

Harry Schmidt, Manfred Mühlstädt und Phan Son

## Wagner-Meerwein-Umlagerung bei der Hydratisierung und Hydrohalogenierung des *trans*-Pinocarveols

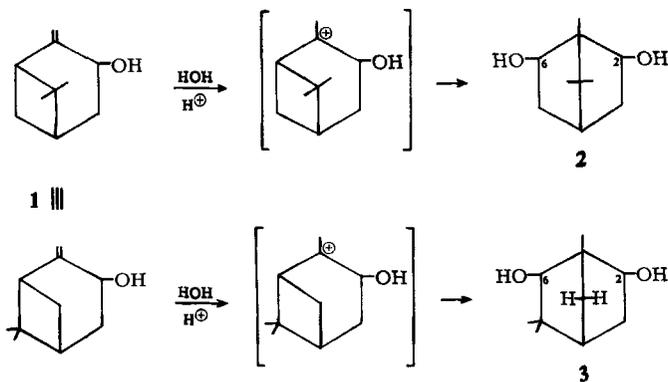
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig und dem Laboratorium des VEB Chemische Fabrik Miltitz

(Eingegangen am 7. März 1966)

Die Konstitution des bei der Hydratisierung von *trans*-Pinocarveol sich bildenden „Pinocarveol-hydrat“ (3) wurde aufgeklärt. In stereoselektiver Reaktion entsteht unter Wagner-Meerwein-Umlagerung 2-*exo*-6-*endo*-Dihydroxy-fenchan (3i). Neue Umwandlungsprodukte des „Pinocarveol-hydrobromids“ (3a) werden beschrieben.

Wie bereits mitgeteilt<sup>1)</sup>, entsteht bei der Behandlung von (–)-*trans*-Pinocarveol (1a) mit verdünnter Schwefelsäure ein optisch aktives Hydratisierungsprodukt C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 193–196° („Pinocarveol-hydrat“), das zunächst als ein Pinenglykol-(1.2) formuliert wurde. Später wurde erkannt<sup>2)</sup>, daß es sich nicht um ein  $\alpha$ -Pinenglykol handeln kann, da die für 1.2-Diole charakteristische Reaktion mit Bleitetraacetat ausblieb, und darauf hingewiesen, daß wahrscheinlich ein Glykol vom Camphan- oder Fenchantypus vorliegt. Wir können die damalige Annahme durch die jetzt durchgeführte Konstitutionsaufklärung bestätigen.

Die Bildung eines nicht vicinalen Diols bei der Hydratisierung des Pinocarveols (1) ist durch Wagner-Meerwein-Umlagerung des intermediär entstehenden Kations zum Camphan- (2) oder Fenchangerüst (3) denkbar.



1) 1a) *H. Schmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2945 (1929); 1b) ebenda 63, 1129 (1930); 1c) ebenda 77, 167 (1944); 1d) Ber. Schimmel & Co. AG Miltitz Bz. Leipzig, äther. Öle, Riechstoffe usw. 1944/47, 79.

2) *H. Schmidt*, Chem. Ber. 93, 2485 (1960).

Die nicht vicinale Struktur des genannten Diols bot gleichzeitig einen Hinweis darauf, daß die nach einem ähnlichen Mechanismus zu formulierende Halogenwasserstoffaddition an Pinocarveol<sup>3)</sup> nicht zu echten Pinocarveolhydrohalogeniden („Hydrochlorid“ Schmp. 99°, „Hydrobromid“ Schmp. 117°) führt. Wir haben deshalb neben dem „Pinocarveol-hydrat“ auch das „Pinocarveol-hydrobromid“ untersucht und konnten dessen inzwischen von *Hartshorn* und *Wallis*<sup>4)</sup> bewiesene Fenchan-Struktur durch einige neue Reaktionen weiter sichern<sup>5)</sup>.

So führte die reduktive Debromierung des „Pinocarveol-hydrobromids“ (**3a**) mit Zinkstaub in Äthanol nicht zum Isopinocampheol, wie früher angenommen<sup>3)</sup>, sondern zu einem Gemisch von  $\alpha$ -(*exo*)-Isufenchol (**4**) (52%) und einem monocyclischen, mit  $\alpha$ -Campholenaldehyd (**6**) isomeren Aldehyd **7** (38%)<sup>6a)</sup>, dem das Fenchangerüst zugrunde liegt. Der Aldehyd entsteht durch Dehydrobromierung von **3a** und bildet sich auch bei dessen Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  und bei der Behandlung mit wäßriger Kalilauge. Reduziert man **3a** mit Natrium und Athanol, so entstehen **4** (42%) und der Alkohol **8** (58%); letzterer wurde auch bei der  $\text{LiAlH}_4$ - und Natrium/Athanol-Reduktion aus Aldehyd **7** erhalten.

