

ISTVÁN ALKONYI

Oxydation des α -Cyclogeraniols in Allylstellung

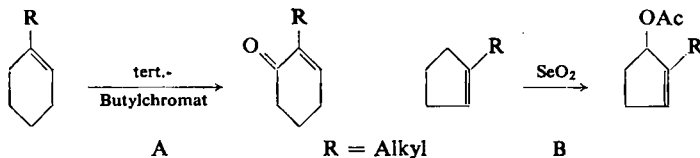
Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs (Ungarn)

(Eingegangen am 17. März 1961)

Die Oxydation von α -Cyclogeraniolen mit tert.-Butylchromat führt zu Isophoron, diejenige mit Selendioxyd greift an der Doppelbindung an. Ein Mechanismus der acetylierenden Oxydation mit Selendioxyd wird vorgeschlagen.

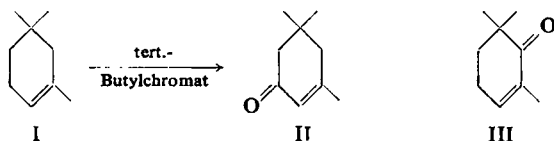
Da die bisher bekannten Methoden¹⁾ zur Herstellung des α -Cyclogeraniols (I) nicht zu einheitlichen Produkten führen²⁾, wurde der Kohlenwasserstoff durch Reduktion des Isophorons (II) mittels Hydrazinhydrats dargestellt. Hierzu eignet sich nur das Verfahren von HUANG-MINLON³⁾, weil die älteren Ausführungsformen immer ein gelbes Azin vom Schmp. 146.5° ergeben. Die Lage der Doppelbindung im Kohlenwasserstoff wurde auch durch oxydativen Abbau bewiesen.

Die asymmetrische Struktur I ist sehr geeignet, um den Ort des Angriffs bei Oxydationen zu ermitteln. Als Oxydationsmittel dienten das in der Terpenchemie viel gebrauchte tertiäre Butylchromat und das Selendioxyd. Früher wurde gefunden, daß Oxydationen mit tert.-Butylchromat nach Schema A⁴⁾, acetylierende Oxydationen mit



Selendioxyd nach B verlaufen⁵⁾, wobei der Sauerstoff immer in die Nachbarstellung zur Alkylgruppe eintritt.

Die Oxydation von α -Cyclogeraniolen (I) mit tert.-Butylchromat führte in glattem Reaktionsverlauf zu Isophoron (II), das durch sein Semicarbazon identifiziert werden



konnte. Das Schema von FUJITA⁴⁾ ist also kein allgemeines Prinzip, sonst würde die Reaktion im Falle von I zu dem C₉-Dehydro-retro-keton (III) von O. ISLER⁶⁾ führen.

¹⁾ F. TIEMANN und F. W. SEMMLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2708 [1893]; O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 324, 101 [1902].

²⁾ I. ALKONYI, Chem. Ber. 93, 758 [1960].

³⁾ HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 [1946].

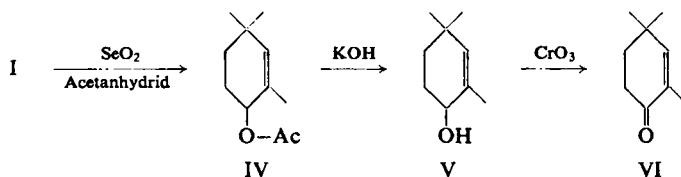
⁴⁾ Kôzô FUJITA und TAMON MATSUURA, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A 18, 455 [1955]; C. A. 50, 10682b [1956]. Kôzô FUJITA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 78, 1112.

⁵⁾ E. DANE, J. SCHMITT und C. RAUTENSTRAUCH, Liebigs Ann. Chem. 532, 29 [1937].

⁶⁾ O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER, Helv. chim. Acta 39, 259 [1956].

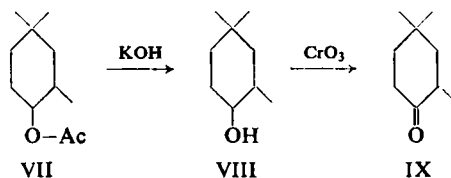
Die Oxydation mit *tert.*-Butylchromat stellt eine echte Allyloxydation dar, wobei die Doppelbindung nicht angegriffen wird.

Bei der Oxydation von I mit Selendioxyd in Acetanhydrid entstand eine Acetoxyverbindung (IV), die nach Verseifung und Chromsäureoxydation das bekannte

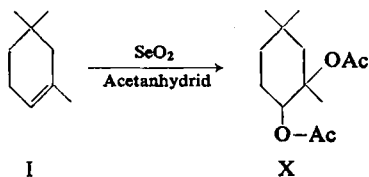


1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (VI) ergab. Die Identität wurde durch Schmelzpunktsvergleich und die Misch-Schmelzpunkte der Derivate von VI mit authentischen Präparaten erwiesen⁷⁾.

