

- [12] P. J. KROPP, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4053 (1964); Tetrahedron **21**, 2183 (1965); J. KING & D. LEAVER, Chem. Commun. **1965**, 536; H. NOZAKI, M. KURITA & R. NOYORI, Tetrahedron Letters **1968**, 3635.
- [13] R. NOYORI & M. KATO, Tetrahedron Letters **1968**, 5075.
- [14] J. K. CRANDALL & R. P. HASELTINE, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6251 (1968).
- [15] P. DEMAYO & J. S. WASSON, Chem. Commun. **1967**, 970.
- [16] T. MATSUURA & K. OGURA, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3850 (1967).
- [17] H. NOZAKI, M. KURITA & R. NOYORI, Tetrahedron Letters **1968**, 2025.
- [18] R. NOYORI, A. WATANABE & M. KATO, Tetrahedron Letters **1968**, 5443.
- [19] O. L. CHAPMAN & L. F. ENGLERT, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3028 (1963).
- [20] E. F. ULLMAN & W. A. HENDERSON JR., J. Amer. chem. Soc. **88**, 4942 (1966).
- [21] H. E. ZIMMERMAN & K. G. HANCOCK, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3749 (1968).
- [22] S. Fussnote 9(b) in Referenz 24.
- [23] S. Fussnote 37 in J. FREI, C. GANTER, D. KÄGI, K. KOCSIS, M. MILJKOVIC, A. SIEWINSKI, R. WENGER, K. SCHAFFNER & O. JEGGER, Helv. **49**, 1049 (1966).
- [24] H. E. ZIMMERMAN, R. KEESE, J. NASIELSKI & J. S. SWENTON, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4895 (1966).
- [25] T. TEZUKA, Tetrahedron Letters **1968**, 5677.
- [26] R. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1475 (1968).
- [27] M. H. FISCH & J. H. RICHARDS, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1547 (1968).
- [28] N. S. BHACCA & D. E. WILLIAMS, «Applications of NMR.-Spectroscopy in Organic Chemistry», Holden-Day, San Francisco 1964.
- [29] R. B. WOODWARD, F. J. BRUTSCHY & H. BAER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4216 (1948).
- [30] A. D. BROADBENT, J. chem. Ed. **44**, 145 (1967).
- [31] D. H. R. BARTON, P. DEMAYO & M. SHAFIQ, J. chem. Soc. **1957**, 929.
- [32] J. SIMONSEN & D. H. R. BARTON, «The Terpenes», Vol. 3, Cambridge University Press 1952.

134. Die Pyrolyse von (+)-Verbenen

von Alan F. Thomas, B. Willhalm und G. Ohloff

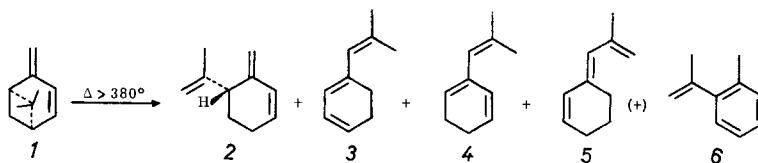
FIRMENICH & CIE, Laboratoire de Recherches, Genève

(14. V. 69)

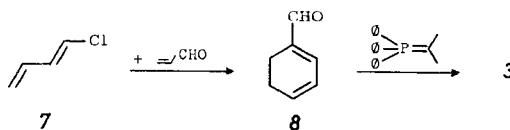
Summary. The pyrolysis of verbenene has been found to give rise to 39% of isobutenylcyclohexa-1,3-diene (**3**), 29% of *o*-mentha-1(7),5,8-triene (**2**) together with two double bond-isomers (**4** and **5**) of the cyclohexadiene (**3**). The structures were proved by catalytic reduction to the saturated hydrocarbons, and isobutenylcyclohexa-1,3-diene was synthesized from 2,3-dihydrobenzaldehyde.

In Verbindung mit Versuchen zur stereospezifischen Darstellung gewisser natürlich vorkommender *o*-Menthan-Derivate [1] berichten wir im folgenden über die thermische Isomerisierung von (+)-Verbenen (**1**).

