

Wolfgang Kirmse und Werner Gruber

Desaminierungsreaktionen, 17¹⁾

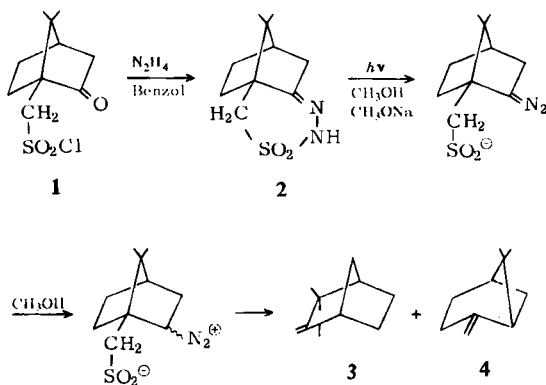
Notiz zur Umwandlung von (+)-Campher in (+)- β -Pinen

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

(Eingegangen am 27. März 1972)

Bei der Belichtung von Campher-benzolsulfonylhydrazon in alkalischer Lösung erhielten wir neben zahlreichen weiteren Produkten Pinanol-(2), α - und β -Pinen²⁾. Wir erklären die Bildung dieser Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivate mit einer Synchronreaktion des *endo*-Bornyldiazonium-Ions. Die Ausbeuten waren gering, da gleichzeitig (und wahrscheinlich über die gleichen Zwischenstufen) Ringöffnung zu Terpeneol, Terpinolen und Limonen eintrat. Wir zeigen nun, daß eine geeignete Abgangsgruppe an C-10 ausschließliche Olefin-Bildung und eine wesentlich übersichtlichere Reaktion bewirkt.

Die Umsetzung von Campher-sulfonsäure-(10)-chlorid (**1**) mit Hydrazinhydrat in Benzol ergab ein cyclisches Sulfonsäurehydrazon **2**. Belichtung von **2** in Methanol mit 2 Äquivalenten Natriummethylat lieferte unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefeldioxid (+)-Camphen (**3**) und (+)- β -Pinen (**4**) im Verhältnis 3:1. Die gaschromatographisch bestimmte Gesamtausbeute betrug 80%.



Durch präparative Gaschromatographie abgetrennte Proben von **3** und **4** waren optisch rein. Der Absolutwert der Drehung von **4** entsprach mit $[\alpha]_D^{25}$: +22.8° (unverdünnt) recht genau dem in der Literatur³⁾ angegebenen Wert, $[\alpha]_D^{25}$: -22.7° für (-)- β -Pinen, das über den Silberperchlorat-Komplex gereinigt worden war. (+)- β -Pinen kommt in der Natur relativ selten vor und wurde anscheinend noch nicht in reiner Form erhalten.

¹⁾ 16. Mittel.: W. Kirmse und R. Siegfried, Chem. Ber. 105, 2754 (1972), vorstehend.

²⁾ W. Kirmse und G. Arend, Chem. Ber. 105, 2738 (1972) (14. Mittel.).

³⁾ A. E. Comyns und H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 79, 4339 (1957).

Beschreibung der Versuche

Campher-sulfonsäure-(10)-hydrazon-anhydrid (2): 100 g (0.4 Mol) *Campher-sulfonsäure-(10)-chlorid*⁴⁾ mit $[\alpha]_D^{20}$: +32.3° ($c = 1.25$ in Chloroform) in 250 ccm Benzol wurden unter Rühren und Eiskühlung langsam mit 40 g (0.4 Mol) *Hydrazinhydrat* versetzt und weitere 2 Stdn. bei 20° gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 31 g, Schmp. 186–187°. Die benzolische Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 32 g schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 185–186°. Kristallform und IR-Spektren in KBr der beiden Kristall-Fractionen waren verschieden (Präparat aus CHCl_3 z. B. 3360, 3260, 1745 und 1720/cm, Präparat aus Äthanol/Wasser 3250 und 1660/cm), dagegen stimmten die IR-Spektren in Chloroform (3250 und 1660/cm) und die Elementaranalysen überein. $[\alpha]_D^{25}$: –21.08° ($c = 5.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (228.3) Ber. C 52.62 H 7.07 N 12.27 S 14.02

Präparat aus Chloroform Gef. C 52.87 H 7.15 N 12.26 S 14.07

Präparat aus Äthanol Gef. C 52.92 H 7.23 N 12.28 S 14.09

Photolyse von 2: 4.56 g (20 mMol) **2**, 2.16 g (40 mMol) *Natriummethylat* und 170 ccm Methanol wurden in einer Umlauf-Belichtungsapparatur bei ca. 20° (Wasserkühlung) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) bestrahlt. Nach 2 Stdn. war die Stickstoff-Entwicklung (480 ccm) beendet. Man goß in 500 ccm Wasser, säuerte mit 2*n* HCl an, schüttelte dreimal mit je 70 ccm Äther aus, trocknete die Ätherauszüge über Magnesiumsulfat und destillierte die Hauptmenge des Äthers über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne ab. Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F 20 (Perkin-Elmer), 25-m-Kapillarsäule 10 G 3 (Polypropylenglykol), 60°, 1.0 ccm N_2 /Min.; Retentionszeiten: **3** 11.6, **4** 14.6, *Limonen* (innerer Standard zur Ausbeutebestimmung) 24.1 Min. Präparative Gaschromatographie: Fraktometer F 21, 4.5-m-K-Säule 8P-3-83 (Polypropylenglykol), 110°, 1.2 atü Stickstoff. Abgetrenntes **3** (ca. 20%) und **4** (ca. 6%) wurden vor der optischen Messung in einer Kurzwegapparatur destilliert. **3**: $[\alpha]_D^{25}$: +116.8° ($c = 4.1$ in Benzol); Lit.⁵⁾: $[\alpha]_D^{25}$: +117.0° ($c = 5$ in Benzol). **4**: $[\alpha]_D^{25}$: +22.8° (unverdünnt); Lit.³⁾: $[\alpha]_D^{25}$: –22.7° (unverdünnt) für (–)-**3**.

⁴⁾ H. Sutherland und R. L. Shriner, J. Amer. chem. Soc. **58**, 62 (1936).

⁵⁾ W. Hüchel, C. M. Jennewein, H. J. Kern und O. Vogt, Liebigs Ann. Chem. **719**, 157 (1968).