

- [14] H. P. SIGG, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **38**, 1721 (1955).
 [15] C. JUSLÉN, W. WEHRLI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 2285 (1962).
 [16] J. VON EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 142 (1963).
 [17] D. A. H. TAYLOR, *J. chem. Soc.* **1953**, 3325; S. PATAKI, K. MEYER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 1295 (1953).
 [18] A. BOWERS, T. G. HALSALL, E. R. H. JONES & A. J. LEMIN, *J. chem. Soc.* **1953**, 2548, 2555.
 [19] A. VON WARTBURG, *Helv.* **47**, 1228 (1964).

147. Säurekatalysierte Isomerisierung von α,β -Cyclopropyl-oxiranen

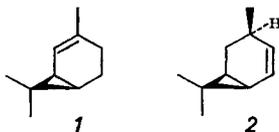
von G. Ohloff und W. Giersch

FIRMENICH & CIE, Laboratoire d'Etudes de Procédés, La Plaine-Genève

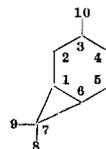
(18. VI. 68)

Summary. Using the epoxy-carane derivatives **3** and **6**, the behaviour of α,β -epoxycyclopropyl compounds in the presence of acids has been examined and the main reaction products elucidated. Proposals for the reaction mechanism are made.

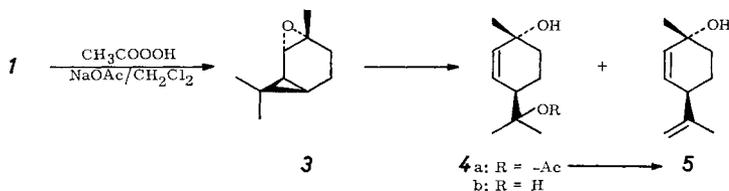
Vinylcyclopropyl-Verbindungen neigen unter der Einwirkung von Persäure zu molekularen Umlagerungen. So liefert das tricyclische Sesquiterpen α -Gurjunen direkt ein bicyclisches 1,5-Diol, ohne dass man ein Epoxy-Derivat zu isolieren vermochte [1]. Die analoge Reaktion an entsprechenden Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivaten stellt einen wesentlichen Schritt zum Prostaglandin dar [2] [3]. Aus kurzen Notizen ist weiterhin ein ähnliches Verhalten von (+)- Δ^4 -Caren (**1**)¹⁾ bekannt geworden [4] [5], obgleich man auch das Epoxid **3** in reiner Form gefasst haben will [6]. Allerdings liefert (+)-*trans*-3-Hydroxymethyl- Δ^4 -caren [7] ebenso wie (+)-*trans*-3-Acetyl- Δ^4 -caren [8] jeweils ein stabiles Epoxid [9]. Ebenso stellt das (–)-*trans*-2,3-Epoxy-*cis*-caran (**6**) das Hauptprodukt der Epoxidation des (–)-*cis*- Δ^2 -Carens (**2**)¹⁾ dar [4] [10]. Umlagerungen konnte man ebenfalls nicht während der Behandlung der Chrysanthemum-säure mit Persäure beobachten. Während die *cis*-Verbindung gegenüber Monoperphthalsäure vollständig resistent sein soll, liefert sein Stereoisomeres in 21-proz. Ausbeute ein kristallisiertes Epoxy-Derivat [11].



¹⁾ *Anmerkung der Redaktion.* Auf Wunsch der Verfasser wurde aus historischen Gründen und um den Vergleich mit früheren Veröffentlichungen zu erleichtern eine ältere Bezifferung des Carangerüsts beibehalten. Nach den jetzt gültigen IUPAC-Regeln ist die korrekte Bezifferung des Carans wie nebenstehend angegeben. Danach wäre Verbindung **1** als Δ^2 -Caren und Verbindung **2** als *cis*- Δ^4 -Caren zu bezeichnen. Analoge Umbezifferungen wären für alle von **1** und **2** abgeleiteten Verbindungen mit dem Carangerüst vorzunehmen.



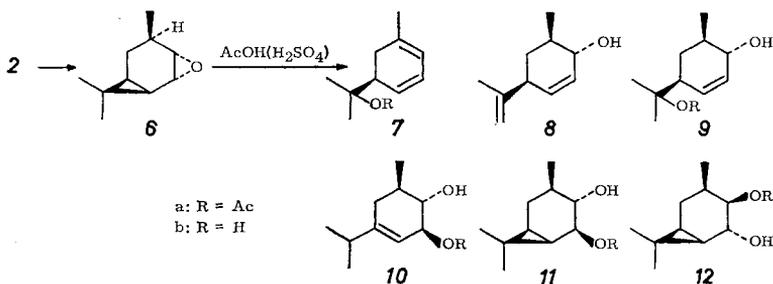
An Modell-Verbindungen der Monoterpen-Reihe soll nun das Verhalten von Vinylcyclopropyl-Verbindungen während der Epoxidation näher untersucht werden. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir zunächst über die Umwandlung der Epoxy-Verbindungen vom Caren-Typ **1** und **2**.



Behandelt man Δ^4 -Caren (**1**) [12] mit einer gegen Natriumacetat gepufferten Lösung von Peressigsäure in Essigsäure (2:3) unter Zusatz von Methylenchlorid, so erhält man ein Acetylgruppen tragendes Reaktionsgemisch, das nach seiner Verseifung leicht auf destillativem Wege in 2 Hauptprodukte getrennt werden kann. Während die leicht flüchtige Komponente nach den physikalischen Daten und ihrem spektroskopischen Verhalten mit dem aus (+)-Limonen durch photosensibilisierte O_2 -Übertragung zugänglichen (+)-*cis*- $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien-1-ol (**5**) [13] identisch war [4] [5], wurde aus dem verseiften Gemisch durch direkte Kristallisation eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ gewonnen (Smp. $114,5^\circ$). Nach ihrem IR.- und besonders NMR.-Spektrum lagen die beiden Sauerstoffatome als tertiäre Hydroxylgruppen vor.

Im Massen-Spektrum konnte die Abspaltung einer Hydroxyisopropylgruppe beobachtet werden. Ausserdem hatte man es bei dieser Molekel mit einer disubstituierten *cis*-Doppelbindung zu tun. – Da zusätzlich durch Pyrolyse des unverseiften Reaktionsproduktes die Ausbeute an **5** gesteigert und andererseits das Verschwinden des Diol-monoacetats beobachtet werden konnte, ist nicht nur die aus den Spektren hervorgehende Struktur bestätigt, sondern gleichzeitig die Verteilung von Hydroxyl- und Acetyl-Gruppen in der Molekel entsprechend der Struktur **4a** wahrscheinlich gemacht worden.

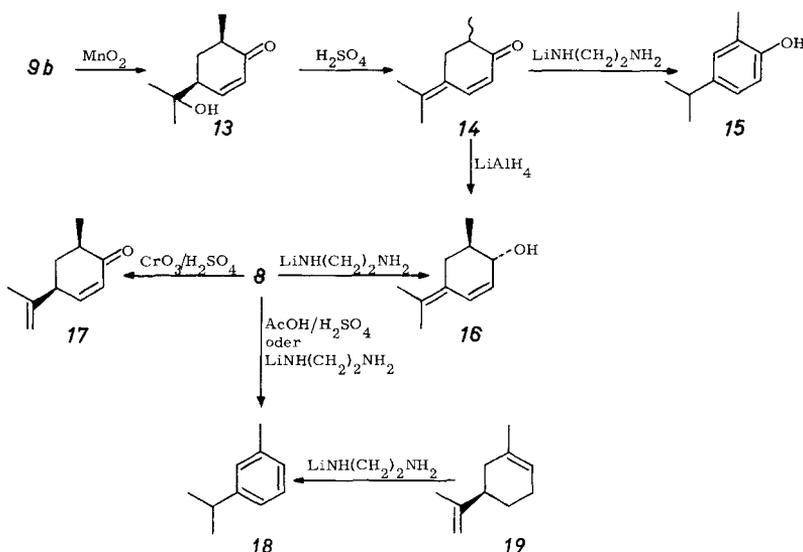
Das Epoxid **6** des (–)-*cis*- Δ^2 -Carens (**2**) [4] [10] erwies sich als ausserordentlich reaktiv in Gegenwart von Säuren. Bereits mit Essigsäure in der Kälte (0°) lagerte sich **6** weitgehend um. Wie im Falle von **3** hatte man es hier ebenfalls mit einem komplexen Reaktionsgemisch zu tun, welches Acetyl- und Hydroxylgruppen tragende Umlagerungsprodukte enthielt. Das Gas-Chromatogramm des Verseifungsproduktes zeigte mehr als 8 Komponenten an. In Gegenwart von Spuren Schwefelsäure läuft diese



Reaktion erwartungsgemäss spontan ab, wobei sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches praktisch nur in quantitativer Hinsicht änderte.

Durch fraktionierte Destillation liessen sich die Verseifungsprodukte der Umlagerung von **6** leicht in Alkohole und Diole trennen. Nach präparativer Gas-Chromatographie (vgl. Fig. 1), Kristallisationen und Adsorptions-Chromatographie an Silicagel-Säulen (vgl. Fig. 2) konnten **7** Umlagerungsprodukte von Epoxid **6** in reiner Form isoliert werden.

