

3420 (*m*), 3050 (*m*), 1870 (*w*), 1815 (*w*), 1750 (*w*), 1635 (*w*), 1570 (*m*), 1530 (*s*), 1453 (*m*), 1418 (*s*), 1395 (*s*), 1477 (*m*), 1273 (*m*), 1258 (*m*), 1225 (*s*), 1173–1160 (*s*), 1018 (*s*), 990–985 (*s*), 930 (*s*), 875 (*s*), 837 (*w*), 790 (*w*), 768 (*w*), 708–700 (*w*), 677 (*s*) cm^{-1} . – $I_{125^\circ}^S$: 996, $I_{160^\circ}^C$: 1508.

SUMMARY

Pyrazines and pyridines occurring in a coffee concentrate are analyzed by two procedures. 24 compounds have been identified and the presence of some 10 more is revealed. The syntheses, mass and infrared spectral data of reference compounds are given.

FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches
Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 13^e communication: *Helv.* 50, 628 (1967).
- [2] T. REICHSTEIN & H. STAUDINGER, brevet angl. 260960 (1926), voir *Chem. Zbl.* 1927 I, 2613, ainsi que *Angew. Chem.* 62, 292 (1950).
- [3] R. VIANI, F. MÜGGLER-CHAVAN, D. REYMOND & R. H. EGLI, *Helv.* 48, 1809 (1965).
- [4] M. A. GIANTURCO, A. S. GIAMMARINO & P. FRIEDEL, *Nature* 210, 1358 (1966).
- [5] G. BERTRAND & G. WEISSWEILLER, *Bull. Soc. chim. France* [IV] 15, 93 (1914).
- [6] E. B. HUGHES & R. F. SMITH, *J. Soc. chem. Ind.* 68, 322 (1949).
- [7] K. BIEMANN & S. SEIBL, *Helv.* (à paraître).
- [8] E. KOVÁTS, *Helv.* 41, 1915 (1958); A. WEHRLI & E. KOVÁTS, *Helv.* 42, 2709 (1959).
- [9] I. M. GOLDMAN, *J. org. Chemistry* 28, 1921 (1963).
- [10] C. STOEHR, *J. prakt. Chem.* 51, 464 (1895).
- [11] P. BRANDES & C. STOEHR, *J. prakt. Chem.* 54, 491 (1896).
- [12] B. KLEIN & P. E. SPOERRI, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1844 (1950) et 73, 2949 (1951).
- [13] I. FLAMENT & M. STOLL, *Helv.* 50, à paraître.
- [14] M. R. KAMAL & R. LEVINE, *J. org. Chemistry* 27, 1355 (1962).
- [15] J. D. BEHUN & R. LEVINE, *J. org. Chemistry* 26, 3379 (1961).

70. Synthese von Exalton und racemischem Muscon aus Cyclododecanon

Vorläufige Mitteilung

von G. Ohloff, J. Becker und K. H. Schulte-Elte

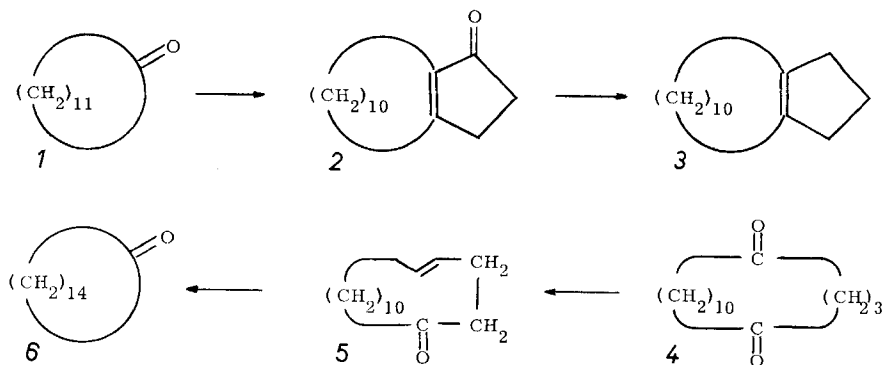
(9. II. 67)

