

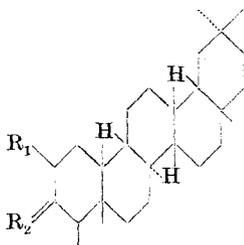
Notiz über die Reduktion von Cerinoxim

VON GÜNTHER DREFAHL UND SIEGFRIED HUNECK

Inhaltsübersicht

Cerinoxim liefert bei der Reduktion mit Natrium 3e-Aminofriedelan, während bei der katalytischen Reduktion 2e-Hydroxy-3a-aminofriedelan entsteht, das mit Aceton ein entsprechendes Ketimin bildet.

Wie wir feststellten, führt beim Friedelinoxim die Reduktion mit Natrium in n-Pentanol zum 3e-Aminofriedelan(I) und die Hydrierung in Eisessig zum 3a-Aminofriedelan¹⁾. Die Reduktion von Cerinoxim (II)



	R ₁	R ₂
I	H	H H ₂ N
II	OH	NOH
III	OH	H ₂ N H
IV	OH	(CH ₃) ₂ C=N H

mit diesen Reduktionsmitteln sollte daher die analogen Hydroxyamine liefern. Man erhält jedoch bei der Reduktion von Cerinoxim mit Natrium in n-Pentanol in hoher Ausbeute eine Substanz, die sich auf Grund des Schmelzpunktes und des IR-Spektrums als identisch mit 3e-Aminofriedelan erweist. Man erhält also nicht das gewünschte 2e-Hydroxy-2e-aminofriedelan, sondern die Hydroxygruppe wird reaktiv entfernt.

Eine analoge reduktive Eliminierung der Hydroxygruppe eines Ketoloxims beobachteten E. PFEIL und H. BARTH²⁾. Sie erhielten bei der Reduktion von 1-Hydroxy-2-oximinohexan mit Natrium in Ammoniak neben 25proz. 1-Hydroxy-2-aminohexan eine geringe Menge 2-Amino-hexan. J. SICHER und M. SVOBODA³⁾ reduzierten verschiedene Acyloin-

¹⁾ G. DREFAHL u. S. HUNECK, Chem. Ber. **93**, 1961 (1960).

²⁾ E. PFEIL u. H. BARTH, Liebigs Ann. Chem. **593**, 81 (1955).

³⁾ J. SICHER u. M. SVOBODA, Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 1252 (1958).

oxime mit Natrium in n-Butanol und erhielten in jedem Falle das entsprechende cyclische Amin, so z. B. aus Cyclodecanolonoxim 60,9proz. Aminocyclodecan.

Über den Verlauf dieser reduktiven Abspaltung der Hydroxygruppe eines Ketoloxims ist wenig bekannt. Nach J. SICHER⁴⁾ handelt es sich wahrscheinlich um eine Aktivierung der Hydroxygruppe auf Grund ihrer „quasi-Allylposition“. Dafür spricht die ähnliche reduktive Entfernung von Allylhydroxygruppen und „quasi-Allylhydroxygruppen“ bei Ketolen⁵⁾.

In einer weiteren Reaktion mit Platin in Eisessig wurde Cerinoxim katalytisch hydriert. Hierzu muß sehr reines Cerinoxim eingesetzt werden, da man sonst zu einem untrennbaren Epimerengemisch kommt. Bei der Reduktion bildet sich das 2e-Hydroxy-3a-aminofriedelan(III), das über das Pikrat gereinigt wird. Dieser Aminoalkohol reagiert bereits beim Erhitzen mit Aceton zum entsprechenden Ketimin. Obwohl die beiden funktionellen Gruppen des Aminoalkohols in günstiger cis-Stellung stehen, tritt unter diesen Bedingungen kein Ringschluß zum Oxazolidin ein: Im IR-Spektrum des Kondensationsproduktes tritt sowohl die $>C=N$ -Bande (1670/cm (S)) als auch die Hydroxy-Bande (3625/cm (S)) auf.