Bei der katalytischen Hydrierung nahm die Acetoxyverbindung IV 1 Mol Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt VII gab nach Verseifen und Chromsäureoxydation



ein gesättigtes Keton, das mit 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(4)⁸⁾ (IX) identisch war. Diese Ergebnisse zeigen, daß die acetylierende Oxydation mit Selendioxyd (mindestens im Falle des α -Cyclogeraniolens) nicht neben, sondern an der Doppelbindung erfolgt. Wir nahmen früher an, daß der Mechanismus eine Addition unter Diacetatbildung einschließt:



Die nachfolgende Essigsäureabspaltung zum Endprodukt IV könnte nach dem Prinzip von A. SAYTZEFF⁹⁾ gut erklärt werden.

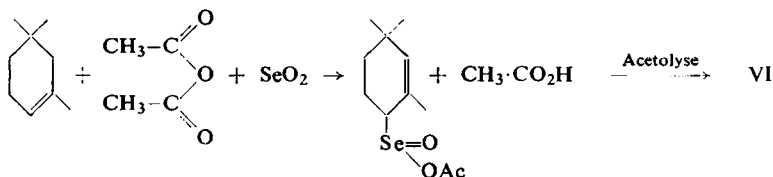
Gegen diese Annahme spricht jedoch die Beobachtung, daß die Acetoxyverbindung IV immer rein und ohne Beimengungen von Diacetat X erhalten werden kann. Zur weiteren Prüfung des Mechanismus wurden Verbindungen, die kein Wasserstoffatom in der Allylstellung enthalten, der acetylierenden Oxydation unterworfen. Bei Versuchen mit *trans*-Stilben, Styrol und Zimtsäure stellte es sich heraus, daß die Addition weder in der Kälte noch in der Hitze erfolgt. Hieraus ist zu schließen, daß eine CH_3 -,

⁷⁾ Beilsteins Hdbch. d. organ. Chemie Bd. VII, S. 65, I. E. W. Bd. VII, S. 55.

⁸⁾ K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. **420**, 111 [1920].

⁹⁾ Liebigs Ann. chem. **179**, 296 [1875].

CH₂- oder CH-Gruppe in der Allylstellung für das Gelingen der Reaktion notwendig ist. Dies ist jedoch mit dem obigen Additionsschema nicht vereinbar. Wir sind jetzt der Ansicht, daß die acetylierende Oxydation mit Selendioxyd eine synchron-zweistufige Reaktion darstellt, in Analogie zum Mechanismus der „Allylchlorierung“ des Isobutylens¹⁰.



Die elektrophile Addition des Selendioxyds würde also an der Stelle erfolgen, wo infolge der Wirkung der Methylgruppe ein Elektronenüberschuß vorhanden ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α-Cyclogeraniolen (I): Eine Lösung von 50 g (0.36 Mol) *Isophoron*, 50 ccm 96-proz. *Hydrazinhydrat* und 30 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Diäthylenglykol wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und dann solange destilliert (Meßzylinder als Vorlage), bis sich 42–43 ccm Kohlenwasserstoff (obere Schicht) angesammelt haben. Nach Zugabe von 20 ccm *Hydrazinhydrat* werden noch 8 ccm Kohlenwasserstoff abdestilliert. Das zurückbleibende alkalische Diäthylenglykol kann noch für weitere vier Ansätze gebraucht werden. Man erhält so aus 200 g *Isophoron* 120 g I. Bei der zweiten Destillation (über Natrium) geht fast die ganze Flüssigkeit bei 135° über. Ausb. 111 g (62% d. Th.). d_{25}^{20} 0.79764; n_D^{25} 1.4408, Doppelbindungszahl nach KAUFMANN¹¹): Ber. 1.00, gef. 0.99.

Oxydativer Abbau von I: Eine Lösung von 15.8 g (0.10 Mol) Kaliumpermanganat und 12 g (0.11 Mol) Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser wird in kleinen Portionen einer geschüttelten Lösung von 6.2 g (0.05 Mol) *α-Cyclogeraniolen (I)* in 100 ccm reinstem Benzol zugesetzt. Man schüttelt bis zum Verschwinden der violetten Farbe, dann wird die Mischung mit 50-proz. Schwefelsäure stark sauer gemacht. Nach der Auflösung des Mangandioxydhydrats mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd wird die Benzolschicht von der wäßrigen getrennt. Die wäßrige Schicht wird mit Äther im Perforator ausgezogen. Die Äther- und Benzol-Auszüge werden nach Vereinigung eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit 100 ccm Wasser versetzt und das Wasser i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ccm Äther gelöst und mit 16 × 10 ccm gesätt. Hydrogencarbonatlösung ausgezogen. Dieser Auszug wird mit Phosphorsäure kongosauer gemacht und mit Äther im Perforator ausgezogen. Nach Trocknen und Eindampfen der Ätherlösung erhält man 2.7 g gelbes öliges Produkt, das in 30 ccm heißem Wasser gelöst und mit einer filtrierten Lösung von 4 g Semicarbazid-hydrochlorid und 8 g Natriumacetat in 24 ccm Wasser versetzt wird. Nach Stehenlassen über Nacht erhält man reichlich Kristalle des *Isogersonsäure-semicarbazons*; Schmp. 197–198° (aus Methanol) (Lit.¹²): 198°).

