

3.2. [2-(*p*-Biphenyl)-isopropyl]-phenyl-äther (II): Aus einer vollständig zersetzten Charge von I durch mehrmaliges Umkristallisieren aus MeOH isoliert. Smp. 102–104°. NMR.:  $\delta = 1,73$  s/6H [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<], 6,6–7,7 m/14H (aromatische H).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O (288,4) Ber. C 87,46 H 6,99 O 5,55% Gef. C 87,44 H 6,95 O 5,68%

3.3. (p-Biphenyl)-propen (III): Nach Mowry *et al.* [9] hergestellt. Smp. 119–120°. NMR.:  $\delta = 2,17$  m/3H (–CH<sub>3</sub>), 5,10 m/1H (=CH<sub>2</sub>), 5,42 m/1H (=CH<sub>2</sub>), 7,25–7,7 m/9H (aromatische H).

Die Ausführung spezieller Analysen verdanken wir den Herren Dr. PADOWETZ, Dr. HÜRZELER, Dr. FUHRER und VON ARX.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. SIEBER & B. ISELIN, *Helv. 51*, 614 (1968).  
 [2] a) L. A. CARPINO, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 98, 4427 (1927); b) F. C. MCKAY & N. F. ALBERTSON, *ibid.* **79**, 4686 (1957); c) G. W. ANDERSON & A. C. MCGREGOR, *ibid.* **79**, 6180 (1957); d) R. SCHWYZER, P. SIEBER & H. KAPPELER, *Helv. 42*, 2622 (1959).  
 [3] P. SIEBER & B. ISELIN, *Helv. 51*, 622 (1968).  
 [4] W. RITTEL, M. BRUGGER, B. KAMBER, B. RINIKER & P. SIEBER, *Helv. 51*, 924 (1968); B. RINIKER, M. BRUGGER, B. KAMBER, P. SIEBER & W. RITTEL, *Helv. 52*, 1058 (1969); B. KAMBER & W. RITTEL, *Helv. 52*, 1074 (1969).  
 [5] P. SIEBER, M. BRUGGER, B. KAMBER, B. RINIKER & W. RITTEL, *Helv. 51*, 2057 (1968).  
 [6] E. SCHRÖDER & K. LÜBKE, «The Peptides», Vol. I, Academic Press, New York 1965.  
 [7] F. WEYGAND, D. HOFFMANN & E. WÜNSCH, *Z. Naturforsch.* **21b**, 426 (1966).  
 [8] M. FUJINO & C. HATANAKA, *Chem. pharmaceut. Bull.* **16**, 929 (1968).  
 [9] D. T. MOWRY, J. DAZZI, M. RENOLL & R. W. SHORTRIDGE, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1916 (1948).  
 [10] K. B. WIBERG & T. M. SHRYNE, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2774 (1955); D. N. KEVILL & F. L. WEILL, *ibid.* **90**, 6416 (1968).  
 [11] C. A. GROB & P. W. SCHIESS, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967).  
 [12] I. N. NOVIKOV, A. M. ANTONOVA, R. I. ZHILINA, R. P. FURTICHEVA, V. P. SHATALOV & S. V. ZAVGORODNI, *Ž. obšč. Chim.* **32**, 2954 (1962), bzw. *J. gen. Chemistry USSR (englisch)* **32**, 2907 (1962).  
 [13] J. L. KICE, R. A. BARTSCH, M. A. DANKLEFF & S. L. SCHWARTZ, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1734 (1965).  
 [14] E. VON ARX & R. NEHER, *J. Chromatogr.* **12**, 329 (1963).

