

Katalytische Umlagerungen von α -Pinen-epoxid in Gegenwart von Aluminium-alkoxiden

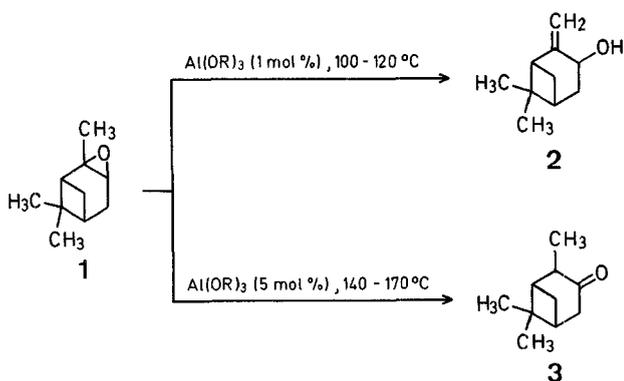
Franz SCHEIDL

Hoechst Aktiengesellschaft, Postfach 10 15 67, D-8906 Gersthofen

Pinocarveol (**2**) und 3-Pinanon (**3**) sind häufig in der Natur vorkommende Verbindungen¹. Vor allem Pinocarveol hat als Vorprodukt für Riechstoffe^{2,3} sowie als Wirkstoff in pharmazeutischen Zubereitungen⁴ wirtschaftliches Interesse.

Die Synthese beider Verbindungen ist schon länger bekannt⁴⁻¹⁰, wobei die unter Zusatz von Aluminium-triisopropoxid durchgeführte Umlagerung von α -Pinen-epoxid (**1**) in Pinocarveol⁴ und von Pinocarveol in 3-Pinanon⁹ als bisher vorteilhafteste präparative Methode anzusehen ist. Das Pinocarveol-Verfahren⁴, bei welchem ~ 0.18 mol Aluminium-triisopropoxid/mol Epoxid verwendet werden, ergibt nur mäßige Ausbeuten und ein unreines Produkt. Das 3-Pinanon-Verfahren⁹ hat den Nachteil, daß Pinocarveol (**2**) als Edukt eingesetzt werden muß und selbst bei Reaktionstemperaturen von > 200 °C unreine, noch über 20% **2** enthaltende Produkte anfallen.

Durch starke Reduzierung der Menge an Aluminium-alkoxid ist es uns gelungen, Pinocarveol (**2**) in hohen Ausbeuten aus dem Epoxid **1** zugänglich zu machen¹¹. Geringfügige Veränderung der Reaktionsbedingungen (Verwendung einer größeren Menge an Aluminium-alkoxid, höhere Reaktionstemperatur) ermöglicht andererseits die direkte Umwandlung des Epoxids **1** in 3-Pinanon (**3**) in guter Ausbeute¹².



Als Aluminium-alkoxide können für beide Reaktionen insbesondere Aluminium-triisopropoxid, -tri-*t*-butoxid und -tri-*sec*-butoxid verwendet werden. Da die Reaktionen exotherm ablaufen, führt man sie vorteilhaft in Lösung durch, wobei als inerte Lösungsmittel beispielsweise Toluol, Xylol, Heptan und Octan in Betracht kommen. Für die Umwandlung **1** \rightarrow **2** benötigt man ~ 0.005 – 0.02 mol Al(OR)_3 /mol **1** (bei 60–120 °C), für die Umwandlung **1** \rightarrow **3** ~ 0.04 – 0.08 mol Al(OR)_3 /mol **1** (bei 140–200 °C).

Da bei Umlagerungen dieser Art intermediär Carbenium-Ionen auftreten, wäre bei beiden Reaktionen die Bildung von (2,2,3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-acetaldehyd (α -Campholenaldehyd) zu erwarten. Diese Verbindung, die beispielsweise bei der Umlagerung von **1** in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden in nennenswertem Maße und von Zinkbromid als Hauptprodukt entsteht, konnte bei beiden Reaktionen nicht nachgewiesen werden.

