

STUDIEN IN DER CARANREIHE. V.¹

ZUR KONFIGURATION DER CARAN- β -OLE UND DER CARAN- β -ONE.
THERMISCHE UMLAGERUNG DER Δ^2 -CARENE IN 1-METHYL-5-ISO-
PROPENYL-CYCLOHEX- β -ENE [$\Delta^{4,8}$ -*m*-MENTHADIENE].

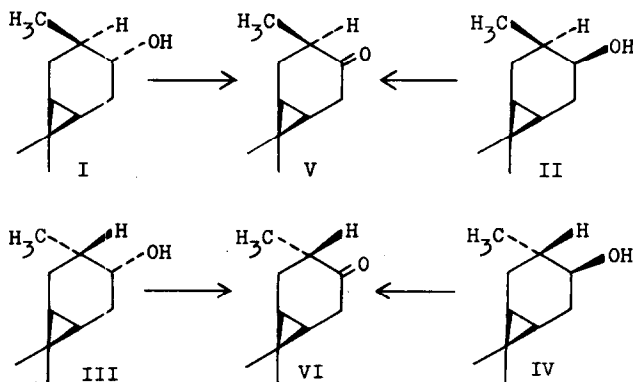
K. Gollnick

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

(Received 15 November 1965)

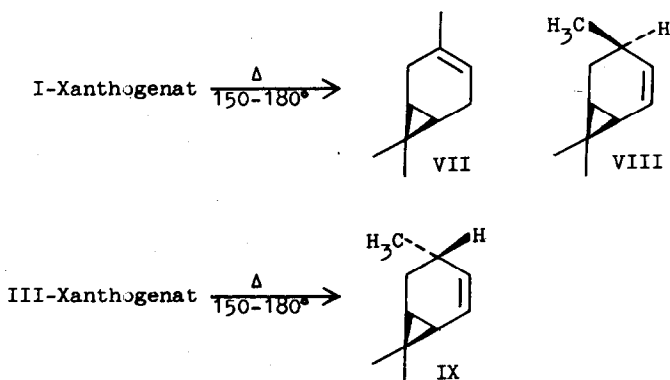
Untersuchungen im Zusammenhang mit der photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf (+)- Δ^3 -Caren² ergaben, daß die von H. Kuczyński und Mitarbeitern³⁻⁶ getroffenen sterischen Zuordnungen der C-10-Methylgruppen in den Caran- β -olen (I - IV) und Caran- β -onen (V, VI) nicht richtig sein können. Das im folgenden vorgelegte experimentelle Material begründet die neue² Zuordnung.

Zur Festlegung der cis/trans-Beziehungen von C-10-Methyl- und β -OH-Gruppe führten wir Pyrolysen der Xanthogenate von I und III durch. Diese Reaktionen verlaufen unter cis-Eliminierung. Die entsprechenden Konfigurationen in II und IV ergeben sich aus der Verknüpfung dieser Alkohole mit I bzw. III über die Ketone V bzw. VI.

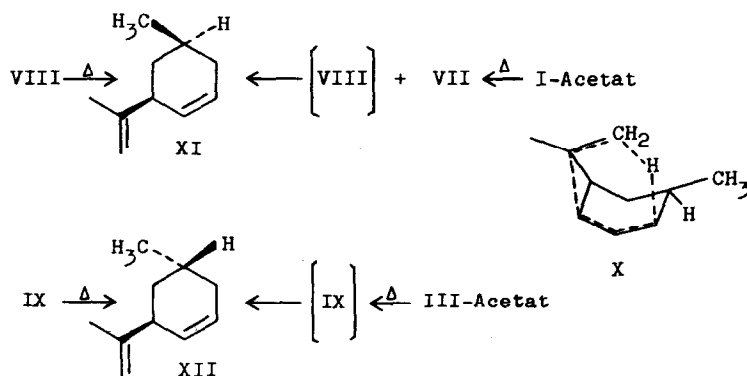


Die absoluten Konfigurationen der Verbindungen I bis VI ließen sich durch Überführung von I in die bekannte (+)(3R)-3-Methyl-adipinsäure (XIV) sowie in das (+)(1S:3R)-cis-m-Menthan (XVI) eindeutig ableiten.

So führt die Pyrolyse des Xanthogenats von I zu einem Gemisch von 35 % (+)- Δ^3 -Caren (VII) und 65 % (-)-cis- Δ^2 -Caren (VIII), die Pyrolyse des Xanthogenats von III dagegen ausschließlich zu (-)-trans- Δ^2 -Caren (IX).