157.  $\Delta^1$ -*p*-Menthen-9-al, ein Bestandteil des bulgarischen Rosenöls

von G. Ohloff, W. Giersch und K. H. Schulte-Elte

FIRMENICH & CIE, Laboratoire de Recherche, Genève

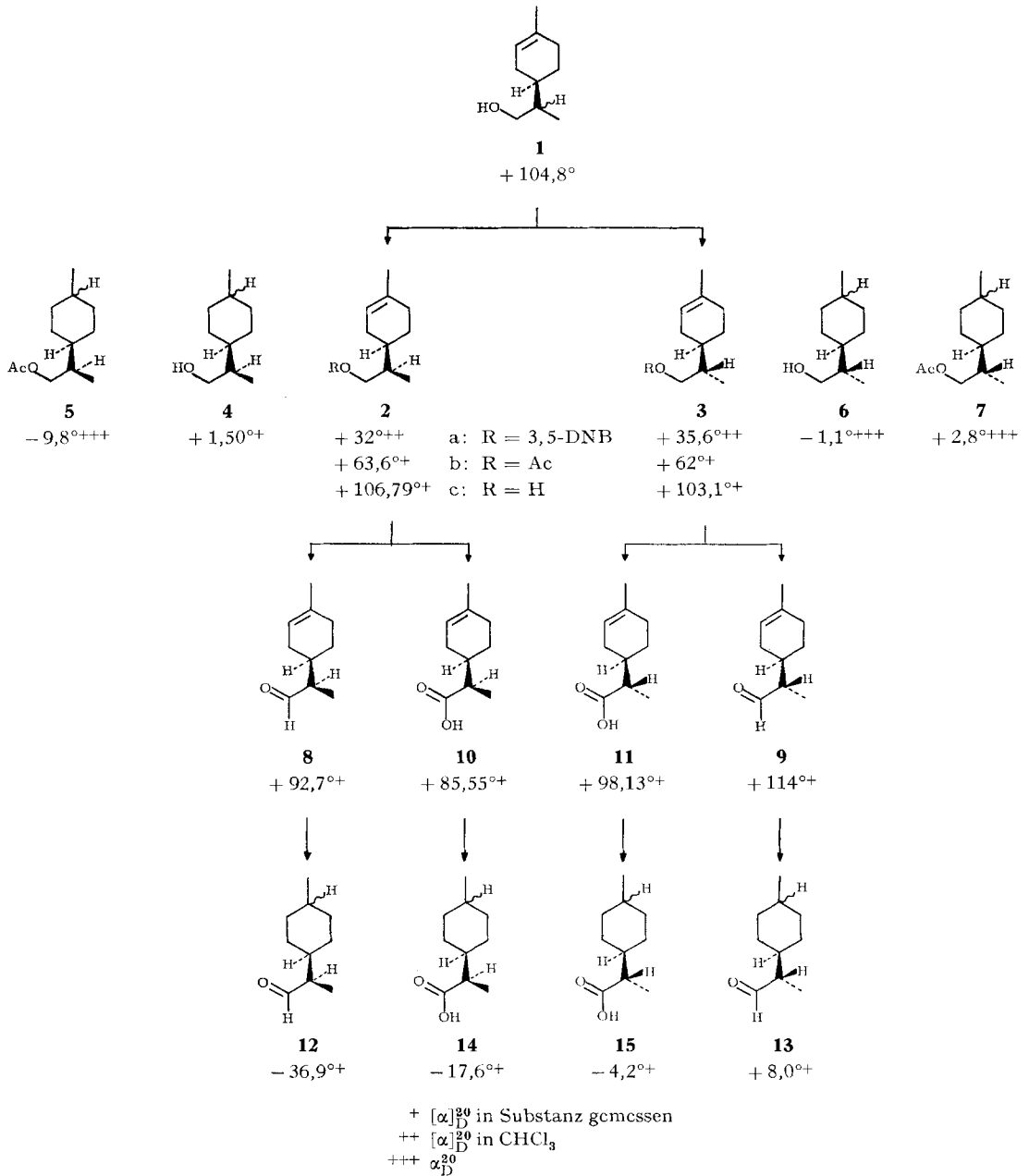
und E. sz. Kovats

Institut de Chimie-physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(24. VI. 69)

*Zusammenfassung.* Als einer der Bestandteile des riechenden Prinzips vom bulgarischen Rosenöl wurde (+)- $\Delta^1$ -*p*-Menthen-9-al erkannt. Seine Stereochemie wurde zusammen mit einer Reihe verwandter Verbindungen festgelegt. **2**, **8** und **10** besitzen danach die 4*R*, 8*R*-Konfiguration, während die Chiralitätszentren der Verbindungen **3**, **9** und **11** mit 4*R*, 8*S* bezeichnet werden müssen. Demzufolge konnte für **4**, **5**, **12** und **14** die 8*R*-, für **6**, **7**, **13** und **15** die 8*S*-Konfiguration abgeleitet werden.

