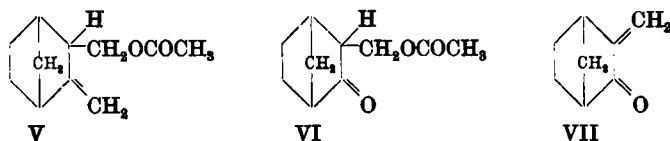
#### *o*-Methylen-norcampher

Als Nebenprodukt bei der Pyrolyse von III kann eine Verbindung isoliert werden, die durch Abspaltung nur eines Moleküls Essigsäure entsteht und der zweifelsohne die Konstitution V eines 2-Methylen-3-acetoxymethyl-1.4-endomethylen-cyclohexans zukommt. Hier tat sich ein erfolgversprechender Weg auf zu dem noch unbekanntenen 3-Methylen-norcampher (VII). Unterwirft man die Monoacetyl-Verbindung V der Ozonisation und das dabei

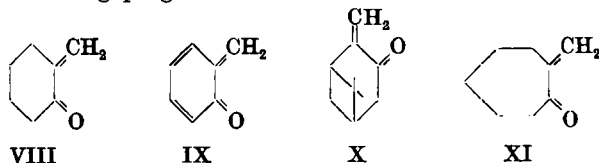
<sup>1)</sup> K. Alder u. W. Roth, Chem. Ber. 88, 412 [1955].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 4780 [1953].

erhaltene Keto-acetat VI einer erneuten Pyrolyse, so erfolgt auch hier die Abspaltung von Essigsäure unter Bildung des 3-Methylen-norcamphers (VII):



Das Keton VII ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem, unverkennbar an Acrolein (mit dem es gewisse Strukturelemente gemeinsam hat) erinnerndem Geruch. Die Lage seiner Absorptionsmaxima im UV:  $\lambda_{\max} = 363 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 1.514$ ;  $\lambda_{\max} = 349 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 1.586$ ;  $\lambda_{\max} = 334 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 1.556$  ist für eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindung charakteristisch. Über sein chemisches Verhalten können wir die folgenden Aussagen machen. Die Verbindung zeigt nicht die ausgesprochene Neigung der brückenlosen Analoga VIII<sup>3)</sup> und IX<sup>4)</sup> zu einer nach Art einer Dien-Synthese und unter Bildung eines Pyranringes verlaufenden Dimerisation, vielmehr gleicht sie in ihrer relativen Beständigkeit dem Pinocarvon (X)<sup>5)</sup>, das keine Tendenz zu einer normalen Dimerisation zeigt, und dem *o*-Methylen-cycloheptanon (XI)<sup>6)</sup>, bei dem sie – im Vergleich zu derjenigen des *o*-Methylen-cyclohexanons (VIII) – nur mäßig stark ausgeprägt ist.



Es liegt nahe, die Ursache für die nicht zu übersehenden abgestuften Differenzierungen in der mehr oder weniger durch Brückenbildung aufgehobenen inneren Beweglichkeit dieser Systeme zu sehen, eine Vorstellung, für deren Prüfung weitere Varianten cyclischer *o*-Methylen-ketone notwendig sind. Ein Weg zu ihnen ist vorgezeichnet durch die hier beschriebene Darstellung des 3-Methylen-norcamphers (VII).

Seine stark herabgesetzte Neigung zur Dimerisation spiegelt sich wider in seinem Verhalten gegenüber Vinyläthern. Es ist bekannt, daß  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen vom Typus des Acroleins und des Crotonaldehydes damit in imponierend glatter Reaktion Pyranring-Verbindungen ergeben, in einem Additionsprozeß, bei dem der Oxo-Sauerstoff als Additionszentrum fungiert<sup>7)</sup>. Entgegen allen Erwartungen ist es bislang nicht gelungen, beim

<sup>3)</sup> C. Mannich u. R. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1874 [1920]; K. Dimroth, K. Resin u. H. Zetzsch, ebenda 73, 1399 [1940]; C. Mannich, ebenda 74, 555 [1941].

<sup>4)</sup> K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 48 [1939].

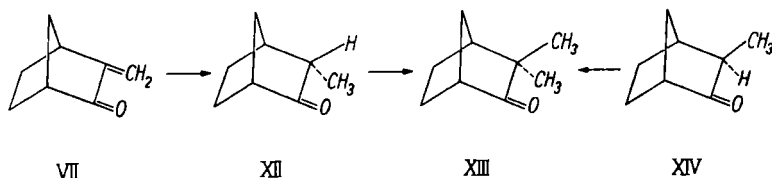
<sup>5)</sup> W. Treibs u. H. Schmidt, Chem. Ber. 82, 218 [1949].

<sup>6)</sup> W. Treibs u. M. Mühlstaedt, Chem. Ber. 87, 407 [1954].

