

**57. Synthese von ( $\pm$ )- $\alpha$ -Chamigren<sup>1)</sup>**(Vorläufige Mitteilung<sup>2)</sup>)

von György Fráter

Socar AG, CH-8600 Dübendorf

Zum ehrenden Andenken an Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *Hans Schmid*,  
der am 24. 3. 1977 seinen 60. Geburtstag gefeiert hätte

(28. I. 77)

---

**Synthesis of ( $\pm$ )- $\alpha$ -Chamigrene***Summary*

*Cis*- and *trans*- $\beta$ -ionol (*cis* and *trans*-**1**) underwent acid catalysed dehydration to a mixture of the tetraenes **2–5** in 70–80% yield (Table 1). Irradiation of this mixtures made the 6-(*Z*), 8-(*Z*)-isomer **5** accessible (columns 3 and 4 in Table 1). Pyrolysis of the different mixtures at 170° showed, that both isomers, **3** and **5** respectively undergo electrocyclization to dehydrochamigrene (**6**). The latter was reduced to  $\alpha$ -chamigrene (**7**) by hydrogen on *Lindlar* catalyst.

---

Das Spiro[5,5]undecadiengerüst des (–)- $\alpha$ -Chamigrens (**7**) [2] stellt ein interessantes synthetisches Problem dar [3–6].

Säurekatalysierte Wasserabspaltung aus *trans*- bzw. *cis*<sup>3)</sup>-Vinyl- $\beta$ -ionol (**1**) (Benzol/TosOH oder Äther/Aceton/verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) lieferte die isomeren Tetraene **2**, **3**, **4** und **5**<sup>4)</sup> (Tab. 1) in 70–80proz. Ausbeute. Die konfigurative Zuordnung der einzelnen Pike im Gas-Chromatogramm (20 m SF-96 Glaskapillare, Kolonnentemperatur 110°, Trägergas 1 Atm. He) war erst in Kombination mit Bestrahlungs- und Erhitzungs-experimenten möglich. Im NMR.-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) erkennt man das Verhältnis **2** + **3/4** + **5** an den Signalen der gem. Dimethylgruppen: 1,3 ppm (*s*) in **2** und **3**; 1,12 ppm (*s*) in **4** und **5** [8].

Da in den aus *trans*-**1** bzw. *cis*-**1** in säurekatalysierter Reaktion erhaltenen Tetraengemischen (Kolonne 1 und 2, Tab. 1) die für uns wichtigen 8-(*Z*)-Isomeren **3** und **5** nur in relativ niedrigen Ausbeuten entstehen, haben wir versucht, durch Bestrahlung der Gemische die Ausbeuten zu erhöhen.

---

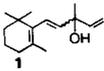
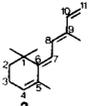
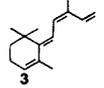
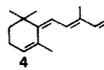
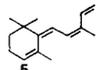
1) Vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft in Genf am 8. 10. 1976 [1].

2) Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

3) Freundlicherweise von Dr. *P. Naegeli* zur Verfügung gestellt.

4) Das 6-(*E*), 8-(*E*)-Isomer **2** wurde kürzlich von *Kienzle et al.* beschrieben [7].

Tabelle 1. Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische bestehend aus **2**, **3**, **4** und **5**

	Säurekatalysiert <sup>a)</sup>		Nach Bestrahlung <sup>b)</sup> des Gemisches aus <i>trans</i> -1			
	aus <i>trans</i> -1	aus <i>cis</i> -1	Aceton	Hexan	Benzanthron THF	Michlers Keton THF
<b>1</b>	1	2	3	4	5	6
	70,5	54,5	35,5	32,0	38,0	43,0
	22,5	36,0	3,0	–	3,0	5,0
	4,5	7,0	41,0	47,0	55,5	49,0
	2,5	2,5	20,5	21,0	3,5	3,0

<sup>a)</sup> 5proz. Lösung in Äther/Aceton 2:1 und 10proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>b)</sup> Diese Ergebnisse stellen photostationäre Zustände dar.

Bestrahlung (0,28 proz. Lösungen, Hg-Hochdrucklampe, Hanau TQ 150, hinter Pyrex) des aus *trans*-Vinyl- $\beta$ -jonol erhaltenen Gemisches [Kolonne 1 in Tab. 1,  $\lambda_{\max}$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 301 ( $\epsilon$ =34850), 314 ( $\epsilon$ =44800), 328 (35050)] in Aceton oder Hexan<sup>5)</sup> gaben Gemische praktisch gleicher Zusammensetzung (Kolonne 3 und 4 in Tab. 1), jeweils rund 20% des 6-(*Z*), 8-(*Z*)-Isomeren **5** enthaltend. Triplett-sensibilisierte Bestrahlung mit Benzanthron ( $E_T$ =47 kcal/mol) in THF oder Michlers Keton ( $E_T$ =61 kcal/mol, hinter einem 340 nm-Filter [10]) in THF gaben wiederum sehr ähnliche Resultate (Kolonne 5 und 6 in Tab. 1). Alle Photoreaktionen verliefen sehr einheitlich, und man isolierte 90–95% der Tetraene **2–5**.