Mit dem Nachweis von Rosenoxid [1] und Rosenfuran [2] im bulgarischen Rosenöl (*Rosa damascena* MILL.) hat die Untersuchung jener Spurenkomponenten begonnen,



die diesem kostbaren ätherischen Öl die spezifische, auf synthetischem Wege noch nicht reproduzierbare Geruchsnote verleihen. Im weiteren Verlaufe der Analyse ist die Isolierung [3] eines rechtsdrehenden Monoterpenaldehyds gelungen, der sich als ein Gemisch der teilweise racemischen Formen der diastereomeren (+)- $\Delta^1$ -*p*-Menthen-9-

ale [4] herausstellte<sup>1)</sup>. Unbekannt bleibt lediglich die Stereochemie des neuen Naturstoffes.

Im folgenden geben wir eine stereospezifische Darstellungsweise (vgl. Formelschema) der diastereomeren Aldehyde **8** und **9** und eine Reihe sich davon ableitender Verbindungen an. Als Basis unserer Untersuchungen diente das (+)- $\Delta^1$ -Menthen-9-ol (**1**), das durch Hydroborierung [5] [6] oder besser durch Addition aluminium-organischer Verbindungen [7] an (+)-Limonen leicht zugänglich geworden ist.

Das Chiralitätszentrum am C-8 von **1** besteht nach diesen Verfahrensweisen aus gleichen Anteilen von *R*- und *S*-Form [6] [8]. Es wurde nun vor kurzem gefunden, dass man eine Trennung der Diastereomeren **2** und **3** durch fraktionierte Kristallisation der 3,5-Dinitrobenzoate aus **1** erreichen kann [8]. Der Ester mit dem niedrigeren Schmelzpunkt (58–59°;  $[\alpha]_D^{20} = +35,6^\circ$  [ $c = 10$  in  $\text{CHCl}_3$ ]) stellt die Verbindung **3a** dar, während das schwerer lösliche Derivat (Smp. 98°;  $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$  [ $c = 10$  in  $\text{CHCl}_3$ ]) durch die Formel **2a** gekennzeichnet ist<sup>2)</sup>. Die Chiralität am C-8 der im Formelschema aufgeführten Verbindungen geht aus einer Sequenz von korrelierenden Reaktionen hervor [6] [8] und fand schliesslich durch RÖNTGEN-Strukturanalyse [9] des (-)-(1*R*, 3*R*, 4*S*, 8*R*)-*p*-Menthan-3,9-diols [6] und des (+)-(4*R*, 8*R*)- $\Delta^1$ -*p*-Menthen-9-ols (**2c**) [10]<sup>3)</sup> eine zusätzliche Bestätigung.

Die beiden  $\Delta^1$ -*p*-Menthen-9-ale **8** und **9** konnten in etwa 30-proz. Ausbeute durch JONES-Oxydation [11] der Alkohole **2c** und **3c** mit einer standardisierten Chromsäurelösung [12] dargestellt werden. Daneben fasste man die beiden Carbonsäuren **10** und **11** in praktisch gleicher Menge. Diese lagen im Oxydationsgemisch in veresterter Form mit ihren entsprechenden Alkoholen **2c** bzw. **3c** vor. In über 60-proz. Ausbeute kann Aldehyd **9** gewonnen werden, wenn man Alkohol **3a** mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  auf Celite [13] umsetzt.

Durch katalytische Hydrierung in Essigester mittels Palladium auf Kohle gelangte man zu den gesättigten Aldehyden **12** bzw. **13**, die eine entgegengesetzte optische Rotation wie ihre Ausgangsverbindungen **8** bzw. **9** aufwiesen. Danach hat man es bei der Darstellung der beiden Aldehyde **8** und **9** über jeweils 2 Stufen mit einer unter Retention der Konfiguration erfolgten Reaktion zu tun.

