

Studien in der Caranreihe VII¹⁾, zugleich Studien in der
m-Menthanreihe II²⁾.

Zur Darstellung und absoluten Konfiguration einiger
m-Menthadiene (Sylvestrene) und m-Menthene
(Dihydro-Sylvestrene)

K. Gollnick und G. Schade

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,
(Direktor: Prof. Dr. G. O. Schenck), Mülheim-Ruhr

(Received 30 July 1966)

Die thermischen Umlagerungen des (-)-cis- Δ^2 -Carens (I) und (+)-trans- Δ^2 -Carens (IV) in (-)-cis-m-Mentha-4.8-dien (II) bzw. (-)-trans-m-Mentha-4.8-dien (V)²⁾, sowie des (-)- Δ^2 -Caren-trans-4-ols (VII)³⁾ in (-)-m-Mentha-4.8-dien-trans-1-ol (VIII)⁴⁾ erfolgen quantitativ und stereospezifisch als 1.5-Wasserstoffverschiebungen unter gleichzeitiger Öffnung des Cyclopropanringes²⁾. Durch katalytische Hydrierung unter Aufnahme von jeweils 2 Mol H₂ entsteht aus II das (+)-cis-m-Menthan (III)²⁾, aus V (+)-trans-m-Menthan (VI) und aus VIII (+)-m-Menthan-trans-1-ol (IX). VI und IX sind bisher nicht beschrieben worden.

Das durch Esterpyrolyse des Acetats von IX (X) entstehende Kohlenwasserstoffgemisch bestand nach gaschromatographischer Analyse aus drei Komponenten (45:39:16), die durch Destillation, Säulenchromatographie an Kieselgel-AgNO₃⁵⁾ und Gaschromato-

graphie an Squalen-Säulen getrennt und gereinigt wurden. Jeder der drei Kohlenwasserstoffe (KW) ließ sich durch katalytische Hydrierung unter Aufnahme von 1 Mol H_2 in das m-Menthan-Gemisch III + VI überführen. Das NMR-Spektrum zeigt, daß in allen drei KW eine Isopropylgruppe vorhanden ist; ferner, daß zwei KW jeweils eine CH_3 -Gruppe an einer C=C-Doppelbindung besitzen, während der dritte KW eine $CH_2=C$ -Gruppe enthält. Letzterer stellt daher das (-) (3R)-m-Menth-1(7)-en (XIII) dar. Von den anderen beiden KW ($[\alpha]_D^{26} = +114.5^\circ$ bzw. $[\alpha]_D^{26} = -13.7^\circ$) haben wir den positiv drehenden der Ozonolyse, der anschließenden Oxydierung mit H_2O_2 und dem Hypobromit-Abbau unterworfen und so die bekannte (+) (3R)-Isopropyladipinsäure (XX)⁶⁾ erhalten. Dieser KW ist daher das (+) (3R)-m-Menth-1(6)-en (XI), während der negativ drehende KW das (-) (3R)-m-Menth-1-en (XII) vorstellt. Bei der Esterpyrolyse von X entstehen somit die m-Menthene (Dihydro-Sylvestrene) XI, XII und XIII im Verhältnis 45:39:16.

Die Umsetzung von (+)- Δ^3 -Caren (XIV) mit feuchter HCl⁷⁾ führt neben 60% flüssigen Mono- und Dihydrochloriden des Sylvestrens und Dipentens zu 40% kristallinen Dihydrochloriden des Sylvestrens⁸⁾. Durch HCl-Abspaltung aus dem festen Sylvestren-dihydrochlorid (XV) in Eisessig/Natriumacetat erhielten wir zu 85 Gew.% ein aus drei Komponenten bestehendes KW-Gemisch (42:31:27), sowie zu 15 Gew.% ein Estergemisch, über das später berichtet werden soll. Das KW-Gemisch konnte durch Destillation und Chromatographie an Kieselgel- $AgNO_3$ -Säulen in die reinen Bestandteile aufgetrennt werden. Zwei der so erhaltenen KW ($[\alpha]_D^{25} = 115.6^\circ$ bzw. $[\alpha]_D^{25} = +94.5^\circ$) ließen sich in Gegenwart