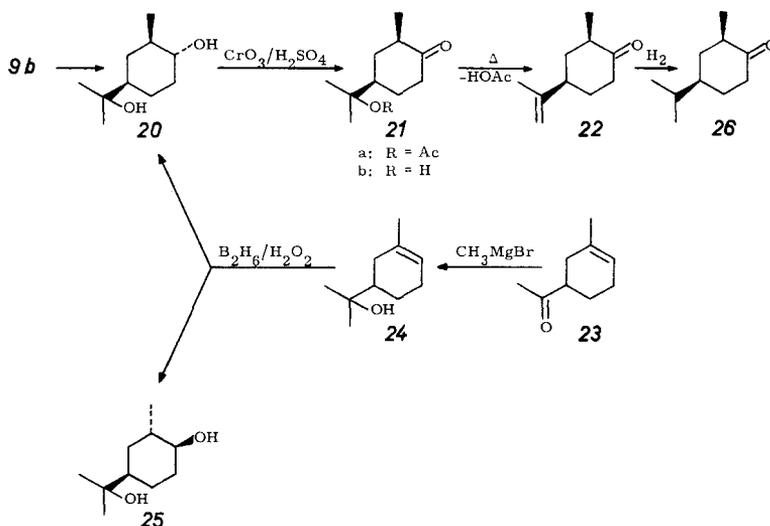
Die beiden Hauptprodukte **8** und **9** der Umsetzung des Epoxids **6** mit Essigsäure stehen nach Pyrolyseversuchen im gleichen, strukturell verwandtschaftlichen Verhältnis wie der Acetoxyalkohol **4a** zu Alkohol **5** aus dem intermediär entstandenen Epoxid **3**. – Die Lage der Alkylsubstituenten in *m*-Stellung geht aus Aromatisierungsversuchen hervor, nach denen Diol **9b** über sein Hydroxyketon **13** und das entsprechende Dehydratisierungsprodukt **14** ein Phenol lieferte, dessen Kernresonanz-Spektrum sich in charakteristischer Weise vom Carvacrol unterscheidet und mit der Struktur **15** vereinbar ist. Andererseits geht Alkohol **8** bei der Einwirkung von Säuren oder starken Basen in einen aromatischen Kohlenwasserstoff **18** über, der ebenfalls aus Sylvestren (**19**) durch Dehydrierung erhalten werden konnte und somit das *m*-Cymol darstellt. Die Bildung des Dienons **14** aus **13** verlief übrigens unter vollständiger Racemisierung, während die JONES-Oxydation des homo-konjugierten Dienols **8** ohne Anzeichen einer Isomerisierung zu dem Keton **17** führte.



Der kristallisierte Alkohol **16** stellt ein weiteres Bindeglied zwischen den beiden Verbindungen **8** und **9** dar. Während nämlich sein Racemat durch LiAlH_4 -Reduktion aus Keton **14** gebildet wurde, liess sich **8** durch kurze Behandlung mit Li in Äthylen-diamin unter Retention der Konfiguration in **16** überführen.

Schliesslich konnte das gesättigte Diol **20**, ein Produkt der katalytischen Hydrierung aus **9b**, als Racemat synthetisiert werden. Dabei ging man von dem in eindeuti-

ger Weise [14] darstellbaren (\pm)-1-Methyl-5-acetyl-cyclohexen (**23**) aus, das zunächst durch Einwirkung von CH_3MgBr zum (\pm)-Sylveterpineol (**24**) [15] umgesetzt wurde und dann mit Diboran und anschließender Oxydation zu den beiden, auf einer Silicagel-Säule trennbaren, racemischen Diolen **20** und **25** führte.



Die JONES-Oxydation von Diol **20** lieferte in 80-proz. Ausbeute Ketol **21b**, dessen Acetylderivat **21a** durch Pyrolyse bei 350° glatt in ($-$)-*cis*-1⁸-*m*-Menthen-6-on (**22**) übergang. Die Isopropenyl-Doppelbindung von **22** liess sich unter Bildung des ($-$)-*cis*-*m*-Menthan-6-ons (**26**) in Gegenwart von RANEY-Nickel absättigen. – Ein aus dem Sylvestren (**19**) über seine Monoepoxy-Verbindung dargestelltes Keton **22** mit unbekannter Stereochemie am C-1 ist unter dem Trivialnamen Sylvedihydrocarvon [15] bekannt geworden.

Das Reaktionsprodukt mit dem niedrigsten Siedepunkt, welches bei der säurekatalysierten Umsetzung von Epoxid **6** in untergeordneter Menge entstanden war, wurde mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie gereinigt. Es erwies sich als identisch mit dem bekannten [16] ($-$)-1-Methyl-5-(2-hydroxyisopropyl)-cyclohexadien-(1,3) (**7**).

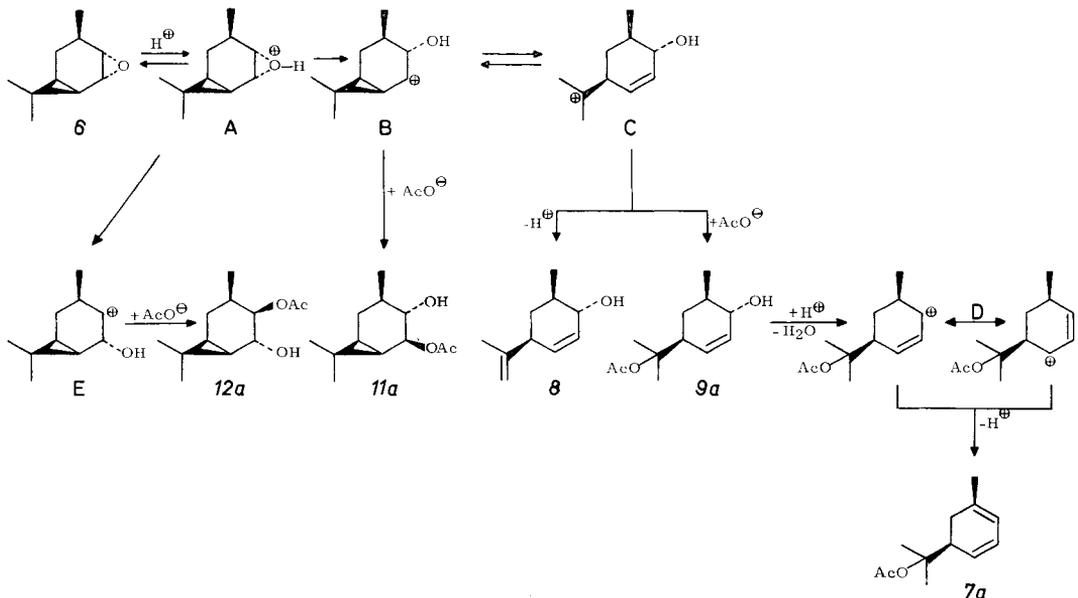
Konstitution und Konfiguration der beiden isomeren Verbindungen **11** (Smp. $60\text{--}60,5^\circ$) und **12** (Smp. $90,5\text{--}91,5^\circ$), die sich an Silicagel (vgl. Fig. 2) leicht voneinander trennen lassen, gehen aus ihren spektroskopischen Eigenschaften hervor²⁾. So weist das Fehlen von Doppelbindungen auf ihren bicyclischen Charakter hin. Da ihre Hydroxylgruppen mit Sicherheit die sekundäre Anordnung besitzen, hat man es mit Diolen zu tun, deren Kohlenstoffgerüst erhalten geblieben ist und die sich daher direkt von der Epoxy-Verbindung **6** ableiten. – Die sterische Anordnung der Hydroxyl-

²⁾ Als ein 2,3-Dihydroxycaran [Smp. 107° ; $[\alpha]_D^{20} = -108,5^\circ$ ($c = 2$ in CHCl_3)] sprechen CHABUDZINSKI & SEDZIK [10] ein Produkt an, was durch Behandlung von Epoxid **6** mit 1-proz. wässriger Schwefelsäure-Lösung erhalten wurde. Vermutlich haben die Autoren Verbindung **9b** in den Händen gehabt, ohne ihre Struktur zu kennen.

gruppen in **11** geht eindeutig aus ihrem Kernresonanz-Spektrum hervor. Das dort als Triplet bei 3,98 ppm erscheinende Carbinolproton in unmittelbarer Nachbarschaft zum Cyclopropanring hat eine Koppelungskonstante von $J = 8$ cps und weist daher auf seine diaxiale Lage gegenüber den H-Atomen am C-1 und C-3 hin. Das gleiche spektroskopische Bild bietet das bei 3,03 ppm erscheinende zweite Carbinolproton als Triplet mit gleicher Koppelungskonstante von $J = 8$ cps. Es zeigt damit ebenso seine diaxiale Stellung gegenüber dem Carbinolproton am C-2 und dem Proton am C-4 an. Danach lässt sich diese Molekel im Zusammenhang mit der bekannten Stereochemie von Cyclopropanring und Methylgruppe in **6** [4] [10] durch Formel **11** beschreiben. – Auf Grund des ähnlichen spektralen Verhaltens des Diols vom Smp. 90,5–91,5° kann man dieses Reaktionsprodukt als Diastereomeres von **11** ansehen und ihm die Konstitution **12** zuweisen.