Seitdem Cyclododecanon (1) auf einfachem [1] Wege zugänglich ist und besonders nachdem die Verbindung vom Handel [2] in beliebiger Menge und für Ketone mit mittlerer Ringgliederzahl zu ungewöhnlich niedrigem Preis abgegeben wird, stellte sich die Frage nach einem wirtschaftlichen Prozess zur Herstellung des die feine Parfumerie¹⁾ interessierenden «Exaltons»²⁾ [4] (Cyclopentadecanon) und Muscons [5] ([±]-3-Methyl-cyclopentadecanon) aus 1. Unsere unter technologischen Aspekten

¹⁾ Vgl. dazu die Übersicht [3].

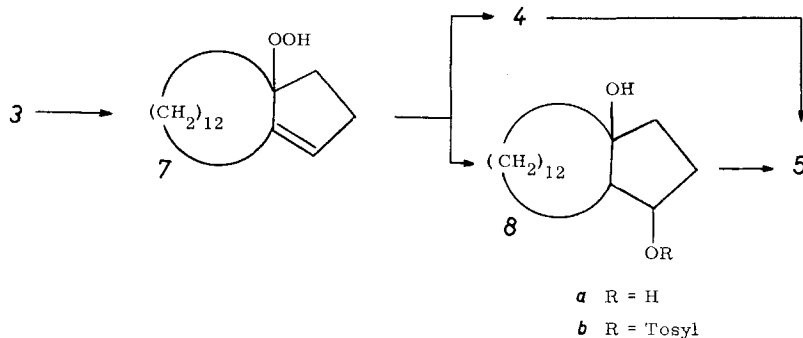
²⁾ Von der Firma FIRMENICH & CIE, SUCCRS. DE CHUIT, NAEF & CIE, Genf, geschützter Name. Vgl. dazu [4], S. 251, Fussnote 3.

durchgeführten und in den Formelschemen zusammengefassten Untersuchungen zur Ringerweiterung von Cyclododecanon (1) um 3 Kohlenstoffatome über bicyclische Zwischenstufen werden hier in vorläufiger Form auszugsweise mitgeteilt.



Als ein Schlüssel zur Lösung des Problems diente uns das aus 1 auf bekanntem Wege leicht zugängliche Bicyclo[10.3.0]- $\Delta^{1(12)}$ -pentadecen-13-on (2) [6]. In Gegenwart von RANEY-Nickel und unter Zusatz von 1-proz. NaOH in Methanol lieferte 2 bei der katalytischen Hydrierung unter Normalbedingungen (1 atm $H_2/25^\circ$) in 97-proz. Ausbeute ein Gemisch stereoisomerer gesättigter Alkohole, von denen die bei $104\text{--}105^\circ$ schmelzende Verbindung den Hauptanteil ausmachte. Bei der Behandlung des Alkoholgemisches mit Benzolsulfosäure in siedendem Toluol erhält man durch Dehydratisierung und Isomerisierung praktisch ausschliesslich und in etwa 90-proz. Ausbeute das flüssige Bicyclo[10.3.0]- $\Delta^{1(12)}$ -pentadecan (3) [6]. Die Ozonisation dieses tetrasubstituierten Olefines in Methylenchlorid und anschließende katalytische Hydrierung ($Pd/C/CH_2Cl_2/15^\circ$) führte glatt zum unbekanntem 5-Oxocyclopentadecanon (4) [Smp. $60\text{--}62^\circ$; Oximzahl gef. 446,8, ber. 469; $M^+ 238$ (22%); $\delta = 2,2\text{--}2,7$ ppm (m ; 8 Protonen)].

