

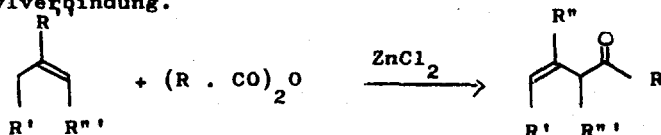
DIE KONDAKOV-REAKTION MIT CROTONSÄUREANHYDRID

E. Klein und W. Rojahn

Forschungslaboratorium der DRAGOCO, Holzwinden, BRD.

(Received in Germany 5 July 1971; received in UK for publication 31 August 1971)

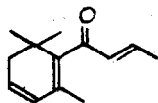
Die Acylierung von aliphatischen und alicyclischen Olefinen mit Acylchloriden oder Säureanhydriden in Gegenwart von Zinkchlorid ist als Kondakov-Reaktion¹⁾ allgemein bekannt. Bei der Verwendung von Acylchloriden werden jedoch stets chlorhaltige Verbindungen als Nebenprodukte gebildet, die nicht immer leicht abzutrennen sind. Diese Schwierigkeiten, durch Anwendung der Säureanhydride als Reaktionspartner zu umgehen, war das Ziel zahlreicher Arbeiten in jüngster Zeit. Das Hauptprodukt der Kondakov-Reaktion ist stets, wie N. C. Deno und H. Chafetz²⁾ am 1-Methylcyclohexen nachgewiesen haben, eine β , γ -ungesättigte Carbonylverbindung.



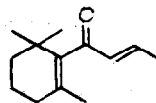
Dieses Ergebnis wurde bei der Umsetzung von Δ^3 -Caren³⁾, 1-Methylcyclopenten⁴⁾, Δ^1 -Menthen⁵⁾, γ -Terpinen⁶⁾ und Cyclododecatrien⁷⁾ mit Anhydriden der Essig-, Propion- und Buttersäure bestätigt. Stets wurden jedoch nur die Anhydride gesättigter Carbonsäuren und nie die der α , β -ungesättigten Acrylsäuren als Reaktionspartner verwendet.

Nach der Entdeckung des Damascenons(I)⁸⁾ im bulg. Rosenöl und seines Dihydroderivates β -Damascon(II)⁹⁾ im Burley Tabak, beides alicyclische Verbindungen mit Crotonylseitenkette, schien es uns interessant, die direkte Crotonylierung

von Olefinen mit Hilfe der Kondakov-Reaktion zu untersuchen, um so einen einfachen Zugang zu dieser neuen und höchst interessanten Gruppe von Naturstoffen zu finden.

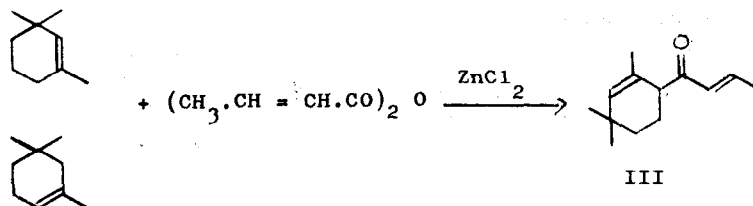


I



II

So sollte die Crotonylierung von 1,3,3-Trimethyl-cyclohex-1-en in einem Schritt zum α -Damascon (1,3,3-Trimethyl-2-crotonyl-cyclohex-6-en) führen. Dies ist jedoch nicht der Fall, da unter den Bedingungen der Kondakov-Reaktion (ZnCl_2 , CHCl_3 als Lösungsmittel, Raumtemperatur) das 1,3,3-Trimethyl-cyclohex-1-en zum 1,3,3-Trimethyl-cyclohex-6-en isomerisiert wird. Das letztere reagiert dann mit dem Crotonsäureanhydrid in 70%iger Ausbeute zu einem α -Isodamascon(III) (1,3,3-Trimethyl-6-crotonyl-cyclohex-1-en, n_D^{20} 1,4896, d_4^{20} 0,9251)