Der Strukturbeweis für das „Pinocarveol-hydrat“ (**3**) wurde auf physikalischem und chemischem Wege geführt. Von den drei in Betracht zu ziehenden Ringsystemen (Pinan-, Camphan- und Fenchansystem) schied die Pinanstruktur aus, da — wie schon erwähnt — **3** nicht mit Bleitetraacetat reagierte<sup>2)</sup> und die Oxydation mit Permanganat nicht zur Pinonsäure führte<sup>7)</sup>. Den Beweis für die Fenchanstruktur lieferte das NMR-Spektrum (Pyridinlösung) mit einem Singulett bei 6.6  $\tau$  (für „Pinocarveol-hydrobromid“ (in Chloroform) bei 6.3  $\tau$ ), das durch ein „alleinstehendes“ Proton am C-Atom 6 der Fenchanstruktur hervorgerufen wird.

Die NMR-Spektren legen also für „Pinocarveol-hydrat“ die Struktur eines 2,6-Dihydroxy-fenchans (**3**) nahe. In diesem dürfte das Hydroxyl am C-Atom 2 sterisch weniger behindert sein als das am C-Atom 6 und sich daher leichter verestern lassen. Dementsprechend bildet **3** leicht ein Monobenzoat (**3b**), dessen IR-Spektrum bei 3500/cm eine nicht assoziierte OH-Gruppe aufweist. Ebenso leicht wurde ein Monoacetat (**3c**) erhalten, während sich das Diacetat (**3d**) erst unter energischeren Bedingungen mit einem Überschuß an Acetanhydrid bildete. Das Monoacetat **3c** zeigt im NMR-Spektrum, ähnlich dem Bromalkohol **3a** bzw. dem Fenchandiol **3**, ein Singulett bei 6.67  $\tau$ .

Versuche, das Fenchandiol **3** mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid in Hydroxychlorfenchan oder Dichlorfenchan überzuführen, ergaben keine einheitlichen

3) *W. Treibs, M. Mühlstädt, R. Megges und I. Klotz-Herdmann*, Liebigs Ann. Chem. **634**, 118 (1960).

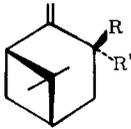
4) *M. P. Hartshorn und A. F. A. Wallis*, <sup>4a)</sup> Chem. and Ind. **1963**, 1878; <sup>4b)</sup> J. chem. Soc. [London] **1964**, 5254.

5) Das von *Schmidt*<sup>1a)</sup> beschriebene, bei der Einwirkung von 1 Mol Brom auf Pinocarveol sich bildende kristalline Bromid ist mit „Pinocarveol-hydrobromid“ vom Schmp. 117° identisch. Der seinerzeit angegebene Schmp. von 160° beruht auf einem Versehen und ist zu korrigieren. Die Bildung des Hydrobromids erklärt sich aus der substituierenden Wirkung des Broms.

6) <sup>6a)</sup> *L. C. King und H. Farber*, J. org. Chemistry **26**, 326 (1961); <sup>6b)</sup> *F. Tiemann und W. Semmler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 529 (1896).

7) *H. Schmidt*, unveröffentlicht.

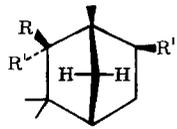
Produkte. Dagegen konnte aus dem Monobenzoat **3b** mit Phosphorpentachlorid ein Chlorbenzoat (Schmp. 95–96°) (**3f**) erhalten werden. Das vergleichsweise aus „Pinocarveol-hydrochlorid“ (**3h**) durch Benzoylieren bzw. aus Pinocarveolbenzoat



**1a:** R = H, R' = OH

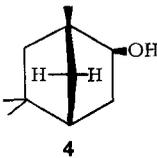
**b:** R = H, R' = OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

**c:** R = OH, R' = H

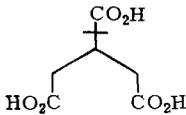


**3a-1**

	R	R'	R''
<b>3a</b>	H	Br	OH
<b>b</b>	H	OH	OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	H	OH	OAc
<b>d</b>	H	OAc	OAc
<b>e</b>	H	OTs	OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>f</b>	Cl	H	OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>g</b>	H	Cl	OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>h</b>	H	Cl	OH
<b>i</b>	H	OH	OH



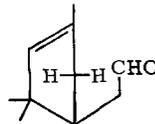
**4**



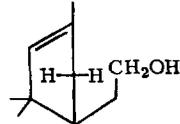
**5**



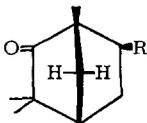
**6**



**7**

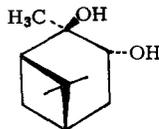


**8**

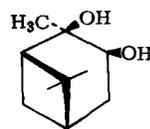


**9a:** R = OH

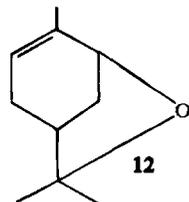
**b:** R = OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



**10**



**11**



**12**

(**1b**) durch Chlorwasserstoff-Addition hergestellte Chlorbenzoat **3g** schmolz hingegen bei 80–81°. Dem NMR-Spektrum (in Chloroform) nach sind beide Chlorbenzoate in der Konstitution identisch und unterscheiden sich nur durch die Raumlage des Chloratoms. Da dieses in **3g** *endo*-ständig ist<sup>4</sup>, dürfte es in **3f** *exo*-ständig sein.