Ein drittes diskundäres Diol vom Smp. 68–68,5° konnte nach den charakteristischen spektroskopischen Daten als monocyclisch betrachtet werden. Die Doppelbindung hatte dabei die endocyclische Anordnung (Dublett bei 5,42 ppm; $J = 4,5$ cps) einzunehmen. Weiterhin erkannte man in seinem Kernresonanz-Spektrum 3 sekundäre Methylgruppen. Da sich eines der Carbinolprotonen durch ein breites Multipllett bei 3,97 ppm als allylständig auswies, erscheint die Struktur **10** für diese Verbindung als gesichert.

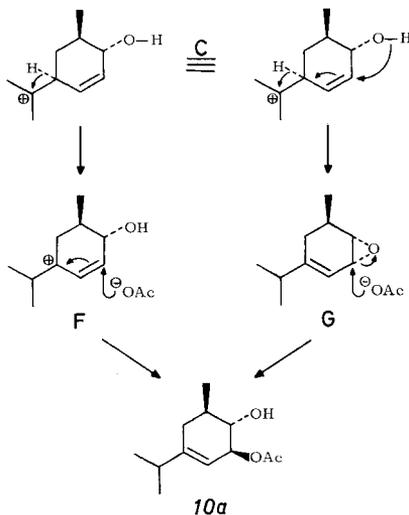
Zum Reaktionsmechanismus. Die durch schwache Säuren katalysierte Acetolyse einer der Epoxy-Bindungen in **6** wird durch Addition eines Protons an das Sauerstoffatom eingeleitet, was zur konjugierten Säure **A** führt.



Der Grund für die bevorzugte Öffnung der Ätherbindung am C-2 ist in der Bildung des durch Wechselwirkung mit dem symmetrischen Homoallyl-Ion [18] [19] **C** stabilisierten Cyclopropylcarbinyli-Ions [17] [18] **B** zu sehen. Nach der Art einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reak-

tion werden dann **B** bzw. **C** von dem nucleophilen Reagenz angegriffen, wobei es zur stereospezifischen Bildung der Hauptreaktionsprodukte ($> 80\%$) **8**, **9a** und **11a** kommt.

9a kann in einer Sekundärreaktion erneut unter Protonaufnahme über seine allylmesomere Form **D** zum *m*-Menthadienylacetat **7a** weiterreagieren.



Die Entstehung von **10a** deutet auf eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung des Homoallyl-Kations **C** hin. Es kann nämlich unter 1,2-Wasserstoffverschiebung weiterreagieren und dabei entweder in Allyl-Kation **F** oder in die Epoxy-Verbindung **G** übergehen. In beiden Fällen wird das Endprodukt durch nucleophilen Angriff von AcO^- in 5-Stellung gebildet.

Das Entstehen des Produktes **12a** in nur untergeordneter Menge ($\sim 2\%$) lässt darauf schliessen, dass die Bildung des Carbonium-Ions **E** durch Acetolyse der (C-3)-Ätherbindung aus energetischen Gründen nur schwierig verläuft.

Wir danken für wertvolle Diskussionsbeiträge den Herren Professor ESCHENMOSER, Professor HANACK und Dr. RAUTENSTRAUCH.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Smp. sind unkorrigiert. – Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Analysen mit den bereits früher eingehend beschriebenen Apparaturen durchgeführt [20]. Für Aufnahme und Interpretation der Kernresonanz- und Massen-Spektren (hier mit NMR. bzw. MS. abgekürzt) danken wir Herrn Dr. B. WILLHALM.

1. Umsetzung von (–)-*trans*-2,3-Epoxy-*cis*-caran (6**).** – a) *Mit Essigsäure.* 105 g Epoxid **6** [4] [10] ($\alpha_D = -22,8^\circ$) in 450 ml Eisessig wurden zunächst 2 Std. bei 0° , anschließend 8 Std. bei Raumtemperatur mechanisch gerührt. Nach gas-chromatographischer Analyse hatte sich dabei **6** zu mehr als 90% umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nun in 2l Wasser aufgenommen, zweimal mit 500 ml Äther extrahiert und die Ätherphase mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen. Das Lösungsmittel trieb man im Rotationsverdampfer ab. S.Z.: 0; V.Z.: 198,3 (entspricht 74,5% eines Dihydroxy-monoacetats $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$).

Das rohe Reaktionsgemisch erhitzte man in 500 g 12-proz. methanol. KOH 2 Std. unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde zunächst in Wasser und dann in Äther aufgenommen und das

Gemisch anschliessend mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgetrieben. Ausbeute: 110 g.

Das Gas-Chromatogramm (s. Fig. 1) des Reaktionsgemisches setzte sich aus den Piken A–H in folgender quantitativer Weise zusammen: Pik A = 4,5%; B = 1,9%; C = 11,7%; D = 3,9%; E = 3%; F = 25%; G = 2%; H = 48%.

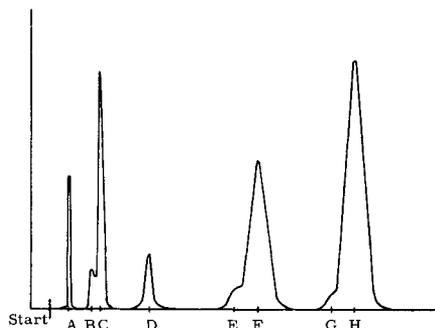


Fig. 1. Gas-Chromatogramm der Reaktionsprodukte von Epoxid 6

Apparatur: Autoprep, Modell A-700

Bedingungen: Stationäre Phase = 30% Carbowachs 20 M auf Chromosorb; Trägergas: Helium; Temperatur 190°; Säulenlänge 1 m; Trägergasgeschwindigkeit = 150 ml/Min.

Die leichter siedenden Anteile (19 g) des verseiften Reaktionsgemisches trennte man an einer Destillationsbrücke im Hochvakuum (Sdp. 40–70°/0,4 Torr) vom Rückstand. Nach gas-chromatographischer Analyse enthielt das Destillat unumgesetztes Epoxid 6 (Pik A) und die den Piken B, C und D entsprechenden Verbindungen. Danach steht B:C in einem Verhältnis von etwa 1:9. Mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie (Bedingungen: 5 m Kolonne, Carbowachs, 20 M, 15%, Detekt. 250°/180° (250°), «flow» 200 ml/Min., AEROGRAF 713) trennte man die den Piken A, B und C entsprechenden Verbindungen in reiner Form ab und bestimmte ihre Konstanten.

Pik A erwies sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial 6.

Pik B: $\alpha_D^{20} = -91,1^\circ$ (unverdünnt); $n_D^{20} = 1,5011$. – IR.-Spektrum: Hydroxylgruppe (ν OH) 3400 und 1143 cm^{-1} . Doppelbindung 3080 cm^{-1} (ν CH); 1655 und 1598 cm^{-1} (ω C=C), 790 und 733 cm^{-1} (γ CH). – NMR.-Spektrum: $-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- = 5,4\text{--}6$ ppm (kompliziertes *m*); $-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{OH} = 1,15$ ppm (*s*); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = 1,78$ ppm (*b*). – MS.-Spektrum: *m/e*: 152 (1,6), 150 (1,0), 137 (2,4), 135 (5,0), 134 (2,2), 119 (8,6), 109 (4,8), 94 (86), 79 (64), 59 (100). – Auf Grund dieser Daten handelt es sich bei dem Pik B um die Verbindung der Struktur 7b. Sie erwies sich als identisch mit dem aus (–)- Δ^2 -Caren-*trans*-4-ol [21] zugänglichen Isomerisationsprodukt 7b [16].

Pik C: $\alpha_D^{20} = -169^\circ$ (unverdünnt); $d_4^{20} = 0,9774$. – IR.-Spektrum: Hydroxylgruppe (ν OH) 3340 und 1037 cm^{-1} . Doppelbindungen 3030 und 3080 cm^{-1} (ν CH); 1642 und 1658 cm^{-1} (ω C=C); 890 und 738 cm^{-1} (γ CH). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}=\text{CH}- = 5,6$ ppm (*bs*); $-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 = 4,7$ ppm (*bs*); $=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{OH} = 3,7$ ppm (*m*, Halbwertsbreite 14 cps); $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 = 1,69$ ppm (*bs*); $=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = 2,8$ ppm (*m*, Halbwertsbreite 13 cps); $-\text{CH}-\text{CH}_3 = 1,07$ ppm (*d*; *J* = 5 cps). – MS.-Spektrum (reich an Spaltstücken): *m/e*: 152 (27,8), 137 (56,6), 134 (35,7), 123 (40,9), 119 (41,3), 109 (65,3), 95 (82,7), 84 (100), 79 (84,2), 67 (34,4), 55 (41,8), 41 (16,5). – Die spektroskopischen Daten charakterisieren die dem Pik C entsprechende Komponente als eine Verbindung der Struktur 8.