Der Versuch einer gas-chromatographischen Isolierung der Aldehyde **12** oder **13** führte zu einer über 50-proz. Racemisierung. In anderen Fällen beobachteten wir während dieser Operation den spontanen Übergang in die entsprechenden Säuren **14** und **15**. Aus einer Rückumwandlung von **13** in **7** geht hervor, dass der Aldehyd **13** ohnehin nur noch in 60-proz. optischer Reinheit – relativ zum Acetat **7** – vorlag.

<sup>1)</sup> Aus etwa 1 kg Rosenöl wurden 6,2 mg Diastereomergemisch (ca. 1:1) isoliert, das noch mit dem Methylester der *cis*-Geraniumsäure verunreinigt war:  $[\alpha]_D^{20} = 20^\circ \pm 7^\circ$  ( $c \approx 2$  in  $\text{CCl}_4$ ).

<sup>2)</sup> In einer der vorangegangenen Publikationen [8] wurden die hier mit **2a** und **3a** bezeichneten 3,5-Dinitrobenzoate, ebenso wie die entsprechenden gesättigten Alkohole **4** und **6**, irrtümlicherweise vertauscht. Man setze daher die dort [8] im Formelbild auf S.2153 angegebene Verbindung **15b** anstelle von **16b** und umgekehrt. Ebenso verfähre man mit den Verbindungen **2a** und **3a**, sowie **7a** und **8a**.

Im übrigen sind alle Werte der optischen Rotation der zu dieser Reihe gehörenden Verbindungen neu überprüft und das Resultat im Formelschema unter dem jeweiligen Formelbild vermerkt worden.

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn Dr. G. SAUCY für die Information über die Ergebnisse dieser Arbeit sowie Fräulein Dr. B. A. PAWSON für die Übersendung des Manuskriptes vor seiner Drucklegung [10].

Die FÉTIZON-Oxydation [13] eignet sich ebenfalls gut zur Darstellung eines Gemisches der Aldehyde **8** und **9** im Verhältnis von 1:1, da **1** annähernd quantitativ und praktisch ohne Nebenprodukte umgesetzt werden kann und in 72-proz. Ausbeute direkt die reinen Aldehyde liefert.

Die Stereochemie am Ring von **12** und **13** dürfte weder auf die Richtung noch auf den Wert der optischen Rotation einen wesentlichen Einfluss ausüben, was aus einem früheren Vergleich der Drehungen der *p*-Menthanyl-(9)-Derivate **4** bzw. **6** oder auch **5** bzw. **7** mit den jeweils sterisch einheitlichen Paaren [8] hervorgeht.

### Experimenteller Teil

Die Beschreibung der hier verwendeten Geräte und Methoden vgl. in einer früheren Arbeit [14].

1. *Trennung von (+)-(4R,8R/S)- $\Delta^1$ -p-Menthen-9-ol (1) in seine Diastereoisomeren (+)-(4R,8R)- $\Delta^1$ -p-Menthen-9-ol (2c) und (+)-(4R,8S)- $\Delta^1$ -p-Menthen-9-ol (3c) über die 3,5-Dinitrobenzoate 2a und 3a.* 57 g (+)- $\Delta^1$ -p-Menthen-9-ol **1** ( $\alpha_D^{20} = +98^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +104,8^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9420$ ) – durch Umsetzung von (+)-Limonen ( $\alpha_D = +102,5^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +121,9^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8410$ ) mit Aluminiumdiisobutylhydrid, anschliessender Luftoxydation und Hydrolyse [7] gewonnen – wurden in 170 g Pyridin unter Rühren auf 0° gekühlt und mit 57 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 500 ml Benzol tropfenweise versetzt. Nach 2-stdg. Zugabe kochte man 1½ Std. unter Rückfluss, liess dann das Reaktionsgemisch abkühlen und wusch es mit kalter, verdünnter Schwefelsäure pyridinfrei und danach mit Wasser neutral. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieben 136 g kristalliner Rückstand. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus heissem Acetonitril wurde dieser in 16 g eines schwerer löslichen bzw. höher schmelzenden 3,5-Dinitrobenzoats **2a** (Smp. 95°;  $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$  [ $c = 10/\text{CHCl}_3$ ])<sup>2)</sup> und 18 g eines leichter löslichen 3,5-Dinitrobenzoats **3a** (Smp. 58–59°;  $[\alpha]_D^{20} = +35,6^\circ$  [ $c = 10/\text{CHCl}_3$ ])<sup>2)</sup> getrennt. Wie der Smp. des letzteren Esters zeigt, handelt es sich um ein reineres Produkt als früher beschrieben [6]. Zur Verseifung wurden **2a** und **3a** jeweils mit mehr als der äquivalenten Menge einer 10-proz. alkoholischen Kalilauge 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. 15 g Ester **2a** ergaben 7,2 g Alkohol **2c** folgender Konstanten:  $\alpha_D^{20} = +102,8^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +106,79^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4856$ ;  $d_4^{20} = 0,9414$ . Sie stimmen mit den früher beschriebenen Daten überein [8].