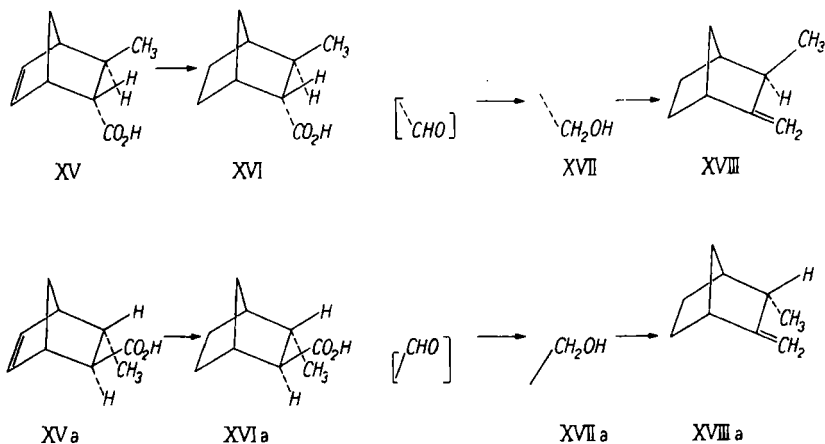
<sup>7)</sup> K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüden, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 926 [1941]; W. S. Emerson, G. H. Birum u. R. I. Longley jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 1312 [1953].

3-Methylen-norcampher (VII) solche Reaktionen zu verwirklichen, obgleich hier durch die Aufhebung der freien Drehbarkeit am Dien-System geradezu ideale Voraussetzungen auch für diese Kategorie von Dien-Synthesen gegeben scheinen. Für diese überraschende Anomalie fehlt zunächst jede Deutung. Auch sie regt neue Fragestellungen an das Experiment an.

Die katalytische Hydrierung des 3-Methylen-norcamphers (VII) nimmt den erwarteten Verlauf. Sie erfolgt sterisch nach dem Schema einer „*exo*-Addition“<sup>8)</sup> von der CH<sub>2</sub>-Brücke her und führt zum *endo*-3-Methyl-norcampher (XII).



Die beiden diastereomeren Formen des gesättigten Ketons, das „*endo*-Apocamphenilon“ (XII) und das „*exo*-Apocamphenilon“ (XIV), sind bekannt. Die eine von ihnen, XIV, wurde erstmalig von O. Diels und K. Alder<sup>9)</sup> durch Methylierung von Norcampher nach der Methode von Haller dargestellt. Später boten die sterisch definierten Addukte von *trans*-Crotonsäure (bzw. *trans*-Crotonaldehyd) an Cyclopentadien S. Beckmann und Mitarbb.<sup>10)</sup> die Möglichkeit, beide Ketone (XIV und XII) in sterisch einheitlicher Form zu bereiten.



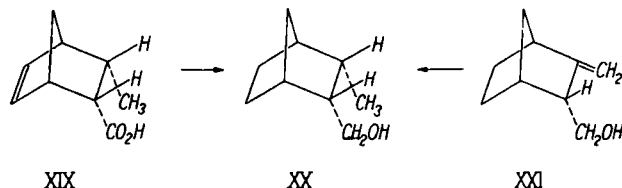
<sup>8)</sup> Über „*exo*-Addition“ s. K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 504, 216, 247 [1933]; 515, 185 [1935]; 525, 183 [1936]; G. Komppa u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 512, 172 [1934]; K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 525, 200 [1936]; K. Alder u. H. A. Dortmann, Chem. Ber. 86, 1546 [1953]; K. Alder u. K. H. Backendorf, Liebigs Ann. Chem. 535, 183 [1938]; R. B. Woodward u. H. Baer, J. Amer. chem. Soc. 70, 1161 [1948]; K. Alder u. W. Roth, Chem. Ber. 88, 412 [1955].

<sup>9)</sup> Liebigs Ann. Chem. 486, 206 [1931]. <sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. 594, 199 [1955].

Der Weg führt von den Addukten Crotonsäure(-aldehyd)/Cyclopentadien XV bzw. XVa über deren hydrierte Formen XVI bzw. XVIa, den Alkoholen XVII bzw. XVIIa zu den beiden Kohlenwasserstoffen *exo*- und *endo*-„Isosanten“ (XVIII und XVIIIa). Daraus gehen die beiden diastereoisomeren Ketone XIV bzw. XII durch Ozonisation hervor.

S. Beckmann und Mitarbb.<sup>10)</sup> geben für das Semicarbazon des *endo*-Apocamphenilons (XII) einen Schmp. von 193° an. Das Semicarbazon des *exo*-Isomeren, auf verschiedenen Wegen dargestellt, schmilzt bei 186°. Das Semicarbazon unseres auf dem oben beschriebenen Wege gewonnenen Ketons XII schmilzt bei 201–202°. Es dürfte das bisher sterisch reinste *endo*-Präparat vorstellen. Bei seiner Methylierung erhält man das erwartete Camphenilon (XIII)<sup>9)</sup>.

Hier mag noch erwähnt sein, daß die katalytische Hydrierung des Monoacetates V durch „*exo*-Addition“ des Wasserstoffes nach der Verseifung den Alkohol XX ergibt, der auch aus dem *endo*-Addukt von *cis*-Crotonsäure an Cyclopentadien durch Reduktion erhalten wird<sup>11)</sup>:



Auch hier verläuft also die Aufnahme von Wasserstoff sterisch nach dem Schema der „*exo*-Addition“.

