

DARSTELLUNG VON ALLENEN UND ACETYLENEN AUS β -PINEN, CAMPHEN UND SABINEN *†

M. MÜHLSTÄDT, L. QUANG THANH und J. GRAEFE
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig (DDR)

(Received in Germany 13 March 1972; Received in UK for publication 22 March 1972)

Zusammenfassung—Die Reaktion der von den bicyclischen Monoterpenen β -Pinen, Camphen und Sabinen abgeleiteten Dihalogen-carben-Addukte **1**, **4** und **7** mit Lithiumalkylen führt zur Bildung von Allenen, die sich bei weiterer Einwirkung der Organolithium-Verbindung zu entsprechenden Acetylenen isomerisieren lassen.

Abstract—Reaction of the dihalocarbene adducts **1**, **4**, and **7**, prepared from the bicyclic monoterpenes β -pinene, camphene, and sabinene respectively, with lithium alkyls results in the formation of allenes, which are converted to the corresponding acetylenes on further reaction with the organolithium compound.

IN EINER vorangegangenen Mitteilung konnten wir zeigen, dass aus bicyclischen Monoterpen-Kohlenwasserstoffen mit exocyclischer Doppelbindung wie β -Pinen, Camphen oder Sabinen durch Umsetzung mit Dichlor- oder Dibromcarben in guten Ausbeuten *gem.*-Dihalogen-cyclopropane erhalten werden können.¹ Im Rahmen von systematischen Untersuchungen zur Abwandlung dieser Addukte haben wir auch Reaktionen mit Lithiumalkylen durchgeführt, die nach Moore und Ward^{2,3} sowie Skatteböl^{4,5} zu Allenen führen sollten.

ERGEBNISSE

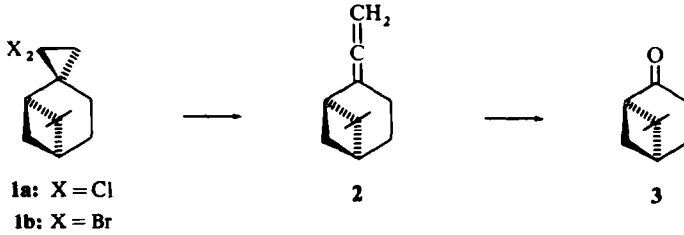
Bei der Umsetzung des aus (–)- β -Pinen und Dichlorcarben zugänglichen (–)-6,6-Dimethyl-norpinan-2-spiro-1'-[2',2'-dichlor-cyclopropan] (**1a**)¹ mit *n*-Butyllithium in Äther bei –40° konnten wir in Ausbeuten bis zu 30% einen Kohlenwasserstoff **2** der Summenformel C₁₁H₁₆ erhalten, wenn die Reaktionszeit nicht über eine Stunde ausgeht wurde. Dieses Produkt war in besseren Ausbeuten (ca 50%) aus dem Dibromcarben-Addukt von (–)- β -Pinen, dem (–)-6,6-Dimethyl-norpinan-2-spiro-1'-[2',2'-dibrom-cyclopropan] (**1b**),¹ durch Reaktion mit Methyllithium bei –40°—in diesem Fall auch bei verlängerten Reaktionszeiten—erhältlich.

Verbindung **2** erwies sich gaschromatographisch als einheitlich. Sie zeigt im IR-Spektrum die für Allene typischen Banden⁶ der Wagging-Schwingung bei 850/cm und der Valenz-Schwingung bei 1960/cm. Im H-NMR-Spektrum erscheinen zwei Dubletts bei $\delta = 4.38$ ppm ($^2J = 5.5$ Hz, 1H) und $\delta = 4.41$ ppm ($^2J = 5.5$ Hz, 1H), die dem AB-Spektrum der H₂C=C=C<-Anordnung zuzuordnen sind; zwei Singuletts bei $\delta = 0.84$ ppm (3H) und $\delta = 1.24$ ppm (3H) weisen auf die Anwesenheit von zwei Methylgruppen an quartären Kohlenstoffatomen hin. Da zudem bei der Ozonisation von

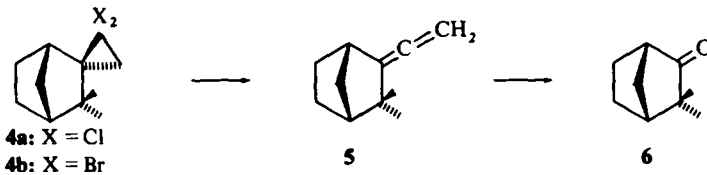
* Addition von Carbenen an bicyclische Monoterpene, VI. Mitteilung; V. Mitteilung vgl.¹

† Teilweise entnommen der Dissertation von Lam Quang Thanh, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1971.

