

α -Rhodinol und α -Citronellol aus optisch aktivem *cis*-Pinan*

Von R. RIENÄCKER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim-Ruhr

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

Acid catalyzed isomerisation of the 3,7-dimethyl-1,6-octadienes **2a** and **2b** affords the enantiomeric 2,6-dimethyl-1,7-octadienes **7a** and **7b** respectively in practically quantitative yield. Hydroalumination of the vinylgroup in **7a** and **7b** followed by oxygenation and hydrolysis gives rise to α -rhodinol **9a** and (+)- α -citronellol **9b** of high optical purity.

β -Rhodinol [(−)- β -Citronellol] (**4a**) und (+)- β -Citronellol (**4b**) hoher optischer Reinheit sind durch eine ergebige Synthese ausgehend von (+)-*cis*-Pinan (**1a**) bzw. seines Antipoden **1b** leicht zugänglich geworden¹. Wir fanden nun, daß man von **1** über die bisher unbekanntenen 2,6-Dimethyl-1,7-octadiene **7a** und **7b** mit guten Ausbeuten auch zu den enantiomeren α -Citronellolen **9a** (α -Rhodinol) und **9b** gelangen kann.

Nach Y.-R. NAVES scheint im Rosenöl etwas α -Rhodinol vorhanden zu sein². (+)- α -Citronellol wurde auch durch längeres Erhitzen von (+)- β -Citronellol mit Benzoylchlorid³ sowie durch Reduktion des Dehydratisierungsproduktes von Hydroxycitronellal⁴ erhalten.

Während man aus **2a** und **2b** katalytisch mit Hilfe von löslichen Nickelkatalysatoren⁵ quantitativ ein 1:1-Gemisch der nichtchiralen 2,6-Dimethyl-2,6-octadiene **5** und **6** erhält⁶, führt die säurekatalysierte Isomerisierung bei 105°C selektiv und ohne Racemisierung zu einem Gleichgewicht zwischen **2** (88%) und **7** (12%).

Erhitzt man **2a** oder **2b** nach Zugabe von 0,5 Gew.-% *para*-Toluolsulfonsäure in einer Destillationsblase und nimmt nach etwa einer Stunde das leichter siedende Iso-

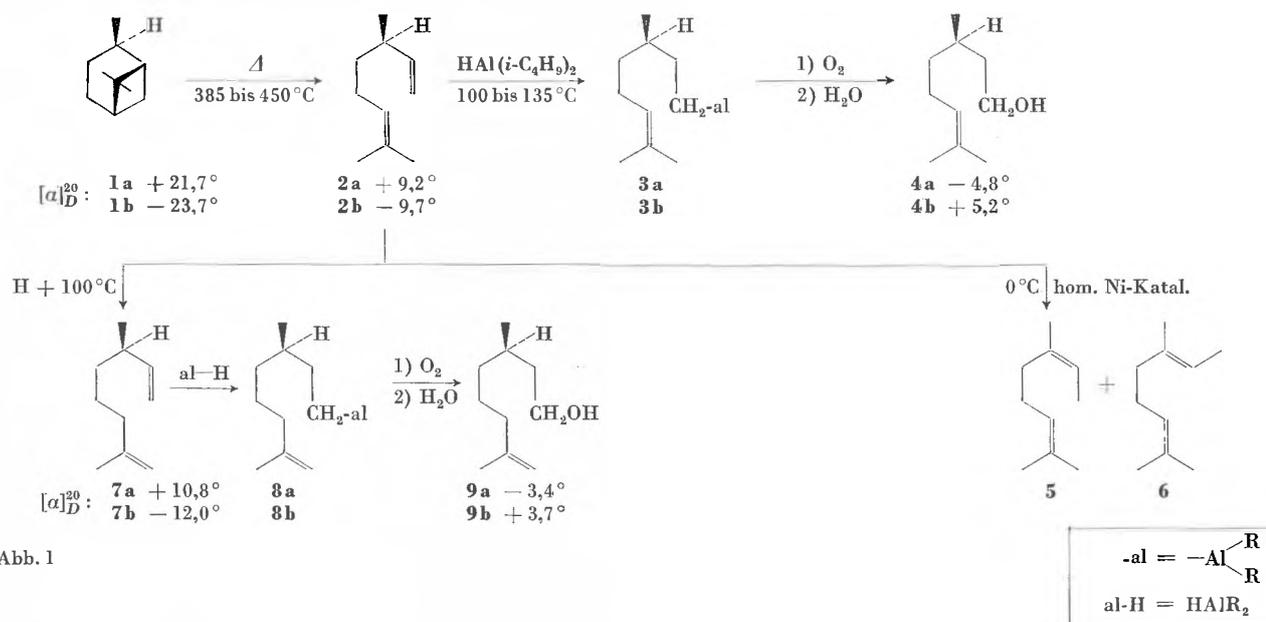


Abb. 1

* Eingegangen am 23. Dezember 1972.

