Tetrahedron Letters No. 40, pp 3585 - 3586, 1976. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

EINE NEUE SYNTHESE VON d.l-MUSCON

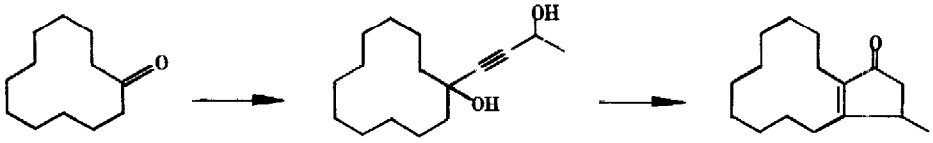
M.Baumann, W.Hoffmann und N.Müller
BASF Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium
Ludwigshafen am Rhein

(Received in Germany 22 July 1976; received in UK for publication 17 August 1976)

Für d.l-Muscon (7) sind in der Literatur zahlreiche Synthesen beschrieben, die zum Teil recht aufwendig sind[1,2,3].

Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren ist das neue bicyclische Keton (3), das leicht aus Cyclododecanon (1) erhalten werden kann.

Dazu kondensiert man Cyclododecanon mit Butinol in Gegenwart von Kaliumhydroxid und lagert anschließend das Glykol (2) (Schmp. 142-143°C) in Essigsäure/Schwefelsäure zu (3) um, welches an sich schon intensiven Moschusgeruch besitzt[4].



(1) (2) (3)

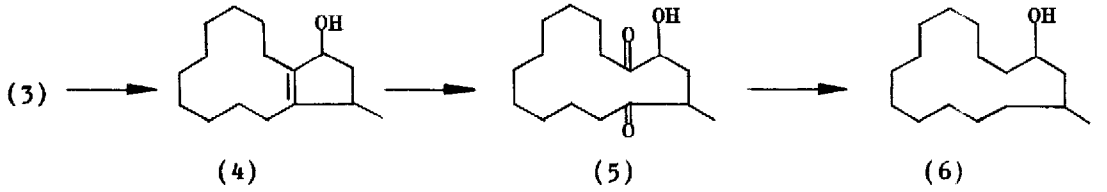
(3): Sdp. 125°C/0,1 bar, Schmp. 56-57°C; ^{1}H/NMR δ(CDCl$_3$):1,1 (d), 1,3 (m), 1,7-2,9 (m); IR: 1695, 1620 cm^{-1}. Das ^{13}C/NMR-Spektrum bestätigt die Struktur.

Die Umwandlung von (3) in d.l-Muscon (7) setzt die Spaltung des Ringsystems an der Doppelbindung voraus. Dazu muß die Carbonylfunktion zunächst geschützt werden, z.B. durch Reduktion zum Alkohol (4). Die Reduktion gelingt glatt mit Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid.

(4): Schmp. 90°C; ^{1}H/NMR δ(CDCl$_3$): 1,1 (d), 1,3 (m), 2,0-2,9 (m), 4,65 (m).

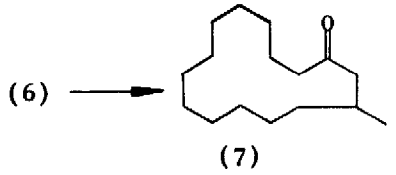
(4) wird dann durch Ozonolyse in Methanol bei -10°C gespalten; die anschließende Aufarbeitung gelingt mit üblichen Reduktionsmitteln.

(5) fällt als Isomerengemisch an: ^{1}H/NMR δ($CDCl_3$): 1,15 (d), 1,3 (m), 1,7 (m), 2,0-3,0 (m), 3,6 (OH), 4,0 (m); IR (Film): 3300, 1680-1720 (CO, breit) cm^{-1}. Das ^{13}C/NMR-Spektrum bestätigt die Struktur (5).



Die Umsetzung zu (6) erfolgt nach Wolff-Kishner mit Hydrazinhydrat/ Kaliumhydroxid in Diglykol. Im IR-Spektrum verschwindet die CO-Bande, die OH-Bande bleibt erhalten. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt ein Isomerenpaar.

Die Oxidation zu d.l-Muscon (7) wird mit Chromsäure bei 30-40°C durchgeführt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert: IR: 1710 cm^{-1}; die Richtigkeit der Struktur (7) bestätigt das ^{13}C/NMR-Spektrum.



Das 2.4-Dinitrophenylhydrazin hat den in der Literatur[1)] angegebenen Schmelzpunkt. Die Gesamtausbeute liegt bei 40 %.

Wir danken den Herren A.Hardt und W.Bremser für die Aufnahme und Interpretation der ^{1}H- und ^{13}C/NMR-Spektren.

Literaturverzeichnis

1) G.Ohloff, J.Becker und K.Schulte-Elte, Helv. Chim. Acta 50, 705 (1967).
A.Eschenmoser, D.Felix und G.Ohloff, Helv. Chim. Acta 50, 708 (1967).

2) M.Karpf und A.S.Dreiding, Helv. Chim. Acta 59, 1226 (1976).

3) G.Storck und T.L.Macdonald, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1264 (1975).

4) M.Baumann und W.Hoffmann, Patentanmeldung der BASF Aktiengesellschaft.