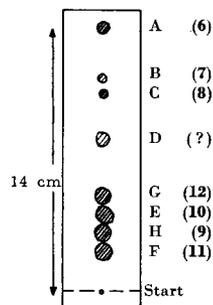
Der Rückstand der Destillation wurde in 200 ml Petroläther (Sdp. 80–100°) und 50 ml Essigester heiss gelöst und in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Es fielen 15 g der dem *Pik H* entsprechenden Verbindung vom Smp. 102°, $[\alpha]_D^{20} = -105^\circ$ (*c* = 5,9/CHCl₃) aus dieser Lösung aus. – IR.-Spektrum (als 1 mm KBr-Pressling): Hydroxylgruppen (ν OH) 3300, 1035 und 1145 cm^{-1} .

Doppelbindung 3020 cm^{-1} (ν CH), 1645 cm^{-1} (ω C=C) und 746 cm^{-1} (γ CH). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}=\text{CH}- = 5,69\text{ ppm}$ (*bs*); $>\text{CH}-\text{CH}_3 = 1,04\text{ ppm}$ (*d*; $J = 5\text{ cps}$); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH} = 1,12\text{ ppm}$ (*s*); $=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH} = 3,69\text{ ppm}$ (*m*; Halbwertsbreite = 14 cps). – MS.-Spektrum: *m/e*: 152 ($\sim 0,8$), 137 (4,27), 94 (73,4), 79 (66,7), 59 (100), 43 (33,0), 31 (1,56). – Die spektroskopischen Daten stimmen mit einer Verbindung der Struktur **9b** überein.

Die Mutterlauge des Destillationsrückstandes (10,7 g) wurde über eine Säule aus Silicagel ($< 0,08\text{ mm}$ Korngrösse) chromatographiert, wozu als Lösungs- und Elutionsmittel ein Benzol/Essigester-Gemisch im Verhältnis von 1:1 verwendet wurde. Alle Fraktionen, welche die Diole E bis H enthielten, wurden vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Das auf diese Weise gewonnene reine Diolgemisch (34 g) trennte man nun an 100 g Silicagel in der oben beschriebenen Weise auf.

Fig. 2. Dünnschicht-Chromatogramm der Reaktionsprodukte von Epoxid **6**

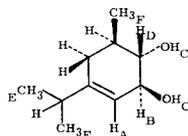
Die Bezeichnung der Flecke korrespondiert mit derjenigen des Gas-Chromatogramms (Fig. 1). Bedingungen: Benzol/Essigester -(1:1); Kieselgel G nach STAHL.



Dabei wurden 31 Fraktionen zu jeweils 30 ml gewonnen. Die Fraktionen 10, 13–14, 20 und 29–31 erwiesen sich nach dünn-schicht- (vgl. Fig. 2) und gas-chromatographischer Analyse als einheitlich. Sie wurden getrennt aufgearbeitet und anschliessend aus einem Gemisch von Petroläther ($80\text{--}100^\circ$) und Essigester (1:1) umkristallisiert.

Die dem *Pik G* entsprechende Fraktion 10 schmolz bei $90,5\text{--}91,5^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = -44^\circ$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$). – IR.-Spektrum (KBr-Pressling): Hydroxylgruppen (ν OH) 3320 cm^{-1} und 3 Banden um 1050 cm^{-1} . Anzeichen für das Vorhandensein von Doppelbindungen waren nicht gegeben. – NMR.-Spektrum: Es erscheint ein Carbinolproton bei $3,88\text{ ppm}$, ein weiteres bei $3,08\text{ ppm}$; aus der Differenz der Spektren der normalen Verbindung und der mit D_2O behandelten kann man 2 weiteren Protonen Hydroxylgruppen zuweisen. Anzeichen für das Vorhandensein von Protonen an einer Doppelbindung waren nicht gegeben. Im übrigen ähnelte das Spektrum der Aufnahme von Verbindung **11** (F), so dass wir im vorliegenden Falle auf sein Diastereomeres **12b** schliessen. Eine paramagnetische Verunreinigung dieser Probe verbot die Ableitung der Stereochemie dieser Verbindung. Die Wiederholung der Aufnahme war wegen Substanzmangel nicht möglich. – MS.-Spektrum: *m/e*: 170 (3,8), 152 (9,56), 137 (28,2), 123 (21,2), 112 (72,8), 109 (59,2), 97 (99,3), 82 (92,5), 69 (76,5), 55 (69,6), 43 (95,5), 41 (100).

Aus den dem *Pik E* entsprechenden Fraktionen 13 und 14 liess sich ein Diol folgender Konstanten isolieren: Smp. $68\text{--}68,5^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -148^\circ$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$). – IR.-Spektrum (KBr-Pressling): Hydroxylgruppen (ν OH) durch starke Banden bei 3280 cm^{-1} bzw. zwischen 1040 und 1100 cm^{-1}

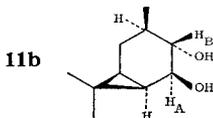


gekennzeichnet. Trisubstituierte Doppelbindung: 1660 cm^{-1} (ω C=C) und 803 cm^{-1} (γ CH). – NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}- = 5,42\text{ ppm}$ (kompliziertes *d*; $J = 4,5\text{ cps}$); $-\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH} = 3,97\text{ ppm}$

(*bm*); $(-\text{OH})_{\text{C}_2} = 3,3$ ppm (*bs*); $-\overset{\text{H}_D}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH} = 3,2$ ppm (*bm*, sichtbar nach der Behandlung der Verbindung mit D_2O); $-\overset{\text{H}_E}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H} = 1,01$ ppm (*d*; $J = 6,5$ cps); $-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3_{\text{F}} = \text{ca. } 0,98$ ppm. Die übrigen, in der Formel ungekennzeichneten Protonen, sind um 2 ppm in einem undifferenzierten Haufen zentriert. – MS.-Spektrum: m/e : 170 (0,65), 152 (6,4), 127 (32,0), 112 (100), 97 (31), 83 (43,5), 69 (17,5), 55 (16,4), 43 (26,6), 41 (28,9). – Die spektroskopischen Daten entsprechen einem Diol der Struktur **10b**.

Die dem *Pik H* entsprechende Verbindung **9b** wurde aus Fraktion 20 isoliert.

Aus den Fraktionen 29–31 gewann man eine dem *Pik F* entsprechende Verbindung folgender physikalischer Daten: Smp. $60-60,5^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10^\circ$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$). – IR.-Spektrum (Schmelze): Hydroxylgruppen bei 3360 und 1050 cm^{-1} (ν OH). Anzeichen für das Vorhandensein einer Doppelbindung waren nicht gegeben. – NMR.-Spektrum: $\text{H}_A = 3,98$ ppm (*t*; $J = \sim 7,5$ cps); $\text{H}_B = 3,03$ ppm (*t*; $J = \sim 8$ cps); $\text{X} = 1,11$ (s) und $1,04$ (s); $-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 = 0,93$ ppm (*d*; $J = 5$ cps). Nach D_2O -Behandlung waren 2 Hydroxylprotonen verschwunden. – MS.-Spektrum: m/e : 152 (1,3), 137



(3,5), 98 (10,8), 84 (33,0), 70 (36,5), 56 (100), 43 (53,9), 41 (62,6), 27 (64,3). – Das Diol besitzt die Struktur **11b**.

b) Mit Essigsäure/Schwefelsäure. 20 g *trans*-2,3-Epoxy-*cis*-caran (**6**) [4] [10] ($\alpha_{\text{D}} = -22,8^\circ$) in 80 ml Eisessig wurden in einem Kolben unter mechanischem Rühren und unter Wasserkühlung (11°) tropfenweise mit einer H_2SO_4 /Essigsäure-Lösung (10 ml CH_3COOH auf 1 ml H_2SO_4 konz.) versetzt. Nach der Zugabe von 2 Tropfen stieg die Temperatur auf 24° und fiel, nachdem weitere 5 Tropfen zugegeben worden waren, langsam ab. Danach rührte man 2 Std. unter Kühlung weiter. Eine Probe zeigte nach gas-chromatographischer Analyse das weitgehende Verschwinden von Epoxid **6** an. Daher wurden 500 ml Wasser zugegeben und die Lösung 2mal mit 250 ml Äther extrahiert. Die Ätherphase wusch man mit gesättigter NaCl-Lösung neutral und destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Rohausbeute: 21 g. S.Z.: 6; V.Z.: 233,7 (entspricht 88%, ber. auf ein Dihydroxy-monoacetat $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_3$). – Starke Absorption im IR.-Spektrum im Bereich von 1740 und 1250 cm^{-1} zeigte die Acetylgruppen tragenden Verbindungen an. Daneben traten starke Banden bei 3480 und 1040 cm^{-1} auf, die sekundären Hydroxylgruppen zugeordnet werden müssen.