### Das Dehydro-santen

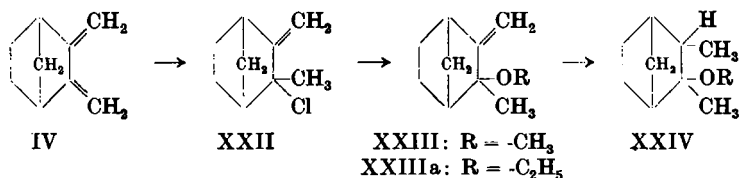
Durch die Dien-Synthese des Cyclopentadiens, vornehmlich mit Malein- und Fumarsäure, Croton- und Isocrotonsäure und dank einer Reihe von methodischen Fortschritten (Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, Acetatpyrolyse) hat in neuerer Zeit die Gruppe des natürlichen Santens (XXVIII) strukturell und sterisch einen Ausbau von seltener Vollkommenheit erfahren: Das Dihydro-santen<sup>12)</sup>, das Parasanten<sup>13)</sup> und das Isosanten<sup>10)</sup> konnten in allen denkbaren sterischen Varianten bereitet werden. Die Darstellung des Dehydrosantens (IV) vervollständigt die Gruppe und fügt ihr einen besonders markanten Repräsentanten hinzu. Die Gruppe des Santens hat vornehmlich in den Händen von F. W. Semmler, O. Wallach, O. Aschan und G. Komppa für die Entwicklung der Chemie bicyclischer Terpene und ihrer Eigenarten, neben den Typen des Camphers und des Fenchons, eine bedeutende Rolle gespielt. Es ist klar, daß die großen Fortschritte im Ausbau der Basis der Santen-Gruppe den älteren Bemühungen neue Antriebe gaben. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir Untersuchungen in Angriff genommen, über deren erste Ergebnisse wir im folgenden berichten.

<sup>11)</sup> K. Wolff, Dissertat. Köln 1953.

<sup>12)</sup> K. Alder u. W. Roth, Chem. Ber. 87, 161 [1954].

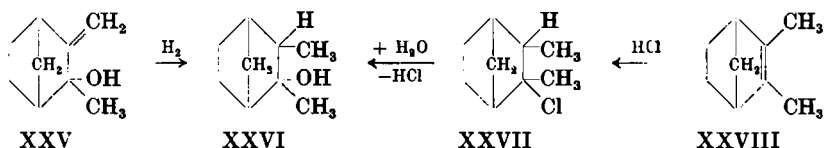
<sup>13)</sup> S. Beckmann u. R. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 574, 76 [1951].

Leitet man einen trockenen Chlorwasserstoffstrom in eine ätherische Lösung von Dehydro-santen (IV) ein, so erhält man in glatter Reaktion ein Monochlorid XXII, das bei Raumtemperatur längere Zeit hindurch beständig ist und sich unzersetzt destillieren läßt. Seine bemerkenswert leichte Alkoholyse, die es schon in der Kälte erleidet und die zu gemischten Äthern XXIII bzw. XXIIIa führt, legt die Annahme nahe, daß das Chlorid die Konstitution eines substituierten Allyl-chlorides XXII besitzt und zudem tertiärer Natur ist:



Die Äther XXIII und XXIIIa lassen sich unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff leicht in die gesättigten Typen XXIV überführen.

Die große Beweglichkeit des Chloratoms in XXII kommt auch bei der Einwirkung von krist. Na-Acetat/Eisessig zum Ausdruck. Dabei entsteht in guter Ausbeute der tert. Alkohol XXV. Ein daneben in untergeordneter Menge gebildetes Acetat geht bei der Verseifung in den gleichen Alkohol über. Seine Konstitution folgt aus dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung. Nach Verbrauch von zwei Atomen Wasserstoff führt sie zu einem gesättigten Alkohol XXVI, der sich als identisch erweist mit dem tertiären „ $\beta$ -Santenol“, wie es O. Aschan<sup>14)</sup> durch Addition von Chlorwasserstoff an Santen (XXVIII) und Hydrolyse des Hydrochlorides XXVII mit Kalkmilch erhalten hat:



Die Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol XXVI ergibt Santen (XXVIII), das also auch auf dem hier aufgezeigten Wege erhalten werden kann, nachdem es schon früher wiederholt durch Dien-Synthese dargestellt wurde<sup>15)</sup>.

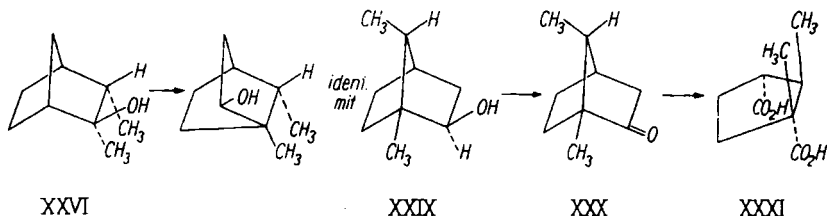
Beim Erhitzen des Santenhydrates (XXVI)\*) mit Eisessig unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure tritt die Wagner-Meerweinsche Umlage-

<sup>14)</sup> Öfersigt Finska, Vetenskaps. Soc. Förhandl. A 53, Nr. 8 [1910].

<sup>15)</sup> O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 486, 202 [1931]; K. Alder u. W. Roth, Chem. Ber. 88, 414 [1955].

