

311. Zur säurekatalysierten Cyclisation von Verbindungen der Damascenon-Reihe

von G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte und E. Demole

Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. Roger Firmenich zum 65. Geburtstag gewidmet

(1. XI. 71)

Summary. The acid catalyzed cyclisation of α - and β -damascone (**4** and **1**) as well as β -damascenone (**2**) has been examined under different conditions. The reaction mechanism is discussed.

β -Damascon (**1**) und β -Damascenon (**2**) [1] gehen bei der Behandlung mit 85-proz. Phosphorsäure bei Raumtemperatur in etwa 80-proz. Ausbeute in die bicyclischen Ketone **5** bzw. **6** über. Das Keton **5** war mit einer bereits früher auf einem anderen Weg erhaltenen Verbindung identisch [2], während die Struktur von **6** aus ihren IR.-spektroskopischen Daten (C=O bei 1680 cm^{-1} ; konjugierte Doppelbindung bei 1615 cm^{-1} ; Cyclohexen-Doppelbindung durch starke Absorption bei 715 cm^{-1}) und der Identität der Perhydroverbindungen aus **5** und **6** hervorging.

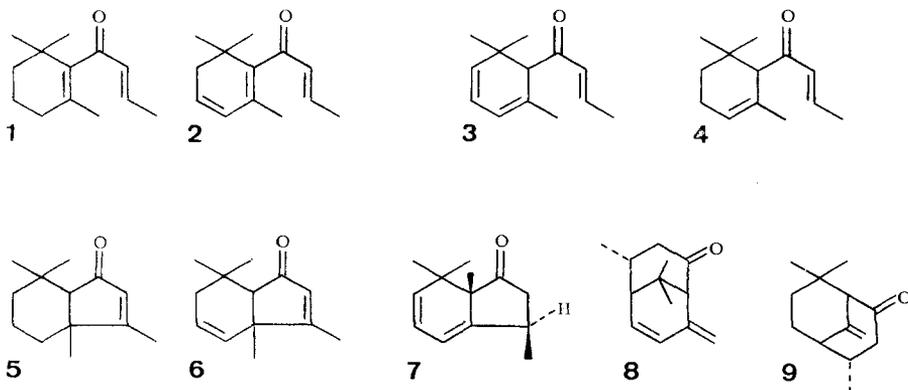
β -Damascenon (**2**) erwies sich als eine bis 180° thermisch stabile Verbindung. In Gegenwart von 1-proz. *p*-Toluolsulfonsäure jedoch setzte sich Keton **2** bei dieser Temperatur quantitativ um. Dabei entstand ein Gemisch der bicyclischen Verbindungen **7** und **8** im Verhältnis von ungefähr 2:3.

Das 1,3-Diensystem im Hauptprodukt **8** wurde durch sein UV.-Spektrum ($\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 232$ nm; $\epsilon = 14699$) ebenso wie durch die charakteristischen Banden bei 787, 890, 1590, 1630, 3030 und 3085 cm^{-1} im IR.-Spektrum angezeigt. Eine breite und intensive Bande um 1705 cm^{-1} weist auf eine gesättigte Carbonylgruppe im Cyclohexanringssystem hin. Im NMR.-Spektrum erkennt man eine disubstituierte Doppelbindung, deren Protonen dem *AB*-Teil eines *ABX*-Systems angehören [Dublett bei 6,30 ppm ($J_{AB} = 10$ Hz); doppeltes Dublett bei 5,86 ppm ($J_{BA} = 10$ Hz; $J_{BX} = 6$ Hz)]. Die semicyclische Doppelbindung wird durch ein verbreitertes Signal bei 4,93 ppm ausgewiesen. Das Dublett bei 0,95 ppm ($J = 6,3$ Hz) hat man einer sekundären Methylgruppe zuzuordnen, während ein 6 Protonen einschliessendes Singulett die beiden geminal angeordneten Methylgruppen repräsentiert. Der starke Molekelpik M^+ bei 190 (59% relativ zum Basispek) weist **8** als eine ausserordentlich stabile Verbindung aus. Das stärkste Fragment bei m/e 105 stellt das ($M - 1$)-Ion des *m*-Xylols dar.

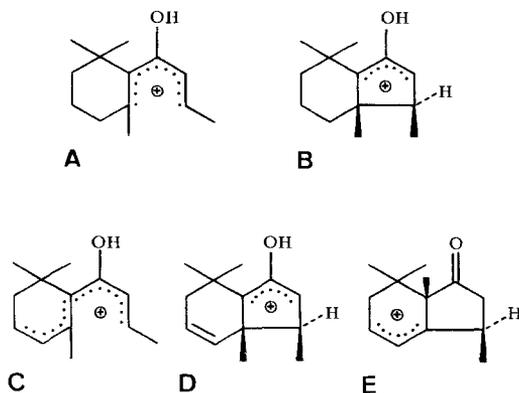
Die beiden Doppelbindungen im Nebenprodukt **7** gehören ebenfalls einem 1,3-Diensystem an, allerdings ist es hier endocyclisch angeordnet. In seinem IR.-Spektrum erkennt man eine gesättigte Carbonylgruppe, die entsprechend der Absorption bei 1730 cm^{-1} einem Cyclopentanring angehört. Die neun Protonen entsprechen den drei scharfen Signalen im NMR.-Spektrum bei 1,16, 0,93 und 0,84 ppm und zeigen drei tertiäre Methylgruppen an, während eine sekundäre Methylgruppe durch ein Dublett bei 1,0 ppm ($J = 5,5$ Hz) angezeigt wird. Im Zusammenhang mit reaktionsmechanistischen Überlegungen und auf Grund der vorliegenden spektroskopischen Daten schlagen wir für dieses Cyclisationsprodukt die Strukturformel **7** vor.

