

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen

Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

Jahrgang 1953

München 1954

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung

Über den Aufbau des Isoprenskeletts aus Crotonaldehyd und Formaldehyd und über eine neuartige Klasse von Terpenen

Von Rudolf Pummerer in Erlangen

Eingesandt am 21. Juli 1953 für die Sitzung vom 2. Oktober 1953

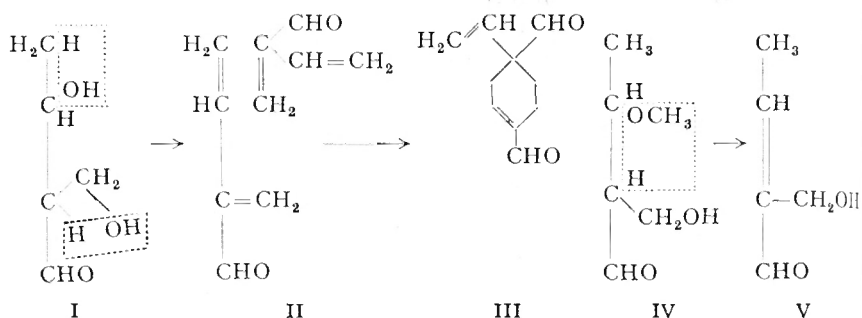
Die Entstehung des für die Pflanzen so wichtigen Bausteins Isopren, der den Carotinoiden, dem Kautschuk und den Terpenen zugrunde liegt, ist noch in Dunkel gehüllt. Man weiß nur, daß er oder seine Vorprodukte mit größter Wahrscheinlichkeit aus Kohlenhydraten in der Pflanze aufgebaut werden. Von deren Vergärungsprodukten können Brenztraubensäure, Aceton, Acetaldehyd und neuerdings besonders Essigsäure den Anspruch erheben, bei der Biosynthese des Isoprens wirksam zu sein.

Vor 7 Jahren begann ich mit mehreren Mitarbeitern Versuche, das verzweigte Fünfkohlenstoffskelett des Isoprens aus Crotonaldehyd, der so leicht aus Acetaldehyd entsteht, und Formaldehyd aufzubauen. In schwach saurer, besonders aber schwach alkalisch-wäßriger Lösung tritt tatsächlich beim Kochen im Laufe von 18–24 Stunden eine genügende Reaktion der beiden Komponenten ein. Es gelingt aber nicht, das Fünfkohlenstoffskelett des Isoprens, das jedenfalls primär entsteht, festzuhalten; man bekommt vielmehr durch Fraktionierung im Hochvakuum einen ungesättigten Dialdehyd $C_{10}H_{12}O_2$, der durch Verdoppelung des Isoprenskeletts entstanden ist.

Acetaldol kann leicht aus Crotonaldehyd durch Wasseranlagerung entstehen und hat vor letzterem den Vorzug einer Methylengruppe, die in Nachbarstellung zur Aldehydgruppe steht und daher gegenüber Formaldehyd reaktionsfähiger ist als die Methin-Gruppe des Crotonaldehyds. Wir betrachten Aldol als das 1. Zwischenprodukt.

Als 2. Zwischenprodukt dürfte demnach die Methylolverbindung des Acetaldols zu betrachten sein (I), aus der durch Abspal-

tung von 2 Molekülen Wasser das 3. Zwischenprodukt, der noch unbekannte Aldehyd Isoprenal (II) (2-Formylbutadien) entstehen könnte. 2 Moleküle Isoprenal können sich offenbar in einer Diensynthese so zusammenlagern, daß der von uns gefundene Dialdehyd (III) entsteht (E. Pirson, H. Rick).



