

STUDIEN IN DER CARANREIHE. VI.<sup>1</sup>

PHOTOSENSIBILISIERTE O<sub>2</sub>-ÜBERTRAGUNG AUF (-)-CIS- $\Delta^2$ -CAREN,  
(-)-TRANS- $\Delta^2$ -CAREN, (+)- $\Delta^4(10)$ -CAREN UND (+)- $\Delta^4$ -CAREN.

DARSTELLUNG DES (+)-TRANS-CARANS.

K. Gollnick und G. Schade

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

(Received 26 March 1966)

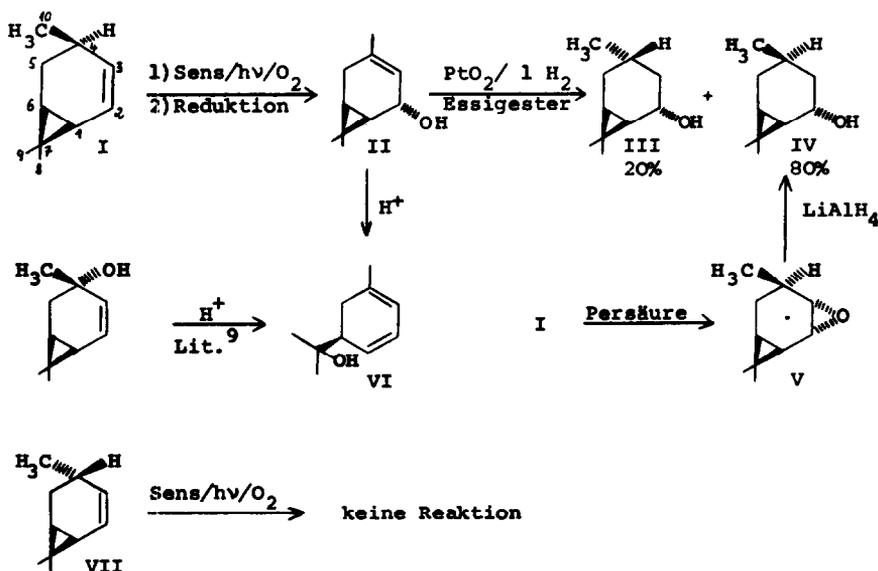
Die photosensibilisierte O<sub>2</sub>-Übertragung auf Olefine erfolgt nach dem Prinzip der "indirekt substituierenden Addition in der Allylstellung" unter Bildung von Hydroperoxyden<sup>2</sup>, die sich unter Retention der Konfiguration zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren lassen. Die Stereoselektivität dieser Reaktion beruht im wesentlichen auf einer sterischen Abschirmung der Doppelbindung gegen den Eintritt des Sauerstoffs durch raumerfüllende Gruppen<sup>3</sup> und auf dem bevorzugten Eintritt quasi-axialer Allylwasserstoffe<sup>4</sup> in die unter Mehrzentrentermination erfolgende Reaktion zwischen Olefin und Sauerstoff<sup>5</sup>.

Nach unseren Untersuchungen mit  $\Delta^3$ -Caren als Sauerstoff-Akzeptor<sup>6</sup>, in welchen wir die ausschließliche Bildung von trans-Hydroperoxyden bzw. trans-Alkoholen beobachtet hatten, war vor auszusehen, daß auch andere Carene ausschließlich trans-Alkohole liefern würden.

So erhielten wir mit (-)-cis- $\Delta^2$ -Caren (I)<sup>1</sup> einen ungesättigten Alkohol, dem wir die Struktur eines  $\Delta^3$ -Caren-trans-2-ols (II) zuschreiben. II ließ sich katalytisch unter Aufnahme von

einem Mol  $H_2$  zu zwei gesättigten Alkoholen hydrieren, von denen der zu 80 % erhaltene Alkohol IV mit dem über das cis-Caran-trans-2.3-epoxyd (V) hergestellten identisch ist. Den zu 20 % entstandenen Alkohol, dem die Struktur eines trans-Caran-trans-2-ols (III) zukommen muß, haben wir bisher nicht näher untersucht. Die Struktur von V als diejenige eines trans-Epoxyds folgern wir aus der Tatsache, daß bei der Behandlung von I mit Peressigsäure (oder besser: mit Benzonitril/ $H_2O_2$ <sup>7</sup>) nur ein Epoxyd entsteht (wie das auch bei der Epoxydation des  $\Delta^3$ -Carens der Fall ist<sup>6,8</sup>, aus dem nur das Caran-trans-3.4-epoxyd entsteht).