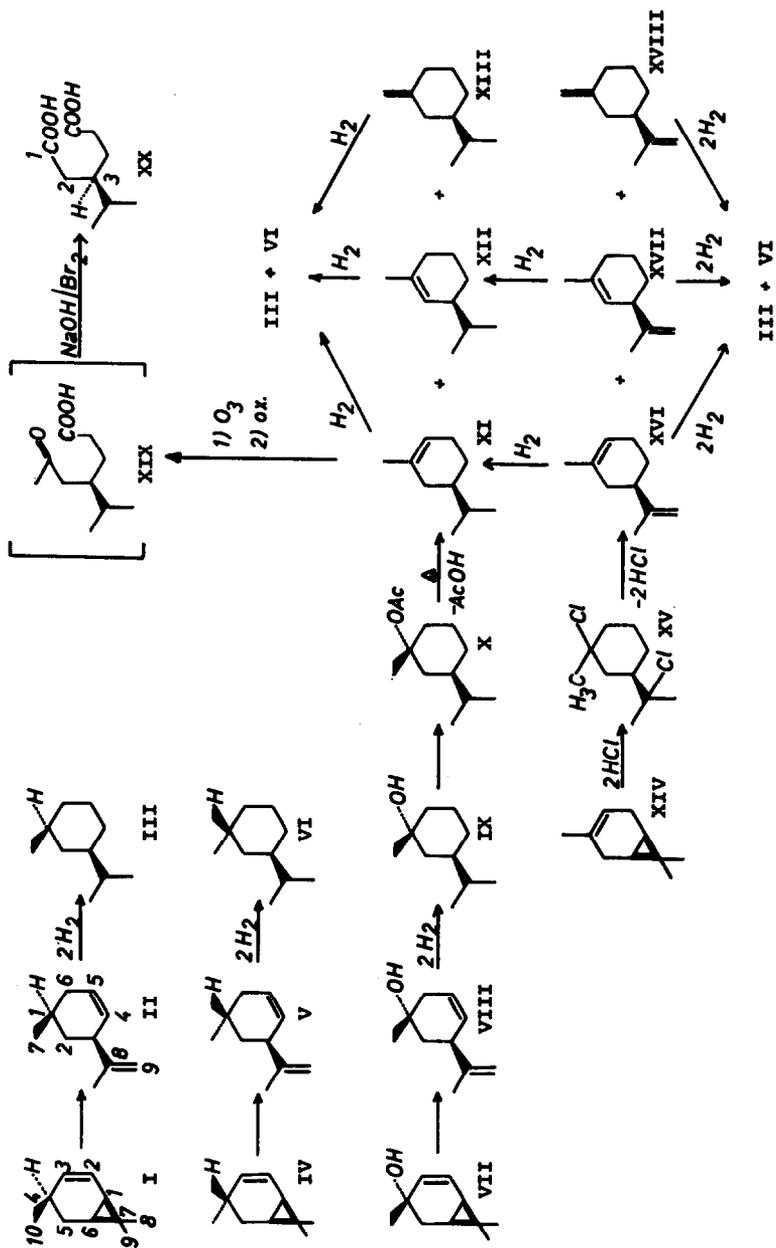
von Raney-Nickel unter Aufnahme von jeweils 1 Mol H_2 zu XI bzw. XII partiell hydrieren. Spektroskopisch (NMR, IR, NIR) ließen sich ferner in den beiden Verbindungen jeweils eine Isopropenylgruppe und eine CH_3 -Gruppe an einer C=C-Doppelbindung nachweisen, so daß diesen KW die Strukturen und absoluten Konfigurationen von (+)(3R)-*m*-Mentha-1(6).8-dien (Sylvestren) (XVI) bzw. (+)(3R)-*m*-Mentha-1.8-dien (Isosylvestren) (XVII) zukommen. XVI und XVII wurden in Gegenwart von PtO_2 unter Aufnahme von 2 Mol H_2 jeweils zum *m*-Menthan-Gemisch III + VI hydriert. Der dritte KW ($[\alpha]_D^{25} = -65.0^\circ$) ließ sich nicht partiell hydrieren, sondern lieferte bereits in Gegenwart von Raney-Nickel unter Aufnahme von 2 Mol H_2 das Gemisch III + VI. Er besitzt ferner zwei terminale Doppelbindungen (nach NMR, IR und NIR) und ist somit das (-)(3R)*m*-Mentha-1(7).8-dien (XVIII). Die Abspaltung von 2 HCl aus XV führt also zu den Sylvestrenen XVI, XVII und XVIII im Verhältnis 42:31:27. Die Bildung der optisch aktiven Sylvestrene zeigt, daß das Sylvestren-dihydrochlorid aus dem (+)- Δ^3 -Caren unter Erhaltung der Konfiguration an C-6 entsteht und somit ein (+)(3R)-*m*-Menthan-1.8-dichlorid (XV) darstellt.