Oberhalb 380° geht **1** in vier Hauptprodukte über, die aufgrund ihrer spektralen Eigenschaften identifiziert worden sind. 29% der Pyrolyseprodukte bestanden aus (+)- $\Delta^{1(7),5,8}$ -*o*-Menthatrien (**2**). Ausserdem hatten sich 39% Trien **3**, 14% **4** und 9% **5** gebildet. Obwohl sich Spuren einiger Nebenprodukte fanden, bestanden keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein von *p*-Cymol. Führte man die Pyrolyse von **1** in der Verdampfungskammer eines Gas-Chromatographen aus, dann erschien ein fünftes Produkt, welches also *o*-Isopropenyltoluol (**6**) erkannt wurde.



Die katalytische Hydrierung von **2** führte zu einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-*o*-Menthan [2], was durch Vergleich mit authentischem Material festgelegt werden konnte. Trien **3** gab eine von *o*- und *p*-Menthan verschiedene Hexahydro-Verbindung, deren Massenspektrum neben dem Molekularpik ($M^+ 140 = 15\%$) durch den Verlust von vier Kohlenstoffatomen der Seitenkette unter Bildung des Hauptfragmentes m/e 83 gekennzeichnet ist. Ausserdem erwies sich die Aufnahme der gesättigten Verbindung **3** als praktisch identisch mit dem bekannten Massenspektrum des Isobutylcyclohexans [3].



Schliesslich konnte die Struktur des 1-Butenyl- $\Delta^{1,3}$ -cyclohexadiens (**3**) durch Synthese bewiesen werden. Die DIELS-ALDER-Reaktion von 1-Chlorbutadien (**7**) mit Acrolein führte direkt zum 5,6-Dihydrobenzaldehyd (**8**) [4], welcher durch Umsetzung mit Triphenylisopropylphosphoniumbromid nach WITTIG das gewünschte Trien **3** lieferte.

4 und **5** erwiesen sich nach ihrem chemischen und spektralen Verhalten als Doppelbindungsisomere von **3**. Das NMR.-Spektrum¹⁾ von **4** zeigte die Anwesenheit von zwei sehr ähnlichen Methylgruppen auf der Doppelbindung, vier aliphatischen Protonen neben einer Doppelbindung und vier Vinylprotonen. Die endständige Lage der Doppelbindung konnte durch sein IR.-Spektrum ausgeschlossen werden (Fehlen einer Absorption bei 890 cm^{-1}). UV.-Spektren von gekreuzt konjugierten Dienen wie **4** sind nicht häufig beschrieben worden²⁾. In diesem Falle verhält sich **4** wie zwei unabhängige Diensysteme, gekennzeichnet durch Absorption bei $\lambda_{\max} = 224\text{ nm}$ (heteroannulares Dien) und 275 nm (homoannulares Dien).

Die Spektren von **5** weichen relativ stark von denjenigen der Verbindungen **3** und **4** ab. Im NMR.- und IR.-Spektrum wurde eine endständige Methylen-Doppelbindung beobachtet. Ausserdem liessen sich drei weitere Vinylprotonen und nur eine Methylgruppe auf einer Doppelbindung identifizieren. Ebenso war das UV.-Spektrum mit einem konjugierten Trien der Struktur **5** vereinbar.

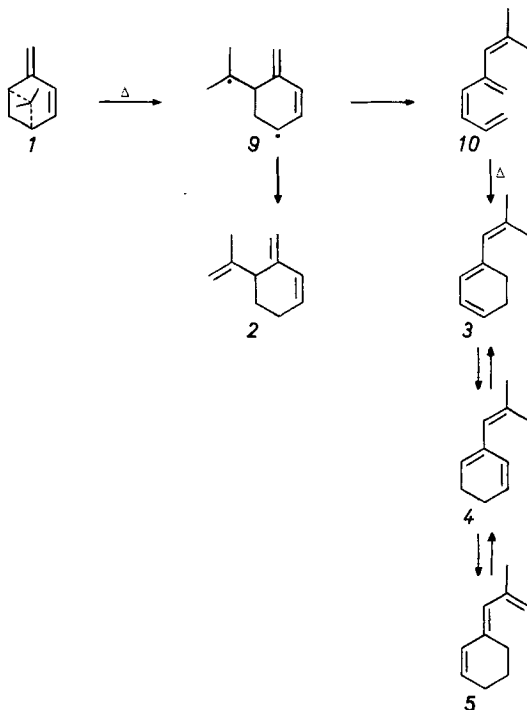
Trien **4** scheint weniger stabil zu sein als seine Isomeren **3** und **5**, denn es polymerisiert sich bereits bei 0° innerhalb von zwei Tagen.

