

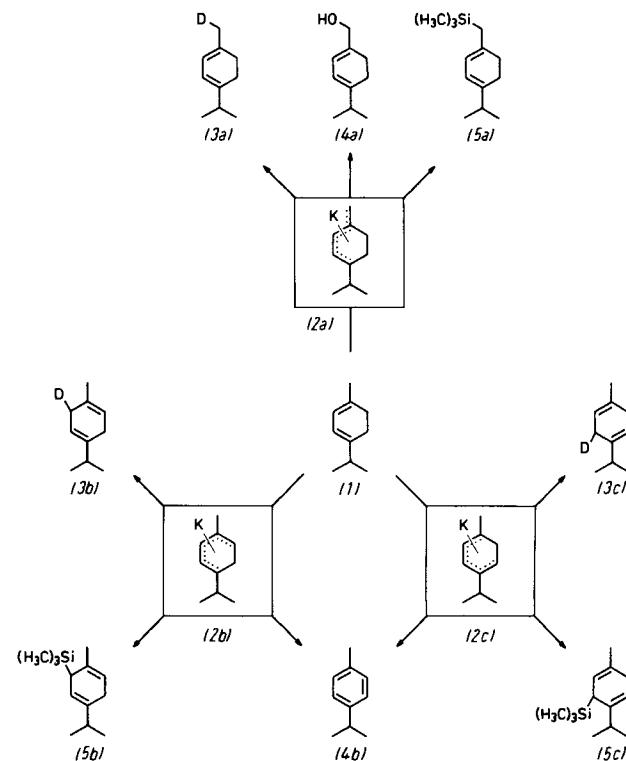
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

## Einfacher Weg zu einem empfindlichen Terpenalkohol – regio-unselektive (!) Metallierung des $\alpha$ -Terpinens als Schlüsselschritt<sup>[\*\*]</sup>

Von *Manfred Schlosser, Herbert Bosshardt, Annelis Walde und Manfred Stähle<sup>[†]</sup>*

Der Monoterpenalkohol „Anthemol“ (4-Isopropyl-1,3-cyclohexadienmethanol) (4a), der erstmals 1879 in der Literatur<sup>[1]</sup> auftauchte, ist seither so gut wie verschollen. Die Synthese dieser Verbindung reizte uns, weil wir dabei erneut die Leistungsfähigkeit unserer Methode zur Herstellung primärer Alkohole vom Allyl- und Dienyl-Typ prüfen konnten. Das Eintopfverfahren<sup>[2]</sup> besteht aus drei Reaktionsschritten: Metallierung eines konjugierten oder homokonjuguierten Dienls, Einwirkung von Fluordimethoxyboran und Oxidation mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung. Als billiges Ausgangsmaterial verwendeten wir  $\alpha$ -Terpinen (1), das von dem Butyllithium/Kalium-*tert*-butoxid-Reagens<sup>[3]</sup> überraschend leicht angegriffen wurde (90 min,  $-45^\circ\text{C}$ , Tetrahydrofuran). Die Borylierung/Oxidation-Reaktionsfolge lieferte jedoch nur 44% Anthemol<sup>[4]</sup> und daneben 50% *p*-Cymol (4-Isopropyl-1-methylbenzol) (4b). Während üblicherweise allyl-ständige Methylgruppen sehr viel rascher als ebensolche Methylen- oder gar Methingruppen deprotoniert werden<sup>[5]</sup>, greift das Metallierungsmittel mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit die Methyl- und die eine oder andere der beiden Methylengruppen des  $\alpha$ -Terpinens an. Es entstehen drei Pentadienylkalium-Spezies (2a) bzw. (2b) und (2c) mit schlängenförmigem, teilweise exocyclischem bzw. hufeisenförmigem, endocyclischem Delokalisierungsbereich. Nach der Borylierung mit  $\text{FB}(\text{OCH}_3)_2$  spalten die aus (2b) und (2c) hervorgehenden Zwischenprodukte offenbar  $\text{HB}(\text{OCH}_3)_2$  ab

und wandeln sich in den aromatischen Kohlenwasserstoff (4b) um. Zugabe von Deuteriumoxid zu den Organometall-Zwischenstufen (2) führt zu deuteriertem  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Terpinen [(3a) bzw. (3b) und (3c); 47% bzw. je 24%], Umsetzung mit Chlortrimethylsilan zu 4-Isopropyl-1-(trimethylsilylmethyl)-1,3-cyclohexadien [(5a), 36%], 1-Isopropyl-4-methyl-3-trimethylsilyl-1,4-cyclohexadien [(5b), 29%] und 4-Isopropyl-1-methyl-3-trimethylsilyl-1,4-cyclohexadien [(5c), 29%]<sup>[4]</sup>.



Pentadienylkalium-Verbindungen mit hufeisenförmigem Delokalisierungsbereich („U-Konformation“) können *Halbsandwich-Struktur*<sup>[2b, 6]</sup> besitzen und sollten daher energetisch begünstigt sein. Die unerwartete Leichtigkeit, mit der sich die Zwischenstufen (2b) und (2c) bilden, ist in Einklang mit dieser Annahme.

Eingegangen am 25. Oktober 1979 [Z 422]

- [1] J. Köbig, Justus Liebigs Ann. Chem. 195, 92 (1879); Strukturvorschlag: T. K. Devon, A. I. Scott: Handbook of Naturally Occurring Compounds, Vol. II, S. 23, Academic Press, New York 1972. – Nach persönlicher Mitteilung von Prof. A. I. Scott, University of New Haven, ist die Strukturzuordnung (4a) für das vor 100 Jahren beschriebene Produkt nicht sicher. Andererseits könnte es sich bei dem von F. W. Semmler [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 1455 (1900)] erhaltenen „Dihydrocuminalkohol“ um (4a) gehandelt haben.
- [2] a) G. Rauchschwalbe, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 58, 1094 (1975); b) M. Schlosser, G. Rauchschwalbe, J. Am. Chem. Soc. 100, 3258 (1978).
- [3] M. Schlosser, J. Organomet. Chem. 8, 9 (1967); M. Schlosser, J. Hartmann, Angew. Chem. 85, 544 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 439 (1973).
- [4] Elementaranalysen sowie Massen-, IR- und NMR-Spektren bestätigten die Reinheit und Identität aller Reaktionsprodukte. Das Anthemol (4a) erwies sich als ungewöhnlich saure- und wärmeempfindlich und ist auch gegen Basen nur wenig beständig. – Handelsübliches  $\alpha$ -Terpinen enthält geringe Anteile *p*-Cymol (4b). Versäumt man es, diese Verunreinigung abzutrennen, so entstehen neben den angegebenen Produkten 3–4% elektrophil substituierte Cymole, nämlich 4-Isopropyl-[ $\alpha$ - $^2\text{H}$ ]toluol, 4-Isopropyl-benzolmethanol und 4-Isopropyl-(trimethylsilylmethyl)benzol.
- [5] M. Schlosser, J. Hartmann, V. David, Helv. Chim. Acta 57, 1567 (1974); M. Schlosser, Angew. Chem. 86, 751 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 701 (1974).
- [6] M. Schlosser, P. Schneider, Angew. Chem. 91, 515 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 489 (1979); H. Bosshardt, M. Schlosser, noch unveröffentlicht.

[†] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. H. Bosshardt, A. Walde, M. Stähle  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt 2.128.0.78).