α -Damascon (**4**) [1] [2] geht mit Mineralsäure oder auch in Gegenwart von BF_3 -Ätherat ebenfalls und in hoher Ausbeute in das bicyclische Isomere **9** über.

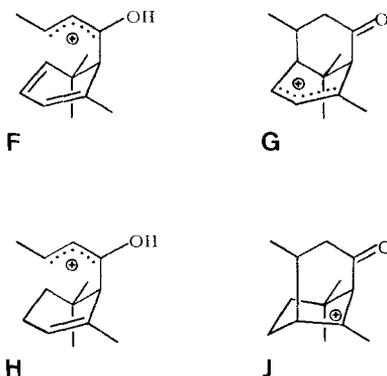
Seine semicyclische Doppelbindung ($\nu = 890, 1650, 1785$ und 3030 cm^{-1}), die einem Cyclohexanring angehörende Carbonylgruppe ($\nu = 1700\text{ cm}^{-1}$) sowie die geminalen Dimethylgruppen (2 Singulets bei 0,84 und 0,99 ppm) und schliesslich eine sekundäre Methylgruppe (1 Dublett bei 1,02 ppm; $J = 7\text{ Hz}$) bilden die spektroskopischen Merkmale für Keton **9**.



Reaktionsmechanismus. Die einer *Nazarov*-Reaktion [3] entsprechende säurekatalysierte Cyclisierung der monocyclischen Ketone **1**, **2** und **4** wird in allen Fällen durch die Protonierung der Carbonylgruppe eingeleitet. Entsprechend den Vorstellungen von *Sorensen* [4] und *Deno* [5] an verwandten Systemen hat man den Übergang von **1** und **2** in die bicyclischen Isomeren **5** und **6** aus dem Pentadienyl-Kation **A** bzw. dem Heptatrienyl-Kation **C** heraus über die Kationen **B** und **D** zu rationalisieren. Das einem protonierten Cyclopropanon-Derivat entsprechende Hydroxyallyl-Kation **D** kann unter den forcierten Reaktionsbedingungen wie z. B. bei der Einwirkung von *p*-Toluolsulfonsäure bei 180° unter 1,2-Methyl-Wanderung in das Cyclohexenyl-Kation **E** übergehen, das schliesslich unter Deprotonierung **7** liefert. Die Stereochemie der Cyclopentenyl-Kationen ist im Sinne der Formeln **B** und **D** festgelegt, da sich die Cyclisierungsreaktion nach *Woodward & Hoffmann* [6] in einem konrotatorischen electrocyclischen Prozess abspielt. Der stereochemische Verlauf dieser Reaktion manifestiert sich im Endprodukt **7**, in welchem die beiden Methylgruppen am Cyclopentanring die *cis*-Position einnehmen.



Der Bildung von **8** aus **2** geht eine vermutlich säurekatalysierte 1,5-Wasserstoff-Verschiebung voraus, so dass die Cyclisierungsreaktion aus dem α -Damascenon (**3**) [7] heraus erfolgt. Eine entsprechende Beobachtung von Büchi & Wüest [7] erhärtet diese Vermutung. Nach Protonierung der Carbonylgruppe reagiert das Hydroxyallyl-Kation **F** mit dem 1,3-Diensystem von **3**. **G** als Zwischenstufe stabilisiert sich unter Deprotonierung und Bildung von Produkt **8**. Entsprechend cyclisiert sich das Hydroxyallyl-Kation **H** zu **J**, das unter Deprotonierung das Bicyclo-keton **9** liefert. Der Übergang von **3** nach **8** könnte ebenfalls über eine Orbitalsymmetrie-erlaubte ionische [4 + 2]-Cycloaddition [6] von **F** ablaufen, deren intermolekulare Variante vor kurzem von Hoffmann [8] entdeckt wurde. Da jedoch sowohl das 1,3-Diensystem in **F** als auch die Doppelbindung in **H** den Ringschluss mit dem Allylkation eingehen, letztere Reaktion jedoch als [2 + 2]-Cycloaddition Orbitalsymmetrie-verbotten ist, hat man wohl in beiden Fällen einen Cycloadditions-Prozess auszuschliessen.



Wir danken den Herren Professoren R. Huisgen und C. W. Jefford sowie Herrn Dr. V. Rautenstrauch für hilfreiche Diskussionen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll & E. sz. Kováts, *Helv.* **53**, 541 (1970).
 [2] G. Ohloff & G. Uhde, *Helv.* **53**, 531 (1970).
 [3] I. N. Nazarov, I. I. Zaretskaya & T. I. Sorkina, *Ž. obšč. Chim.* **30**, 746 (1960) [*Chem. Abstr.* **55**, 524h (1961)].
 [4] T. S. Sorensen, *Canad. J. Chemistry* **42**, 2768 (1964); **43**, 2744 (1965); *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3782, 3794 (1967).
 [5] N. C. Deno, C. V. Pittmann, jr. & J. O. Turner, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2153 (1965).
 [6] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969).
 [7] G. Büchi & H. Wüest, *Helv.* **54**, 1767 (1971).
 [8] H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy & A. K. Suter, *J. chem. Soc. (B)* **1968**, 57; H. M. R. Hoffmann & D. R. Joy, *ibid.* **1968**, 1182.