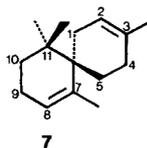
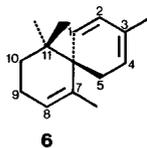
Erhitzt man das aus *trans*-1 erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch (Kolonne 1 in Tab. 1), welches 22,5% des Isomeren **3** enthält, in Octan 6 Std. in Pyrexbomben auf 170°, so konnte man nach Abdampfen des Lösungsmittels, Destillation<sup>6)</sup> bei 100–110°/0,03 Torr und Chromatographie an Kieselgel mit Pentan, das reine 3,7,11,11-Tetramethylspiro[5,5]undeca-1,3,7-trien (**6**), das Elektrocyclisierungsprodukt aus **3** bzw. **5**, in 19proz. Ausbeute isolieren (76% bezogen auf **3**+**5**). Analoge Behandlung der in den Kolonnen 2, 4 bzw. 5 der Tab. 1 aufgeführten Kohlenwasserstoffgemische lieferte **6** in Ausbeuten von 25%, 14,5% bzw. 3%.

Charakterisierung von **6**: UV. (EtOH):  $\lambda_{\max}$ =270 nm ( $\epsilon$ =3520). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 5,75 ( $d \times d$ ;  $J(2,1)$ =10 Hz,  $J(2,4)$ ~1,5 Hz; H-C(2)); 5,38 ( $d \times d$ ;  $J(1,2)$ =10 Hz; H-C(1)); 5,42–5,2 ( $m$ ; H-C(4)); 2,6~2 ( $m$ ; AB- $m$ ; 2H-C(5));

<sup>5)</sup> Vgl. dazu die Beobachtungen von Ramamurthy & Liu [9] über die *cis-trans*-Isomerisierung von Polyenen bei Bestrahlung.

<sup>6)</sup> Ausser **6** wurden nur wenig monomere Verunreinigungen mitdestilliert. Grösstenteils handelt es sich um polymere, wahrscheinlich dimere Verbindungen.

2,07–1,75 (*m*; 2H–C(9)); 1,7–1,56 (*m*; CH<sub>3</sub>–C(3) und CH<sub>3</sub>–C(7)); 1,4 (*t*-artiges Signal; *J* = 6 Hz; 2H–C(10)); 0,85 und 0,83 (je ein *s*; 2 × CH<sub>3</sub>–C(11)).



Reduktion von **6**<sup>7)</sup> in Essigester in Gegenwart von *Lindlar*-Katalysator lieferte **7**<sup>7)</sup> und eine nicht aufgeklärte Verunreinigung im Verhältnis von 3:1 in quantitativer Ausbeute. **7** konnte durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Eluierungsmittel rein gewonnen werden. Die physikalischen Daten (NMR., IR., GC.) waren identisch mit denen des authentischen Vergleichsmaterials<sup>8)</sup>.

Ich danke Herrn Dr. *M. Suchý* für seine Hilfe bei den gas-chromatographischen Problemen und Herrn Dr. *P. Naegeli* für lebhafte Diskussionen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Gy. Fráter*, *Chimia* 31, 63 (1977).
- [2] *Y. Ohta & Y. Hirose*, Abstracts, 11th Symposium of Perfume, Terpenoids and Essential Oil, of the Chemical Society of Japan, Matsuyama 1967, p. 157.
- [3] *A. Tanaka, H. Uda & A. Yoshikoshi*, *Chem. Commun.* 1968, 56.
- [4] *S. Kanno, T. Kato & Y. Kitahara*, *Chem. Commun.* 1967, 1257, *Tetrahedron* 26, 4287 (1970).
- [5] *J. D. White, S. Torii & J. Nagami*, *Tetrahedron Letters* 1974, 2879.
- [6] *Y. Kitagawa, S. Hashimoto, S. Iemura, H. Yamamoto & H. Nazaki*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 5030 (1976).
- [7] *F. Kienzle & R. E. Minder*, *Helv.* 58, 27 (1975).
- [8] *W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi & U. Schwieter* in «Carotenoids», O. Isler, Ed. Birkhäuser Verlag, Basel 1971.
- [9] *V. Ramamurthy & R. S. H. Liu*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 2935 (1976).
- [10] *A. Schönberg*, «Preparative organic photochemistry», Springer-Verlag, Berlin 1968, p. 491.

<sup>7)</sup> Die Formel stellt keine absolute Konfiguration dar.

<sup>8)</sup> Freundlicherweise von *Givaudan Corp.* Delawanna, USA, erhalten.