17 g Ester **3a** ergaben nach Verseifung 5,6 g Alkohol **3c** folgender Konstanten:  $\alpha_D^{20} = +97^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +103,1^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4854$ ;  $d_4^{20} = 0,941$ . Sie entsprechen den früher beschriebenen Angaben [8].

2. *JONES-Oxydation [9] von 2c und 3c.* – a) (+)-(4R,8R)- $\Delta^1$ -p-Menthen-9-ol (**8**) und (+)-(4R,8R)- $\Delta^1$ -p-Menthen-9-carbonsäure (**10**). 3 g Alkohol **2a** wurden in 100 ml sauerstoffreiem 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 [12] (26,72 g CrO<sub>3</sub> + 23 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt) zutropfen. Die Beendigung der Oxydation war am Farbwechsel der Reaktionslösung von grünlich-gelb nach braun-rot zu erkennen. Sofort nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch in 500 ml Eiswasser gegossen und mit Äther in 5 Portionen von je 100 ml extrahiert. Die organische Phase wusch man mit gesättigter Kochsalzlösung neutral und destillierte den Äther im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand, bestehend aus dem Aldehyd **8**, wurde im Hochvakuum bei 33–34°/0,001 Torr destilliert. Ausbeute: 0,8 g. Konstanten:  $n_D^{20} = 1,4759$ ;  $d_4^{20} = 0,9385$ ;  $\alpha_D^{20} = +87^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +92,70^\circ$ . – IR.-Spektrum: 2675 cm<sup>-1</sup> (O=C–H-Valenzschwingung); 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O-Valenzschwingung); 795 cm<sup>-1</sup> (trisubstituierte Doppelbindung). – NMR.-Spektrum: CH–CH<sub>3</sub>: 1,07 ppm (*d*; *J* = 7,5 cps); –CH=C–CH<sub>3</sub>: 1,64 ppm (*m*); C=CH–: 5,33 ppm (*m*); O=C–H: 9,53 ppm (*d*; *J* = 3 cps). – MS.-Spektrum: *M*<sup>+</sup> 152 (0,4); *m/e*: 95 (20,5); 94 (100); 79 (82,3); 68 (13,7); 67 (18,3); 55 (15,5); 41 (15,1). Diese spektralen Daten entsprechen dem Aldehyd **8**.

Der Rückstand der Destillation (2 g) wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge 10-proz. alkoholischer Kalilauge durch 1-std. Kochen unter Rückfluss verseift. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 100 ml Wasser und extrahierte die wässrige Phase fünfmal mit je 100 ml Äther. Anschliessend wurde die wässrige Phase mit verd. Salzsäure angesäuert und die sich abscheidende organische Säure in Äther aufgenommen. Nach Abtreiben des Lösungsmittels im Rotationsver-

