

## GÜNTHER DREFAHL, HEINZ CRAHMER und WALTER THOMAS

Aminoalkohole, IV<sup>1)</sup>**Notiz über eine neue Synthese des  
DL-threo-1-Hydroxy-1-phenyl-2-amino-propans**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena  
(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Die Einwirkung von Acetylnitrat auf Propenylbenzol führt neben Nitrierungsprodukten unter *cis*-Addition zu einer *O*-Acetyl-nitroverbindung, die bei der Reduktion DL- $\psi$ -Norephedrin liefert.

Wie an Stilben und Stilbenderivate<sup>2)</sup> wird Acetylnitrat auch an Propenylbenzol addiert; es entsteht ebenfalls eine *O*-Acetyl-nitroverbindung, die bei der Reduktion den entsprechenden Aminoalkohol der *threo*-Reihe, das DL- $\psi$ -Norephedrin liefert. Trotz der Durchführung der Reaktion bei 0° wird ein Teil des Propenylbenzols zum 4- bzw. 2-Nitro-propenylbenzol nitriert, deren Vorliegen durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren vom Schmp. 147° und 238°<sup>3)</sup> nachgewiesen werden kann. Diese Nitrierungsprodukte können nach Verseifung des als Lösungsmittel verwendeten Acetanhydrids bei 50–60°/12 Torr abdestilliert werden. Die Fraktion von 167–168° enthält das DL-*threo*-1-Acetoxy-1-phenyl-2-nitro-propan, das auch von G. FODOR<sup>4)</sup> und Mitarbeitern durch Zersetzung des Propenylbenzol-pseudonitrosits mit Acetanhydrid und Schwefelsäure erhalten worden ist; es spaltet schon bei der Destillation bei 20 Torr Essigsäure ab unter Bildung des  $\beta$ -Nitro-propenylbenzols. Durch Behandlung mit 5-proz. wäßrig-alkoholischer Kalilauge läßt sich diese Verbindung quantitativ erhalten.

Die Reduktion der *O*-Acetyl-nitroverbindung erfolgt zweckmäßig nach V. BRUCKNER und G. v. FODOR<sup>5)</sup> an einer Quecksilberkathode (0.07 Amp./cm<sup>2</sup>) bei 60° in Eisessig-Alkohol unter Zusatz von Salzsäure. Die Aufarbeitung folgt den bekannten Vorschriften.

Die Gesamtausbeute an DL- $\psi$ -Norephedrin-hydrochlorid beträgt 40–45 %.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*DL-threo-1-Acetoxy-1-phenyl-2-nitro-propan*: 20 g dest. *Propenylbenzol* werden in 40 ccm Acetanhydrid gelöst und im Laufe von 3 Stdn. mit einer Mischung von 15 ccm konz. *Salpetersäure* (*d* 1.4) in 60 ccm *Acetanhydrid* unter kräftigem Rühren und Kühlung auf 0° versetzt. Die gelbrote Lösung wird auf Eis gegossen und bis zur Verseifung des überschüssigen Acetanhydrids stehengelassen. Das ausgeschiedene rötliche Öl wird in Äther aufgenommen, ge-

1) III. Mitteil.: G. DREFAHL und S. HUNECK, Chem. Ber. **91**, 278 [1958], vorstehend.

2) G. DREFAHL und H. CRAHMER, Chem. Ber. **91**, [1958], im Druck.

3) E. WIDNMANN, Liebigs Ann. Chem. **193**, 202 [1878].

4) G. FODOR und Mitarbb., J. org. Chemistry **14**, 337 [1949].

5) Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 466 [1943]; G. v. FODOR, ebenda **76**, 1216 [1943].

waschen und getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird bei 12 Torr destilliert. Nach der Entfernung eines intensiv gelben Vorlaufes destilliert das Anlagerungsprodukt bei 167–168°. Ausb. 45–50% d. Th.

$C_{11}H_{13}NO_4$  (223.2) Ber. C 59.19 H 5.87 N 6.28 Gef. C 59.40 H 5.76 N 6.37

*β*-Nitro-propenylbenzol: 10 g der *O*-Acetyl-nitroverbindung werden mit einer Mischung von 25 ccm 10-proz. Kalilauge und 25 ccm Äthanol versetzt und kurz geschüttelt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort kristallin ab und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther, der Lit.<sup>6)</sup> entsprechend, bei 64°. Ausb. 95% d. Th.

<sup>6)</sup> B. PRIEBIS, Liebigs Ann. Chem. **225**, 319 [1894].

## GÜNTHER DREFAHL und HEINZ ZIMMERMANN

### Aminoalkohole, V<sup>1)</sup>

### Stereochemische Zuordnung von Aminocyclopentanolten durch Komplexbildung

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena  
(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Die Unterschiede im Verhalten der diastereomeren 1,2-Aminoalkohole des Cyclopentans und Indans gegenüber einer Kobaltchloridlösung in 98-proz. Methanol gestatten eine schnelle und eindeutige sterische Zuordnung.

Die sterische Zuordnung der isomeren 2-Amino-cyclopentane<sup>2)</sup> läßt sich prinzipiell mit allen Methoden durchführen, deren Grundlage die 1,2-*cis*- bzw. die 1,2-*trans*-Cyclisierung darstellt. Während bei der *cis*-Form beide Substituenten „eclipsed“ stehen, bilden sie bei der *trans*-Form einen Winkel von 120° (Projektion auf die Ebene senkrecht zur CC-Bindungsachse). Da die relative Starrheit des Cyclopentangerüsts nur geringe Konstellationsänderungen zuläßt, verläuft z. B. die Acylwanderung N→O nur bei der *cis*-Verbindung einfach und reversibel, da die notwendige Planarität der Zwischenverbindung von vornherein gegeben ist. Dagegen verläuft die N→O-Acylwanderung bei der *trans*-Form nur unter wesentlich verschärften Bedingungen als S<sub>N</sub>2-Reaktion unter WALDENSCHER Umkehr und damit irreversibel<sup>3)</sup>. Neben dieser Möglichkeit einer Zuordnung unter Erhaltung der funktionellen Gruppen läßt sich auch aus der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit isomerer 1,2-Aminoalkohole bei der Einwirkung von Bleitetraacetat bzw. Perjodsäure auf die Konfiguration schließen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: G. DREFAHL, H. CRAHMER und W. THOMAS, Chem. Ber. **91**, 282 [1958], vorstehend.

<sup>2)</sup> G. E. MCCASLAND und D. A. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2190 [1950].

<sup>3)</sup> G. FODOR und J. KISS, Research **4**, 382 [1951]; J. chem. Soc. [London] **1952**, 1589; E. E. VAN TAMELEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5773 [1951]; J. Amer. chem. Soc. **74**, 2074 [1952].

<sup>4)</sup> G. E. MCCASLAND und D. A. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5164 [1951].