Die Verseifung des Chlorbenzoats **3f** (Schmp. 95–96°) mit alkohol. Kalilauge führte nicht zum erwarteten stereoisomeren „Pinocarveol-hydrochlorid“, sondern zum Aldehyd **7** (38%) und einer anderen, noch nicht identifizierten Verbindung (62%). **7** wurde durch die physikalischen Konstanten, das Semicarbazon und durch Oxydation zur Isocamphoronsäure (**5**) charakterisiert. Durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> entstanden aus **3f** der Alkohol **8** (58%) und Benzylalkohol (40%), durch Reduktion mit Natrium und Äthanol ein Gemisch von  $\alpha$ -(*exo*)-Isufenchol (**4**) (29%) und **8** (64%).

Bei der Dechlorierung mit Zinkstaub und Äthanol wurde nur ein Drittel des Chlors eliminiert und in dem Verseifungsprodukt 13% **4** und 9% **7** nachgewiesen. Ähnlich verlief die Reduktion von **3f** mit Raney-Nickel.

Zur Ringöffnung unter Bildung von Alkohol **8** (57%) und Benzylalkohol (40%) führte auch die  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion des aus dem Monobenzoat **3b** hergestellten Tosylats **3e** (Schmp. 162°).

Die Oxydation von **3b** mit Chromsäure/Eisessig oder mit Chromsäure/Pyridin ergab ein Ketobenzoat **9b**, das nach der Verseifung ein Hydroxyketon **9a** lieferte.

Die Huang-Minlon-Reduktion von **9a** führte zu einem Gemisch dreier Komponenten, wovon eine (30%) als  $\alpha$ -Isufenchol (**4**) identifiziert wurde.

Mithin können das Keton **9a** als 2-Hydroxy-fenchon und das „Pinocarveolhydrat“ — auch entsprechend den chemischen Versuchsergebnissen — als 2,6-Dihydroxy-fenchan (**3**) angesprochen werden.

Weniger glatt verlief die direkte Oxydation des „Pinocarveolhydrats“. Mit Chromsäure/Pyridin wurden nur etwa 10% des Ausgangsproduktes oxydiert, und mit Chromsäure/Eisessig entstanden 70% Säuren und 27% Hydroxyketon **9a**, das mit dem aus dem Monobenzoat **3b** erhaltenen identisch war. Diese Identität war auf den ersten Blick auffällig und unerwartet. Das Reaktionsergebnis wird erklärbar, wenn man eine Analogie zur bevorzugten Salpetersäureoxydation der *endo*-Formen von Bicyclo[2.2.1]heptanolen nach *Toivonen*<sup>8)</sup> annimmt. Die Bildung eines Diketons wurde nicht beobachtet. Es oxydiert sich anscheinend sofort unter Ringöffnung zu Säuren. Die Salpetersäureoxydation<sup>8)</sup> führte nur zu Carbonsäuregemischen.

2,6-Dihydroxy-fenchan (**3**) ist in vier Stereoisomeren — einer *endo-cis*-, einer *exo-cis*- und zwei *trans*-Formen — denkbar. Die Konfiguration der vorliegenden Verbindung ergibt sich aus folgenden Tatsachen: Die Hydroxylgruppe am C-Atom 2 muß *exo*-ständig sein, wie die Überführung in  $\alpha$ -(*exo*)-Isufenchol (**4**) beweist. Das Auftreten nur einer OH-Bande bei 3620/cm (IR-Spektrum) in stark verdünnter Lösung zeigt an, daß die beiden Hydroxyle in **3** nicht assoziiert sind<sup>9)</sup>. Aus dem Oxydationsergebnis folgt die *endo*-Stellung der Hydroxylgruppe am C-Atom 6. Hierfür kann als Bestätigung die Reduktion des Hydroxyketons **9a** mit  $\text{LiAlH}_4$  angesehen werden, die zum „Pinocarveolhydrat“ zurückführt.

Da nach *Hirsjärvi*<sup>10a)</sup> und *Beckmann*<sup>11)</sup> die gleiche Reduktionsart beim Fenchon selektiv unter überwiegender Bildung des *endo*-Alkohols verläuft, ist wahrscheinlich, daß sie auch bei **9a** den *endo*-Alkohol ergibt.