Zur Verseifung erhitze man 118 g Reaktionsgemisch mit 500 ml einer 12-proz. methanol. KOH-Lösung 2 Std. unter Rückfluss. Die abgekühlte Lösung wurde nach Verdünnung mit Wasser in Äther aufgenommen, mit gesättigter NaCl-Lösung neutralgewaschen und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgedampft. Nach gas-chromatographischer Analyse (vgl. dazu Fig. 1) besteht das Verseifungsprodukt (100 g) hauptsächlich aus 5 Verbindungen im Verhältnis von 13% *Pik B*; 15% *Pik C*; 6% *Pik F*; 5,5% *Pik G*; 67% *Pik H*. – Nach spektroskopischer Kontrolle waren die Estergruppen im Reaktionsgemisch verschwunden. Dafür erschien eine starke Absorption im Bereich der tertiären Hydroxylgruppe um 1140 cm^{-1} .

Das rohe Verseifungsgemisch wurde in 200 ml Petroläther ($80-100^\circ$) und 50 ml Essigester heiss gelöst und im Kühlschränk (-5°) zur Kristallisation gebracht. Es konnten auf diese Weise 30,5 g der dem *Pik H* entsprechenden Verbindung abgeschieden werden. Smp. $102,5^\circ$ (unkorr.); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -105^\circ$ (CHCl_3 , $c = 5,9$). Ihre spektroskopischen Eigenschaften entsprechen dem unter **1a** beschriebenen Diol **9b**.

Die Mutterlauge (61 g) wurde im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und anschliessend einer Vakuumdestillation (Sdp. $70-82^\circ/0,4$ Torr) unterworfen. Dabei gewann man 29 g eines Destillates, das nach gas-chromatographischer und spektroskopischer Analyse der mit Hilfe

der präparativen Gas-Chromatographie isolierten Komponenten neben unumgesetztem Epoxid **6** die den *Piken B und C* entsprechenden Verbindungen **7b** und **8** im Verhältnis von $\sim 45:55$ enthielt.

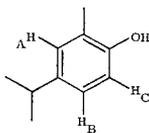
2. (-)-cis- Δ^4 -*m*-Menthen-8-ol-6-on (13). – 2 g Diol **9b** in 250 ml Aceton wurden bei Zimmertemperatur 22 Std. mit 20 g aktiviertem MnO_2 gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand (1,8 g), der nach dünnschicht-chromatographischer Analyse auf ein einheitliches Produkt schliessen liess, im Kugelrohr destilliert. $\alpha_D^{20} = -38,8^\circ$ (unverdünnt). – IR.-Spektrum: Hydroxylgruppe (ν_{OH}) 3430 und 1138 cm^{-1} ; Carbonylgruppe 1670 cm^{-1} (ω C=O); Doppelbindung 3050 cm^{-1} (ν CH), 1620 cm^{-1} (ω C=C); 798 cm^{-1} (γ CH). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} = 2$ Signalgruppen zentriert um 7,12 ppm ($d \times m$; $J = 10,5$ cps); $-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} = 5,95$ ppm ($d \times d$; $J = 10,5$ und 2,7 cps); $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} = 1,26$ und 1,16 ppm (2 s); $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_3 = 1,1$ ppm (d ; $J = 6,5$ cps). – MS.-Spektrum: m/e : 168 ($\sim 0,1$), 153 (2,03), 135 (1,22), 110 (25,3), 95 (17,2), 81 (6,1), 59 (100). – Diese Daten sind mit Struktur **13** vereinbar.

3. (\pm)- $\Delta^3(8),4$ -*m*-Menthadien-6-on (14). – 1 g Hydroxyketon **13** wurde bei 90° mit 50 ml einer 5-proz. Schwefelsäure 10 Std. stark gerührt. Nach dem Abkühlen wurde 2mal mit 50 ml Äther extrahiert, die Ätherphase anschliessend mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Den verbleibenden Rückstand destillierte man im Kugelrohr bei einem Vakuum von 15 Torr. Ausbeute: 0,4 g. Nach gas-chromatographischer Analyse lag ein einheitliches Produkt vor. $\alpha_D^{20} = \pm 0^\circ$. – IR.-Spektrum: Carbonylgruppe 1650 cm^{-1} (ω C=O); Doppelbindungen 3030 cm^{-1} als Schulter (ν CH), 1570 und 1620 cm^{-1} (ω C=C), 808 cm^{-1} (γ CH). – NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- = 7,32$ ppm (d ; $J = 10$ cps); $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- = 5,7$ ppm (d ; $J = 10$ cps); $=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- = 1,92$ (bs); $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 = 1,09$ ppm (d ; $J = 6$ cps). – MS.-Spektrum (relativ arm an Spaltstücken): 150 (100), 135 (70,6), 107 (77,0), 122 (20,8), 91 (27,5), 79 (27,5), 65 (9,95), 51 (8,25), 39 (18,4). – Es handelt sich danach um das Racemat der Verbindung **14**.

4. (-)-cis- $\Delta^4,8$ -*m*-Menthadien-6-on (17). – 3 g Alkohol **8** wurden in 500 ml sauerstofffreiem Aceton gelöst und in einem Eisbad auf 5° abgekühlt. Während 10 Min. liess man unter starkem Rühren und weiterem Einleiten eines schwachen Argonstromes aus einer Bürette eine standardisierte Chromsäurelösung (26,72 g $\text{CrO}_3 + 23$ ml H_2SO_4 (konz.), mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt) innerhalb von 10 Min. zutropfen. Die Beendigung der Oxidation war am Farbwechsel der Reaktionslösung von grünlich-gelb nach braun-rot zu erkennen. Sofort nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 500 ml Eiswasser versetzt und in fünf Portionen mit je 50 ml Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und der Äther im Rotationsverdampfer abdestilliert. Den verbleibenden Rückstand (2 g) destillierte man im Vakuum: Sdp. $43-46^\circ/0,01$ Torr. Nach gas-chromatographischer Analyse hatte die entstandene Substanz einen Reinheitsgrad von 96%. $\alpha_D^{20} = -84^\circ$ (unverdünnt); $n_D^{20} = 1,4930$; $d_4^{20} = 0,9601$. – IR.-Spektrum: Carbonylgruppe 1680 cm^{-1} (ω C=O); Doppelbindungen 3080 und 3030 cm^{-1} (ν CH), 1680 und 1613 cm^{-1} (ω C=C), 893 und 802 cm^{-1} (γ CH). – NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}- = 5,9$ ppm ($d \times d$; $J = 10,5$ und 2,8 cps); $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}- = 6,71$ ppm ($d \times t$; $J = 10,5$ und 1,7 cps); $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2 = 4,82$ und 4,80 ppm (s); $\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH} = 3,15$ ppm (kompliziertes m); $\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 = 1,78$ ppm (d ; $J = 0,8$ cps); $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CHCH}_3 = 1,09$ ppm (d ; $J = 6,3$ cps). – MS.-Spektrum: m/e : 150 (81,2), 135 (18,4), 122 (14,9), 108 (34,0), 93 (19,0), 80 (100), 79 (76,8), 68 (11,3), 53 (13,4), 39 (31,2). – Die Daten sind mit der Struktur **17** vereinbar.

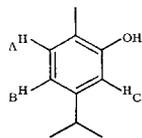
5. 2-Methyl-4-isopropyl-phenol (15). – 10 ml absolutes Äthylendiamin wurden unter mechanischem Rühren bei 110° unter Argon mit 0,4 g Lithium und nach 1 Std. mit 0,5 g Keton **14** versetzt. Nach einer weiteren Stunde kühlte man auf 20° und zersetzte die Reaktionslösung unter

Zugabe von Wasser. Die organische Phase nahm man in Äther auf, wusch die ätherische Lösung 5mal mit Wasser und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand (0,2 g) wurde im Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Nach gas-chromatographischer Analyse handelte es sich um ein einheitliches Reaktionsprodukt, das nicht zur Kristallisation neigte. – IR.-Spektrum: Hydroxylgruppen (ν OH) 3370 und 1195 cm^{-1} ; aromatischer Zustand ist gekennzeichnet durch die Banden bei 2010 cm^{-1} (schwach), 1860 cm^{-1} (schwach), 1745 cm^{-1} (schwach), 1700 cm^{-1} (schwach), 1608 cm^{-1} (stark), 1108 cm^{-1} (stark), 988 cm^{-1} (stark), 878 cm^{-1} (stark), 813 cm^{-1} (sehr



stark) und 760 cm^{-1} (stark). – NMR.-Spektrum: $H_A = 6,86$ ppm (*bs*); $H_B = 6,79$ ppm (*bd*; $J = 8$ cps); $H_C = 6,52$ ppm (*d*; $J = 8$ cps); HO– = 4,75 ppm (*b*); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H} = 2,77$ ppm (*hept*; $J = 6,8$ cps); $\text{>}-\text{CH}_3 = 2,19$ ppm (*s*); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H} = 1,19$ ppm (*d*; $J = 6,8$ cps). – MS.-Spektrum (sehr arm an Spaltstücken): *m/e*: 150 (32,2), 135 (100), 117 (4,92), 107 (5,92), 91 (9,35), 77 (4,27). – Die Spektren beschrieben das Phenol **15**.