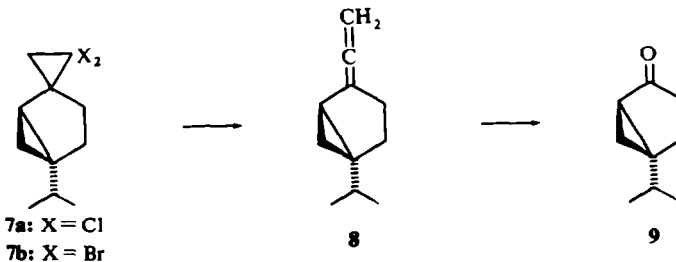
2 (+)-Nopinon (3) erhalten wird, sollte dem Kohlenwasserstoff die Struktur eines (-)-6,6-Dimethyl-2-vinyliden-norpinans zukommen.



Auf gleiche Weise konnte auch durch Umsetzung der aus (+)-Camphen und Dihalogencarbenen zugänglichen Addukte (+)-2,2-Dimethyl-norbornan-3-spiro-1'-[2',2'-dichlor-cyclopropan] (4a)¹ und (+)-2,2-Dimethyl-norbornan-3-spiro-1'-[2',2'-dibrom-cyclopropan] (4b)¹ ein Kohlenwasserstoff der Summenformel C₁₁H₁₆ gewonnen werden (Ausbeuten 25 bzw. 40%), bei dem es sich nach IR- (u. a. Absorptionsbanden bei 850/cm und 1965/cm) und H-NMR-spektroskopischen Daten (u. a. Signale bei $\delta = 4.60$ ppm, Singulett, 2H; H₂C=C=C< ; $\delta = 1.08$ ppm, Singulett, 6H; zwei CH₃-Anordnungen) sowie dem zu (+)-Camphenilol (6) führenden Abbau durch Ozonisation um (+)-2,2-Dimethyl-3-vinyliden-norbornan (5) handelt.

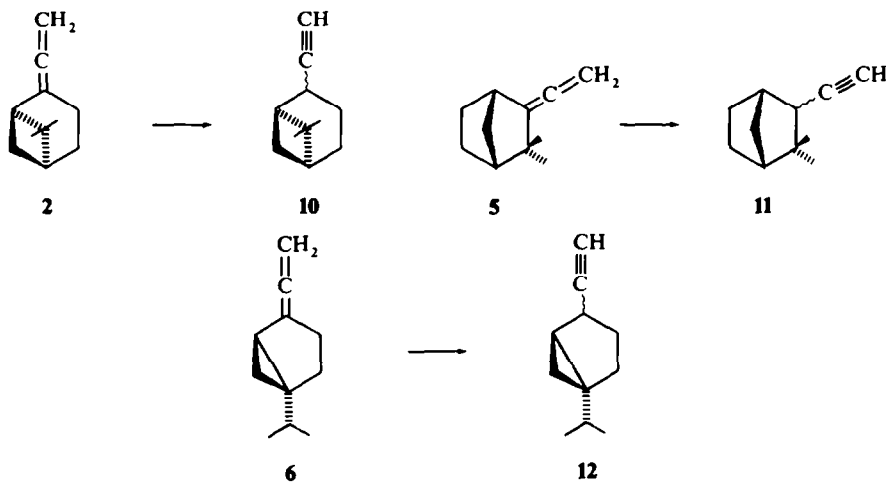


Analog erhielten wir aus (-)-1-Isopropyl-bicyclo[3.1.0]hexan-4-spiro-1'-[2',2'-dichlor-cyclopropan] (7a) bzw. (-)-1-Isopropyl-bicyclo[3.1.0]hexan-4-spiro-1'-[2',2'-dibrom-cyclopropan] (7b)—beide Produkte sind als Gemische von Diastereomeren aus (-)-Sabinen erhältlich¹—in Ausbeuten von 30 bzw. 50% (-)-1-Isopropyl-4-vinyliden-bicyclo[3.1.0]hexan (8). Die Struktur dieses Kohlenwasserstoffs wird durch den Verlauf der Ozonisation bestätigt, bei der (+)-Sabinaketon (9) gebildet wird; sie steht im Einklang mit dem IR- (Allen-Banden bei 850/cm und 1960/cm) und dem H-NMR-