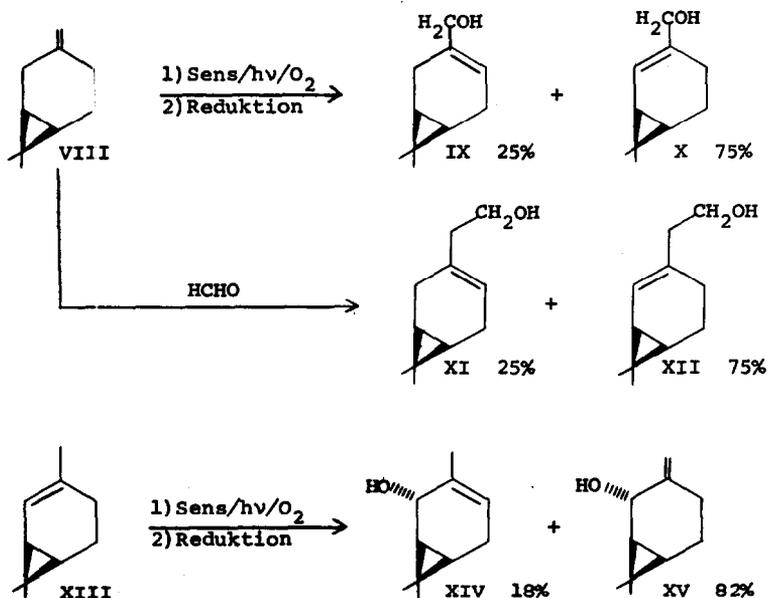
Während der gesättigte Alkohol IV gegen siedendes Wasser oder Säuren stabil ist, wird II durch diese Mittel in (-)-1-Methyl-5-( $\alpha$ -hydroxyisopropyl)-cyclohexa-1.3-dien (VI) umgelagert. Dieses Dienol haben wir bereits früher durch Säurekatalyse aus (-)- $\Delta^2$ -Caren-trans-4-ol dargestellt<sup>9</sup>.



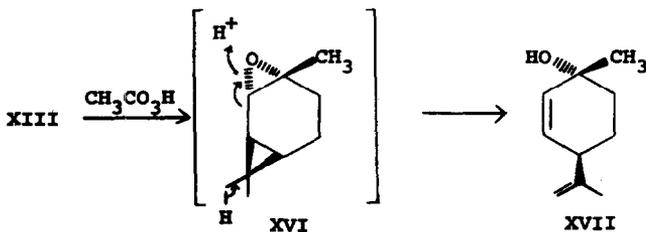
Im Gegensatz zum (-)-cis- $\Delta^2$ -Caren (I) nahm das (-)-trans- $\Delta^2$ -Caren (VII) selbst bei mehrstündiger Belichtung in Gegenwart eines Sensibilisators (Rose Bengale) und von Sauerstoff kein  $O_2$  auf. Ein Angriff des Sauerstoffs sollte auch hier nur auf der Seite des Moleküls stattfinden, die der Isopropylidengruppe abgewandt ist. Das Ausbleiben der Reaktion ist daher verständlich, denn der an C-4 befindliche, zur Isopropylidengruppe cis-ständige Allylwasserstoff steht bei einem trans zur Isopropylidengruppe erfolgenden Sauerstoffangriff an der  $\Delta^2$ -Doppelbindung nicht zur Verfügung und der Allylwasserstoff an C-1 kann offenbar für diese Reaktion nicht benutzt werden, wie die ausschließliche Bildung von II aus I beweist.

Die photosensibilisierte  $O_2$ -Übertragung auf (+)- $\Delta^4(10)$ -Caren (VIII)<sup>10</sup> und nachfolgende Reduktion des Hydroperoxydgemisches lieferte zwei Alkohole, von denen der zu 25 % isolierte nach Gaschromatogramm und physikalischen Daten das bekannte (+)- $\Delta^3$ -Caren-10-ol (IX)<sup>10</sup> ist, und der zu 75 % erhaltene Alkohol (+)- $\Delta^4$ -Caren-10-ol (X) sein muß. (Ebenfalls in einem Verhältnis von 25 : 75 erhielten wir die beiden 10-Hydroxymethylverbindungen des  $\Delta^3$ - bzw.  $\Delta^4$ -Carens (XI bzw. XII) durch Prins-Reaktion von VIII.)

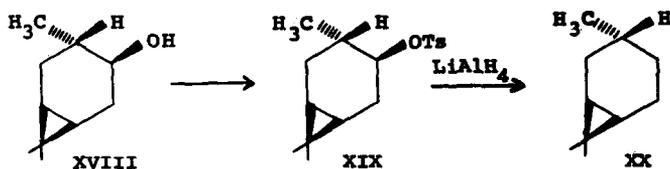
(+)- $\Delta^4$ -Caren (XIII)<sup>11</sup> wurde durch photosensibilisierte  $O_2$ -Übertragung und anschließende Reduktion des Hydroperoxydgemisches zu 18 % in das (+)- $\Delta^3$ -Caren-trans-5-ol (XIV) und zu 82 % in das (+)- $\Delta^4(10)$ -Caren-trans-5-ol (XV) überführt. Die trans-Stellung der OH-Gruppen wird hier mit der Stereoselektivität der  $O_2$ -Übertragungsreaktion begründet: wie beim  $\Delta^3$ -Caren und den beiden  $\Delta^2$ -Carenen sollte auch beim  $\Delta^4$ -Caren nur ein "trans-Angriff" des  $O_2$  an die Doppelbindung infolge sterischer Abschirmung der "cis-Seite" des Moleküls durch die Isopropylidengruppe erfolgen. Wie in den  $\Delta^2$ -Carenen bei einem "trans-Angriff" offenbar das C-1-Wasserstoffatom für die Reaktion nicht zur Verfügung steht, so tritt auch das C-6-Wasserstoffatom bei einem "trans-Angriff" des  $O_2$  auf die  $\Delta^4$ -Doppelbindung nicht in Reaktion.