Demgegenüber besteht das NMR.-Spektrum des Carvacrols aus folgenden Signalen: $H_A = 6,92$ ppm (*d*; $J = 7,5$ cps); $H_B = 7,59$ ppm (*d* × *d*; $J = 7,5$ und 1,5 cps); $H_C = 6,48$ ppm (*d*; $J = 1,5$ cps); $\text{>}-\text{CH}_3 = 2,15$ ppm (*s*); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H} = 1,13$ (*d*; $J = 7$ cps); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H} = 2,7$ ppm (*hept*; $J = 7$ cps).



Nach diesem Ergebnis unterscheidet sich Phenol **15** vom Carvacrol in charakteristischer Weise.

6. m-Cymol (18). – a) 2 g Alkoholgemisch (**7b**:**8** = 1:9) gab man zu einer Lösung von 5 g Essigsäure und 1 g 50-proz. wässriger Schwefelsäure und liess es 4 Std. bei 50° stark rühren. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde Wasser zugegeben und 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und der Äther im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der verbleibende Rückstand (1,4 g) wurde im Kugelrohr bei 15 Torr destilliert. Das Destillat bestand nach gas-chromatographischer Analyse zu 95% aus einer einheitlichen Komponente, die mit den unter 6b und c beschriebenen Verbindungen **18** identisch war.

b) 50 ml absol. Äthylendiamin wurden unter mechanischem Rühren bei 110° unter Argon mit 0,6 g Lithium versetzt. Nach 1 Std. gab man bei der gleichen Temperatur 2 g Alkoholgemisch **7b** + **8** (gleiches Verhältnis wie bei Versuch 6a) tropfenweise zu. Diese Reaktion wurde nach 4 Std. durch Zugabe von Wasser zu der auf 20° gekühlten Reaktionslösung unterbrochen. Die organische Phase nahm man in Äther auf, wusch die ätherische Lösung 5mal mit Wasser und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der verbleibende Rückstand (1,2 g) wurde im Kugelrohr unter Vakuum destilliert. Nach gas-chromatographischer Analyse und spektroskopischer Untersuchung (IR.- und NMR.-Spektren) war das praktisch einzige Reaktionsprodukt identisch mit der unter 6a dargestellten Verbindung **18**. – IR.-Spektrum: Der aromatische Zustand ist gekennzeichnet durch Banden bei 2010 cm^{-1} (schwach), 1925 cm^{-1} (schwach), 1858 cm^{-1} (schwach), 1760 cm^{-1} (schwach), 1775 cm^{-1} (schwach), 1605 cm^{-1} (stark), 1558 cm^{-1} (schwach), 778 cm^{-1} (sehr stark) und 700 cm^{-1} (stark). – NMR.-Spektrum: 4 Protonen an aromatischen Doppelbindun-

gen, zentriert um 6,92 ppm; $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H}$ mit Zentrum bei 2,82 ppm (*hept.*; $J = 6,5$ cps); $\text{Ar}-\text{CH}_3 = 2,3$ ppm (*s*); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H} = 1,22$ ppm (*d*; $J = 6,5$ cps). – MS.-Spektrum (sehr arm an Spaltstücken): m/e : 134 (28,8), 119 (100), 105 (4,1), 91 (2,1), 77 (5,38).

c) 50 ml absol. Äthylendiamin wurden wie voranstehend beschrieben unter mechanischem Rühren bei 110° unter Argon mit 0,7 g Lithium versetzt. Nach 1 Std. gab man bei der gleichen Temperatur 3 g eines Gemisches der drei doppelbindungsisomeren Sylvestrene **19** ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +55,3^\circ$) hinzu, die aus dem einheitlichen Sylvestren-dihydrochlorid (Smp. 71°) dargestellt worden waren. Nach Aufarbeitung des Gemisches (vgl. 6b) erhielt man 2,8 g einer gas-chromatographisch einheitlichen Verbindung. Sdp. 62–65°/15 Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4935$; $d_4^{20} = 0,8597$ [22]. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen des *m*-Cymols überein (vgl. unter 6a und b).

7. (-)- $\Delta^3(8)$,⁴-*m*-Menthadien-6-*trans*-ol (16). – a) Aus Alkohol **8**. 50 ml absol. Äthylendiamin wurden unter Argon und mechanischem Rühren bei 110° mit 0,5 g Lithium versetzt. Nach 1 Std. gab man bei der gleichen Temperatur 2 g Alkohol **8** (verunreinigt mit **7** in dem unter Versuch 6a und b beschriebenen Verhältnis) zu. Das Reaktionsgemisch wurde nach 4 Min. Erhitzen sofort auf 20° abgekühlt und anschliessend mit Wasser versetzt. Die organische Phase nahm man in Äther auf, wusch die ätherische Lösung 5mal mit Wasser und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der verbleibende kristalline Rückstand (1,6 g) wurde 2mal aus Petroläther (Sdp. 80–100°) umkristallisiert. Smp. 75–76°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19^\circ$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$). – IR.-Spektrum: Hydroxylgruppen 3038 und 1030 cm^{-1} (ν OH); Doppelbindungen 3040 cm^{-1} (ν CH), 1632, 1605 cm^{-1} (ω C=C) und 735 cm^{-1} (γ CH). – NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{OH} = 6,35$ ppm (*b, d*; $J = 10$ cps); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{OH} = 3,75$ ppm (*m*; Halbwertsbreite = 12 cps); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{OH} = 5,53$ ppm (*b, d \times d*; $J = 10$ cps und 2 cps); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = 1,75$ ppm (*bs*); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3 = 1,02$ ppm (*d*; $J = 5,5$ cps). – MS.-Spektrum (reich an Spaltstücken): m/e : 152 (61,9), 137 (100), 134 (32,9), 119 (85,3), 109 (48,4), 105 (26,9), 95 (40,0), 93 (39,4), 91 (63,8), 79 (41,2), 67 (21,6), 55 (25,5), 43 (56,1). – Die Spektren geben die Struktur **16** für diese Verbindung wieder.

b) Aus der racemischen Form des Ketons **14**. Zu einer Suspension von 0,1 g LiAlH_4 in 10 ml absol. Tetrahydrofuran tropfte man eine Lösung von 0,2 g Keton **14** in 5 ml absol. Tetrahydrofuran und erwärmte 1 Std. unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurden 5 ml Wasser zugegeben, vom Niederschlag abfiltriert und in 100 ml Äther aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und der Äther im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der zur Kristallisation neigende Rückstand (0,18 g) wurde 2mal aus Petroläther (80–100°) umkristallisiert. Smp. 82–83°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \pm 0^\circ$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$). – Die spektroskopischen Daten des Racemats entsprechen denjenigen der unter 7a beschriebenen optisch aktiven Verbindung **16**.

8. (-)-*cis*-*m*-Menthan-6-*trans*-8-diol (20). – a) Durch katalytische Hydrierung von **9b**. 0,7 g Diol **9b** wurde in 30 ml Essigester in Gegenwart einer Spatelspitze Pd auf Aktivkohle (10% Pd) hydriert. Nach Aufnahme der zur Absättigung einer Doppelbindung berechneten Menge H_2 filterte man vom Katalysator ab und engte die Lösung im Rotationsverdampfer ein. Das Hydrierungsprodukt kristallisierte man 2mal aus Petroläther (80–100°)/Essigester um. Ausbeute: 0,5 g. Smp. 89–89,5°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -20^\circ$ ($c = 2/\text{CHCl}_3$). Nach dünnstschichtchromatographischer Analyse erwies sich das Hydrierungsprodukt als einheitlich. – IR.-Spektrum (als 1-mm-KBr-Pressling): Hydroxylgruppen 3320, 1040 und 1160 cm^{-1} (ν OH); Anzeichen für das Vorhandensein von Doppelbindungen waren nicht gegeben. – NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{OH} = 3,05$ ppm (*b*; Halbwertsbreite = 17 cps); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH} = 1,16$ ppm (*s*); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3 = 1,02$ ppm (*d*; $J = 5$ cps). Im Spektrum wurden keine Vinylprotonen ausgemacht. – MS.-Spektrum: m/e : 157 (0,5), 139 (2,5), 121 (1,1), 96 (21,8), 81 (26,0), 67 (9,73), 59 (100), 55 (20,0), 43 (19,0).

b) (\pm)-*cis*-*m*-Menthan-6-*trans*-8-diol (**20**) aus (\pm)-*J*-Methyl-5-acetyl-cyclohexen (**23**). – I. Zu 2,3 g mit absol. Äther knapp überschütteten Magnesiumspänen liess man unter mechanischem Rühren 12,5 g Methyljodid in 30 ml absol. Äther so zutropfen, dass die Reaktionslösung gerade unter Rückfluss siedete. Nach 1 Std. wurde die GRIGNARD-Lösung mit 13 g Keton **23** [14] in 30 ml absol.