¹ R. RIENÄCKER und C. OHLOFF, *Angew. Chem.* 73 (1961) 240.² Y.-R. NAVES, *Perfum. Record* 48 (1957) 118.³ M. D. SUTHERLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2385, 74 (1952) 2688.⁴ H. E. ESCHINAZI, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3072.⁵ G. WILKE und B. BOGDANOVIC, DOS 1924628, offengelegt am 26. November 1970.⁶ B. BOGDANOVIC, H. G. KARMANN und R. RIENÄCKER, unveröffentlicht.

merisat bei einem Druck von 40 Torr über eine wirksame Kolonne kontinuierlich ab, dann erhält man **7a** bzw. **7b** in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die Hydroaluminierung von **7** führt nicht zu einem einheitlichen Produkt. Anders als bei **2**, aus dem durch Anlagerung von al-H ausschließlich **3** entsteht¹, beobachten wir bei **7** eine Addition sowohl an die Vinyl- als auch an die Vinylidengruppe.

Bei Umsatz mit einem Äquivalent al-H erhalten wir daher neben **8** und **10** auch etwa 20% **11** durch zweifache Addition von al-H. Fast ausschließlich zu Monoadditionsprodukten gelangt man durch Umsetzung eines 10fachen Überschusses von **7** mit Aluminiumdiäthylhydrid bei 20°C. Das überschüssige Dien läßt sich anschließend leicht bei 40°C im Vakuum (0,1 Torr) vom Reaktionsprodukt abdestillieren. Aus einem analogen Versuch, bei dem jedoch das Reaktionsgemisch vor Abdestillieren des überschüssigen **7** 3 h auf 110°C erhitzt wurde, ergibt sich ein deutlicher Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung.

Aufgrund der gaschromatographisch ermittelten Zusammensetzung der durch Hydrolyse erhaltenen C₁₀-Kohlenwasserstoffe ergibt sich für die aluminiumorganischen Additionsprodukte folgende Verteilung:

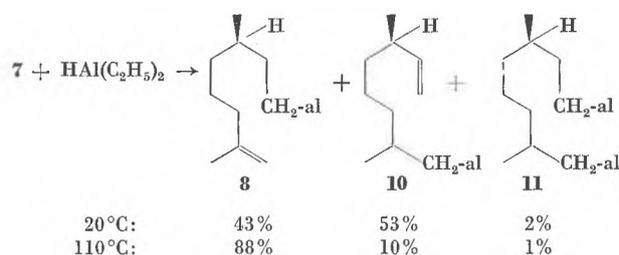


Abb. 2

Die Anlagerung von al-H erfolgt hier unter milden Bedingungen in kinetisch kontrollierter Reaktion wider Erwarten etwas bevorzugt an der verzweigten Doppelbindung von **7**. Beim Erwärmen auf 100°C kann sich dann über Abspaltung und Wiederanlagerung von al-H das thermodynamische Gleichgewicht zwischen **8** und **10** einstellen, in dem **8** deutlich überwiegt*.

Zur Darstellung von α -Rhodinol (**9a**) wird **7a** bei 100 bis 130°C mit Aluminiumdiisobutylhydrid umgesetzt, bis keine Entwicklung von Isobuten mehr beobachtet wird.

Durch nachfolgende Oxidation mit Luft in Hexan bei 0 bis 30°C und anschließende Hydrolyse erhält man **9a** in einer Ausbeute von 55%.

* KARL ZIEGLER und Mitarbeiter⁷ fanden für die Konkurrenzreaktion 1-Octen + 2-Äthyl-1-hexen + al-H die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[\text{al-}n\text{-C}_8\text{H}_{17}] \cdot [\text{Isoocten}]}{[\text{al-iso-C}_8\text{H}_{17}] \cdot [n\text{-Octen}]} = 38.$$

Es ist daher wahrscheinlich, daß nach 3 h bei 110°C das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

⁷ K. ZIEGLER, W.-R. KROLL, W. LARBIG und O.-W. STEUDEL, *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 53.

Außerdem erhält man über **10a** 4% 2,6-Dimethyl-7-octen-1-ol (**12a**), bei dem es sich wahrscheinlich um ein Gemisch der beiden möglichen Stereoisomeren handelt.

9a und **9b** lassen sich destillativ leicht von **12** abtrennen und sind nicht durch β -Citronellol verunreinigt.

Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von R. SANDER)

Allgemeines. Bei allen metallorganischen Reaktionen mit Ausnahme der Oxidationen wurde Argon als Schutzgas verwendet.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer Modell 125 vermessen. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell F20 unter Verwendung von 50-m-Glaskapillarsäulen (PFC und DC 200) durchgeführt. Für die Bestimmung der Drehwerte wurde ein Polarimeter OLD-5 der Firma Carl Zeiß AG benutzt. Die Berechnung von $[\alpha]_D^{20}$ erfolgte nach der Drudeschen Näherungsgleichung aus den für Hg-Linien gefundenen Werten. Alle Siedepunkte sind unkorrigiert.