Das bei 193–196° schmelzende, optisch aktive Hydratisierungsprodukt des (–)-*trans*-Pinocarveols erweist sich also als 2-*exo*-6-*endo*-Dihydroxy-fenchan (**3i**). In seinen Eigenschaften stimmt es mit einem von *Hirsjärvi*<sup>10b)</sup> beschriebenen Dihydroxy-fenchan überein, das durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion des 6-Oxo- $\alpha$ -isofenchylacetats und durch Reduktion des 2-Oxo- $\alpha$ -fenchylacetats nach Meerwein-Ponndorf-Verley erhalten worden ist.

<sup>8)</sup> *H. Toivonen*, Suomen Kemistilehti B 25, 69 (1952); Ann. Acad. Sci. fennicae A II, Nr. 72 (1956). Nach frdl. zuges. Sonderdrucken.

<sup>9)</sup> *L. J. Bellamy*, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution (deutsch von *W. Brügel*), D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

<sup>10)</sup> *P. Hirsjärvi*, <sup>10a)</sup> Ann. Acad. Sci. fennicae A II, Nr. 81 (1957); <sup>10b)</sup> ebenda Nr. 84 (1957).

<sup>11)</sup> *S. Beckmann* und *R. Mezger*, Chem. Ber. 89, 2738 (1956).

Während die Hydratisierung bzw. Hydrohalogenierung von *trans*-Pinocarveol zum Fenchenderivat führt, entsteht nach *Hartshorn* und *Wallis*<sup>4b)</sup> bei der Hydrohalogenierung von *cis*-Pinocarveol (**1c**) das Camphansystem. In diesem Zusammenhang war das Verhalten der beiden stereoisomeren Pinenglykole-(1.2) bei der Behandlung mit Schwefelsäure von Interesse. Aus (+)-Isopinenglykol-(1.2)<sup>2)</sup> mit *trans*-Lage des sek. Hydroxyls zum dimethylierten Vierring entstand 2.6-Dihydroxy-fenchan (**3**), während aus (+)-Neoisopinenglykol-(1.2) (sek. OH-Gruppe und Vierring in *cis*-Stellung) ein Öl erhalten wurde, das sich als inaktives Pinol (**12**) erwies<sup>12)</sup>. Auf Grund ähnlicher mechanistischer Überlegungen, wie sie von *Hartshorn* und *Wallis* für die Bromwasserstoff-Addition an *trans*-Pinocarveol angestellt wurden, ergeben sich für Isopinenglykol-(1.2) bzw. Neoisopinenglykol-(1.2) die Strukturen **10** bzw. **11**, bei denen im Gegensatz zu der früheren Annahme von *Schmidt*<sup>2)</sup> die Methylgruppe am C-Atom 1 und die dimethylierte Brücke in der *trans*-Konfiguration zueinander stehen.

Ob sich auch andere mit Pinocarveol isomere Alkohole mit Pinanstruktur (Myrtenol, Verbenol) unter geeigneten Bedingungen unter Wagner-Meerwein-Umlagerung in Camphan- oder Fenchenderivate überführen lassen, soll noch geprüft werden. Inzwischen fanden wir, daß sich bei der Hydratisierung des 3-Dimethylaminomethylpinens-(2(10)) (Dimethylaminomethyl- $\beta$ -pinen) eine ähnliche Umlagerung wie am Pinocarveol vollzieht.

Herrn Dr. *R. Borsdorf* danken wir für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. *F. Strüber* für die gaschromatographischen Untersuchungen. Die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. *H. Frischleder*, Physikalisches Institut der Universität Leipzig. Die Mikroanalysen führte Herr *R. Martin* aus.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius“ bestimmt (korr. Werte), sämtliche optischen Drehungen bei 20° im 10-cm-Rohr. Mit  $\alpha_D$  ist der direkt abgelesene Drehungswinkel der flüssigen Substanz und mit  $[\alpha]_D$  die spezifische Drehung bezeichnet.

Die gaschromatographischen Analysen wurden an einer 4-m-Säule (Gerät Willy Giede, Modell GCHF 18/2) mit 15% Hexapropionitriläther auf Sterchamol bei 175° ausgeführt. Gasstromgeschwindigkeit 4–6 l H<sub>2</sub>/Stde. Die angegebenen Reinheitsgrade der Substanzen sind gaschromatographisch bestimmt. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde gaschromatographisch durch Vergleich mit den reinen Substanzen ermittelt.

Die IR-Spektren wurden mit dem Ultrarotspektrophotometer UR 10 von Carl-Zeiss, Jena, die NMR-Spektren (Bezug: Tetramethylsilan) mit einem 60-MHz-Spektrometer (Jeol Japan) der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin aufgenommen.