\*) Anm.: Von einem Alkohol der Konstitution XXVI eines „Santenhydrates“ sind vier diastereomere Formen zu erwarten. Zwei von ihnen sind bekannt: Das tert. „ $\beta$ -Santenol“ von Aschan und ein „Santenhydrat“ von O. Diels und K. Alder<sup>16)</sup>. Über ihre Konfiguration soll hier keine Aussage gemacht werden. Es sei lediglich vermerkt, daß für den Alkohol von Aschan auf Grund seiner oben angegebenen Darstellungsweise die Methylgruppe an C<sup>3</sup> *endo*-ständig ist („*exo*-Addition“ des Wasserstoffes beim Übergang XXV  $\rightarrow$  XXVI). <sup>16)</sup> Liebigs Ann. Chem. 486, 205 [1931].

rung ein; denn das unter diesen Bedingungen entstandene Acetat gibt bei der Verseifung in guter Ausbeute und hoher Reinheit das  $\alpha$ -Santenol (XXIX). Konstitution und Konfiguration dieses Alkoholes<sup>17)</sup> liegen fest, so daß der gesamte Vorgang wie folgt zu formulieren ist:



Die Oxydation des  $\alpha$ -Santenoles (XXIX) führt – in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur<sup>17, 18)</sup> – zum  $\alpha$ -Santenon (XXX) und schließlich bei weiterem oxydativem Abbau zur *cis*-Santensäure (XXXI)<sup>18)</sup>. Ein Vergleich unserer Präparate mit den auf anderem Wege gewonnenen ergibt zweifelsfrei deren Identität. Dies Ergebnis erscheint in Anbetracht des Umstandes, daß die Hydratisierung sowohl des Santens als auch diejenige der diastereomeren „Isosantene“ sterisch nicht einheitlich verlaufen, bemerkenswert. Diejenige des Santenhydrates (XXVI) liefert praktisch nur  $\alpha$ -Santenol. Auf diese Eigenart wird bei späterer Gelegenheit noch zurückzukommen sein.

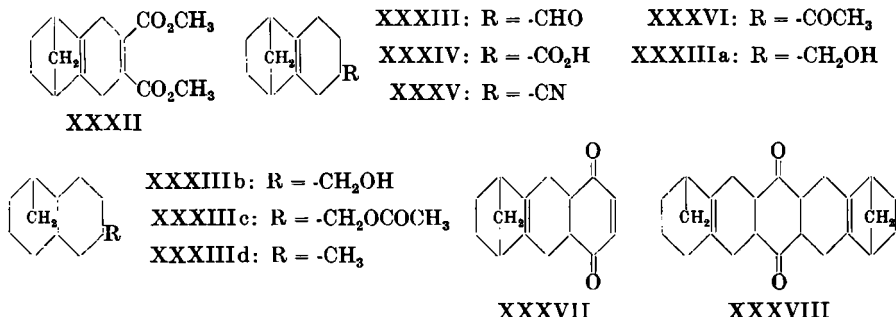
#### Dehydro-santen als Dien-Komponente bei Dien-Synthesen

Schon in der ersten Mitteilung über das Dehydro-santen (IV)<sup>1)</sup> wurde dessen Eignung zu einer Verwendung als Dien-Komponente bei Dien-Synthesen hervorgehoben und am Beispiel seiner Addition an Maleinsäure-anhydrid nachgewiesen. Wir beschreiben im Versuchsteil eine Reihe von weiteren Anlagerungen dieser Art an verschiedene Philodiene, die durchweg mit befriedigenden, in einigen Fällen (wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester (XXXII), Acrolein, *p*-Benzochinon) mit quantitativen Ausbeuten vor sich gehen. Die Addukte an Acrolein (XXXIII), Acrylsäure (XXXIV), Acrylsäurenitril (XXXV), Vinylmethylketon (XXXVI), sowie diejenigen von 1 und 2 Moll. IV an *p*-Benzochinon (XXXVII bzw. XXXVIII) sind Abkömmlinge des Bicyclo-[1.2.2]-heptens, wie u. a. aus ihrer Neigung, mit Phenylazid unter Hydrotriazol-Bildung zu reagieren, hervorgeht. Bei der katalytischen Hydrierung geht die Verbindung XXXIII in den Typus des 5.8-Endomethylen-dekalins über. Auch der Substituent R ist in mannigfacher Weise abwandbar. So erhalten wir aus dem Aldehyd XXXIII den Alkohol XXXIII b, der in bekannter Weise durch Pyrolyse seines Acetates XXXIII c in die Methylene-Verbindung übergeführt werden kann, die, katalytisch hydriert, den Kohlenwasserstoff XXXIII d ergibt. Sie bieten für eine Behandlung theoretischer

<sup>17)</sup> S. Beckmann u. H. Dürkop, Liebigs Ann. Chem. 594, 205 [1955].