Spektrum (u. a. Signale bei: $\delta = 4.55$ ppm, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}<$; $\delta = 0.89$ ppm und $\delta = 0.97$ ppm, jeweils 3H, und Dublett, $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ > \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} \text{CH}-$; $\delta = 0.60$ ppm, Dublett, 2H, Cyclopropylprotonen).

Für die Umwandlung der Allene **2**, **5** und **8** in entsprechende Alkine erwies sich die Behandlung mit *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur als geeignet. So wurde aus **2** nach Einwirkung von *n*-Butyllithium in Äther in sehr guter Ausbeute als gaschromatographisch einheitliches Produkt ein Kohlenwasserstoff erhalten, bei dem es sich um (+)-6,6-Dimethyl-2-äthynyl-norpinan (**10**) handelt.‡ Analog lieferten **5** und **8** (+)-2,2-



Dimethyl-3-äthynyl-norbornan (**11**) bzw. (-)-1-Isopropyl-4-äthynyl-bicyclo[3.1.0]hexan (**12**). Die Struktur dieser Verbindungen wird durch ihre IR-(u. a. Absorption im Bereich der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2100/cm (**10**), 2115/cm (**11**) und (**12**) sowie im Bereich der $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 3300/cm, (**10**), 3310/cm (**11**) und (**12**)) und H-NMR-Spektren (u. a. Singulets von jeweils 1H bei $\delta = 2.58$ ppm (**10**), $\delta = 2.28$ ppm (**11**) bzw. $\delta = 1.86$ ppm (**12**): $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$) bestätigt; eine konfigurative Zuordnung an den Asymmetrie-Zentren C-2 (**10**), C-3 (**11**) bzw. C-4 (**12**) wurde bisher noch nicht vorgenommen.

Eine Darstellung der Acetylene **10**–**12** ist aus den *gem*-Dihalogen-cyclopropanen **1**, **4** bzw. **7** und *n*-Butyllithium auch ohne direkte Isolierung der Allene **2**, **5** bzw. **8** möglich, da diese bei längeren Reaktionszeiten intermediär der Isomerisierung unterliegen. Während die Umsetzung der *gem*-Dibrom-cyclopropane **1b**, **4b** und **7b** mit Methylithium zu reinen Allenen führt und auch bei andauernder Einwirkung der Organolithium-Verbindung keine Isomerisierung von **2**, **5** und **8** beobachtet wird, tritt im Gegensatz dazu mit Butyllithium eine Allen-Acetylen-Umlagerung ein; allerdings entstehen dabei auch noch unbekannte Nebenprodukte. Die Darstellung reiner Acetylene ist jedoch mit *n*-Butyllithium aus den *gem*-Dichlor-cyclopropanen **1a**, **4a** und **7a** in Ausbeuten bis zu 60% möglich. Vorteilhafterweise lässt man dabei die Dichlorcarben-Addukte der bicy-

‡ Anmerkung bei der Korrektur: Nach neueren Untersuchungen liezt **10** als gemisch cis/trans- isomerer Verbindung vor.

clischen Monoterpen-Kohlenwasserstoffe zunächst bei -40° eine Stunde mit *n*-Butyllithium reagieren und belässt dann das Reaktionsgemisch längere Zeit bei Raumtemperatur, bis eine vollständige Umwandlung der zunächst gebildeten Allene **2**, **4** bzw. **8** in die Acetylene **10**, **11** bzw. **12** erfolgt ist (Kontrolle durch Gaschromatographie).