(–)-*trans*-Pinocarveol (**1a**): Die durch Destillation des spanischen *Eucalyptus-globulus*-Öls ( $\alpha_D$ : –30°,  $n_D^{20}$  1.4935) erhaltenen Nachläufe (Siedebereich 57–60°/0.4 Torr) wurden über eine 1-m-Vigreux-Kolonnen destilliert und die ersten vier über –55° drehenden Fraktionen (50%) in benzol. Lösung mit *Phthalsäureanhydrid* verestert. Der aus Petroläther umkristallisierte saure *Phthalester* (Schmp. 116°,  $[\alpha]_D$ : –65° ( $c = 10$ , in Äthanol)<sup>1c,d)</sup>) gab nach der Verseifung mit alkohol. *Kalilauge* **1a**. Sdp.<sub>12</sub> 97–98°, Schmp. ca. 5°,  $\alpha_D$ : –63.1°,  $n_D^{20}$  1.5000,  $d_{20}^{20}$  0.9805.

IR (Film): 3400 (O–H-Valenzschwingung); 900, 1640, 3070/cm ( $\text{>C=CH}_2$ ).

<sup>12)</sup> *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. **281**, 147 (1894); **306**, 278 (1899).

*6-endo-Brom-1.5.5-trimethyl-2-exo-norbornanol* (**3a**) wurde nach Treibs und Mitarbb.<sup>3)</sup> hergestellt. Ausb. 80%, Schmp. 116–117.5° (Petroläther),  $[\alpha]_D$ :  $-13^\circ$  ( $c = 10$ , in Chloroform). IR (KBr): 3280/cm (O—H-Valenzschwingung).

Die entsprechende *Chlorverbindung* konnte auch beim Schütteln von *Pinocarveol* mit konz. wäbr. *Salzsäure* erhalten werden. Schmp. 99°,  $[\alpha]_D$ :  $-15^\circ$  ( $c = 10$ , in Chloroform).

*Umsetzung von 3a mit LiAlH<sub>4</sub>*: Zu einer unter Kühlung hergestellten Mischung von 0.25 g (6.5 mMol) *LiAlH<sub>4</sub>*, 0.6 g (75 mMol) *LiH* und 15 ccm absol. Tetrahydrofuran wurde die Lösung von 10 g (43 mMol) **3a** in 20 ccm Tetrahydrofuran unter Rühren bei Siedetemperatur getropft. Nach weiterem einstdg. Kochen und Abkühlen wurden die überschüss. Hydride vorsichtig mit Wasser zersetzt und der Hydroxidniederschlag in verd. Schwefelsäure gelöst. Die Extraktion mit Äther ergab ein Öl, aus dem durch Wasserdampfdestillation und anschließende mehrfache Fraktionierung i. Vak. [*2.2.4-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl*]-*acetaldehyd* (**7**) (2 g) in 98-proz. Reinheit erhalten wurde: Sdp.<sub>10</sub> 75°,  $\alpha_D$ :  $-41^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4612,  $d_{20}^{20}$  0.9010.

IR (Film): 1730 (C=O-Valenzschwingung); 830, 1660, 3030/cm (trisubstituierte Doppelbindung).

*Semicarbazon*: Schmp. 117–118° (Lit.<sup>6a</sup>): 125–126°.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O (209.3) Ber. C 63.12 H 9.15 N 20.07 Gef. C 63.47 H 9.11 N 19.74

*Isocamphoronsäure* (**5**): Der nach King und Farber<sup>6a</sup>) durchgeführte Abbau von **7** ergab Isocamphoronsäure. Schmp. 166–168° (Lit.<sup>6b</sup>): 166–167°.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (218.2) Ber. C 49.53 H 6.46 Gef. C 50.28 H 6.74

#### *Reduktion des Aldehyds 7 zum Alkohol 8*

a) *Mit LiAlH<sub>4</sub>*: Eine Lösung von 1.65 g (11 mMol) **7** in 40 ccm Tetrahydrofuran wurde mit 1.2 g (32 mMol) *LiAlH<sub>4</sub>* 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 94%, Reinheitsgrad 99.8%. Sdp.<sub>16</sub> 88°,  $\alpha_D$ :  $-36^\circ$ ,  $n_D^{20}$  0.9096.

IR (Film): 3350 (O—H-Valenzschwingung); 830, 1668, 3030/cm (trisubstituierte Doppelbindung).

**8** läßt sich vom vergleichsweise hergestellten  $\alpha$ -Campholenalkohol<sup>13)</sup> gaschromatographisch gut trennen.

b) *Mit Natrium und Äthanol*: Eine Lösung von 1.5 g (10 mMol) **7** in 30 ccm absol. Äthanol wurde portionsweise mit 3 g Natrium versetzt, 4 Stdn. bei Siedetemperatur gerührt und mit Wasserdampf destilliert. Ausb. 0.53 g (35%), Reinheitsgrad 90%.