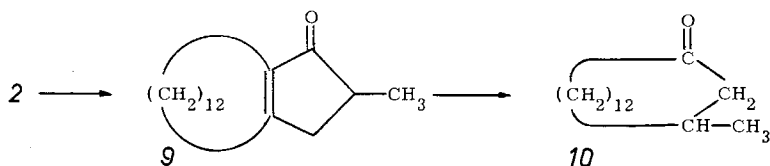
Ein Gemisch von gas-chromatographisch nicht trennbaren Cyclopentadecenonen – deren Doppelbindungen in γ , δ -(δ) bzw. δ , ϵ -Stellung nach dem IR.-Spektrum ($\nu = 968\text{ cm}^{-1}$) die *trans*-Lage einnehmen – entsteht durch säurekatalysierte Dehydratation ($C_6H_5SO_3H/Toluol$) des 5-Hydroxycyclopentadecanons. Ein wichtiger Schritt in diesem Prozess ist die partielle katalytische Hydrierung [7] des 1,5-Diketons 4, die in



alkalischer Lösung in Gegenwart von RANEY-Nickel erfolgt. Unter den gleichen Bedingungen verläuft die Absättigung der Doppelbindung in **5** zum Cyclopentadecanon (**6**) praktisch quantitativ.

Ein anderer Weg zum Diketon **4** führt über die Behandlung des kristallisierten 1-Hydroperoxy-bicyclo[10.3.0]- $\Delta^{12(13)}$ -pentadecens (**7**) (Smp. 69°; M^+ 238 (3%), m/e 222 (22%), 220 (39%), 204 (31%); $\delta = 7,8$ ppm (breit, 1 Proton), 5,6 ppm, (1 Proton)] mit BF_3 -Ätherat in abs. Äther unter Eiskühlung [8].

Das Allylhydroperoxid **7** selber entsteht in über 50-proz. Ausbeute neben dem entsprechenden $\Delta^{11(12)}$ -Isomeren (<50%) bei der photosensibilisierten Sauerstoffübertragung [9] auf den Kohlenwasserstoff **3**. Unterwirft man das Allylhydroperoxid **7** den bekannten Bedingungen der Hydroborierung [10], dann gelangt man direkt zu einem hauptsächlich aus der *trans*-Verbindung bestehenden Diolgemisch [Smp. 60–65°; M^+ 240 (0,6%), 222 (41,3%); $\delta = 3,9$ ppm, 3,65 ppm und 3,25 ppm (je 1 Proton)], dessen Monotosylat **8b** (Smp. 99°) durch Fragmentierung [11] nach bekanntem Prinzip [12] in das reine *trans*-4-Cyclopentadecen-1-on (**5**) [Smp. 30,5–32,5°; $\lambda_{\text{max}} = 285$ nm ($\epsilon = 40$); M^+ 222 (50%); $\delta = 1,9$ –2,6 ppm (breit, 8 Protonen)] übergeführt werden kann.



Rac-Muscon (**10**) ist über das **4** entsprechende Methyl-diketon auf dem prinzipiell gleichem Wege zugänglich wie Exalton (**6**), nur hat man dabei vom 14-Methylbicyclo[10.3.0]- $\Delta^{12(12)}$ -pentadecen-13-on (**9**) [$d_4^{20} = 0,9835$; $n_D^{20} = 1,5178$; $\lambda_{\text{max}} = 238$ ($\epsilon = 15000$); M^+ 234 (100%), m/e 219 (10,8%); $\delta = 1,09$ ppm (Dublett/ $J = 7$ cps; 1 Proton), 1,9–3 ppm (7 Protonen)] auszugehen. Das Methylhomologe **9** kann am besten und in 90-proz. Ausbeute aus der *nor*-Verbindung **2** dargestellt werden, indem man das 14-Äthoxycarbonyl-Derivat von **2** (Smp. 54–58°) in Gegenwart von NaH mit Methyljodid behandelt und das Reaktionsgemisch anschliessend einer verseifenden Decarboxylierung unterwirft.

Cis-4-Cyclopentadecen-1-on (Smp. 41–42°; $\lambda_{\text{max}} = 710 \text{ cm}^{-1}$) – das durch partielle Hydrierung aus dem in der folgenden Arbeit [13] beschriebenen 4-Cyclopentadecin-1-on zugänglich ist – besitzt ebenso wie die entsprechende *trans*-Verbindung **5** einen intensiven Moschus-Duft, der mehr an Zibeton [14] als an «Exalton» erinnert. Dabei weist die *cis*-Verbindung gegenüber dem Stereoisomeren **5** eine feinere Note auf. Erfahrungsgemäss hat das 2-Cyclopentadecen-1-on [15] seinen Moschusgeruch praktisch verloren. Überraschenderweise stellt auch das 1,5-Diketon **4** einen beachtlichen Riechstoff mit einer Nuance nach Muscon dar, obwohl Verbindungen dieser Art mit den Carbonylgruppen in 1,9- bzw. 1,10-Stellung als geruchlos bekannt sind [16]. Selbst das 3-Methylderivat von **4** strahlt noch einen zarten Duft aus.