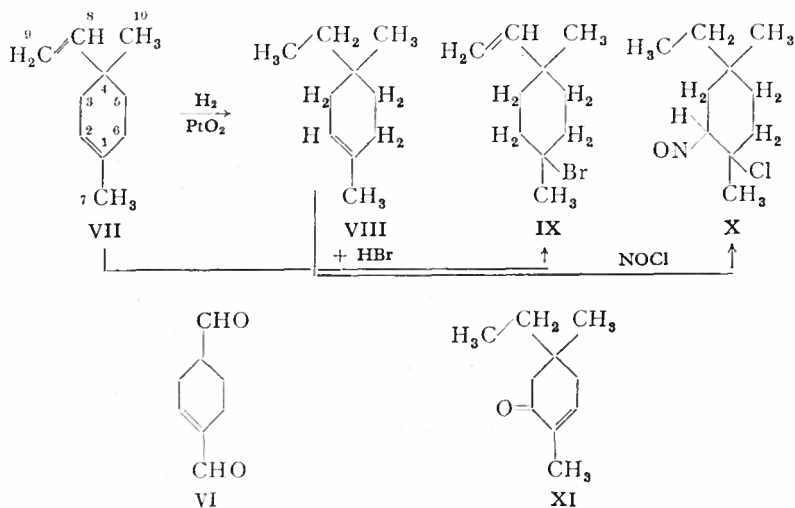
Den Methylolcrotonaldehyd (V) selbst konnten wir bei unserer Reaktion nicht als Zwischenprodukt nachweisen, wohl aber entsteht er aus β -Methoxybutyraldehyd (IV) bei der Einwirkung von Formaldehyd unter spontaner Abspaltung von Methanol (F. Büttner). Methylolcrotonaldehyd enthält das verzweigte Fünfkohlenstoffskelett des Isoprens und wurde in Derivaten festgehalten (Phenylhydrazon, Dinitrophenylhydrazon, Trityläther, Aldoxan des Methylolcrotonaldehyds mit Crotonaldehyd oder Aldol, eine Fraktion vom Kp 48–52° i. V.).

Der Dialdehyd C₁₀H₁₂O₂ wird in etwa 23% Ausbeute d. Th. nach der Bildungsgleichung 2 Crotonaldehyd + 2 Formaldehyd – 2 H₂O erhalten und eröffnet den Zugang zu einer neuartigen Klasse von Terpenen, in der statt der sonst immer anzutreffenden Isopropyl- oder Isopropenylgruppe (H₂C=C(CH₃)) eine gem. Vinyl-

Methyl-Gruppe H₃C-CH=CH₂ am Kohlenstoffsechsring steht. In der Natur ist eine solche Gruppierung bisher nur bei der Dextropimarsäure angetroffen worden, nicht bei einfachen Terpenen.

Die Konstitution des Dialdehyds wurde auf mehrfache Weise gesichert. Er läßt sich leicht zu einer Dicarbonsäure oxydieren, deren Dehydrierung mit Selen bei 280° unter gleichzeitiger

Decarboxylierung p-Äthylbenzoesäure liefert. Damit ist die p-Stellung der einen Carboxylgruppe zum Vinylrest erwiesen. Der Ozonabbau zu dem noch unbekanntem Δ_1 -Tetrahydro-terephthaldialdehyd (VI) und -terephthalsäure zeigte ebenfalls die p-Stellung zweier Substituenten an (H. Rick).

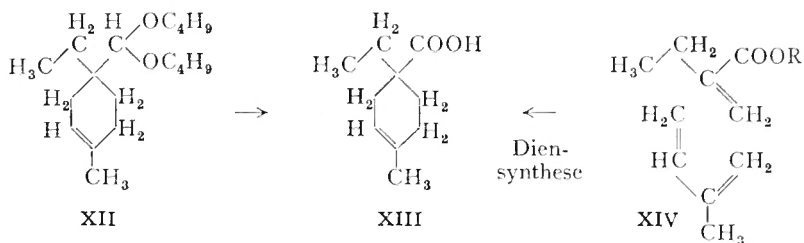


Das dem Dialdehyd zugrunde liegende neuartige Terpen C₁₀H₁₆ (VII, F. Graser) ließ sich durch Reduktion des Dialdehyds nach Wolff-Kishner über das Dihydrason oder Disemiacarbazon darstellen, zeigt sehr intensiven Terpengeruch und siedet bei 158–160°/740 mm, also 18° niedriger als das isomere natürliche Dipenten oder Limonen. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platindioxyd und Wasserstoff wird die Seitenkette hydriert zu (VIII), während Bromwasserstoff oder Nitrosylchlorid an die Kern-doppelbindung angelagert werden, indem das Halogen in die 1-Stellung geht, wie die Formel IX des Hydrobromids zeigt. Ich nenne das neue Terpen Paradipren und nummeriere analog der Terpenchemie (vgl. VII). Das Nitrosochlorid X des 8,9-Dihydro-paradiprens ist als Oxim eines Chlorketons aufzufassen, das man durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels Pyridin und folgendes Kochen mit Schwefelsäure in das Keton XI verwandeln kann, das dem 8,9-Dihydrocarvon isomer ist (F. Graser).