Entsprechend unseren Befunden beim (+)- Δ^4 -Caren⁷ (vgl. auch 8) lagern sich VIII und IX thermisch unter 1.5-Wasserstoffverschiebung und gleichzeitiger Öffnung des Cyclopropanringes (gemäß X) in (-)-cis-1-Methyl-5-isopropenyl-cyclohex-3-en (XI) bzw. in (-)-trans-1-Methyl-5-isopropenyl-cyclohex-3-en (XII) um. Wie bei der Pyrolyse des Acetats von (+)-Caran-trans-4-ol neben (+)- Δ^3 -Caren das (+)-trans-p-Mentha-2.8-dien infolge der notwendigen höheren Pyrolysetemperaturen direkt entsteht⁷, so werden entsprechend aus dem I-Acetat die Verbindungen VII und XI, aus dem III-Acetat ausschließlich XII direkt gebildet. Als Primärprodukte der Acetatpyrolysen sind im ersten Fall das Δ^4 -Caren, in den beiden letzten Fällen die Δ^2 -Carene (VIII bzw. IX) anzunehmen.



XI läßt sich mit Schwefel zum 1-Methyl-3-isopropenylbenzol (XIII; $n_D^{20} = 1.5392$, $d_4^{20} = 0.9049$; Lit.¹: $n_D^{20} = 1.5332$, $d_4^{20} = 0.9054$) dehydrieren. Durch Ozonisierung und nachfolgende Oxydierung und Hypobromit-Abbau wird XI in die (+)(3R)-3-Methyl-adipinsäure (XIV; Schmp. 86° ,

$[\alpha]_D^{23} = +8.8^\circ$ (H_2O); Lit.⁹: Schmp. $85-86^\circ$, $[\alpha]_D^{22} = +8.6^\circ$ überführt, die zum Vergleich auch aus der (+)(3R)-Citronellensäure (XV) dargestellt wurde. Da das Hydrierungsprodukt von XI mit dem aus (-)(5S)-1-Methyl-5-(α -hydroxyisopropyl)-cyclohexa-1,3-dien (XVII)¹ über (+)-cis-m-Menthan-8-ol (XVIII) und (+)-cis- Δ^8 -m-Menthen (XIX) dargestellten (+)-cis-m-Menthan (XVI) übereinstimmt, sind die absoluten Konfigurationen der bisher unbekanntten Verbindungen mit m-Menthangerüst (XI, XII, XVI bis XXI), sowie der Δ^2 -Carene (VIII, IX)¹⁰, der Caran-3-ole (I bis IV) und der Caran-3-one (V, VI) nun direkt festgelegt (vgl. Tab. 1).

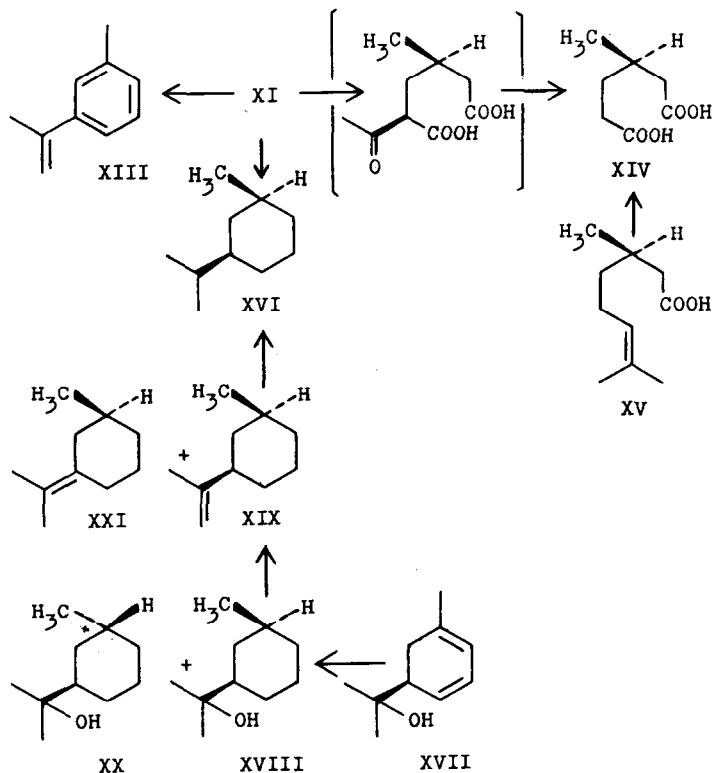
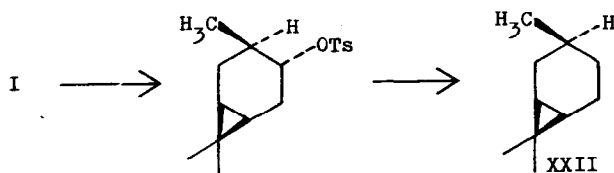


TABELLE 1.