Äther in der Weise versetzt, dass die Reaktionslösung stetig schwach siedete. Zur Aufarbeitung wurden dem Reaktionsgemisch nacheinander Eiswasser, verdünnte Salzsäure und 200 ml Äther zugegeben. Daraufhin wusch man mit gesättigter Kochsalzlösung neutral und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der verbleibende Rückstand wurde im Vakuum bei 50 bis 55°/0,5 Torr destilliert. Ausbeute: 11 g. Der gas-chromatographisch reine *tertiäre Alkohol 24* neigte nicht zur Kristallisation und wies folgende Konstanten auf: $n_D^{20} = 1,4820$; $d_4^{20} = 0,9371$. Diese stimmen mit denen der in der Literatur [15] beschriebenen Verbindung **24** überein. – IR.-Spektrum: Hydroxylgruppen 3350 und 1155 cm^{-1} (ν OH); Doppelbindung 1653 cm^{-1} (sehr schwache ω C=C) und 786 cm^{-1} (γ CH). – NMR.-Spektrum: $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{CH} = 5,3$ ppm (b); $=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 = 1,64$ ppm (bs); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH} = 1,15$ ppm (s). – MS.-Spektrum: *m/e*: 136 (26,4), 121 (24,1), 95 (28,8), 93 (100), 81 (11,6), 59 (90,0). – Die Struktur **24** geht aus den vorliegenden Spektren hervor.

II. *Hydroborierung von 24*. 10 g (\pm)- Δ^8 -*m*-Menthen-8-ol (**24**) wurden mit 1,5 g NaBH₄ in 50 ml absol. Tetrahydrofuran unter Argon in einem Wasserbad auf 14° gekühlt und unter mechanischem Rühren mit 5,5 g BF₃-Ätherat tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 2 Std. bei Zimmertemperatur und versetzte das Reaktionsgemisch anschliessend nacheinander tropfenweise mit 5 ml Wasser, 2 g einer 24-proz. methanolischen Kalilauge und 2 g 30-proz. H₂O₂ in der Weise, dass die Reaktionstemperatur 30° nicht überschritt. Danach nahm man in Äther auf, wusch mit gesättigter Kochsalzlösung neutral und destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Ausbeute: 8,2 g. Nach Dünnschichtchromatographie bestand das Reaktionsprodukt aus zwei Verbindungen mit nahe beieinanderliegenden Rf-Werten. 2 g des Reaktionsproduktes wurden an 50 g Silicagel (Körnchengrösse unter 0,08 mm) mit Chloroform/Aceton -(5:2) als Laufmittel chromatographiert. Das leichter eluierbare Produkt blieb flüssig, entsprach jedoch nach gas-chromatographischer und dünnschichtchromatographischer Analyse sowie nach IR.-, NMR.- und Massen-Spektrum dem unter 8a beschriebenen *Diol 20*.

Die zweite Verbindung, die sich dünnschichtchromatographisch vom *Diol 20* unterschied, neigte zur Kristallisation (Smp. 34–36°). Es sollte sich dabei um das *6,8-cis-Diol* der *trans-m-Menthan-Reihe* mit einer der Verbindung **20** inversen Konfiguration an C-1 und C-6 und somit der *Struktur 25* handeln.

9. (+)-*cis-m*-Menthan-8-ol-6-on (21b). – 16 g *Diol 20* in 1 l sauerstofffreiem Aceton wurden genau wie unter 4 beschrieben mit einer standardisierten Chromsäurelösung innerhalb von 30 Min. tropfenweise versetzt. Das nach üblicher Weise aufgearbeitete und im Kugelrohr (Hochvakuum) destillierte Oxydationsprodukt (12,8 g) erwies sich nach dünnschichtchromatographischer Analyse als ein einheitliches Produkt mit folgenden Konstanten: $\alpha_D^{20} = +1,6^\circ$ (unverdünnt); $n_D^{20} = 1,4791$; $d_4^{20} = 1,016$. – IR.-Spektrum: Hydroxylgruppe 3630 und 1178 cm^{-1} (ν OH); Carbonylgruppe 1710 (ω C=C). – NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH} = 1,2$ ppm (s); $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_3 = 0,99$ ppm (d; *J* = 6,3 cps); Anzeichen für das Vorhandensein einer Doppelbindung waren nicht gegeben. – MS.-Spektrum: *m/e*: 170 (1,47), 155 (3,55), 137 (1,75), 128 (3,6), 112 (48,4), 97 (17,5), 83 (10,0), 69 (23,3), 59 (100).

10. (-)-*cis*- Δ^8 -*m*-Menthen-6-on (22). – a) *Darstellung des Acetoxyketons 21a*. Eine Lösung von 11 g Hydroxyketon **21b** in 22 g Dimethylanilin wurde unter Eiskühlung und mechanischem Rühren mit einer Lösung von 3 g Acetanhydrid in 6,1 g Acetylchlorid versetzt. Nach zweistündigem Rühren unter Eiskühlung überliess man das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur sich selbst und erwärmte es am nächsten Morgen noch 5 Std. auf 40°. Zur Aufarbeitung versetzte man das Gemisch mit Eis und extrahierte es anschliessend mit Äther. Die Ätherphase wusch man nacheinander mit 5-proz. kalter Schwefelsäure und gesättigter Kochsalzlösung. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieben 13 g eines Produktes, das nach dünnschichtchromatographischer Analyse einheitlich erschien. Eine kleine Probe wurde zur Analyse im Kugelrohr im Hochvakuum destilliert: $\alpha_D^{20} = +9^\circ$ (unverdünnt); $n_D^{20} = 1,4662$; $d_4^{20} = 1,028$. – IR.-Spektrum: Carbonylgruppen bei 1725 cm^{-1} (ω C=O) und 1255 cm^{-1} (ω C=O Acetat); Banden im Bereich einer tert. Hydroxylgruppe fehlten. – NMR.-Spektrum: $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_3 = 1,95$ ppm (s);

$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C-OAc} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ = 1,44 ppm (s); $\overset{|}{\text{C}}\text{-CH}_3$ = 0,99 ppm (d; $J = 6,2$ cps). - MS.-Spektrum: m/e : 212 (>0,1), 152 (4,4), 137 (1,2), 110 (3,3), 95 (1,7), 82 (1,7), 69 (22,5), 59 (20,2), 43 (100).

b) *Pyrolyse des Acetoxyketons 21a*. 12 g **21a** wurden in einer früher [23] beschriebenen Apparatur 2mal bei 350° und 14 Torr pyrolysiert. Das Rohpyrolysat nahm man in Äther auf und wusch mit gesättigter Kochsalzlösung neutral. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieben 6 g Reaktionsprodukt, das nach gas-chromatographischer Analyse aus 80% Keton und 20% einer unbekanntes Verbindung bestand. Eine Probe wurde für die Analyse im Vakuum destilliert: $\alpha_D^{20} = -5,5^\circ$; $n_D^{20} = 1,4740$; $d_4^{20} = 0,9303$. - IR.-Spektrum: Carbonylgruppe 1700 cm^{-1} (ω C=O); Doppelbindungen 3070 cm^{-1} (ν CH), 1637 cm^{-1} (starke ω C=C), 886 cm^{-1} (γ CH). - NMR.-Spektrum: $\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}_2$ = 4,7 ppm (bs); $\text{CH}_2=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$ = 1,74 ppm (d; $J = 0,9$ cps); $\overset{|}{\text{C}}\text{-CH}_3$ = 0,96 ppm (d; $J = 6,3$ cps). - MS.-Spektrum: m/e : 152 (47,0), 137 (8,92), 124 (8,43), 110 (46,0), 95 (36,1), 81 (51,6), 68 (100), 55 (48,0), 41 (42,6). - Nach mehrstündiger Behandlung dieses Ketons **22** mit methanolischer Natriummethyllatlösung in der Wärme hatten sich seine spektroskopischen Eigenschaften nicht verändert.

11. (-)-cis-m-Menthan-6-on (26). - 1,8 g Keton **22** in 50 ml Methanol wurden in Gegenwart einer Spatelspitze RANEY-Nickel hydriert. Nach Aufnahme der zur Absättigung einer Doppelbindung berechneten Menge H_2 filtrierte man vom Katalysator und engte die Lösung im Rotationsverdampfer ein. Das flüssige Hydrierungsprodukt (1,5 g) zeigte folgende Konstanten: $\alpha_D^{20} = -7,2^\circ$ (unverdünnt); $n_D^{20} = 1,4688$; $d_4^{20} = 0,9082$. - *Semicarbazon*: Smp. 177-178°.

12. Umsetzung von (+)- Δ^4 -Caren (1) mit Peressigsäure. - 13,6 g Kohlenwasserstoff **1** ($[\alpha]_D^{20} = +95^\circ$ [12]) in 35 g Methylchlorid wurden in Gegenwart von 17 g wasserfreiem Natriumacetat unter mechanischem Rühren und Wasserkühlung ($\sim 15^\circ$) mit 21 g 40-proz. Peressigsäure (gepuffert mit 0,6 g Natriumacetat) so langsam versetzt, dass die Temperatur des Gemisches nie 20° überschritt. Danach rührte man noch 2 Std. und arbeitete genau wie unter 1a beschrieben auf.

a) (+)-cis- Δ^2 -p-Menthen-1,8-diol (**4b**). Die aus dem verseiften Reaktionsgemisch ausgefallenen Kristalle (4,5 g) wurden auf einem Filter gesammelt und aus Petroläther (Sdp. 80-100°) umkristallisiert. Konstanten: Smp. 114,5°; $[\alpha]_D^{20} = +55,3^\circ$ ($c = 10/\text{Äther}$).