dampfer destillierte man den aus der Säure **10** bestehenden Rückstand in einem Kugelrohr unter vermindertem Druck. Ausbeute: 0,7 g. Konstanten:  $\alpha_D^{20} = +87^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +85,55^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4809$ ;  $d_4^{20} = 1,017$ . – IR.-Spektrum: Breite Bande der Carboxylgruppe zwischen 2300 und 3500  $\text{cm}^{-1}$ ; 1695  $\text{cm}^{-1}$  (C=O-Valenzschwingung). – NMR.-Spektrum:  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ : 1,17 ppm (*d*;  $J = 7,5$  cps);  $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ : 1,63 ppm (*S*);  $>\text{C}=\text{CH}$ : 5,33 ppm (*m*);  $-\text{COOH}$ : 11,80 ppm (*S*). – MS.-Spektrum:  $M^+$  168 (4,3);  $m/e$ : 150 (3,2); 95 (37,3); 94 (100); 79 (37,3); 67 (12,7); 55 (7,5); 41 (7,5).

b) (+)-(4R,8S)- $\Delta^1$ -p-Menthen-9-al (**9**) und (+)-(3R,8S)- $\Delta^1$ -p-Menthen-9-carbonsäure (**11**). 3 g Alkohol **3c** wurden wie unter **2a** beschrieben mit dem Oxydationsreagenz umgesetzt, wobei 1,0 g Aldehyd **9** folgender optischer Rotation erhalten wurde:  $\alpha_D^{20} = +107^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +114^\circ$ . Sein IR.-, NMR.- und Massen-Spektrum ist mit den entsprechenden Aufnahmen von **8** identisch.

Aus dem Rückstand des Oxydationsgemisches konnten nach voranstehender Beschreibung 0,9 g Säure **11** isoliert werden:  $\alpha_D^{20} = +99,8^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +98,13^\circ$ . Das IR.-, NMR.- und Massen-Spektrum von **11** ist mit den entsprechenden Spektren von **10** identisch.

3. Katalytische Hydrierung von **8** und **9**. – a) (–)-(8R)-p-Menthan-9-al (**12**). 0,5 g Aldehyd **8** in 20 ml Essigester wurden in Gegenwart einer Spatelspitze Pd auf Kohle (10-proz.) hydriert. Nach Aufnahme der zur Absättigung einer Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff filtrierte man vom Katalysator ab und engte die Lösung im Rotationsverdampfer ein. Das Hydrierungsprodukt wurde am präparativen Gas-Chromatographen (Modell AEROGRAF-700, 5 m Carbowachs, 170°, 150 ml He/Min.) gereinigt. Der gesättigte Aldehyd **12** wies die optische Rotation von  $\alpha_D^{20} = -16,5^\circ$  auf.

b) (+)-(8S)-p-Menthan-9-al (**13**). 6,9 g Aldehyd **9**, wie voranstehend beschrieben hydriert, ergaben nach gas-chromatographischer Reinigung ein Produkt mit dem Drehwert von  $\alpha_D^{20} = +7^\circ$ . Die spektroskopischen Daten dieses **13** entsprechen denjenigen von **12**, obwohl das Produkt nach gas-chromatographischer Analyse geringe Menge von Verunreinigungen enthält.

Durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion in Tetrahydrofuran bei Raumtemp. wurde **13** in **6** übergeführt. Das daraus entsprechend Verfahren **6a** hergestellte Acetat **7** wies eine optische Rotation von  $[\alpha]_D^{20} = +1,67^\circ$  auf, was gegenüber der unter **7b** dargestellten Verbindung **7** einer relativen optischen Reinheit von 60% entspricht.