*Behandlung des Bromalkohols 3a mit Natrium und Äthanol*: 20 g **3a** in 260 ccm Äthanol ergaben bei der Reduktion mit 25 g Natrium 3.6 g mit Wasserdampf flüchtiges Öl, das im Kühlschranks teilweise erstarrte ( $\alpha_D$ :  $-30^\circ$ ). Es bestand zu 58% aus *Alkohol 8* und zu 42% aus  *$\alpha$ -Isosofenchol* (**4**), das nach Entfernung der ungesättigten Anteile mit eiskalter, 1-proz. wäbr. Permanganatlösung in reiner Form erhalten wurde. Ausb. 1.30 g, Schmp. 60°,  $[\alpha]_D$ :  $-26^\circ$  ( $c = 10$ , in Äthanol).

*3.5-Dinitro-benzoat*: Schmp. 133°, Misch-Schmp. ohne Depression.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (348.3) Ber. C 58.61 H 5.78 N 8.04 Gef. C 59.12 H 5.76 N 8.29

*Debromierung von 3a mit Zinkstaub und Äthanol*: 10 g **3a**, 40 ccm Äthanol und 6 g Zinkstaub wurden 8 Stdn. gekocht. Nach Wasserdampfdestillation wurde ein Öl folgender Zusammensetzung erhalten: 38% *Aldehyd 7*, 52%  *$\alpha$ -Isosofenchol* (**4**) und 10% nicht definierte Komponenten.

<sup>13)</sup> Y. Chrétien-Bessière, H. Desalbres und P. Monthéard, Bull. Soc. chim. France 1963, 2546.

ten. Aus dem Gemisch wurde **7** als Semicarbazon (Schmp. 117–118°) direkt gefällt oder von **4** als Hydrogensulfatverbindung abgetrennt, aus der es sich nicht wieder regenerieren ließ. Das durch Destillation gereinigte  $\alpha$ -Isofenchol hatte mit einem authent. Präparat<sup>14)</sup> gleiche Eigenschaften: Schmp. 59–61°,  $[\alpha]_D$ :  $-26^\circ$  ( $c = 10$ , in Äthanol).

*Behandlung von 3a mit wäßr. Kalilauge:* 18 g **3a** wurden mit 63 g KOH in 1200 ccm Wasser 15 Stdn. bei 90° gerührt. Das mit Wasserdampf abgeblasene Reaktionsprodukt bestand vorwiegend aus **7**: Sdp.<sub>10</sub> 75–78°,  $\alpha_D$ :  $-30^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4647,  $d_{20}^{20}$  0.9365. Der Aldehydgehalt wurde nach der Hydroxylaminmethode zu 80% bestimmt.

*2-exo-6-endo-Dihydroxy-fenchan (3i)* („Pinocarveol-hydrat“): 45 g Pinocarveol **1a** wurden mit 1000 ccm 10-proz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur 54 Stdn. geschüttelt. Das mit Kristallen durchsetzte, ölige Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und hintereinander mit kalter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und kaltem Wasser neutral gewaschen. Ausb. 15 g (29%), Schmp. 193–196° (Essigester),  $[\alpha]_D$ :  $-30^\circ$  ( $c = 10$ , in Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.2) Ber. C 70.55 H 10.65 Gef. C 70.90 H 10.34

IR (KBr): 3360/cm (O–H-Valenzschwingung).

*Monobenzoat 3b:* Aus 10.2 g (58 mMol) **3i**, 8.5 ccm (65 mMol) Benzoylchlorid und 60 ccm Pyridin wurden nach 2stdg. Erhitzen 15.4 g Rohbenzoat erhalten, die nach der Destillation (Sdp.<sub>1.3</sub> 192°) und Umkristallisation aus Petroläther 14.6 g (92%) reines **3b** lieferten: Schmp. 80–81° (Petroläther),  $[\alpha]_D$ :  $-83.6^\circ$  ( $c = 10$ , in Äthanol), VZ = 100% Monoester.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (274.4) Ber. C 74.42 H 8.08 Gef. C 74.20 H 8.35

IR (KBr): 3500 (scharf) (O–H-Valenzschwingung); 1690/cm (C=O-Valenzschwingung).

*Monoacetat 3c:* Darstellung wie üblich durch einstdg. Erhitzen von 5 g (29 mMol) **3i**, 2.8 ccm Acetanhydrid und Natriumacetat. Nach Destillation (Sdp.<sub>11</sub> 143–145°) aus Petroläther Ausb. 5 g Prismen (82%), Schmp. 66–67°,  $[\alpha]_D$ :  $-51^\circ$  ( $c = 10$ , in Chloroform), VZ = 100% Ester.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (212.3) Ber. C 67.89 H 9.49 Gef. C 68.46 H 9.02

IR (KBr): 3470 (O–H-Valenzschwingung); 1740/cm (C=O-Valenzschwingung).