<sup>18)</sup> G. Komppa, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1708 [1932]; G. Komppa u. W. Rohrmann, ebenda 67, 828 [1934].

und präparativer Aufgaben, wie später gezeigt werden soll, wertvolle interessante Ansatzpunkte.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Badischen Anilin- & Soda-fabrik und den Farbenfabriken Bayer sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

#### A. *o*-Methylen-norcampher (VII)

Unterwirft man das 2,3-Diacetoxymethyl-1,4-endomethylen-cyclohexan (III)<sup>1)</sup> der Pyrolyse bei 520°, so wird in 65-proz. Ausbeute das Dehydro-santen (IV) gebildet, das bei 67°/50 Torr siedet und eine leichtbewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch ist.  $d_4^{20}$  0.8963,  $n_D^{20}$  1.5033,  $MR$  ber. 39.63<sup>19)</sup>, gef. 39.64.

$C_9H_{12}$  (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.77, 89.67 H 10.19, 10.22

Monoacetat V: In den Rückständen des Pyrolyseproduktes befindet sich neben nicht umgesetztem Diacetat III das Monoacetat V in wechselnder Ausbeute (10–20%). Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 106°.

$C_{11}H_{16}O_2$  (180.2) Ber. C 73.29 H 8.94 Gef. C 73.40, 73.44 H 8.91, 9.10

Ozonisation des Monoacetates V: In Portionen von 10 g, gelöst in Eisessig, wird das Monoacetat V der Ozonisation unterworfen. Nach der Zerstörung des Ozonides mit Wasserstoffperoxyd und Destillation des Lösungsmittels siedet das 3-Acetoxymethyl-1,4-endomethylen-cyclohexanon-(2) (VI) bei 134–135°/12 Torr. Ausb. 40–45% d. Theorie.

Semicarbazon: Feine Nadeln (aus Methanol). Schmp. 181°.

$C_{11}H_{17}O_3N_3$  (239.3) Ber. C 55.21 H 7.16 N 17.56  
 Gef. C 55.34, 55.25 H 7.51, 7.36 N 17.98

Pyrolyse des Acetates VI: Unterwirft man das Acetat VI der Pyrolyse bei 530°, so bildet sich unter Essigsäure-Abspaltung der 3-Methylen-norcampher (VII). Die Essigsäure und das Methylenketon VII werden i. Vak. abdestilliert, das Destillat in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit verd. Natriumcarbonatlösung entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers destilliert das Keton VII bei 69°/11 Torr. Es ist eine leichtbewegliche, acrolein-ähnlich riechende Flüssigkeit. Ausb. 70% d. Theorie. Das Keton wurde mehrere Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt, ohne daß sich Anzeichen einer Dimerisation ergaben.  $n_D^{20}$  1.4951,  $d_4^{20}$  1.0170,  $MR$  ber. 34.89<sup>19)</sup>, gef. 35.03.

$C_8H_{10}O$  (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.71, 78.80 H 8.59, 8.63

<sup>19)</sup> In den berechneten Wert für die Mol.-Refr. ist die Exaltation von 0.6 für eine semicyclische Doppelbindung aufgenommen; siehe hierzu O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 470, 80 [1929].

Semicarbazon: Schmp. 195–196°. Nadeln (aus Methanol).

$C_9H_{18}ON_3$  (179.2) Ber. C 60.31 H 7.31 N 23.44  
Gef. C 60.47, 60.60 H 7.34, 7.52 N 23.49, 23.32

Katalytische Hydrierung: 3 g Methylen-norcampher VII werden in Essig-ester gelöst und mit Raney-Nickel als Katalysator unter Normaldruck und bei Zimmer-temperatur in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge ist nach 10 Min. aufgenommen. Das hydrierte Produkt, der *endo*-3-Methyl-norcampher (XII), siedet bei 68–69°/11 Torr.

Semicarbazon: Schmp. 201–202°. Nadeln (aus wäBr. Methanol).

$C_9H_{18}ON_3$  (181.2) Ber. C 59.64 H 8.34 N 23.18  
Gef. C 59.64, 59.89 H 8.45, 8.52 N 23.09, 23.14

Methylierung von XII nach Haller: Zu einer berechneten Menge Natrium-amid in trockenem Äther läßt man 3 g des Ketons XII unter Rühren langsam zutropfen. Die Reaktion tritt sofort ein, und es wird zur Vervollständigung noch einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Sobald der Ammoniak-Geruch verschwunden ist, läßt man das Reaktionsprodukt erkalten und tropft vorsichtig die berechnete Menge Methyljodid zu. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Eiswasser gegossen, die abgetrennte Ätherschicht mit verd. Schwefelsäure gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Camphenilon (XIII) siedet bei 74–75°/11 Torr.

Semicarbazon: Schmp. 222° (aus Acetonitril).

$C_{10}H_{17}ON_3$  (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.52  
Gef. C 61.52, 61.31 H 8.92, 8.95 N 21.93, 21.86

Die Mischprobe mit einem Semicarbazon der gleichen, auf anderem Wege dargestellten<sup>9)</sup> Verbindung zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

Verseifung des Monoacetates V: 10 g Monoacetat V werden in 2 n alkohol. KOH verseift. Nach beendeter Reaktion wird der Alkohol teilweise verdampft und nach Zugabe von Wasser das Reaktionsprodukt ausgeäthert. Das 2-Methylen-3-hydroxy-methyl-1.4-endomethylen-cyclohexan (XXI) siedet bei 103°/12 Torr.  $n_D^{20}$  1.5066,  $d_4^{20}$  1.0088.