IR.-Spektrum: Hydroxylgruppen (ν OH) 3380 und 1120 cm^{-1} (disubstituierte *cis*-Doppelbindung). - NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \text{H} > < \\ \text{H} \end{array} = 5,65$ ppm (bs); 3 Methylgruppen vertreten durch 3 Singulette bei 1,1, 1,15 und 1,2 ppm. - MS.-Spektrum: m/e : 152 (0,8), 137 (4,95), 119 (4,45), 109 (5,94), 94 (75,0), 79 (51,0), 65 (3,5), 59 (100), 43 (38,2).

b) (+)-cis- $\Delta^{2,8}$ -p-Menthadien-1-ol (**5**). Die Mutterlaugen von **4** enthielten nach gas-chromatographischer Analyse 35% eines Alkohols, der die gleiche Retentionszeit wie die bekannte Verbindung **5** aufwies. Nach destillativer Anreicherung wurde der Alkohol mit Hilfe eines präparativen Gas-Chromatographen abgetrennt und seine physikalischen Daten bestimmt. Sdp. 75-76°/15 Torr; $[\alpha]_D^{20} = +166,48^\circ$ (unverdünnt); $n_D^{20} = 1,4910$; $d_4^{20} = 0,9369$. Diese Daten und das IR.-Spektrum des Alkohols stimmten mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften der Verbindung **5** überein [13]. - IR.-Spektrum: $>=\text{CH}_2$ bei 3080, 1786, 1640 und 890 cm^{-1} ; $\begin{array}{c} \text{H} > < \\ \text{H} \end{array}$ bei 746 und 3010 cm^{-1} ; $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{HO} \\ \diagup \end{array}$ bei 3360 und 1120 cm^{-1} . Das IR.-Spektrum stimmt mit der bekannten Aufnahme des (+)-cis- $\Delta^{2,8}$ -p-Menthadien-1-ols überein [13]. - Das unbekanntes NMR.-Spektrum zeigte folgende Merkmale: $\begin{array}{c} \text{H} > < \\ \text{H} \end{array} = 5,57$ ppm (m); $>=\text{CH}_2 = 4,68$ ppm (m); $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array} = 1,72$ (bs); $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array} = 1,2$ ppm (s). - MS.-Spektrum: m/e : 152 (5,68), 137 (66,6), 134 (83,6), 121 (2,57), 119 (43,8), 109 (81,1), 95 (33,5), 93 (33,0), 91 (43,3), 79 (75,0), 67 (29,4), 55 (27,8), 43 (100).

Als Ergänzung und zum Vergleich mit den Spektren der Verbindung **5** seien noch die NMR.- und MS.-Aufnahmen seines Diastereomeren mitgeteilt. Es handelte sich dabei um ein (+)-trans- $\Delta^{2,8}$ -p-Menthadien-1-ol, das durch photosensibilisierte O_2 -Übertragung auf (+)-Limonen [13] dargestellt ($[\alpha]_D^{20} = +66^\circ$) und von H. STRICKLER mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie

gereinigt worden war. – NMR.-Spektrum: $\text{H} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{H} = 5,57 \text{ ppm (bs)}$; $\text{>CH}_2 = 4,7 \text{ ppm (bs)}$; $\text{>>CH}_3 = 1,72 \text{ ppm (bs)}$; $\text{>C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = 1,2 \text{ ppm (s)}$. – MS.-Spektrum: m/e : 152 (12,1), 137 (56,1), 134 (21,4), 121 (46,7), 119 (29,1), 109 (77,5), 95 (37,4), 94 (92), 93 (33,5), 91 (36,8), 79 (84,8), 67 (29,7), 55 (24,7), 43 (100).

Zur Erhöhung der Ausbeute an **5** auf etwa 45% wurde das rohe Epoxidationsgemisch unverseift in der gleichen Menge Diglym gelöst und diese Lösung unter den früher beschriebenen Bedingungen [23] in der Gasphase bei 400° pyrolysiert. Nach Entfernung der Essigsäure durch Ausschütteln mit einer verdünnten Kalilauge wird der Alkohol **5** direkt aus dem Pyrolysat auf gaschromatographischem Wege gewonnen.

c) *cis*-1,8-Terpin [24]. 0,1 g Diol **4b** in 10 ml Essigester wurde in einer Schüttelente in Gegenwart einer Spatelspitze Palladium auf Tierkohle mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Aufnahme der zur Absättigung einer Doppelbindung berechneten Menge H₂ filtrierte man vom Katalysator ab und engte die Lösung im Rotationsverdampfer ein. Auf diese Weise wurde 0,1 g eines gesättigten Diols gewonnen, das bei 153,5° schmolz. $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$; Misch-Smp. mit authentischem [25] *cis*-1,8-Terpin (Smp. 154°) ohne Depression.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. PALMADE, P. PESNELLE, J. STREITH & G. OURISSON, Bull. Soc. chim. France 1963, 1950.
- [2] G. JUST & CH. SIMONOVITCH, Tetrahedron Letters 1967, 2093.
- [3] K. G. HOLDEN, B. HWANG, K. R. WILLIAMS, J. WEINSTOCK, M. HARMAN & J. A. WEISBACH, Tetrahedron Letters 1968, 1569.
- [4] K. GOLLNICK & G. SCHADE, Tetrahedron Letters 1966, 2335.
- [5] T. PETRZILKA, W. HAEFLIGER, G. SIKEMEIER, G. OHLOFF & A. ESCHENMOSER, Helv. 50, 719 (1967).
- [6] B. A. ARBUZOV & A. R. VILCHINSKAYA, Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim 1967 (4), 954; nach Chem. Abstr. 88, 2132 (1968).
- [7] G. OHLOFF, H. FARNOW & W. PHILIPP, Liebigs Ann. Chem. 673, 43 (1958).
- [8] M. MÜHLSTÄDT & P. RICHTER, Chem. Ber. 100, 1892 (1967).
- [9] P. J. KROPP, D. C. HECKERT & T. J. FLAUTT, Tetrahedron 24, 1385 (1968).
- [10] Z. CHABUDZINSKI & D. SEDZIK, Roczniki Chem. 40, 1889 (1966).
- [11] T. SASAKI, S. EGUCHI & M. OHNO, J. org. Chemistry 33, 676 (1968).
- [12] G. OHLOFF, K. H. SCHULTE-ELTE & W. GIERSCH, Helv. 48, 1665 (1965).
- [13] G. O. SCHENCK, K. GOLLNICK, G. BUCHWALD, S. SCHROETER & G. OHLOFF, Liebigs Ann. Chem. 674, 93 (1964).
- [14] G. BÜCHI & J. E. POWELL JR., J. Amer. chem. Soc. 89, 4560 (1967).
- [15] Z. CHABUDZINSKI, Roczniki Chem. 36, 1485 (1962).
- [16] K. GOLLNICK, G. SCHADE & S. SCHROETER, Tetrahedron 22, 139 (1966).
- [17] H. M. WALBORSKI & L. PLONSKER, J. Amer. chem. Soc. 83, 2138 (1961), s. dort die ältere Literatur; C. U. PITTMANN & G. OLAH, *ibid.* 87, 2989 (1965); N. C. DENO, J. S. LIN, J. O. TURNER, D. N. LINCOLN & R. E. FRUIT JR., *ibid.* 87, 3000 (1965); M. HANACK & H. J. SCHNEIDER, Angew. Chem. 79, 709 (1967).
- [18] R. BRESLOW in P. DE MAYO «Molecular Rearrangements», John Wiley & Sons, Interscience Publishers 1963, Vol. 1, S. 259, s. dort weitere Literatur.
- [19] S. WINSTEIN & E. M. KOSOWER, J. Amer. chem. Soc. 87, 4399 (1959); L. BIRDEANU, T. HANAFUSA, B. JOHNSON & S. WINSTEIN, *ibid.* 88, 2316 (1966); M. GÁSIĆ, D. WAHLEN, B. JOHNSON & S. WINSTEIN, *ibid.* 89, 6382 (1967).
- [20] G. OHLOFF, K. H. SCHULTE-ELTE & B. WILLHALM, Helv. 49, 2135 (1966).
- [21] G. O. SCHENCK, S. SCHROETER & G. OHLOFF, Chem. Ind. 1962, 459; K. GOLLNICK, S. SCHROETER, G. OHLOFF, G. SCHADE & G. O. SCHENCK, Liebigs Ann. Chem. 687, 14 (1965).
- [22] S. F. BIRCH, R. A. DEAN, F. A. FIDLER & R. A. LOWRY, J. Amer. chem. Soc. 71, 1362 (1949).
- [23] G. OHLOFF, J. SEIBL & E. SZ. KOVATS, Liebigs Ann. Chem. 675, 83 (1964).
- [24] D. H. R. BARTON, Perfum. Record 41, 81 (1950); H. SCHMIDT, Ber. Schimmel 1955, 118; C. S. BARNES, Austral. J. Chemistry 11, 135 (1958).
- [25] A. BAEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2861 (1893).