Pinocarveol (**2**):

In einem 2000-ml-Glaskolben mit Rührer, Tropftrichter, Kühler und Thermometer legt man wasserfreies Toluol (800 g) und Aluminium-triisopropoxid (8.2 g, 0.04 mol) vor. Hierzu läßt man bei 100 °C innerhalb von 1 h α -Pinen-epoxid (**1**; 640 g 95%iges **1** entsprechend 608 g reinem **1**, 4.0 mol) tropfen. Man rührt das Gemisch 1 h bei 115–120 °C und wäscht die Lösung dann mit 5%iger Schwefelsäure (500 ml) und mit Wasser (500 ml). Die Toluol-Phase wird abgetrennt, das Solvens abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert; Ausbeute an farblosem Produkt **2**: 552.0 g; Kp: 81–83 °C/13 mbar; Reinheit (gaschromatographisch): 95.5%, entsprechend einer Reinausbeute an **2** von 527.2 g (87%); das Produkt enthält 3.4% **3** sowie einen nicht identifizierten Rest von 1.1%.

Führt man die Reaktion ähnlich wie in Lit.⁴ in Gegenwart von Aluminium-triisopropoxid (142.7 g, 0.7 mol) unter den oben beschriebenen Bedingungen durch, so erhält man 454 g Destillat der folgenden (gaschromatographisch ermittelten) Zusammensetzung: 77.3% **2**; 21.1% **3**; 1.6% nicht identifizierter Rest.

3-Pinanon (**3**):

In einem 1000-ml-Glaskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Destillationseinrichtung werden wasserfreies *o*-Xylol (140 g) und Aluminium-triisopropoxid (40.8 g, 0.2 mol) vorgelegt. Bei einer Temperatur von 140 °C beginnt man mit der tropfenweisen Zugabe von α -Pinen-epoxid (**1**; 640 g 95%iges **1** entsprechend 608 g reinem **1**, 4.0 mol) und steigert während des Eintropfens (Dauer ~ 1 h) die Temperatur auf 170 °C, wobei ein Teil des Xylols abdestilliert. Anschließend rührt man das Gemisch noch 2 h bei 170 °C, zieht das restliche Xylol ab und destilliert den Rückstand im Vakuum; Ausbeute an farblosem Produkt **2**: 435 g; Kp: 75–78 °C/13 mbar; Reinheit (gaschromatographisch): 96.4%, entsprechend einer Reinausbeute an **3** von 419.3 g (69%); das Produkt enthält 0.8% **2** sowie einen nicht identifizierten Rest von 2.8%.

I.R. (CHCl_3): $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 12. Februar 1982

¹ E. Gildemeister, F. Hoffmann, *Die ätherischen Öle*, Akademie Verlag Berlin, Band III b, (1962), p. 213, Band III c (1963), p. 285.

² J. B. Ball, *German Patent (DOS) 2054257* (1971); *U. S. Patent 3716498* (1973), International Flavors & Fragrances Inc.; *C. A.* **75**, 129970 (1971).

³ C. J. Mussinan et al., *U. S. Patent 4131687* (1978), International Flavors & Fragrances Inc.; *C. A.* **90**, 150468 (1979).

⁴ E. Corvi Mora, *German Patent (DOS) 2725247* (1977); *C. A.* **88**, 136811 (1978).

⁵ J. K. Crandall, Luan-Ho Chang, *J. Org. Chem.* **32**, 435 (1967).

⁶ B. A. Arbuzov, Z. G. Isaeva, I. S. Andreeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1967**, 1299; *C. A.* **67**, 116954 (1967).

⁷ V. S. Joshi, S. Dev, *Tetrahedron* **33**, 2955 (1977).

⁸ P. Teisseire et al., *Recherches* **16**, 59 (1967).

⁹ H. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 104 (1929).

¹⁰ H. Schmidt, *Bericht von Schimmel & Co. A.G. Miltitz Bz. Leipzig über Ätherische Öle, Riechstoffe usw.* **1934**, 97.

¹¹ *Deutsche Patentanmeldung* Nr. 3 143 227, Hoechst AG.

¹² *Deutsche Patentanmeldung* Nr. 3 143 226, Hoechst AG.