Die Bildung aller Pyrolyseprodukte lässt sich zwanglos aus dem 1,4-Diradikal **9** herleiten. Letzteres entsteht durch Homolyse der beiden 5,8-Brückenbindungen des Verbenens (**1**). Einerseits kann sich **9** durch eine 1,5-Wasserstoffverschiebung unter Ausbildung des *o*-Menthatrien-Derivates **2** stabilisieren, andererseits lässt sich die

¹⁾ S. experiment. Teil.

²⁾ SCOTT [5] gibt nur das eine Beispiel aus einer früheren Literatursammlung [6].

Entstehung von **10** aus einer Reorganisation der Einzelelektronen unter Einbeziehung der dazu allylständigen σ -Bindung verstehen. Tetraen **10** ist jedoch unter den Bildungsbedingungen nicht beständig, sondern es wird sogleich durch eine intramolekulare Diensynthese [7] in das Trien **3** überführt. Dieses wiederum stellt die Schlüsselsubstanz zur Bildung der monocyclischen Verbindungen **4** und **5** dar. Sie sind durch eine Folge reversibler 1,5-Wasserstoffverschiebungen mit **3** verbunden, was durch das Formelschema angedeutet werden soll. Tatsächlich liefert **3** beim Erhitzen die Verbindungen **4** und **5** im gleichen Verhältnis wie die Verbenenpyrolyse. Das *o*-Menthatrien-Derivat **2** dagegen wird unter diesen Bedingungen praktisch nicht angegriffen.



Experimentelles. – *Allgemeines.* Die analytischen Gas-Chromatogramme wurden mit dem Laboratoriumsgerät (System Dr. E. PALLUY, Fa. FIRMENICH & CIE) Typ 59 T aufgenommen. Bedingungen: 3-m-Carbowax-Kolonnen (Chromosorb W), 100° und 150° Säulentemp., Trägergasgeschwindigkeit ca. 40 ml Helium/Min.

Die präparativ gas-chromatographischen Arbeiten erfolgten mit dem «Fractovap P» (CARLO ERBA).

Die IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer Typ 125 in CCl_4 aufgenommen.

Zur Aufnahme der Kernresonanz-Spektren (NMR-) diente ein VARIAN-A-60-Spektrometer mit einer Frequenz von 60 Mhz. Die Spektren wurden in 3–5-proz. CCl_4 -Lösung unter Zusatz von Tetramethylsilan (0 ppm) als internem Standard aufgenommen.

Die Massenspektren (MS-) wurden mit Hilfe eines ATLAS-CH 4-Gerätes angefertigt. Einlass-teil-Temperatur 150°, Ionenquellen-Temperatur ca. 250°, Elektronenenergie 70 V, Ionenbeschleunigungs-Spannung 3000 V. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals.

Die UV.-Spektren wurden mit Hilfe eines OPTICA-Gerätes Typ CF4NI in C₂H₅OH angefertigt.

(+)-*Verbenen* wurde aus (–)- α -Pinen mit N-Bromsuccinimid und anschliessender Dehydrobromierung nach der Methode von ZWEIFEL & WHITNEY [8] hergestellt. Durch Destillation und präparative Gas-Chromatographie erhielt man ein 99-proz. reines Produkt.

Pyrolyse von (+)-Verbenen. Das Verbenen ($\alpha_D^{26} = +83,8^\circ$, rein) wurde in einer auf 380° erhitzten Verdampfungskammer eines Gas-Chromatographen pyrolysiert; anschliessend wurden die Produkte an einer 2-m-Kolonnen bei 150° abgetrennt. Von den vier Hauptprodukten wurde die Verbindung mit der kürzesten Retentionszeit als (+)- $\Delta^{1(7),6,8}$ -o-Menthatrien (**2**) identifiziert. Ausbeute: 29%; $[\alpha]_D^{23} = +10,2^\circ$ ($c = 9,5/\text{CHCl}_3$); $n_D^{20} = 1,5085$. – IR.-Spektrum: 3080 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹, 1642 cm⁻¹, 887 cm⁻¹ (=CH₂). – NMR.-Spektrum: 1,73 (3 H, *d*, $J = 0,8$ cps, CH₃); ~1,8 mit vorstehendem Signal, überlagerte Signalgruppe (2 H, CH₂); ~2,15 (2 H, *m*, CH₂C=); 3,0 (1 H, *t*, breit, $J = 7$ cps, C=C–CH–C=C); 4,87 (4 H, *m*, 2mal =CH₂); 5,82 (1 H, *m*, $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array}$); 6,25 (1 H, *d*, $J = 11$ cps). – MS.-Spektrum: M^+ 134 (40); m/e : 133 (6), 119 (76), 106 (13), 105 (19), 93 (12), 92 (29), 91 (100), 79 (23), 78 (11), 77 (24), 65 (13). – UV.-Spektrum: λ_{max} 234 nm ($\epsilon = 15950$).

