

Erich Klein und Willi Rojahn

3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hepten-(2), ein isomeres α -Pinen

Aus dem Forschungslaboratorium der Dragoco, Holzminden

(Eingegangen am 10. Januar 1967)

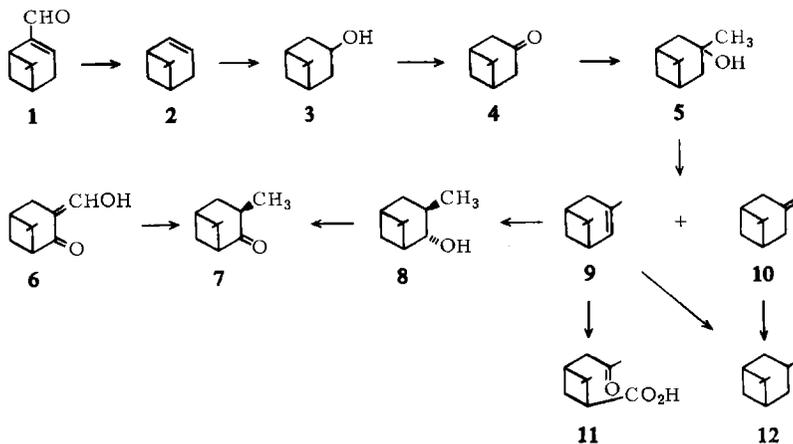


Die Synthese des 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptens-(2) (**9**), das fälschlicherweise unter dem Namen Orthoden in die Literatur eingegangen ist, wird beschrieben.



Aus dem ätherischen Öl von *Orthodon lanceolatum* Kudo (Labiatae) isolierte Fujita¹⁾ einen bicyclischen Terpenkohlenwasserstoff, der zwar annähernd die physikalischen Konstanten des (+)- α -Pinsens besaß, beim oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat jedoch eine Ketosäure lieferte, die bei wesentlich niedrigerer Temperatur schmolz als die Ketosäure aus α -Pinen. Fujita glaubte daher, annehmen zu dürfen, daß er ein bislang unbekanntes Terpen isoliert habe, und gab ihm den Namen „Orthoden“. 10 Jahre später publizierte der gleiche Autor die erneute Isolierung von Orthoden aus einem anderen Pflanzenmaterial²⁾. Die einzige weitere Arbeit³⁾, die sich mit der Struktur des Orthodens beschäftigt, brachte auch keine eindeutige Klärung des Problems.

Wir wollten daher versuchen, durch Synthese des Terpenkohlenwasserstoffs die Konstitution **9** des Orthodens zu beweisen. Ausgehend vom Myrtenal (**1**) erhielten wir nach bekanntem Verfahren durch Abspaltung von Kohlenmonoxid⁴⁾ in sehr guter Ausbeute das Apopinene (**2**), welches durch Hydroborierung und Oxydation des dabei



1) Y. Fujita, J. chem. Soc. Japan **54**, 1181 (1933), C. A. **28**, 1470 (1934).

2) Y. Fujita, J. chem. Soc. Japan **64**, 1119 (1943), C. A. **41**, 3509 (1943).

3) P. C. Guha und P. L. Narasimha Rao, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1591 (1938).

4) H. E. Eschinazi und H. Pines, J. org. Chemistry **24**, 1369 (1959).

entstehenden *trans*-Apopinols-(3) (**3**) mit Chromsäure das Apopinon-(3) (**4**)⁵⁾ lieferte. Die Umsetzung dieses Ketons mit Methylmagnesiumbromid ergab in 90-proz. Ausbeute das 3-Methyl-apopinol-(3) (**5**), welches nach saurer Dehydratisierung zu einem Gemisch, bestehend aus 74% 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hepten-(2) (**9**) und 22% 7.7-Dimethyl-3-methylen-bicyclo[3.1.1]heptan (**10**) führte*).

Da die physikalischen Konstanten von **9** nicht identisch waren mit den in der Literatur für Orthoden angegebenen Werten, haben wir, um sicher zu gehen, daß unser Produkt die hier angegebene Struktur **9** besitzt, diese noch auf einem anderen Wege gesichert.