Wir danken Herrn Dr. ROGER FIRMENICH für sein förderndes Interesse und die Erlaubnis zur Publikation der vorliegenden Arbeit. Weiterhin gilt ein besonderer Dank Herrn Dr. M. STOLL, der uns mit seiner reichen Erfahrung stets zur Seite stand.

SUMMARY

New lines for the preparation of cyclopentadecanone (exaltone) and racemic muscon starting from cyclododecanone *via* bicyclic intermediate steps are described.

FIRMENICH & CIE
Laboratoire d'Etudes des Procédés
La Plaine-Genève

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. WILKE, *Angew. Chem.* **69**, 397 (1957); **75**, 10 (1963).
- [2] «Neues aus Hüls», 38. Folge, der CHEMISCHEN WERKE HÜLS AG., Marl, November 1962.
- [3] E. LEDERER in L. Zechmeister «Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe», Springer-Verlag, Wien, Bd. 6, 87 (1950).
- [4] L. RUZICKA, M. STOLL & H. SCHINZ, *Helv.* **9**, 249 (1926).
- [5] L. RUZICKA, *Helv.* **9**, 715, 1008 (1926).
- [6] K. BIEMANN, G. BÜCHI & B. H. WALKER, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5558 (1957).
- [7] A. T. BLUMQUIST & J. WOLINSKY, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5423 (1955).
- [8] H. HOCK & S. LANG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **77**, 257 (1944).
- [9] G. O. SCHENCK, H. EGGERT & W. DENK, *Liebigs Ann. Chem.* **584**, 177 (1953).
- [10] H. C. BROWN & P. A. TIERNEY, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1552 (1958).
- [11] P. S. WHARTON, *J. org. Chemistry* **26**, 4781 (1961); E. J. COREY, R. B. MITRA & H. UDA, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 485 (1964); P. S. WHARTON & G. A. HIEGEL, *J. org. Chemistry* **30**, 3254 (1965).
- [12] A. ESCHENMOSER & A. FREY, *Helv.* **35**, 1660 (1952).
- [13] A. ESCHENMOSER, D. FELIX & G. OHLOFF, *Helv.* **50**, 708 (1967).
- [14] L. RUZICKA, *Helv.* **9**, 230 (1926).
- [15] L. RUZICKA & M. STOLL, *Helv.* **17**, 1308 (1934); M. STOLL & A. COMMARMONT, *Helv.* **31**, 554 (1948).
- [16] L. RUZICKA, W. BRUGGER, C. F. SEIDEL & H. SCHINZ, *Helv.* **11**, 496 (1928).

71. Eine neuartige Fragmentierung cyclischer α , β -ungesättigter Carbonylsysteme; Synthese von Exalton und *rac*-Muscon aus Cyclododecanon

Vorläufige Mitteilung

von A. Eschenmoser¹⁾, Dorothee Felix¹⁾ und G. Ohloff²⁾

(8. II. 67)

Die in der vorangehend mitgeteilten Arbeit von OHLOFF, BECKER & SCHULTE-ELTE [1] entworfene Problemstellung einer Umwandlung von Cyclododecanon in Exalton [2] (Literaturübersicht s. [3]) und Muscon [3] [4] hat zu Versuchen über eine neuartige Fragmentierung α , β -ungesättigter Carbonylsysteme angeregt. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war die Vorstellung, dass in α , β -Epoxy-diazoalkan-Systemen die Voraussetzungen für den durch die Reaktionsbilder I und II angedeu-

¹⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich.

²⁾ FIRMENICH & CIE., Laboratoire d'Etudes des Procédés, La Plaine, Genève.