Beschreibung der Versuche

Cerin: Durch Extraktion von Korkmehl mit Essigester und 8-maliges Umkristallisieren des Rohcerins aus Chloroform. Schmp. 250–254°.

Cerinoxim: 0,35 g Cerin wird in 30 cm³ absol. Pyridin mit 0,7 g Hydroxylaminhydrochlorid 1 Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol/Essigester (1 : 1) umkristallisiert. Lange Nadeln vom Schmp. 273–274° (Zers.). Ausbeute: 0,3 g.

Bei erneuter Kristallisation aus Äthanol erhält man Prismen vom gleichen Schmelzpunkt. N. L. DRAKE und S. A. SHRADER⁶⁾ geben für Cerinoxim einen Schmp. von 266 bis 272° an.

Reduktion von Cerinoxim mit Natrium: 0,35 g Cerinoxim wird in 40 cm³ absol. n-Pentanol in der Siedehitze gelöst und unter Stickstoff innerhalb von 2 Stunden 2,5 g feingeschnittenes Natrium in die Lösung eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird wie bei der Reduktion von Friedelinoxim mit Natrium¹⁾ aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohprodukt vom Schmp. 270–274° wird viermal aus absol. Benzol umkristallisiert, wobei farblose Kristalle vom Schmp. 282–284° und $[\alpha]_D^{20} = -19^\circ$ (CHCl₃; $c = 0,5$) erhalten werden. Ausbeute 0,2 g. Dem Schmelz und Mischschmelzpunkt, sowie dem IR-Spektrum nach handelt es sich um 3e-Aminofriedelan.

⁴⁾ J. SICHER, Privatmitteilung.

⁵⁾ E. CHABLEY, Ann. Chim. **8**, 145 (1917); J. M. VAN DER ZANDEN u. A. P. TER BORG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1115 (1956); J. H. CHAPMAN, J. ELKS, G. H. PHILLIPS u. L. J. WYMAN, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4344.

⁶⁾ N. L. DRAKE u. S. A. SHRADER, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1854 (1935).

Acetylierung mit Acetanhydrid liefert ein Produkt vom Schmp. 315–316°, identisch mit 3e-Acetaminofriedelan.

2e-Hydroxy-3a-aminofriedelan: 0,1 g Cerinoxim wird in 60 cm³ Eisessig mit 0,1 g Platinoxid unter Normalbedingungen hydriert. Nach etwa 1 Stunde ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Der Katalysator wird abgesaugt, der Eisessig i. Vak. bis auf 6 cm³ eingengt und der Aminoalkohol aus dieser Lösung in der Siedehitze mit wäßriger Pikrinsäurelösung als Pikrat gefällt. Das Pikrat wird dreimal aus Essigsäure/Wasser umkristallisiert und resultiert in Nadelchen vom Schmp. 257–258°. Das Pikrat wird durch Schütteln mit 20proz. Kalilauge gespalten und der Aminoalkohol ausgeäthert. Die äther. Lösung wird bis zur vollständigen Entfernung der Pikrinsäure mit Kalilauge gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird dreimal aus absol. Benzol umkristallisiert, wobei man den Aminoalkohol in langen Nadelchen vom Schmp. 252–254° erhält. Ausbeute 0,05 g.

$C_{30}H_{53}NO$ (443,72)	ber.: C 81,20; H 12,04; N 3,15;
	gef.: C 81,24; H 11,66; N 3,84.

2e-Hydroxy-3a-isopropylidenaminofriedelan: 0,02 g 2e-Hydroxy-3a-aminofriedelan werden viermal aus Aceton umkristallisiert. Nadelchen vom Schmp. 230–231°. Ausbeute 0,01 g.

$C_{33}H_{57}NO$ (483,72)	ber.: N 2,89;
	gef.: N 3,01.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1962.