$C_9H_{14}O$  (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.58, 78.40 H 10.23, 10.34

Katalytische Hydrierung: 5 g des Alkohols XXI werden in Methanol gelöst und mit Raney-Nickel als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei Zimmer-temperatur und Normaldruck geschüttelt. In kurzer Zeit werden glatt 2 Wasserstoff-atome aufgenommen. Das 2-Methyl-3-hydroxymethyl-1.4-endomethylen-cyclohexan (XX) siedet bei 102°/11 Torr.

$C_9H_{16}O$  (140.2) Ber. C 77.08 H 11.50 Gef. C 76.89, 76.93 H 11.49, 11.36

B. Dehydro-santen (IV), Santenhydrat (XXVI) und  $\alpha$ -Santenol (XXIX)

Monochlorid XXII: In eine Lösung von 30 g Dehydro-santen (IV) in 50 ccm Äther, die im Eisbad gekühlt ist, leitet man einen langsamen Strom von trockenem Chlorwasserstoff. Sobald die erste Sättigungsgrenze erreicht ist – dies ist deutlich am auftretenden Chlorwasserstoff-Geruch festzustellen – wird das Chlorwasserstoffeingleiten unterbrochen. Nach 2stdg. Stehenlassen der ungekühlten Lösung wird der Äther i. Vak. abdestilliert. Das Monochlorid XXII siedet nach wenig Vorlauf von nicht umgesetztem Dehydro-santen bei 74°/11 Torr. Es ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich in gut verschlossenen Glasgefäßen in der Kälte aufbewahren läßt. Nach längerem Aufbewahren tritt merkliche Zersetzung ein. Das tertiäre Chlorid XXII wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

$C_9H_{13}Cl$  (156.6) Ber. C 69.00 H 8.36 Gef. C 69.42, 69.23 H 8.60, 8.58

Hydrolyse des Chlorids XXII. a) In methanol. Kalilauge: 10 g des Chlorids XXII läßt man unter Kühlung zu einer 2 n methanol. KOH zutropfen. Unter Erwärmung scheidet sich alsbald Kaliumchlorid ab. Die Lösung wird eingeeengt und nach Zufügen von Wasser ausgeäthert. Man wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser und trocknet es



über Natriumsulfat. Der tertiäre Methyläther XXIII, Sdp.<sub>11</sub> 87°, ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von mentholartigem Geruch. Ausb. 90% d. Th.;  $n_D^{20}$  1.4778;  $d_4^{20}$  0.9527.

$C_{10}H_{16}O$  (152.2) Ber. C 78.89 H 10.58 Gef. C 78.51, 78.57 H 10.37, 10.53

b) In Äthanol. Kalilauge verseift, bildet sich der entspr. tertiäre Äthyläther XXIIIa. Sdp.<sub>11</sub> 76°.

Katalytische Hydrierung: Schüttelt man den tertiären Äther XXIIIa, gelöst in Essigester, in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit Raney-Nickel als Katalysator bei Normaldruck und Zimmertemperatur, so wird sehr schnell die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das hydrierte Produkt XXIV siedet bei 81°/12 Torr.

$C_{11}H_{20}O$  (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.27, 78.38 H 11.53, 11.63

c) In Eisessig-Natriumacetat: Zu einer Lösung von 8 g kristallwasserhaltigem Natriumacetat in 80 ccm Eisessig läßt man bei Zimmertemperatur 10 g des tertiären Chlorids XXII langsam zufließen. Als bald scheidet sich Natriumchlorid ab. Zweckmäßig ist es, den Ansatz noch 2 Stdn. zu schütteln. Der Eisessig wird i. Vak. teilweise abdestilliert. Nach dem Erkalten wird Wasser zugesetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt abscheidet, das man in Äther aufnimmt. Die essigsäure Lösung wird mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit verd. Natriumcarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach der Destillation des Äthers siedet die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bei 82–83°/11 Torr. Etwa 10% des Produktes sieden bei 90°/11 Torr. Die bei 82–83°/11 Torr siedende Substanz ist das tertiäre 2-Methyl-3-methylen-1.4-endomethylen-cyclohexanol-(2) (XXV). Die höher siedende Fraktion ist das Acetat des Alkohols XXV. Verseift man in methanolischer Kalilauge, so wird der Alkohol XXV erhalten.

Katalytische Hydrierung: Eine Lösung von 10 g tertiärem Alkohol XXV in Methanol wird in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit Raney-Nickel als Katalysator bei Zimmertemperatur und Normaldruck geschüttelt. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff verläuft sehr schnell. Der hydrierte tertiäre Alkohol, das Santenhydrat (XXVI), siedet bei 88–89°/11 Torr und erstarrt in der wassergekühlten Brücke. Die campher-ähnlich riechende Masse wird auf Ton abgepreßt und wiederholt sublimiert. Schmp. 102–103°<sup>14</sup>).

$C_9H_{16}O$  (140.2) Ber. C 77.08 H 11.50 Gef. C 76.94, 77.15 H 11.41, 11.46

Santen (XXVIII): Eine innige Mischung von 2 g Santenhydrat (XXVI) mit 8 g Kaliumhydrogensulfat wird in einem Fraktionierkolben im Ölbad auf 200° erhitzt. Mit dem Wasser destillieren Öltröpfchen über, die in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet werden. Der Kohlenwasserstoff XXVIII siedet bei 56°/38 Torr. Ausb. 1.1 g.