Durch Hydroborierung⁶⁾ von **9** erhielten wir das 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptanol-(2) (**8**), in dem die 3-ständige Methylgruppe nach den bisherigen Erfahrungen vermutlich *cis*, die 2-ständige Hydroxygruppe *trans* zur Brücke orientiert ist. Dies darf aus der Hydroborierung des analogen α -Pinen⁷⁾ abgeleitet werden. Die katalytische Hydrierung von **9** und **10** führt ausschließlich zu **12**. **8** liefert bei der Oxydation mit Chromsäure das Keton **7**, identisch mit dem von Kötz⁸⁾ beschriebenen Methylpinon.

Nachdem nun die Struktur **9** als 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hepten-(2) gesichert war, haben wir diesen Kohlenwasserstoff mit KMnO_4 oxydiert und erhielten die Ketosäure **11** mit Schmp. 74–76°, das Semicarbazon schmolz bei 207–209°. Die Ketosäure, die Fujita bei der KMnO_4 -Oxydation seines Orthodens erhielt, schmolz bei 129–130°, das Semicarbazon bei 116–118°.

Aufgrund dieses Ergebnisses ist eine Identität zwischen dem bicyclischen Monoterpenkohlenwasserstoff **9** und Orthoden mit Sicherheit auszuschließen⁹⁾.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer, Modell 21 (NaCl-Prisma, NaCl-Küvetten, 0.028 mm Schichtdicke) aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden nach Kofler bestimmt und sind korrigiert.

*Umsetzung von 7.7-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(3) (**4**) mit Methylmagnesiumbromid:* 245 g **4** in 500 ccm trockenem Äther wurden unter Rühren zu einer aus 45.1 g Magnesiumspänen und 170 g Methylbromid in 1 l Äther hergestellten Grignard-Lösung getropft und 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zerlegung der Reaktionslösung mit NH_4Cl -Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 243 g (90%) 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptanol-(3) (**5**), Schmp. 64–66° (aus Petroläther). IR: $\nu_{\text{O-H}}$ 3300, $\delta_{\text{O-H}} + \nu_{\text{C-O}}$ 1130 (tert. Alkohol), $\delta_{\text{C-H}}$ 1368 und 1381/cm (gem. Dimethylgruppe).

*) *Anm. b. d. Korr.* (25. 3. 67): Wie uns erst jetzt bekannt wurde, ist Dr. Robert E. Sticker in seiner Dissertation (Leitung: Prof. Albert W. Burgstahler, University of Kansas, Department of Chemistry, Juni 1965) auf einem anderen Wege zu ähnlichen Ergebnissen gelangt.

5) Y. Chrétin-Bessiere, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **255**, 943 (1962).

6) J. A. Marshall und W. S. Johnson, J. org. Chemistry **28**, 595 (1963).

7) H. C. Brown und G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. **81**, 247 (1959); **83**, 2544 (1961).

8) A. Kötz und E. Lemien, J. prakt. Chem. [2] **90**, 314 (1914).

9) Herr Prof. Dr. Shojiro Saito, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Meiji University, Tokyo, Japan, hat uns in der Zwischenzeit mitgeteilt, daß Fujitas „Orthoden“ als β -Pinen identifiziert wurde. Es ist daher wünschenswert, daß der Name „Orthoden“ aus der Literatur gestrichen wird.

Phenylurethan: Schmp. 119–121° (aus Petroläther).

$C_{17}H_{23}NO_2$ (273.3) Ber. C 74.69 H 8.48 N 5.12 Gef. C 74.43 H 8.37 N 5.15

Dehydratisierung von 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptanol-(3) (5): 243 g **5** wurden mit 40 g $KHSO_4$ vermennt und langsam unter einem Vakuum von 300 mm Hg erhitzt. Unter Abspaltung von Wasser destillierten 191 g (88%) eines Gemisches, bestehend aus 74% **9** und 22% **10** über, welches an einer 70 cm langen Füllkörperkolonne fraktioniert wurde. Wir erhielten so 104 g reines **9**, d_4^{20} 0.8596, n_D^{20} 1.4671, IR: δ_{C-H} 1365 und 1371 (gem. Dimethylgruppe), $\omega_{C=C}$ 1655, γ_{C-H} 802/cm (trisubst. Doppelbindung), und 17.5 g reines **10**, d_4^{20} 0.8644, n_D^{20} 1.4741, IR: δ_{C-H} 1365 und 1372 (gem. Dimethylgruppe), $\omega_{C=C}$ 1638, γ_{C-H} 883/cm (endst. Methylengruppe).

