

ZUR KONSTITUTION DES LINALOOLOXYDS

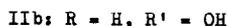
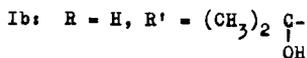
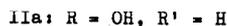
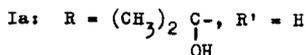
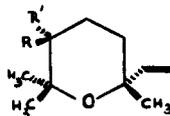
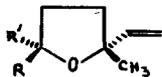
Von Dr. E. Klein, Dr.H. Farnow und

W. Rojahn

Forschungslaboratorium der DRAGOCO, Holzminden

(Received 18 April 1963)

Die Aufklärung der Konstitution des sogenannten "Linalooloxyds", welches bei der Epoxydation von Linalool entsteht, war das Ziel zahlreicher Arbeiten<sup>1a-f</sup>. Die Struktur I bzw. II wurde diskutiert. Wir haben gefunden, daß bei der Oxydation von (-)-Linalool mit organischen Persäuren sowohl I als auch II entstehen. Wie die gaschromatographische Untersuchung zeigt, entstehen vier Substanzen. Die beiden mit den kürzeren Retentionszeiten<sup>2</sup> (9,1 und 9,9 min) stellen die Isomeren Ia und Ib, die beiden mit den längeren Retentionszeiten (20,4 und 21,7 min) die Isomeren IIa und IIb dar.

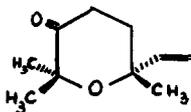


- <sup>1</sup> a M.Mousseron, M.Mousseron-Canet, C.Levallois, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. **251**, 14 (1960)
- b M.Mousseron, C.Levallois, Bull.Soc.chim.France **1960**, 788
- c M.Mousseron, M.Mousseron-Canet, C.Levallois, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. **253**, 1386 (1961)
- d M.Mousseron, Parf.Cosm.Sav. **5**, 324 (1962)
- e M.Mousseron-Canet, C.Levallois, J.Wylde, Tetrahedron Letters **1962**, 769
- f U.Scheidegger, K.Schaffner, O.Jeger, Helv.chim.Acta **45**, 400 (1962) FuBnote 19
- <sup>2</sup> Perkin-Elmer, Fraktometer, No.116E, 2 m Standardgüle R (Polypropylenglycol), 180°, 2 atü Helium

Tabelle I

	Ausbeute in %	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	
Ia	40	0,9405	1,4508	-11,5°	
Ib	42	0,9455	1,4548	+ 2,2°	
IIa	8,5	0,9946	1,4778	+18,7°	Tosylat Fp=98-99°
IIb <sup>3</sup>	9,5	Fp=93°		- 2,0°	" Fp=99-100,5°

IIa und IIb geben bei der Oxydation mit Chromsäure<sup>4</sup> fast quantitativ das gleiche Keton III ( $n_D^{20}$  1,4553,  $[\alpha]_D^{20}$  -10,1°  $d_4^{20}$  0,9664, Semi-carb. Fp 177-179°C). Die Wolff-Kishner-Reduktion dieses Ketons verläuft "anormal"<sup>5</sup> unter Bildung von (-)-Linalool, 2,6,6-Trimethyl-2-vinyltetrahydropyran<sup>6</sup> entsteht nur in geringer Menge. III ist, im Gegensatz zu Vermutungen anderer Autoren<sup>1a</sup>, eine stabile Verbindung, die unter den Bedingungen der Chromsäureoxydation keine Veränderung erleidet, und nicht wie vermutet zu dem Lacton IV abgebaut wird.



III



IV

Das IR-Spektrum von IIB zeigt eine Verschiebung der  $\nu_{OH}$ -Schwingung ( $3610 \text{ cm}^{-1}$ ), die charakteristisch für intramolekulare Wasserstoffbrücken in 3-Hydroxytetrahydropyranverbindungen ist<sup>7</sup>. Dies spricht

<sup>3</sup> Diese Verbindung wurde bereits von Y.R.Naves, Helv.chim.Acta **28**, 1227 (1945) aufgefunden, jedoch nicht identifiziert.

<sup>4</sup> H.C.Brown, C.P.Garg, J.Amer.chem.Soc. **83**, 2951 (1961)

<sup>5</sup> D.H.R.Barton, N.J.Holness, W.Klyne, J.chem.Soc.(London) **1949**, 2457  
N.J.Legnard, S.Gelfand, J.Amer.chem.Soc. **77**, 3269 (1955)

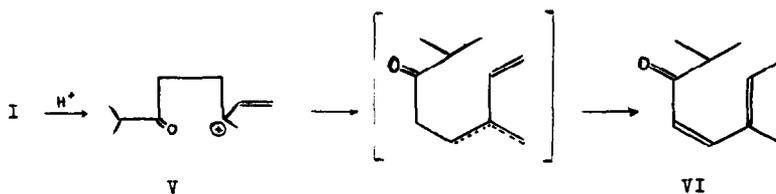
<sup>6</sup> H.Rupe, G.Lang, Helv.chim.Acta **12**, 1133 (1929)

<sup>7</sup> S.A.Barker, J.S.Brimacombe, A.B.Forster, D.H.Whiffer, G.Zweifel, Tetrahedron **7**, 10 (1959)

für eine axiale Lage der Hydroxylgruppe. Die  $\nu_{\text{OH}}$ -Schwingung von IIA liegt bei  $3650 \text{ cm}^{-1}$ , hier steht die Hydroxylgruppe äquatorial. Die Solvolyse der Tosylate von IIA und IIB in wässrigem Dioxan verläuft in beiden Fällen unter Ringverengung zu Ia bzw. Ib.

Die Konformation am C-5 von Ia und Ib ergibt sich auf Grund des bekannten Mechanismus derartiger Solvolysereaktionen<sup>8</sup>. Die Konstitution von Ia und Ib wurde durch Pyrolyse ihrer Acetate gesichert, wobei 2-Methyl-2-vinyl-5-isopropenyltetrahydrofuran entsteht, welches identisch mit dem Cyclisationsprodukt aus 2,6-Dimethyl-3,6-dihydroxy-octadien-(1,7)<sup>9</sup> ist. Chromsäureoxydation von Ia oder Ib gibt in beiden Fällen das Lacton IV<sup>1a</sup>.

Durch Isomerisierung von IIA und IIB mit Säuren erhält man unter Retropinakolinumlagerung ein Gemisch von Ia und Ib. Säurekatalysierte Isomerisierung von I gibt unter Pinakolinumlagerung das Keton VI, das sich durch Stabilisierung des Kations V bildet.



Die Konstitution dieses Ketons wurde durch Vergleich mit den synthetisch aus Ocimen und Myrcen hergestellten Verbindungen sichergestellt.

<sup>8</sup> D.H.R.Barton, Experientia(Basel) 6, 316 (1950)  
D.H.R.Barton, J.chem.Soc.(London) 1953, 1027

<sup>9</sup> G.O.Schenck, G.Ohloff, E.Klein, Publikation in Vorbereitung