4. Oxydation in Gegenwart von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  von **2c** und **3c** und anschliessende katalytische Hydrierung. – a) (–)-(8R)-p-Menthan-9-al (**12**). 487 mg Alkohol **2c** wurden mit 20 g  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  auf Celite [13] in 150 ml Benzol zum Sieden erhitzt; dabei wurden 50 ml Benzol über eine Brücke abdestilliert. Anschliessend liess man 3 Std. unter Rückfluss sieden. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurde vom schwarzen Niederschlag abfiltriert und die leicht gelbliche benzolische Lösung im Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand war gas-chromatographisch einheitlich und wurde ohne vorherige Reinigung sofort in 50 ml Essigester mit Pd auf Kohle als Katalysator bis zur Volumenkonstanz hydriert. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde im Hochvakuum im Kugelrohr destilliert und zeigte nach gas-chromatographischer Analyse nur die beiden *cis-trans* Isomeren (45:55) **12**. Ausbeute: 300 mg;  $\alpha_D^{20} = -36,9^\circ$ . – IR.-Spektrum: 2680  $\text{cm}^{-1}$  (O=C–H-Valenzschwingung); 1713  $\text{cm}^{-1}$  (C=O-Valenzschwingung). – NMR.-Spektrum: Zwischen 0,85 ppm und 1,15 ppm sich überlappende,

nicht zu differenzierende Dublette der beiden Methylgruppen (6H); 9,5 ppm  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \end{array} \right)$ . – MS.-Spektrum:  $M^+$  154 (0,1);  $m/e$ : 136 (0,1); 123 (3,35); 97 (30,6); 96 (45,4); 81 (41,1); 69 (38,3); 58 (100); 55 (88,5); 43 (14,4); 41 (39,2); 39 (15,3); 29 (17,2). Die spektroskopischen Daten bestätigen Formel **12**.

b) (+)-(8S)-p-Menthan-9-al (**13**). 476 mg Alkohol **3c** wurden wie voranstehend beschrieben umgesetzt; der resultierende Aldehyd zeigte den Drehwert von  $\alpha_D^{20} = +8^\circ$ . Die spektroskopischen Daten von **13** unterschieden sich nicht von denjenigen der Verbindung **12**.

5. Katalytische Hydrierung von **10** und **11**. – a) (–)-(8R)-p-Menthan-9-carbonsäure (**14**). 360 mg Säure **10** in 20 ml Essigester wurden in Gegenwart einer Spatelspitze Pd auf Kohle (10-proz.) hydriert. Nach Aufnahme der zur Absättigung einer Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff filtrierte man vom Katalysator ab und engte die Lösung im Rotationsverdampfer ein. Das Hydrierungsprodukt wurde im Kugelrohr unter Hochvakuum destilliert. Es erwies sich nach gas-chromatographischer Analyse als einheitlich und zeigte die optische Rotation von  $\alpha_D^{20} = -17,6^\circ$ .

b) (+)-(8S)-p-Menthanyl-9-carbonsäure (**15**). 50 mg Säure **11** wurden wie voranstehend beschrieben hydriert und bearbeitet; die gesättigte Säure zeigte danach den Drehwert von  $\alpha_D^{20} = +4,2^\circ$ .

6. *Acetylierung der Alkohole 2c und 3c.* – a) (–)-(4R,8R)- $\Delta^1$ -p-Menthanyl-9-acetat (**2b**). Eine Lösung von 1,5 g Alkohol **2c** in 3 g Dimethylanilin wurde mit 0,95 g Acetylchlorid und 0,5 g Acetanhydrid unter Rühren versetzt. Nach Stehen über Nacht erwärmte man das Gemisch 5 Std. auf  $40^\circ$ . Nach dem Abkühlen nahm man in Äther auf und wusch mit verd. Schwefelsäure und danach mit gesätt. Kochsalzlösung. Der Äther wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Er erwies sich nach gas-chromatographischer Analyse als rein. Ausbeute: 1,5 g Acetat **2b**.  $[\alpha]_D^{20} = +63,6^\circ$  (vgl.  $d_4^{20}$  Lit. [8]).

b) (+)-(4R,8S)- $\Delta^1$ -p-Menthanyl-9-acetat (**3b**). 1,4 g Alkohol **3c** wurden wie voranstehend beschrieben acetyliert; der reine Ester **3b** hatte einen Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$  (vgl.  $d_4^{20}$  Lit. [8]).