*Diacetat 3d:* Kocht man 5 g (29 mMol) **3i** mit 1 g Natriumacetat in überschüss. Acetanhydrid, so wird **3d** in 68-proz. Ausb. (5 g) erhalten. Sdp.<sub>12</sub> 153°, Schmp. 48–49° (Petroläther),  $[\alpha]_D$ :  $-89^\circ$  ( $c = 10$ , in Chloroform).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (254.3) Ber. C 66.11 H 8.66 Gef. C 66.25 H 8.57

IR (KBr): 1730/cm (C=O-Valenzschwingung).

*Tosylester 3e:* 5.5 g (20 mMol) **3b**, 7.6 g (40 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid, 30 ccm Benzol und 30 ccm Pyridin wurden 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 5 g (58%) Tosylester. Schmp. 161–162° (farblose Nadeln aus Äthanol),  $[\alpha]_D$ :  $-67.3^\circ$  ( $c = 10$ , in Chloroform).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>S (428.5) Ber. C 67.26 H 6.58 S 7.48 Gef. C 67.52 H 6.24 S 7.65

IR (KBr): 1720 (C=O-Valenzschwingung); 1180, 1358/cm (–O–SO<sub>2</sub>).

Die Umsetzung von **3e** (2.4 g) mit LiAlH<sub>4</sub> (0.6 g) ergab ein Öl (0.6 g), das 57% Alkohol **8** und 40% Benzylalkohol enthielt.

*Chlorbenzoat 3f:* Eine Lösung von 20 g (74 mMol) **3b** in 800 ccm Petroläther wurde unter Feuchtigkeitsschluß und Rühren innerhalb von 2 Stdn. zu 20 g (100 mMol) PCl<sub>5</sub> in 200 ccm Petroläther getropft. Nach weiteren 3 Stdn. Rühren wurde mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und

<sup>14)</sup> J. Bertram und J. Helle, J. prakt. Chem. [2] **61**, 300 (1900). — O. Wallach und P. Vivck, Liebigs Ann. Chem. **362**, 191 (1908).

Wasser neutral gewaschen, vom Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 10 g (46%), Schmp. 95–96°,  $[\alpha]_{\text{D}}: -60^\circ$  ( $c = 10$ , in Chloroform).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClO}_2$  (292.8) Ber. C 69.73 H 7.23 Cl 12.10 Gef. C 69.98 H 7.40 Cl 11.52

IR (KBr): 1713/cm (C=O-Valenzschwingung).

*Chlorbenzoat 3g*: 3 g *Pinocarveolbenzoat (1b)* (Sdp.<sub>0.2</sub> 119–120°,  $\alpha_{\text{D}}: -24^\circ$ ,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.5384,  $d_{20}^{20}$  1.0683) in 30 ccm absol. Äther wurden unter Eis/Kochsalz-Kühlung mit *Chlorwasserstoff* gesättigt, die Lösung nach 24 Stdn. neutral gewaschen und der Äther nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  abdestilliert. Der zähflüssige Rückstand kristallisierte nach Zugabe von etwas Petroläther im Kühlschrank. Schmp. 80.5–81.5° (farblose Nadeln aus Petroläther),  $[\alpha]_{\text{D}}: -70^\circ$  ( $c = 10$ , in Chloroform).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClO}_2$  (292.8) Ber. C 69.73 H 7.23 Cl 12.10 Gef. C 69.58 H 6.92 Cl 11.77

IR (KBr): 1720/cm (C=O-Valenzschwingung).

Das gleiche Chlorbenzoat (Schmp. 80.5–81.5°) wurde durch Benzoylierung von „*Pinocarveol-hydrochlorid*“ (**3h**) erhalten.

#### Reaktionen des Chlorbenzoats **3f**

a) *Mit LiAlH<sub>4</sub>*: 1.65 g (5.6 mMol) **3f** wurden mit 0.6 g (16 mMol) *LiAlH<sub>4</sub>* in Tetrahydrofuran – wie oben beschrieben – umgesetzt. Aus dem Wasserdampfdestillat extrahierte man 1.3 g Öl, das 58% *Alkohol 8* und 40% *Benzylalkohol* enthielt.

b) *Mit Natrium und Äthanol*: Aus 2.5 g (8.6 mMol) **3f** wurden bei der Reduktion mit 3 g *Natrium* in 60 ccm absol. *Äthanol* 0.62 g Öl erhalten, das 29%  *$\alpha$ -Isofenchol (4)*, 64% **8** und 7% Nebenprodukte enthielt.

