

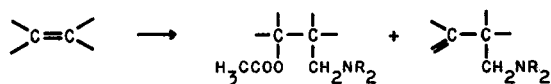
AUFTRETEN EINES ALDEHYDS UND SEINER FOLGEPRODUKTE BEI DER  
AMINOMETHYLIERUNG EINES BICYCLISCHEN ALKENS (1,2)

HANS KRIEGER UND KALLE MANNINEN

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT OULU, FINNLAND

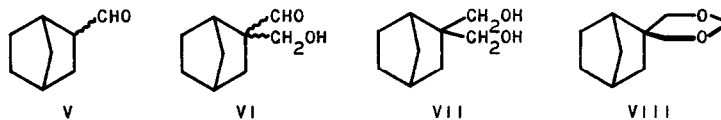
(Received 2 November 1966)

DIE AMINOMETHYLIERUNG VON ALKENEN WIRD WEGEN DES SCHWACH NUCLEOPHILEN CHARAKTERS DER ALKENE IN SAURER LÖSUNG VORGENOMMEN. MAN ERHITZT HIERZU GEWÖHNLICH DAS ALKEN MIT PARAFORMALDEHYD UND DEM JEWEILIGEN AMIN IN EISSESSIG IM GEGENWART EINER STARKEN SÄURE (3). BEI VERWENDUNG SEKUNDÄRER AMINE BILDEN SICH AMINOACETATE UND UNGESÄTTIGTE AMINE (4).

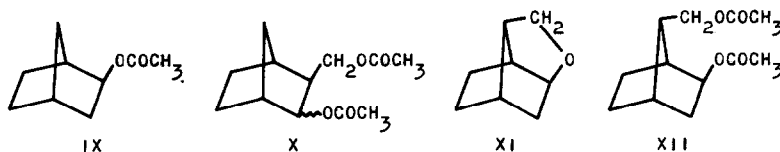


DIE BILDUNG DER UNGESÄTTIGTEN AMINE IST SO GEDEUTET WORDEN (5,6), DASS ES NACH ANTRITT DES ALS AMINOMETHYLIERENDES AGENS ANGESEHENEN CARBONIUM-IMMONIUM-IONS ( $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{-NR}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}\text{R}_2$ ) AN DIE DOPPELBINDUNG ZU EINER INTRAMOLEKULAREN PROTONVERSCHIEBUNG ÜBER EINEN CYCLISCHEN ÜBERGANGSKOMPLEX KOMMT, WIE Z.B. BEI DER ENTSTEHUNG DES 2-DIMETHYLAMINO-ÄTHYL-6,6-DIMETHYL-BICYCLO [3.1.1]-HEPTENS-(2) AUS 2-METHYLEN-6,6-DIMETHYL-[3.1.1]HEPTAN ( $\beta$ -PINEN).

ES SIND BISHER NUR WENIGE CYCLISCHE UND BICYCLISCHE ALKENE DER MANNICH-REAKTION UNTERWORFEN WORDEN. DAS REAKTIVVERMÖGEN DER ALKENE MIT ENDOCYCLISCHER DOPPELBINDUNG IST OFFENBAR VON DER RINGSPANNUNG ABHÄNGIG (7). CYCLOHEXEN LIESS SICH NICHT UMSETZEN (5) UND UNTER DEN



R. R. SAUERS UND P. E. SONNET (11) HABEN DIE PRINS-REAKTION VON NORBORNEN MIT TRIOXAN IN EISESSIG IN GEGENWART VON SCHWEFELSAURE UNTERSUCHT UND GEFUNDEN, DASS HIERBEI IX - XII GEBILDET WERDEN. IX IST DAS NORMALE ANLAGERUNGSPRODUKT DER ESSIGSAURE AN NORBORNEN, X DAS NORMALE PRODUKT DER PRINS-REAKTION, WÄHREND XI UND XII ÜBER EINE WAGNER-MEERWEIN-ÜMLAGERUNG DES NORBORNAN-GERÜSTS ENTSTEHEN.