Ausgangsmaterialien

Aluminiumdiäthylhydrid und Aluminiumdiisobutylhydrid der Firma Schering AG, Werk Bergkamen, wurden vor Gebrauch im Vakuum destilliert. Die Darstellung der enantiomeren *cis*-Pinane (**1**) und 3,7-Dimethyl-1,6-octadiene (**2**) wurde bereits beschrieben¹.

2,6-Dimethyl-1,7-octadien (**7**)

1000 g 3,7-Dimethyl-1,6-octadien (**2**) werden mit 5 g *para*-Toluolsulfonsäure versetzt und im Destillationskolben einer 2-m-Füllkörperkolonne bei 40 Torr auf 100°C (Badtemperatur) erhitzt.

Man betreibt die Kolonne zunächst 1 h unter Totalrückfluß und beginnt dann mit der Abnahme (A:R = 1:80). Als Destillat werden 950 g (95%) **7** erhalten. Reinheit laut GC-Analyse 99,8%.

Sdp.: 69° / 40 Torr; $n_D^{20} = 1,4330$; $d_4^{20} = 0,7458$

IR 910 und 993 cm⁻¹ (Vinylgruppe) 885 cm⁻¹ (Vinylidengruppe) 1640 cm⁻¹

7a $[\alpha]_D^{20} = +10,8^\circ$ aus **2a** $[\alpha]_D^{20} = +9,2^\circ$

7b $[\alpha]_D^{20} = -12,0^\circ$ aus **2b** $[\alpha]_D^{20} = -9,7^\circ$

7a und **2a** ergeben bei der katalytischen Hydrierung (Raney-Nickel) (-)-2,6-Dimethyloctan $[\alpha]_D^{20} = -8,6^\circ$.

Erhitzt man reines **2** oder **7** in einer Ampulle unter Argon 12 h auf 105°C mit 0,5 Gew.-% *para*-Toluolsulfonsäure, erhält man in beiden Fällen ein Gemisch von **2** und **7** im Verhältnis von etwa 88:12.

Addition von Al(C₂H₅)₂ an **7**

34 g **7a** werden mit 2,12 g Al(C₂H₅)₂ gemischt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h bei 20°C destilliert man im Vakuum einer Ölpumpe bei 40°C 31 g **7** ab. Der Rückstand wird mit 30 ml Äther verdünnt und dann bei -20°C langsam mit verdünnter H₂SO₄ hydrolysiert, bis kein Äthan mehr entweicht und sich zwei klare Phasen bilden. Die obere Phase wird neutral gewaschen, an einer Drehbandkolonne bis auf etwa 10 ml eingengt und dann gaschromatographisch untersucht.

Analog wird in einem zweiten Versuch verfahren, nur daß nach einer Reaktionszeit von 48 h bei 20°C weitere 3 h auf 110°C erhitzt wird.

α -Rhodinol 9a und α -Citronellol 9b

138 g (1 Mol) $7[\alpha]_D^{20} = + 10,8^\circ$ und 53 ml (0,3 Mol) HAI (*i*-C₄H₉)₂ werden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer im Ölbad auf einer Heizplatte mit Magnetrührwerk erhitzt. Bei 115°C setzt eine lebhafte Entwicklung von Isobuten ein. Nach 0,5 h werden 30 ml absolutes Benzol als «Schleppmittel» zugegeben, und die Reaktionstemperatur wird langsam auf 130°C gesteigert. Nach insgesamt 1,5 h ist die Gasentwicklung beendet (31 g Isobuten = 92% der Theorie).

Nach Abkühlen auf 10°C werden 600 ml absolutes Hexan zugegeben. Dann wird unter lebhaftem Rühren über eine Sinterglasfritte getrocknete Luft eingeleitet. Dabei muß zunächst stark gekühlt werden.

Nach drei Stunden läßt man die Temperatur auf 40°C ansteigen und leitet weitere 8 h Luft ein. Anschließend hydrolysiert man mit Methanol/H₂O und unterwirft das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Hexan ausgeschüttelt und dann das Hexan von der organischen Phase abdestilliert. Es werden 130 g zurückbehalten, die laut gaschromatischer Analyse 38% C₁₁-Kohlenwasserstoffe, 58% **9** und 4% **12** enthalten.

Destillation an einer Drehbandkolonne ergibt reines **9a**. Analog verfährt man zur Darstellung von **9b** aus

$$7b [\alpha]_D^{20} = - 12,0^\circ$$

9: Sdp.: 114°/20 Torr; $n_D^{20} = 1,4461$; $d_4^{20} = 0,8546$
 IR: 885 und 1648 cm⁻¹ (Vinylidengruppe) 1055 und 3320 cm⁻¹ (prim. -OH)

$$9a [\alpha]_D^{20} = - 3,4^\circ; 9b [\alpha]_D^{20} = + 3,7^\circ$$