7. *Katalytische Hydrierung von 2b und 3b.* – a) (–)-(8R)-p-Menthanyl-9-acetat (**5**). 0,5 g **2b** in 10 ml Eisessig wurden in Gegenwart einer Spatelspitze  $\text{PtO}_2$  hydriert. Nach Aufnahme der zur Absättigung einer Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff filtrierte man vom Katalysator ab und nahm die Lösung in Äther auf. Es wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und gesätt. Kochsalzlösung neutral gewaschen und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgetrieben. Das Hydrierungsprodukt wurde im Kugelrohr destilliert. Der reine gesättigte Ester **5** wies die optische Rotation von  $\alpha_D^{20} = -9,8^\circ$  auf. Der daraus durch alkalische Verseifung gewonnene Alkohol **4** zeigte  $[\alpha]_D^{20} = +1,50^\circ$ .

b) (+)-(8S)-p-Menthanyl-9-acetat (**7**). 0,5 g **3b** wurden wie voranstehend beschrieben hydriert. Danach hatte der reine gesättigte Ester **7** einen Drehwert von  $\alpha_D^{20} = +2,8^\circ$ . Der daraus durch alkalische Verseifung gewonnene Alkohol **6** zeigte  $[\alpha]_D^{20} = -1,1^\circ$ .

8. *Darstellung von (+)-(4R,8R/S)- $\Delta^1$ -p-Menthen-9-al (8/9)*. 5 g Alkohol **1** wurden mit 100 g  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  auf Celite [13] wie unter 4. beschrieben während 42 Std. oxydiert. Anschliessend wurde der Niederschlag in einem SOXHLET-Apparat während 18 Std. mit Benzol extrahiert und das Lösungsmittel danach im Rotationsverdampfer abgezogen. Rohausbeute 5 g. Der gas-chromatographisch einheitliche Aldehyd wurde von einem zähen braunen Rückstand (1,3 g) destilliert. Ausbeute: 3,6 g (72% d. Th.). Sdp.  $35/0,001$  Torr;  $\alpha_D^{20} = +99,5^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +106^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4751$ ;  $d_4^{20} = 0,9389$ . Die spektroskopischen Daten des auf diese Weise gewonnenen Aldehyds **8/9** stimmen mit denjenigen des Diastereoisomeren **8** (s. unter 2a) überein.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. F. SEIDEL & M. STOLL, *Helv.* **42**, 1830 (1959); C. F. SEIDEL, D. FELIX, A. ESCHENMOSER, K. BIEMANN, E. PALLUY & M. STOLL, *Helv.* **44**, 598 (1961).
- [2] G. BÜCHI, E. SZ. KOVATS, P. ENGGIST & G. UHDE, *J. org. Chemistry* **33**, 1227 (1968).
- [3] E. SZ. KOVATS, Die Zusammensetzung des bulgarischen Rosenöls, in Vorbereitung.
- [4] R. RUEGG, A. PFIFFNER & M. MONTAVON, *Recherches* **1966**, 3.
- [5] R. DULOU & Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE, *Bull. Soc. chim. France* **1959**, 1362; H. C. BROWN, «Hydroboration», W. A. BENJAMIN Inc., New York 1962.
- [6] K. H. SCHULTE-ELTE & G. OHLOFF, *Helv.* **50**, 153 (1967).
- [7] K. ZIEGLER, F. KRUPP & K. ZOSEL, *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 241 (1960).
- [8] K. H. SCHULTE-ELTE & G. OHLOFF, *Helv.* **49**, 2150 (1966).
- [9] R. A. LEWIS, O. KORPIUM & K. MISLOW, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4847 (1968).
- [10] J. F. BLOUNT, B. A. PAWSON & G. SAUCY, *Chem. Commun.*, **1969**, 715<sup>3</sup>).
- [11] K. BOWDEN, J. M. HEILBRON, E. R. H. JONES & B. C. L. WEEDON, *J. chem. Soc.* **1946**, 39.
- [12] C. DJERASSI, R. R. ENGLE & A. BOWERS, *J. org. Chemistry* **21**, 1547 (1956).
- [13] M. FÉTIZON & M. GOLPIER, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **267**, 900 (1968).
- [14] G. OHLOFF, K. H. SCHULTE-ELTE & B. WILLHALM, *Helv.* **49**, 2135 (1966).