Hydrotriazol: Läßt man Santen (XXVIII) mit Phenylazid 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen und destilliert das überschüss. Phenylazid i. Vak. ab, so bleibt als Rückstand eine klebrige Masse, die sich in Methanol löst und in feinen Nadeln vom Schmp. 86° wieder abscheidet. Mit einem Hydrotriazol des Santens anderer Darstellung<sup>15</sup>) gemischt, tritt keine Depression des Schmelzpunktes ein.

$C_{15}H_{19}N_3$  (241.3) Ber. C 74.65 H 7.94 N 17.41  
Gef. C 74.56, 74.44 H 8.10, 8.06 N 17.73, 17.78

Wagner-Meerwein-Umlagerung von XXVI: Ein Gemisch von 5 g Santenhydrat (XXVI) mit 10 g Eisessig und kleinen Mengen Schwefelsäure wird 4–5 Stdn. im Wasserbad auf 60–70° erwärmt. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, äthert aus, entsäuert die äther. Schicht mit Natriumcarbonatlösung, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Äthers wird das Acetat i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>14</sub> 94–95°.

Der Geruch des Acetates erinnert an Fichtennadeln. Das Acetat wird mit einer Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Man destilliert die Hauptmenge des Methanols ab und unterwirft

den Rückstand einer Wasserdampfdestillation. Der Ätherauszug des Destillates wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abddestillieren des Äthers hinterbleibt das  $\alpha$ -Santenol (XXIX) als feste Masse, die bei 86°/11 Torr siedet und nach der Reinigung durch Sublimation bei 84–85° schmilzt<sup>17</sup>.

$C_9H_{16}O$  (140.2) Ber. C 77.08 H 11.50 Gef. C 77.36, 77.14 H 11.58, 11.56

$\alpha$ -Santenon (XXX)<sup>17</sup>: 1.5 g  $\alpha$ -Santenol (XXIX) werden in 10 ccm Äther gelöst, mit einer Lösung von 2 g Kaliumdichromat, 2 g Schwefelsäure in 30 ccm Wasser vereinigt und 16 Stdn. kräftig gerührt. Die Ätherschicht trennt man ab, entsäuert und trocknet sie. Das  $\alpha$ -Santenon (XXX) hinterbleibt nach Abddestillieren des Äthers als ölige Flüssigkeit.

Semicarbazon: Verfilzte Nadeln aus Methanol. Der Schmelzpunkt 235–236° stimmt mit den Literaturangaben überein<sup>17</sup>.

$C_{10}H_{17}ON_3$  (195.3) Ber. C 61.51 H 8.77 N 21.52  
Gef. C 61.04, 61.13 H 8.93, 8.92 N 21.83, 21.80

*cis*-Santensäure (XXXI)<sup>17,18</sup>: 2 g  $\alpha$ -Santenol, gelöst in wenig Ligroin, werden in einer berechneten Menge 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung 40 Stdn. geschüttelt. Anschließend wird 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Nachdem das Mangandioxyd-hydrat abfiltriert ist, wird die wäbr. Lösung eingeeengt, nach dem Erkalten mit verd. Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Die Säure wird mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und mit verd. Säure ausgefällt. Die *cis*-Santensäure (XXXI) schmilzt bei 170–171° (feine Blättchen aus Essigester-Ligroin).

$C_9H_{14}O_4$  (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.21 H 7.68

#### C. Dehydro-santen (IV) als Dien-Komponente bei Dien-Synthesen

1. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester: Zu einer Lösung von 6 g Kohlenwasserstoff IV in 15 ccm Benzol werden 8 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester zugefügt. Es wird langsam angewärmt und bei beginnender Reaktion das Reaktionsgefäß mit Eiswasser gekühlt. Zur Beendigung der Umsetzung wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nachdem das Benzol abdestilliert ist, erstarrt der Rückstand. Der 5.8-Endomethylen-1.4.5.6.7.8-hexahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (XXXII) kristallisiert aus Essigester in Form von farblosen Blöcken vom Schmp. 76°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$C_{18}H_{18}O_4$  (282.3) Ber. C 68.68 H 6.91 Gef. C 68.59, 68.70 H 6.92, 7.00

2. Mit Acrolein: Eine Lösung von 30 g Kohlenwasserstoff IV und 18 g Acrolein in 80 ccm Benzol wird im Autoklaven 3 Stdn. auf 120° erwärmt. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert ist, siedet der 5.8-Endomethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-naphthalin-aldehyd-(2) (XXXIII) bei 125°/13 Torr. Ausb. 90–95% d. Theorie.

$C_{12}H_{16}O$  (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.90, 81.60 H 9.21, 9.12

Semicarbazon: Schmp. 178°. Nadeln (aus Methanol).

$C_{13}H_{19}ON_3$  (233.3) Ber. C 66.92 H 8.21 N 18.01  
Gef. C 66.63, 66.71 H 8.31, 8.33 N 17.8

Hydrierung mit Cu-Cr-Oxyd: Das Acrolein-Addukt XXXIII wird in Methanol gelöst, mit Cu-Cr-Oxyd versetzt und im Druckautoklaven bei 150 at und 190° zum Alkohol XXXIIIa hydriert. Nach dem Erkalten wird das Cu-Cr-Oxyd abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Der Alkohol XXXIIIa siedet bei 134°/7 Torr.