Drei intensive Absorptionsbanden im IR-Spektrum des α -Isodamascon(III) bei 1620, 1665 und 1685 cm^{-1} bestätigen die Anwesenheit der En-on-Gruppierung einer Crotonylseitenkette, in der die Doppelbindung aufgrund der Absorptionsbande bei 970 cm^{-1} die trans-Konfiguration besitzt. Im NMR-Spektrum ist der trans-Crotonylrest eindeutig durch ein ABX_3 -System gekennzeichnet, ebenso ergibt sich daraus zwanglos die Struktur des verbleibenden Molekülrestes. NMR: δ = 0,95 und 1,00 (je 3H, s, $\text{CH}_3-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$), 1,51(3H, m, $\text{CH}_3-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=$), 1,86(3H, d/d, $J_{\text{AX}} = 6,6$, $J_{\text{BX}} = 1,3\text{cps}$, $\text{CH}_3-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$), 3,00(1H, t, $J = 6,0\text{cps}$, = $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$), 5,29(1H, m, $-\text{CH}=\text{C} <$); 6,12(1H, d/q, $J_{\text{AB}}=15,8$, $J_{\text{BX}}=1,3\text{cps}$, $-\text{CO}-\text{CH}=\text{}$); 6,83(1H, d/q, $J_{\text{AB}}=15,8$, $J_{\text{AX}}=6,6\text{cps}$, = $\text{CH}-\text{CH}_2$).

Die olfaktorischen Eigenschaften des α -Isodamascons sind überraschender Weise fast identisch mit jenen des Damascons.

Die Umsetzung der isomeren 1,3,3-Trimethylcyclohexene mit der Doppelbindung in 4- oder 5-Stellung zu den entsprechenden Crotonylverbindungen gelang unter diesen Bedingungen nicht. Die Olefine wurden unverändert zurückgewonnen. Als ebenso reaktionsträge erwies sich die endocyclische cis-Doppelbindung des 1-

tert.-Butylcyclohex-3-ens. Hingegen erwies sich die trisubstituierte Doppelbindung im Δ^3 -Caren, p-Menth-3-en, p-Menth-1-en und 2,6-Dimethylocta-2,7-dien als wesentlich reaktionsfähiger und es entstanden Crotonylverbindungen, jedoch in sehr unterschiedlichen Ausbeuten. Die Kondakov-Reaktion mit Crotonsäureanhydrid scheint auch in aussergewöhnlich hohem Maße von stereochemischen Faktoren abhängig zu sein, da bereits eine geringfügige Abänderung der Molekülstruktur starke Ausbeuteveränderungen bewirkt. Der Einfluß dieser Faktoren wird in einer umfassenden Publikation beschrieben werden.

Literatur

1. I.L. Kondakov, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 24, 309(1892).
I.L. Kondakov, Bull. Soc. Chim. France 7, 576(1892).
G. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. III, S.1063. Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc., New York - London 1964.
2. N.C. Deno und H. Chafetz, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3940(1952).
3. E. Alder, G. Lucius und P. Richter, DDR-Patent 39.693(1965)[Chem. Abstr. 62, 16393g(1965)].
M. Mühlstädt und P. Richter, Chem. Ber. 100, 1892(1967),
P.J. Kropp, D.C. Heckert und T.J. Flautt, Tetrahedron 24, 1385(1968).
4. J.K. Groves und N. Jones, J. Chem. Soc. (C) 1969, 608.
5. E.H. Eschinasi, Brit. Patent 870.001 [Chem. Abstr. 55, 26021b(1961)].
6. P. Richter und J. Kreuzinger, Miltitzer Berichte 1965/66, 158
7. J. Graefe, M. Mühlstädt und D.M. Müller, Tetrahedron 26, 2677(1970).
8. E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll und E.sz. Kováts, Helv. Chim. Acta 53, 541(1970).
9. E. Demole und D. Berthet, Helv. Chim. Acta 54, 681(1971).