Bei dem Versuch, aus XIII mit Peressigsäure (in Essigsäure/Methylenchlorid) das Caran-trans-4.5-epoxyd (XVI) darzustellen, isolierten wir neben höhersiedenden Produkten nur das bekannte (+)-cis- $\Delta^{2,8}$ -p-Menthadien-1-ol (XVII)<sup>4</sup>, das vermutlich protonenkatalysiert aus dem zunächst gebildeten XVI entstanden ist.



Wir möchten an dieser Stelle anmerken, daß es uns inzwischen gelungen ist, das bisher unbekannte (+)-trans-Caran (XX) darzustellen. Dazu bedienten wir uns derselben Methode, die wir zur Darstellung des (-)-cis-Carans<sup>1</sup> anwendeten: (+)-trans-Caran-cis-3-ol (XVIII) wurde in das Tosylat (XIX) überführt, das sich mit  $\text{LiAlH}_4$  quantitativ in das (+)-trans-Caran (XX) überführen lies. (-)-cis-Caran und (+)-trans-Caran lassen sich gaschromatographisch (100 m Golay-Säule) nicht unterscheiden.



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

Tabelle 1

nr.	chemische Konfiguration	Formel	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$ in Benzol (Temp., Konz.)	Schmp. [ $\alpha]_D^{20}$ (Temp., Konz.) (in $CHCl_3$ ) (Umgeleitet in 3,5-DNB von VI)
II	(+)	(IR: 28:68) - $\beta^3$ -Caren-trans-2-ol	1.4929	0.9661	+37.6° (23°C, c=2.1)	
III	(+)	(IR: 28:48:68) - trans-Caren-trans-2-ol			+75.4° (23°C, c=2.3)	
IV	(-)	(IR: 28:48:68) - cis-Caren-trans-2-ol		(Schmp. 37-38°C)	-11° (20°C, c=2.0)	
V	(-)	(IR: 28:38:68) - cis-Caren-trans-2,3-epoxyd	1.4691	0.9494	-25.7° (24°C, c=2.1)	
X	(+)	(IR: 68) - $\delta^4$ -Caren-10-ol	1.5042		+66.5° (20°C, c=2.2)	85-87°C
XII	(+)	(IR: 68) - 10-Hydroxyethyl- $\delta^4$ -caren	1.5009	0.9664	+43.3° (23°C, c=1.5)	86-88°C +5.9° (20°C, c=2.1)
XIV	(+)	(IR: 58:68) - $\beta^3$ -Caren-trans-5-ol	1.4992		+132° (20°C, c=2.2)	
XV	(+)	(IR: 58:68) - $\beta^4$ (10) - Caren-trans-5-ol			+33.0° (23°C, c=1.9)	
XX	(+)	(IR: 48:68) - trans-Caren	1.4575	0.852	+40.0° (20°C, c=2.4)	

## LITERATUR

1. K.Gollnick, Studien in der Caranreihe. V.  
Tetrahedron Letters 1966, 327
2. G.O.Schenck, Deutsches Bundes-Patent 933 925 vom 24.12.1943  
[C. 1956, 3998]  
Naturwissenschaften 35, 28 (1948)
3. G.O.Schenck, H.Eggert und W.Denk,  
Liebigs Ann. Chem. 584, 177 (1953)  
G.O.Schenck, K.Gollnick und O.-A.Neumüller,  
Liebigs Ann. Chem. 603, 46 (1957)  
A.Nickon und J.F.Bagli,  
J. Amer. chem. Soc. 83, 1498 (1961)
4. G.O.Schenck, K.Gollnick, G.Buchwald, S.Schroeter und  
G.Ohloff  
Liebigs Ann. Chem. 674, 93 (1964)
5. K.Gollnick und G.O.Schenck,  
Pure Appl. Chem. 9, 507 (1964)
6. K.Gollnick, S.Schroeter, G.Ohloff, G.Schade und G.O.Schenck,  
Liebigs Ann. Chem. 687, 14 (1965)
7. G.B.Payne  
Tetrahedron 18, 763 (1962)
8. H.Kuczyński und Z.Chabudziński,  
Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum]  
29, 437 (1955); [C.A. 50, 7087 (1956)]
9. K.Gollnick, G.Schade und S.Schroeter,  
Tetrahedron 22, 139 (1966)
10. K.Gollnick und G.Schade,  
Tetrahedron 22, 133 (1966)
11. K.Gollnick und G.Schade,  
Tetrahedron 22, 123 (1966)