C₁₀H₁₉N₃O₃ (229.2) Ber. N 18.33 Gef. N 18.50

Gelbes Azin vom Schmp. 146.5°: 52 g *Isophoron-semicarbazon* vom Schmp. 190–191° werden mit 40 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Triäthylenglykol 1 Stde. gekocht. Nach dem

¹⁰ W. REEVE, D. H. CHAMBERS und C. S. PRICKETT, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5369 [1952].

¹¹ K. H. BAUER, Die Organische Analyse, S. 17, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., Leipzig 1954.

¹² F. TIEMANN und R. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 883 [1898].

Abkühlen wird die Lösung mit Äther ausgezogen und nach Trocknen mit CaCl_2 eingedampft. 32 g Rückstand ergaben (aus Methanol) gelbe Kristalle vom Schmp. 146.5°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (272.4) Ber. N 10.28 Gef. N 10.25

Oxydation von I mit tert.-Butylchromat: Eine Lösung von 15 g (0.15 Mol) Chromtrioxyd in 30 g tert.-Butanol wird mit 200 ccm Benzol verdünnt. Nach Zugabe von 20 g (0.16 Mol) I, 20 ccm Essigsäure und 20 ccm Acetanhydrid wird die Lösung 36 Stdn. bei 50° unter Kohlen-säure-Atmosphäre gehalten, dann in verd. Salzsäure gegossen, die Benzolschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verjagen des Benzols hinterbleiben 13 g einer gelblichen Flüssigkeit, die durch Destillation 10 g *Isophoron* ergibt. Sdp. 214°/754 Torr; *Semicarbazon*, Schmp. 191°, in Übereinstimmung mit Lit.-Angaben.

2.4-Dinitrophenylhydrazon von II, Schmp. 130°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ (318.3) Ber. N 17.60 Gef. N 17.45

4-Acetoxy-1.1.3-trimethyl-cyclohexen-(2) (IV): Eine Lösung von 49 g (0.39 Mol) I in 70 ccm Acetanhydrid wird mit 49 g (0.44 Mol) Selendioxyd 12 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. auf dem Wasserbad abgetrieben. Der Rückstand ergibt nach Vakuumdestillation 24 g einer klaren Flüssigkeit. Sdp. 64°/4.5 Torr; 84.5°/10 Torr; $d_{18,9}^4$ 0.9399; $n_D^{18,9}$ 1.4620.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182.2) Ber. Acetyl 23.63 Gef. Acetyl 23.70

1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(4) (V): Aus 9.7 g IV durch Verseifen mit alkohol. Kalilauge erhält man 6 g (81 % d. Th.) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 193°/760 Torr, n_D^{15} 1.4790; *3.5-Dinitrobenzoat*, Schmp. 105.5–106° (aus Äthanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (334.3) Ber. C 57.48 H 5.42 Gef. C 57.38 H 5.41

1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (VI): 8 g V, gelöst in 26 ccm Eisessig, werden mit einer Lösung von 4 g Chromtrioxyd in 11 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. unter häufigem Aufschütteln bei 100° gehalten, wobei sich die Mischung grün färbt. Man sättigt mit Ammoniumchlorid und zieht dreimal mit Petroläther (je 30 ccm) aus. Die Petrolätherlösung wird mit Ammoniak- und Ammoniumchloridlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft; 5.5 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 194–196°/760 Torr, n_D^{15} 1.4755 (Lit.⁷⁾: 194–196°, 1.4749).

Semicarbazon, Schmp. 156.5° (Lit.⁷⁾: 158–159°).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (195.2) Ber. C 61.51 H 8.77 Gef. C 61.76 H 8.99

Oxim, Schmp. 128.2° (Lit.⁷⁾: 128–129°).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ (153.2) Ber. C 70.55 H 9.86 Gef. C 70.42 H 9.90

1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(4) (VIII): 11.48 g IV nehmen in 80 ccm Eisessig mit 1.1 g Platinschwarz bei 19.5°/723.8 Torr 1910 ccm *Wasserstoff* auf (1.02 Mol). Die übliche Aufarbeitung ergibt 7.54 g farblose Flüssigkeit (VII) vom Sdp. 66°/5 Torr, n_D^{17} 1.4479. Durch Verseifen mit methanol. Kalilauge erhält man 5.2 g VIII als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 192–193°/760 Torr, n_D^{15} 1.4620.

3.5-Dinitro-benzoat, Schmp. 104.5° (aus Äthanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (336.3) Ber. C 57.13 H 5.99 N 8.33 Gef. C 57.14 H 5.99 N 8.39

1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(4) (IX): Durch Oxydation von 5.2 g VIII mit Chromsäure wie bei VI erhält man 2.7 g IX als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 61°/11 Torr, n_D^{17} 1.4518 (Lit.⁸⁾: $n_D^{15,2}$ 1.451).

Semicarbazon, Schmp. 164° (Lit.¹³⁾: 162°).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (197.2) Ber. N 21.30 Gef. N 21.95

¹³⁾ PRINGSHEIM und BRADI, Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 1414 [1925].