

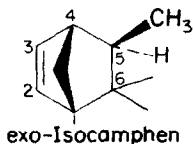
Die Konstitution von Pseudoborneol

K. Hacker, G. Keicher und K.H. Miltenberger
Farbwerke Hoechst AG. vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/Main-Höchst, Werk Gersthofen

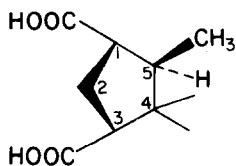
(Received 26 June 1965)

A.B. Booth¹⁾ fand 1957 im Isobornylacetat des Handels eine höhersiedende Verbindung, die er als Pseudobornylacetat bezeichnete und aus der durch anschließende Verseifung Pseudoborneol (Schmp. 47°C) und durch dessen Oxydation Pseudokampfer (Schmp. 68°C) erhielt. Die Konstitution dieser Verbindungen blieb unbekannt.

Zur Strukturaufklärung von Pseudoborneol haben wir diesen in Pseudokampfer übergeführt. Durch eine anschließende Reduktion mit Natrium in Äthylalkohol wurde hieraus ein bisher unbekannter Terpenalkohol isoliert, den wir als Iso-Pseudoborneol (Schmp. 101 - 102°C) bezeichneten. Sowohl Pseudoborneol als auch Isopseudoborneol wurden nach einem von L.A. Tschugajew²⁾ angegebenen Verfahren in exo-Isocamphen (Schmp. 42 - 43°C) überführt:

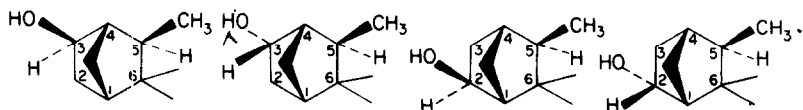


Durch alkalische Kaliumpermanganatoxydation wurde in beiden Fällen eine Dicarbonsäure (Schmp. 183 - 185°C) erhalten, die sich auch auf Grund des IR-Spektrums mit der von S. Beckmann und B. Geiger³⁾ durch alkalische Oxydation von 5^{exo}.6.6-Trimethylnorborneol-2^{endo} (Schmp. 66°C) erhaltenen 4.4.5^{trans}-Trimethyl-cyclopentandicarbonsäure-1^{cis}.3^{cis} (Schmp. 185°C) als identisch erwies:



4.4.5^{trans}-Trimethyl-cyclopentandicarbonsäure-1^{cis},3^{cis}

Für die Stellung der Ketogruppe im Pseudokampfer kommen demnach nur noch die C-Atome 2 und 3 in Betracht. Von den zugehörigen 4 isomeren 5^{exo}.6.6-Trimethyl-norborneolen ist bisher nur das 5^{exo}.6.6-Trimethyl-norborneol-2^{exo} (Schmp. 66°C) beschrieben worden³⁾. Das entsprechende isomere 5^{exo}.6.6-Trimethyl-norborneol-2^{endo} ist noch unbekannt. Da weder Pseudoborneol noch der von uns erhaltene stereoisomere Isopseudoborneol mit dem bereits beschriebenen 5^{exo}.6.6-Trimethyl-norborneol-2^{exo} identisch ist, folgerten wir, daß die OH-Gruppe beim Pseudoborneol und seinem Isomeren am C-Atom 3 steht. Hieraus leitet sich auch die Stellung der Oxo-Gruppe des Pseudokampfers am C-Atom 3 ab:

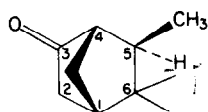


Pseudoborneol
(Schmp. 47°C)

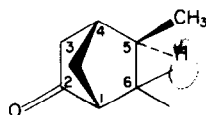
Isopseudoborneol
(Schmp. 101°C)

5^{exo}.6.6-Trimethyl-
norborneol-2^{exo}
(Schmp. 66°C)³⁾

5^{exo}.6.6-Trimethyl-
norborneol-2^{endo}
(unbekannt)



Pseudokampfer
(Schmp. 68°C)



β -Isocamphon
(Schmp. 91-92°C)^{b)}

Die exo-Stellung der OH-Gruppe im Pseudoborneol bzw. die endo-Stellung der OH-Gruppe im Isopseudoborneol wurde nach H. Toivonen⁴⁾ nachgewiesen. Nach dieser Reaktion gibt eine OH-Gruppe in endo-Stellung beim Schütteln mit farbloser konz. Salpetersäure schon nach wenigen Minuten eine Braunfärbung bzw. Entwicklung nitroser Gase.

Pseudoborneol ist demnach 5^{exo} .6.6-Trimethylnorborneol-
 3^{exc} und Isopseudoborneol 5^{exo} .6.6-Trimethylnorborneol-
 3^{endo} .

Die beiden Alkohole wurden durch die sauren Phthalate und Nitrophthalate charakterisiert.

Die Struktur wurde durch spektroskopische Untersuchungen erhärtet.

Das von S. Nametkin und L. Abakumowskaja⁵⁾ als β -Isocamphon bezeichnete Keton ist wahrscheinlich nicht identisch mit dem aus 5^{exo} .6.6-Trimethylnorborneol- 2^{exo} und seinem Isomeren erhaltlichen Keton.

Eine erweiterte Darstellung erfolgt demnächst in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft.

- - - - -

- 1) A.B. Booth, Amer. Perfumer Aromatics 70,
48 (1957) - Chem. Zbl. 1958, 5233.
- 2) L.A. Tschugajew, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32,
3332 (1899).
- 3) S. Beckmann u. B. Geiger, Ber. Dtsch. chem.
Ges. 94, 1914 (1961).
- 4) H. Toivonen, Chem. Zbl. 1958, 1856.
- 5) S. Nametkin und L. Abakumowskaja, Journ. Russ.
Phys.-Chem. Ges. 47, 414 (1915) - Chem. Zbl.
1916 I, 885.