Nr.	absol. Konfiguration	Name	n_D^{20}	d_4^{20}	$[\alpha]_D$ (Temp.; Lösgrn.)		
I	(-)(1R;3R;4R;6S)	-cis-Caran-trans- β -ol	1.4803	0.9550	-69.7° (25°C; CHCl ₃)	[Tosylat: Schmp. 50-51°C; [α] _D ²⁵ = -49.4° (CHCl ₃)] Lit. ²	
II	(+)(1R;3S;4R;6S)	-cis-Caran-cis- β -ol	1.4820	0.9576	+41.73° (26°C; C ₆ H ₆)		
III	(-)(1R;3R;4S;6S)	-trans-Caran-trans- β -ol	1.4823	0.953	-16.28° (21°C; CHCl ₃)		
IV	(+)(1R;3S;4S;6S)	-trans-Caran-cis- β -ol	Schmp. 41°C		+70.8° (24°C; C ₆ H ₆)		
V	(-)(1R;4R;6S)	-cis-Caran- β -on	1.4693	0.9487	-148.65° (23°C; C ₆ H ₆)		
VI	(-)(1R;4S;6S)	-trans-Caran- β -on	1.4708	0.954	-91.4° (22°C; C ₆ H ₆)		
VIII	(-)(1R;4R;6S)	-cis- Δ^2 -Caren	1.4657	0.8522	-161.56° (30°C; C ₆ H ₆)		
IX	(-)(1R;4S;6S)	-trans- Δ^2 -Caren	1.4725	0.8586	-167.48° (26°C; C ₆ H ₆)		
XI	(-)(1S;5S)	-cis-1-Methyl-5-isopropenyl-cyclohex- β -en	1.4643	0.8634	-107.8° (26°C; C ₆ H ₆)		
XII	(-)(1R;5S)	-trans-1-Methyl-5-isopropenyl-cyclohex- β -en	1.4681	0.8567	-172.1° (25°C; C ₆ H ₆)		
XVI	(+)(1S;3R)	-cis-m-Menthan	1.4436	0.8044	+12.7° (20°C; C ₆ H ₆)		Lit. ¹
XVII	(-)(5S)	-1-Methyl-5-(α -hydroxyisopropyl)-cyclohexa-1,3-dien	1.5010	0.9524	-165.4° (22°C; C ₆ H ₆)		
XVIII	(+)(1S;3R)	-cis-m-Menthan-8-ol	1.4652	0.9064	+8.38° (25°C; C ₆ H ₆)		
XIX	(+)(1S;3R)	-cis- Δ^8 -m-Menthan	1.4553	0.8196	+11.0° (24°C; C ₆ H ₆)		
XXI	(+)(1S)	- $\Delta^3(8)$ -m-Menthan	1.4674	0.8285	+50.4° (22.5°C; C ₆ H ₆)		
XXII	(-)(1R;4S;6S)	-cis-Caran	1.4559	0.8401	-28.3° (25°C; C ₆ H ₆)		

Bei der Hydrierung von XVII entsteht neben XVIII das bisher nicht näher untersuchte trans-m-Menthan-8-ol (XX), bei der Wasserabspaltung aus XVIII neben XIX das (+)- $\Delta^3(8)$ -m-Menthen (XXI).

Das aus I dargestellte Tosylat lieferte mit LiAlH_4 reduziert das (-)-cis-Caran (XXII) (s.Tab.1). Durch katalytische Hydrierung von (+)- Δ^3 -Caren (VII) erhält man dagegen offenbar Gemische von cis- und trans-Caran, die sich nach unseren bisherigen Erfahrungen gaschromatographisch nicht trennen lassen (Hydrierung von VII mit Raney-Nickel in Methanol liefert ein Caran mit den Konstanten: $n_D^{20} = 1.4552$; $d_4^{20} = 0.8425$, $[\alpha]_D^{25} = -5.7^\circ$ (C_6H_6); durch Hydrierung von VII in Gegenwart von PtO_2 in Essigester erhaltenes Caran¹¹ zeigte die Konstanten: $n_D^{20} = 1.4542$; $d_4^{20} = 0.8337$; $[\alpha]_D = -10.2^\circ$).



Die IR- und NMR-Spektren aller hier aufgeführten Verbindungen stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Eine ausführliche Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

LITERATUR

1. K. Gollnick, G. Schade und S. Schroeter, Studien in der Caranreihe. IV. Tetrahedron, im Druck
2. K. Gollnick, S. Schroeter, G. Ohloff, G. Schade und G.O. Schenck, Liebigs Ann. Chem. **687**, 14 (1965)
3. H. Kuczyński und A. Zabza, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **25**, 1621 (1961)

4. H. Kuczyński und A. Zabza,
Bull. Acad. Soc. polon. Sci., Sér. Sci. chim.
9, 551 (1961)
5. H. Kuczyński und Z. Chabudziński,
Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum]
32, 227 (1961)
6. H. Kuczyński und Z. Chabudziński,
Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum]
32, 49 (1958)
7. K. Gollnick und G. Schade,
Tetrahedron, im Druck
8. G. Ohloff, Tetrahedron Letters 1965, 3795
9. J. von Braun und F. Jostes,
Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1091 (1926);
S. Ställberg-Stenhagen,
Ark. Kemi, Mineral. Geol., 25A, No. 10 (1947)
C.A. 42, 5852 (1948)
10. Über die Darstellung eines (-)- Δ^2 -Caren ($n_D^{20} =$
1.4698, $d_4^{20} = 0.8618$, $[\alpha]_D^{20} = -108.6^\circ$) ist von
H. Kuczyński und Z. Chabudziński⁶ berichtet worden.
Die Daten stimmen allerdings besser mit denjenigen
von XI überein.
11. Y.-R. Naves, Bull. Soc. chim. France 1959, 554