Auch unser Keton riecht ausgesprochen nach Kümmel, noch etwas erfrischender. Dasselbe gilt vom Paradiprenon-6, das dem Carvon des Kümmelöls isomer ist. Man kann auch den Kohlenwasserstoff VIII direkt mit Selendioxyd in kochendem Alkohol zum Keton XI oxydieren.

Der Dialdehyd III wird bei der Acetalisierung mit Methanol, besser Butanol und wenig Chlorwasserstoff nur an der quartär (an 4) sitzenden Aldehydgruppe acetalisiert, wodurch mancherlei Abwandlungsmöglichkeiten zu Monoaldehyden und Monoalkoholen gegeben sind. Denn das Acetal ist an der freien Aldehydgruppe der Reduktion zur Methylgruppe nach Wolff-Kishner zugänglich. Nach der Methode von Meerwein-Ponndorf mit Aluminiumisopropylat kann man die freie Aldehydgruppe zur Hydroxylgruppe reduzieren. In diesem Oxyacetal ist die CH_2OH -Gruppe der Kerndoppelbindung benachbart, die Hydroxylgruppe steht also in „Allylstellung“. Daher kommt es, daß sie sich mit Palladium-Kohle-Katalysator durch Wasserstoff ersetzen läßt. Dasselbe haben wir bei 2 anderen Derivaten der Reihe mit gleicher Hydroxylstellung beobachtet.

Aus dem 8,9-Dihydro-paradipren-10-butylacetal (XII) läßt sich die Säure (XIII) leicht gewinnen, deren Konstitution auch eine durchsichtige Diensynthese (XIV) aus Isopren und α -Äthylacrylsäureerster erweist (F. Aldebert). Auch die 8,9-Dihydro-paradipren-7-säure



wurde synthetisch noch auf andere Weise dargestellt (H. Sperber). Das quartäre C-Atom in dem neuen Ringsystem wurde durch Abbau des Ketons XI mittels Kaliumpermanganat ausgeschält. Man erhält β, β -Methyl-äthylglutarsäure und α, α -Methyl-äthyl-bernsteinsäure.

Zweiwertige Alkohole lassen sich sehr leicht aus dem Dialdehyd durch Al-isopropylat nach Meerwein-Ponndorf gewinnen. Man kommt zunächst zum Paradipren-diol-(7, 10), das sich zuerst in der Seitenkette, dann auch im Kern katalytisch hydrieren läßt, zum Paradiprandiol-(7, 10), einer farb- und geruchlosen, äußerst viskosen Substanz, die nicht kristallisiert und in der Kälte nur ganz langsam fließt.

Das gesättigte Diol wie seine ungesättigten Vorstufen lassen sich vom Dialdehyd aus auch durch Hochdruckhydrierung mit Kupfer-Chromoxyd-Katalysator nach Adkins noch bequemer gewinnen. Zahlreiche einwertige Alkohole der Reihe wurden über das 10-Acetal des Dialdehyds dargestellt.

Die dem Dialdehyd entsprechende, obenerwähnte Dicarbonsäure wurde über ihr Dinitril 1949 von C. S. Marvel und N. O. Brace gewonnen (J. Am. Chem. Soc. 71, 37), die durch Dimerisation von 2-Cyanbutadien zu der Verbindung kamen. Die Infrarotabsorption und Selendehydrierung waren ihre Unterlage für die Formel. Die Eigenschaften der Dicarbonsäure sind bereits in der Dissertation E. Pirson (Erlangen 1946) beschrieben. Analog dem 2-Cyanbutadien dimerisiert sich das 2-Phenylbutadien nach K. Alder und Josef Haydn (Ann. 570, 201. 1950) zu einem 1,4-Diphenyl-1-vinyl-cyclohexen. Diese beiden Reaktionen sind eine sehr starke Stütze unserer Annahme, daß 2-Formylbutadien als Zwischenprodukt bei der Bildung des Dialdehyds $C_{10}H_{12}O_2$ auftritt. Eine ungesättigte Gruppe in der 2-Stellung des Butadiens macht die anliegende Doppelbindung dienophil, während eine gesättigte Gruppe wie das Methyl des Isoprens die nicht anliegende Doppelbindung für die Sechsringbildung durch Diensynthesen geneigt macht.