C₁₀H₁₄ Ber. C 89,49 H 10,51% Gef. C 89,73 H 10,73%

Die zweite identifizierte Verbindung war (2-Methylprop-1-enyl)-cyclohexa-1,5-dien (**4**). Ausbeute: 14%. – IR.-Spektrum: 693 cm⁻¹ (*cis* –CH=CH–), 858 und 890 cm⁻¹ (>C=CH–?). – NMR.-Spektrum: ~5,80 (2 H, *m*) und 5,55 (2 H, *m*) entsprechend =CH–C $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$; 2,08 (4 H, *s*, *b*); 173 (6 H, *d*, $J = 1,2$ cps). – MS.-Spektrum: M^+ 134 (71); m/e : 133 (6), 119 (84), 117 (19), 115 (11), 106 (19), 105 (28), 93 (12), 92 (20), 91 (100), 79 (19), 78 (17), 77 (21), 65 (14). – UV.-Spektrum: λ_{max} 224 nm ($\epsilon = 16400$).

Die dritte Verbindung war 2'-Methylprop-1'-enylcyclohexa-1,3-dien (**3**). Ausbeute: 39%. – IR.-Spektrum: 690 cm⁻¹ (*cis* –CH=CH–), 781 cm⁻¹ (>C=CH–). – NMR.-Spektrum: 1,79 (6 H, *s*, CH₃>C=); 2,17 (4 H, 2 Signale mit 1,5 cps Abstand, CH₂CH₂); 5,5–6,1 (4 H, *m*, –CH=CH–CH=C–CH=). – MS.-Spektrum: M^+ 134 (84); m/e : 133 (5), 119 (72), 117 (35), 115 (16), 106 (13), 105 (25), 93 (11), 92 (22), 91 (100), 79 (20), 78 (19), 77 (21), 65 (14). – UV.-Spektrum: λ_{max} = 296 nm ($\epsilon = 11300$).

C₁₀H₁₄ Ber. C 89,49 H 10,51% Gef. C 90,05 H 10,37%

Die vierte Verbindung war 2'-Methylprop-1'-enylidencyclohex-2-en (**5**). Ausbeute: 9%. – IR.-Spektrum: 692 cm⁻¹ (*cis* –CH=CH–), 860, 871, 888 cm⁻¹ (sehr schwach, =CH₂), 1600 cm⁻¹, 1629 cm⁻¹. – UV.-Spektrum: λ_{max} = 273 nm ($\epsilon = 10700$).

C₁₀H₁₄ Ber. C 89,49 H 10,51% Gef. C 89,32 H 10,29%

Isobutylcyclohexan. Die durch präparative Gas-Chromatographie gereinigte Verbindung **3** wurde mit Palladium auf Kohle (10% Pd) in alkoholischer Lösung hydriert. Man erhielt ein einziges Produkt, welches durch Gas-Chromatographie gereinigt wurde. – NMR.-Spektrum: 0,84 (6 H, *d*, $J = 6,5$ cps); keine weiteren CH₃-Gruppen. – MS.-Spektrum: M^+ 140 (15); m/e : 125 (2), 97 (30), 83 (100), 82 (51), 69 (21), 67 (16), 55 (90).

2,3-Dihydrobenzaldehyd (**6**) [4]. *trans*-1,4-Dichlorbuten wurde mit trockenem Kaliumhydroxid in 1-Chlorbutadien umgewandelt [9]. Dieses Chlorderivat musste redestilliert werden, um das bei der heftigen Reaktion mit überdestillierte Dichlorbuten zu entfernen. Eine Mischung von 60 g 1-Chlorbutadien, 21 g Acrolein und 19 g trockenem Natriumcarbonat wurde 24 Std. bei 65–70° erhitzt, danach bei 10 Torr eingengt und über trockenem Natriumcarbonat destilliert. Man erhielt 2 g rohen Dihydrobenzaldehyd (Sdp. 65°/10 Torr), welcher zur Analyse durch Gas-Chromatographie gereinigt wurde. – NMR.-Spektrum: 9,52 (1 H, *s*, –CH=O); 6,68 (1 H, 2 überlagerte *d*, $J = 2$ und 4 cps); >C=C–CH=C–CHO; 6,20 und 6,27 (2 H, –CH=CH–); 2,33 (4 H, *s*, –CH₂CH₂–). – MS.-Spektrum: M^+ 108 (53); m/e : 107 (29), 79 (100), 77 (68), 51 (19), 39 (11).