XVI wurde bereits früher von Bardyshev⁹⁾ aus XV rein dargestellt und als *m*-Mentha-1(6).8-dien erkannt. Daneben waren zwei weitere KW ($\alpha_D = -0.36^\circ$ bzw. $[\alpha]_D = +8.23^\circ$) gefunden worden, die als Isosylvestren bzw. Sylveterpinolen (*m*-Mentha-1.3(8)-dien) beschrieben wurden. Nach unseren Ergebnissen entsteht die letztere Verbindung bei der HCl-Abspaltung in Eisessig/Natriumacetat nicht. Das Sylveterpinolen sollte außerdem optisch inaktiv sein, wie es auch von Chabudzinski¹⁰⁾ bei der

HCl-Abspaltung in Anilin gefunden wurde. Bei dem beschriebenen Isosylvestren handelt es sich vermutlich um ein Gemisch von XVII und XVIII.

Nr.	absol. Konfiguration	Name	n_D^{20}	d_4^{20}	$[\alpha]_D$ (in Benzol)
VI	(+)	(1R:3R)-trans-m-Menthan	1.4430	0.809	+4.11° (20°)
VIII	(-)	(1R:3S)-m-Mentha-4.8-dien-trans-1-ol	1.4888	0.9413	-99.30° (23°) (erstarrt bei 16.9°)
IX	(+)	(1R:3R)-m-Menthan-trans-1-ol	Schmp.	51°	+15.0° (23°)*
X		Acetat von IX	1.4489	0.923	+14.65° (24°)
XI	(+)	(3R)-m-Menth-1(6)-en	1.4587	0.8264	+114.5° (26°)
XII	(-)	(3R)-m-Menth-1-en	1.4598	0.8230	-13.7° (20°)
XIII	(-)	(3R)-m-Menth-1(7)-en	1.4636	0.8423	-36.5° (26°)
XV	(+)	(3R)-m-Menthan-1.8-dichlorid	Schmp.	72°	+19.0° (25°)*
XVI	(+)	(3R)-m-Mentha-1(6).8-dien	1.4743	0.8460	+115.6° (25°)
XVII	(+)	(3R)-m-Mentha-1.8-dien	1.4719	0.8409	+94.5° (25°)
XVIII	(-)	(3R)-m-Mentha-1(7).8-dien	1.4732	0.8438	-65.0° (25°)
XX	(+)	(3R)-Isopropyladipin-säure	Schmp.	68-71°	+2.91° (20°)**)
		Na-Salz:			+5.0° (20°)***)

*) in $CHCl_3$; **) in Aceton ; ***) in Wasser



Literatur

- 1) K.Gollnick und G.Schade, Studien in der Caranreihe, VI.
Tetrahedron Letters 1966, 2335
- 2) K.Gollnick, Studien in der Caranreihe, V.
Tetrahedron Letters 1966, 327
(Zugleich Studien in der m-Menthanreihe, I.)
- 3) K.Gollnick, S.Schroeter, G.Ohloff, G.Schade und G.O.Schenck,
Liebigs Ann. Chem. 687, 14 (1965)
- 4) G.Ohloff, Tetrahedron Letters 1965, 3795
- 5) M.V.Schantz, S.Juronen und R.Henning,
J. Chromatogr. 20, 618 (1965)
C.B.Barett, M.S.J.Dalles und F.B.Badley,
Chem. and Ind. 1962, 1050
- 6) J.v.Braun und F.Jostes,
Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1050 (1929)
A.Fredga, Acta chem. scand. 3, 208 (1949)
- 7) W.N.Haworth, W.H.Perkin und O.Wallach,
Liebigs Ann. Chem. 399, 155 (1913)
- 8) I.I.Bardyshev und E.N.Manukov,
J. Org. Chem. USSR 1, 1446 (1965)
- 9) I.I.Bardyshev,
Dokl. Akad. Nauk SSSR 90, 1035 (1953)
- 10) Z.Chabudzinski,
Rocz. Chem. 35, 629 (1961)