EXPERIMENTELLES

Die Aufnahme der H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer HA 100 (Varian Associates); als innerer Standard diente HMDS, als Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die gaschromatographischen Analysen wurden an einen Gerät Aerograph Moduline 1800 (Varian Associates) durchgeführt. Als stationäre Phasen wurden eingesetzt: 15% DC 710 bzw. 15% Mannitexpropionitriläther, jeweils auf Porolith. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät vom Typ UR 20 (VEB Carl Zeiss Jena). Die Schmelzpunkte sind korrigiert, die Siedepunkte sind unkorrigiert.

Darstellung der Allene

(a) Zu einer Lösung von 30.8 g (0.1 Mol) der Dibromcarben-Addukte der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe in 200 ccm abs. Äther werden unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff bei -40° in 3 Stdn. 3.3 g (0.15 Mol) Methylolithium in Äther (*ca* 1.3 m) zusetzt. Nach 3 stdg. Rühren bei -40° und Erwärmen auf Raumtemperatur wird das überschüssige Methylolithium mit Wasser zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

(b) Analog zu vorstehender Vorschrift aus 21.9 g (0.1 Mol) der Dichlorcarben-Addukte der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe und 9.6 g (0.15 Mol) *n*-Butyllithium in Äther (*ca* 1.6 m), wobei die Reaktionszeit jedoch nicht über eine Stde. ausgedehnt wird.

(-)-6,6-Dimethyl-2-vinyliden-norpinan (**2**). Nach (a) aus **1b** ($[\alpha]_D^{20} + 34.4^{\circ}$),¹ Ausbeute 7.4 g (50%), oder nach (b) aus **1a** ($[\alpha]_D^{20} + 30.7^{\circ}$),¹ Ausbeute 4.45 g (30%). Sdp.₁ 37–40 $^{\circ}$; n_D^{20} 1.5120; d_4^{20} 0.9066; $[\alpha]_D^{20} - 17.6^{\circ}$. (Gef: C, 89.65; H, 10.58. C₁₁H₁₆ erfordert: C, 89.12; H, 10.88%). Bei der Ozonolyse von **2** wird (+)-Nopinon (**3**) gebildet: Sdp.₁₂ 84 $^{\circ}$; n_D^{20} 1.4792 (Lit.⁷: Sdp. 209 $^{\circ}$; n_D^{20} 1.4787); Semicarbazon Schmp. 186–187 $^{\circ}$ (wss. Alkohol) (Lit.⁷: Schmp. 188 $^{\circ}$).

(+)-2,2-Dimethyl-3-vinyliden-norbornan (**5**). Nach (a) aus **4b** ($[\alpha]_D^{20} + 6.7^{\circ}$),¹ Ausbeute 5.9 g (40%), oder nach (b) aus **4a** ($[\alpha]_D^{20} + 7.9^{\circ}$),¹ Ausbeute 3.7 g (25%). Sdp.₁ 40–42 $^{\circ}$; n_D^{20} 1.5475; d_4^{20} 0.9004; $[\alpha]_D^{20} + 21.1^{\circ}$. (Gef: C, 89.35; H, 10.97. C₁₁H₁₆ erfordert: C, 89.12; H, 10.88%). Bei der Ozonolyse von **5** wird (+)-Camphenilon (**6**) gebildet: Sdp.₁₂ 78–79 $^{\circ}$; Schmp. 38 $^{\circ}$ (Lit.⁸: Sdp.₁₁ 78 $^{\circ}$; Schmp. 38–39 $^{\circ}$); Semicarbazon Schmp. 222 $^{\circ}$ (wss. Alkohol) (Lit.⁸: 223 $^{\circ}$).

(-)-1-Isopropyl-4-vinyliden-bicyclo[3.1.0]hexan (**8**). Nach (a) aus **7b** ($[\alpha]_D^{20} - 26.4^{\circ}$),¹ Ausbeute 7.4 g (50%), oder nach (b) aus **7a** ($[\alpha]_D^{20} - 50.9^{\circ}$),¹ Ausbeute 4.45 g (30%). Sdp.₂ 50–52 $^{\circ}$; n_D^{20} 1.5030; d_4^{20} 0.8833; $[\alpha]_D^{20} - 64.4^{\circ}$. (Gef: C, 89.40; H, 10.75. C₁₁H₁₆ erfordert: C, 89.12; H, 10.88%). Bei der Ozonolyse von **8** wird (+)-Sabinaketon (**9**) gebildet: Sdp.₁₅ 95–96 $^{\circ}$; n_D^{20} 1.4695 (Lit.⁹: Sdp.₁₇ 97.5 $^{\circ}$; n_D^{25} 1.4672); Semicarbazon Schmp. 140–141 $^{\circ}$ (wss. Alkohol) (Lit.⁷: Schmp. 141 $^{\circ}$).