C₇H₈O Ber. C 77,75 H 7,46% Gef. C 77,52 H 7,38%

2-Methylprop-1'-enylcyclohexa-1,3-dien. Eine Lösung von Butyllithium in Hexan wurde zu 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben, um eine 2M-Lösung zu erhalten. Sorgfältig getrockne-

tes (100° bei 0,001 Torr) Triphenyl-isopropyl-phosphoniumbromid (8,55 g, 1,2 Mol) wurde bei 0° zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurden 2 g (1 Mol) Dihydrobenzaldehyd in 20 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 20 Min. zugegeben. Die Mischung wurde eine Std. auf 50° gehalten, anschliessend auf Eis gegossen und mit Pentan extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Produkt gas-chromatographisch gereinigt und wies danach folgende Daten auf: $n_D^{20} = 1,5318$; $d_4^{20} = 0,8980$. Die NMR- und Massen-Spektren waren identisch mit denen eines Produktes, welches durch Pyrolyse von Verbenen erhalten wurde.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. R. NAVES, Bull. Soc. chim. France 1959, 1871; A. F. THOMAS, Helv. 50, 963 (1967).
- [2] W. COCKER, P. V. R. SHANNON & P. A. STANILAND, J. chem. Soc. [C] 1966, 946.
- [3] A. CORNU & R. MASSOT: «Compilation of Mass Spectral Data», Ref. Nr. 238/1, Heyden and Son, London 1966.
- [4] B. L. WILLIAMS, U. S. Pat. 3179700 [Chem. Abstr. 62, 16084 (1965)].
- [5] A. I. SCOTT: «Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products», Pergamon Press, Oxford 1964.
- [6] L. F. FIESER & M. FIESER: «Steroids», Reinhold, New York 1959.
- [7] K. ALDER, A. DREIKE, H. ERPENBACH & U. WICKER, Liebigs Ann. Chem. 609, 1 (1957).
- [8] G. ZWEIFEL & C. C. WHITNEY, J. org. Chemistry 31, 4178 (1966).
- [9] I. E. MUSKAT & H. E. NORTHRUP, J. Amer. chem. Soc. 52, 4054 (1930).

135. Die absolute Konfiguration von Carquejol und verwandten *o*-Menthan-Derivaten

von G. Snatzke

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Bonn

A. F. Thomas und G. Ohloff

FIRMENICH & CIE, Laboratoire de Recherches, Genève

(14. V. 69)

Summary. The structure of carquejol is amended to that of *cis*-3-hydroxy-*o*-mentha-1(7),4,8-triene; the chirality has been confirmed as 2*R*,3*S* by correlation with the (–)-*cis*-*o*-menthane obtained from carquejol and that from (+)-verbenene of known absolute configuration.

The two double bonds of the dihydrocarquejol system (**15** and **16**) constitute a helical system, that especially in the case of the acetate (**16**) fixes the isopropenyl group in such a way that a very high $\Delta\epsilon$ value in the CD. curve is observed. The conformational significance of this phenomenon is discussed.

Einführung. Seit kurzem ist der COTTON-Effekt von Äthylenbindungen der Messung zugänglich geworden (vgl. z. B. [1]), der bei chiralen Olefinen im allgemeinen unterhalb von 220 nm liegt. Sind zwei nichtkonjugierte Doppelbindungen räumlich so benachbart, dass ihre π -Systeme miteinander in Wechselwirkung treten können, so findet man durch «Exciton-Aufspaltung» (vgl. dazu z. B. [2] [3]) ein sogenanntes «CD.-Couplet» [4] aus einer positiven und einer negativen Bande, die sehr hohe $\Delta\epsilon$ -Werte annehmen können (Beispiele in Lit. [3] und [5]). Carquejol (**1**) und sein Acetat **2** [6] geben nun einen sehr grossen COTTON-Effekt im kurzwelligen UV.-Bereich. Um dessen Ursprung näher zu untersuchen, haben wir den Circular dichroismus (CD.) einer Reihe von Verbindungen mit *o*-Menthan-Gerüst vermessen und dadurch eine