c) *Hydrolyse*: Eine Mischung von 0.25 g (4.5 mMol) *KOH* in 3.25 ccm *Äthanol* und 0.5 g (1.7 mMol) **3f** in 12 ccm *Äthanol* wurde 6 Stdn. bei 20° stehengelassen. Nach Zugabe von Wasser wurde ausgeäthert, neutral gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Die erhaltenen 0.33 g Destillat bestanden aus 38% **7** und 62% einer noch nicht identifizierten Verbindung.

d) *Dehalogenierung mit Zinkstaub in Äthanol*: 2.84 g (9.8 mMol) **3f** wurden mit 80 ccm *Äthanol* und 5 g *Zinkstaub* 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt war fest und enthielt noch 8.6% Chlor. Die Verseifung mit alkohol. Kalilauge ergab 0.5 g eines vier Komponenten enthaltenden Öls, in dem gaschromatographisch **4** (13%) und **7** (9%) identifiziert wurden.

#### Oxydation des Hydroxybenzoats **3b** zum Ketobenzoat **9b**

a) *Mit Chromsäure/Pyridin*: Zu einer Lösung von 6 g (60 mMol) *CrO<sub>3</sub>* in 60 ccm absol. Pyridin wurden unter Rühren und Eiskühlung 6 g (22 mMol) **3b** in 25 ccm Pyridin gegeben und 35 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 5.4 g (89%) **9b**, Schmp. 157° (Nadeln aus Petroläther),  $[\alpha]_{\text{D}}: -48^\circ$  ( $c = 5$ , in Chloroform).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (272.3) Ber. C 74.97 H 7.40 Gef. C 74.82 H 7.66

IR (KBr): 1735/cm (C=O-Valenzschwingung des 5-Ring-Ketons).

b) *Mit Chromsäure/Eisessig*: Eine Mischung von 0.5 g (1.8 mMol) **3b** in 2 ccm Eisessig und 0.5 g *CrO<sub>3</sub>* in 2.5 ccm 75-proz. Essigsäure wurde 20 Stdn. geschüttelt. Ausb. 0.32 g (64%) **9b**.

#### 2-Hydroxy-fenchon (**9a**)

a) Die Verseifung von 5.35 g **9b** mit alkohol. *Kalilauge* ergab 2.5 g (74%) **9a**: Sdp.<sub>11</sub> 125°, Schmp. 65°,  $\alpha_{\text{D}}: +43^\circ$  (unterkühlte Schmelze),  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4854.

IR (Film): 1740 (C=O-Valenzschwingung des 5-Ring-Ketons); 3470/cm (O–H-Valenzschwingung).

b) Zu einer gekühlten Lösung von 15 g **3i** in 30 ccm Eisessig wurde unter Rühren eine Lösung von 12 g  $CrO_3$  in 75-proz. Essigsäure getropft. Nach 10stdg. Reaktionszeit wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 4 g **9a** (27%).

Die Veresterung von **9a** mit *Benzoylchlorid* ergab ein mit **9b** identisches Ketobenzoat vom Schmp. 157°.

*Huang-Minlon-Reduktion von 9a*: 1 g **9a** wurde mit 1.2 g *Hydrazin* in 6 ccm Diglykol 27 Stdn. bei 210° erhitzt. Isoliert wurden 0.22 g Öl, das 30%  $\alpha$ -*Isofenchol* (**4**) enthielt.

*Reduktion von 9a mit  $LiAlH_4$* : Aus 0.5 g **9a** wurden — wie beim Hydroxypinocamphon beschrieben<sup>2)</sup> — 0.35 g *2.6-Dihydroxy-fenchan* (**3i**) neben 20% unumgesetztem **9a** erhalten. Schmp. 193—196°.

*Dehydratation der diastereomeren  $\alpha$ -Pinenglykole-(1.2) 10 und 11<sup>2)</sup>*: 10 g (+)-*Isopinenglykol-(1.2)* (**10**) (Schmp. 56°) wurden mit 200 g 10-proz. *Schwefelsäure* 50 Stdn. geschüttelt. Mit Äther erhielt man aus dem zum Teil kristallinen Rückstand 2 g *2.6-Dihydroxy-fenchan* (**3**  $\equiv$  **3i**), das mit dem Hydratisierungsprodukt des (–)-*trans*-Pinocarveols (**1a**) identisch war. Schmp. 193—196°,  $[\alpha]_D$ :  $-30^\circ$  ( $c = 10$ , in Äthanol).

Die gleiche Reaktion führte beim (+)-*Neoisopinenglykol-(1.2)* (**11**) (Schmp. 160°) in fast quantitativer Ausb. zum inaktiven *Pinol* (**12**) (Reinheitsgrad 97%): Sdp. 183—184°,  $d_{20}^{20}$  0.9462;  $n_D^{20}$  1.4700.

*Nitroschlorid*: Schmp. 116—118°.

[94/66]