Darstellung der Acetylene

(a) Zu einer Lösung von 14.8 g (0.1 Mol) des entsprechenden Allens in 200 ccm abs. Äther werden unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff bei Raumtemperatur 6.4 g (0.1 Mol) *n*-Butyllithium in Äther gegeben. Anschliessend wird das Gemisch solange bei Raumtemperatur gerührt, bis gaschromatographisch kein Allen mehr nachweisbar ist. Danach wird vorsichtig Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt, gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert.

(b) Zu einer Lösung von 21.9 g (0.1 Mol) des entsprechenden *gem*-Dichlor-cyclopropans in 200 ccm abs. Äther werden bei -40° unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff innerhalb 1 Stde. 12.8 g (0.2 Mol) *n*-Butyllithium in Äther zusetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird wie unter a) verfahren.

(-)-6,6-Dimethyl-2-äthynyl-norpinan (**10**). Nach (a) aus **2**, Ausbeute 13.0 g (88%), oder nach (b) aus **1a**, Ausbeute 5.3 g (40%). Sdp.₃ 57–60 $^{\circ}$; n_D^{20} 1.4855; d_4^{20} 0.8855; $[\alpha]_D^{20} + 72.0^{\circ}$. (Gef: C, 89.35; H, 10.75. C₁₁H₁₆ erfordert: C, 89.12; H, 10.88%).

(+)-2,2-Dimethyl-3-äthynyl-norbornan (**11**). Nach (a) aus **5**, Ausbeute 13.5 g (91%), bzw. nach (b) aus **4a**, Ausbeute 7.5 g (51%). Sdp.₃ 55–57 $^{\circ}$; n_D^{20} 1.4810; d_4^{20} 0.8966; $[\alpha]_D^{20} + 9.7^{\circ}$. (Gef: C, 89.25; H, 10.70. C₁₁H₁₆ erfordert: C, 89.12; H, 10.88%).

(-)-1-Isopropyl-4-äthynyl-bicyclo[3.1.0]hexan (12). Nach (a) aus 8, Ausbeute 12.6 g (85%), bzw. nach (b) aus 7a, Ausbeute 8.9 g (60%). Sdp.₅ 60°; n_D^{20} 1.4660; d_4^{20} 0.8699; $[\alpha]_D^{20}$ -30.7°. (Gef: C, 88.98; H, 10.95. C₁₁H₁₆ erfordert: C, 89.12; H, 10.88%).

Für die Aufnahme der H-NMR-Spektren möchten wir Herrn Dr. H. Frischleder und Herrn Dr. A. Zschunke, für die Aufnahme der IR-Spektren Herrn Dr. R. Borsdorf, für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen Herrn Dr. W. Engewald und für die Anfertigung der Mikroanalysen Herrn Dipl.-Chem. R. Martin herzlich danken.

LITERATUR

- ¹ J. Graefe, Lam Quang Thanh und M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **11**, 304 (1971)
- ² W. R. Moore und H. R. Ward, *J. Org. Chem.* **25**, 2073 (1960)
- ³ W. R. Moore und H. R. Ward, *Ibid.* **27**, 4179 (1962)
- ⁴ L. Skatteböl, *Tetrahedron Letters* 167 (1961)
- ⁵ L. Skatteböl, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1683 (1963)
- ⁶ J. H. Wotiz und D. E. Mancuso, *J. Org. Chem.* **22**, 207 (1957)
- ⁷ H. Schmidt, *Z. Ang. Chem.* **42**, 126 (1929)
- ⁸ W. Hüchel, *Liebigs Ann.* **549**, 186 (1941)
- ⁹ A. G. Short und J. Read, *J. Chem. Soc.* 1416 (1939)