$C_{12}H_{18}O$  (178.3) Ber. C 80.85 H 10.17 Gef. C 80.75, 80.70 H 10.30, 10.42

Hydrierung mit Raney-Nickel: Der Alkohol XXXIIIa wird in Methanol gelöst, mit Raney-Nickel versetzt und unter 120 at bei 120° hydriert. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert ist, siedet das 2-Hydroxymethyl-5.8-endomethylen-1.2.3.4.5.6.7.8.9.10-dekahydro-naphthalin (XXXIIIb) bei 140°/7 Torr.

$C_{12}H_{20}O$  (180.3) Ber. C 79.93 H 11.18 Gef. C 79.91, 79.73 H 11.44, 11.50

Ester: 20 g des Alkohols XXXIIIb werden mit Acetanhydrid verestert. Das Acetat XXXIIIc siedet bei 160°/11 Torr.

$C_{12}H_{44}O_2$  (222.3) Ber. C 75.63 H 9.98 Gef. C 75.61, 75.62 H 10.14, 10.18

Pyrolyse des Acetates XXXIIIc: Unterwirft man das Acetat XXXIIIc der Pyrolyse bei 530°, so bildet sich unter Abspaltung von Essigsäure das 5.8-Endomethylen-2-methylen-dekalin. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, mit verd. Natriumcarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der in 65-proz. Ausbeute erhaltene Kohlenwasserstoff zeigt einen Sdp.<sub>11</sub> von 102°.

$C_{12}H_{18}$  (162.3) Ber. C 88.82 H 11.19 Gef. C 88.95, 88.72 H 11.28, 11.35

Katalytische Hydrierung: 10 g 5.8-Endomethylen-2-methylen-dekalin werden in Essigester gelöst und mit Raney-Nickel als Katalysator bei Normaldruck und Zimmertemperatur in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die berechnete Menge Wasserstoff ist in kurzer Zeit aufgenommen. Nach der Aufarbeitung zeigt das 5.8-Endomethylen-2-methyl-dekalin (XXXIII d) einen Sdp.<sub>11</sub> von 98°.

$C_{12}H_{20}$  (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.93, 87.95 H 12.22, 12.16

3. Mit Acrylsäure: 6 g Kohlenwasserstoff IV werden mit 5 g Acrylsäure, gelöst in 50 ccm Benzol, im Bombenrohr 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Benzols siedet die 5.8-Endomethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (XXXIV) bei 120°/0.01 Torr. Ausb. etwa 60% d. Theorie.

$C_{12}H_{16}O_2$  (192.3) Ber. C 75.00 H 8.33 Gef. C 74.98, 74.96 H 8.37, 8.52

4. Mit Acrylnitril: 6 g Kohlenwasserstoff IV, gelöst in 40 ccm Benzol, werden mit 3 g Acrylnitril 7 Stdn. im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Nach der fraktionierten Destillation siedet das 5.8-Endomethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-naphthalin-carbonsäure-(2)-nitril (XXXV) bei 139°/13 Torr. Ausb. 6 g.

$C_{12}H_{15}N$  (173.2) Ber. C 83.24 H 8.67 N 8.09  
Gef. C 83.01, 83.12 H 8.81, 8.79 N 8.02

5. Mit Vinylmethylketon: 10 g Kohlenwasserstoff IV und 5 g Vinylmethylketon werden im Autoklaven 3 Stdn. auf 100° erwärmt. Mit 55-proz. Ausbeute wird das 2-Acetyl-5.8-endomethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-naphthalin (XXXVI), das bei 134°/11 Torr siedet, erhalten.

$C_{12}H_{16}O$  (190.3) Ber. C 82.05 H 9.54 Gef. C 81.66, 81.42 H 9.60, 9.50

Semicarbazon: Schmp. 197° (aus Methanol).

$C_{14}H_{21}ON_3$  (247.3) Ber. C 67.98 H 8.56 N 16.98  
Gef. C 68.16, 68.17 H 8.64, 8.74 N 16.91, 16.71

6. Mit *p*-Benzoquinon: a) 1:1-Addukt: 2 g Kohlenwasserstoff IV und 2 g *p*-Benzoquinon werden in 20 ccm Xylol gelöst und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol umgelöst. Das Addukt XXXVII kristallisiert in gelben Nadeln. Schmp. 114°.

$C_{16}H_{16}O_2$  (228.3) Ber. C 78.92 H 7.06 Gef. C 78.78, 78.71 H 7.21, 7.20

b) 2:1-Addukt: 2 g Kohlenwasserstoff IV und 2 g *p*-Benzoquinon werden in 10 ccm Benzol gelöst und im Bombenrohr 6 Stdn. auf 145° erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert ist, bleibt ein zäher Rückstand, der in Methanol gelöst wird. Nach kurzem Stehenlassen scheidet sich das 2:1-Addukt XXXVIII in schönen Nadeln vom Schmp. 182° ab.

$C_{24}H_{28}O_2$  (348.5) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.77, 82.68 H 8.12, 8.16