Hydrierung von 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hepten-(2) (9): 6.8 g **9** in 50 ccm Äthylacetat nahmen in Gegenwart von 0.1 g PtO_2 bei 20° 1.2 l H_2 auf (ber. 1.12 l). Nach Abdestillieren des Äthylacetats wurde der Rückstand aus einem Kugelrohr destilliert. Ausb. 6.5 g *cis*-3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan (**12**). d_4^{20} 0.8575, n_D^{20} 1.4569, IR: δ_{C-H} 1362 und 1378/cm (gem. Dimethylgruppe), keinerlei Absorptionen, die auf eine Doppelbindung schließen lassen.

Hydrierung von 7.7-Dimethyl-3-methylen-bicyclo[3.1.1]heptan (10): 3.4 g **10** ergaben, auf dieselbe Weise wie vorstehend beschrieben, nach Aufnahme von 600 ccm H_2 (ber. 560 ccm) 3.2 g (92%) **12**, d_4^{20} 0.8574, n_D^{20} 1.4569.

Hydroborierung von 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hepten-(2) (9): Ein Gemisch aus 27.2 g **9**, 15.2 g $NaBH_4$ und 200 ccm Tetrahydrofuran wurde bei 20° mit 24 g Eisessig versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Am andern Morgen wurde das Reaktionsgemisch oxydativ zerlegt mit einem Gemisch bestehend aus 200 ccm 10-proz. Natronlauge und 80 ccm 33-proz. Wasserstoffperoxid. Ausb. 16.2 g (53%) 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptanol-(2) (**8**), d_4^{20} 0.9601, n_D^{20} 1.4798. IR: δ_{C-H} 1370 und 1387 (gem. Dimethylgruppe), ν_{O-H} 3330, $\delta_{O-H} + \nu_{C-O}$ 1200/cm (sek. Alkohol).

p-Nitro-benzoat: Schmp. 95–97° (aus Petroläther).

$C_{17}H_{21}NO_4$ (303.3) Ber. C 67.31 H 6.98 N 4.62 Gef. C 67.24 H 7.00 N 4.69

Oxydation von 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptanol-(2) (8): 15.2 g **8** in 40 ccm Äther wurden bei 25° mit einem Gemisch von 10 g $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, 50 ccm Wasser und 7.5 ccm konz. Schwefelsäure oxydiert. Nach 2stdg. Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit Äther extrahiert. Ausb. 13.5 g (29%) 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(2) (**7**), d_4^{20} 0.9672, n_D^{20} 1.4759. IR: δ_{C-H} 1362 und 1387 (gem. Dimethylgruppe), $\omega_{C=O}$ 1710/cm (gesätt. Keton).

2,4-Dinitro-phenylhydrazin: Schmp. 152–153°.

$C_{16}H_{18}N_4O_4$ (330.3) Ber. C 58.17 H 5.49 N 16.96 Gef. C 58.09 H 5.61 N 16.74

Das nach der Vorschrift von Kötze und Lemien⁸⁾ hergestellte Methylnopinon war identisch mit **7**. Der Schmp. des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons betrug 152.5°.

KMnO₄-Oxydation von 3.7.7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hepten-(2) (9): 3 g **9** in 20 ccm Wasser wurden bei 20° unter Rühren mit einer Lösung von 7 g $KMnO_4$ in 60 ccm Wasser versetzt und 2 Stdn. später nach Abfiltrieren des ausgefallenen MnO_2 i. Vak. auf 20 ccm eingengt. Nach Ansäuern mit 10-proz. Schwefelsäure wurde mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt kongoneutral gewaschen und der Äther abdestilliert. Aus einem Kugelrohr destilliert, ergab der Rückstand 2 g Rohprodukt, welches an einer Kieselgelsäule chromatographiert wurde (Fließmittel $CHCl_3 + 10\%$ Äthanol). Ausb. 1.8 g (41%) *Ketosäure 11*, Schmp. 74–76°, IR: ν_{O-H} 3080, $\omega_{C=O}$ 1690 (gesätt. Carbonsäure), $\omega_{C=O}$ 1720 (gesätt. Keton), δ_{C-H} 1365 und 1380/cm (gem. Dimethylgruppe).

Semicarbazon: Schmp. 207–209°.

$C_{11}H_{19}N_3O_3$ (241.3) Ber. C 54.75 H 7.94 N 17.42 Gef. C 54.50 H 7.77 N 17.38 [21/67]