DAS AUFTRETEN DES ALDEHYDS V UND SEINER FOLGEPRODUKTE III, VI, VII, VIII UND DER VON DIESEN ABGELEITETEN VERBINDUNGEN BEI DER AMINOMETHYLIERUNG VON NORBORNEN ZEIGT, DASS ES UNTER DEN ANGEWANDTEN BEDINGUNGEN NEBEN DEM ANTRITT DES CARBONIUM-IMMONIUM-IONS  $(\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$   $\leftrightarrow$   $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$  AUCH ZUM ANTRITT DES CARBONIUM-OXONIUM-IONS  $(\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH})$   $\leftrightarrow$   $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$  AN DIE DOPPELBINDUNG KOMMT. DER WEITERE VERLAUF IST DANN ABER VÖLLIG VOM DEM DER PRINS-REAKTION VERSCHIEDEN. DIE ÜBERRASCHENDE BILDUNG DES ALDEHYDS V BEI DER AMINOMETHYLIERUNG VON I UND DIE ABWESENHEIT VON 2,3- UND 2,7-DISUBSTITUTIONSPRODUKTEN, WIE SIE BEI DER PRINS-REAKTION GEFUNDEN WURDEN, LEGEN FOLGENDEN VERLAUF NAHE:



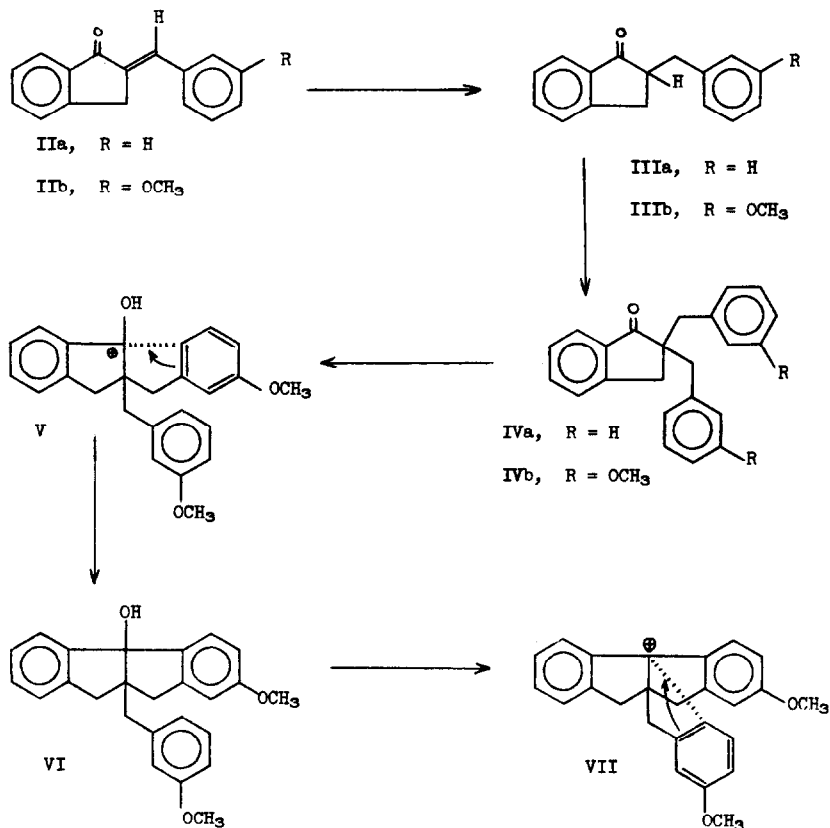
The known 2-benzyl-1-indanone IIIa [3] was converted in 61% yield by base-catalyzed alkylation to 2,2-dibenzyl-1-indanone, IVa, [m.p. 119-119.5°;  $\lambda_{\text{max.}}^{\text{EtOH}}$  251 m $\mu$  [  $\epsilon$  12,000], 299 m $\mu$  [  $\epsilon$  2400];  $\nu_{\text{max.}}^{\text{CCl}_4}$  1710 cm.<sup>-1</sup>; NMR: 14H complex 2.2-3.0  $\tau$  with sharp peak at 2.90 $\tau$ , pair of 2H doublets at 6.74 and 7.20  $\tau$  [J=13 cps], 2H singlet 6.94  $\tau$ ; Anal. Calcd. for C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O: C, 88.43; H, 6.45; mol. wt., 312. Found: C, 88.19; H, 6.47; mol. wt., 312 [mass spectrum].

Attempts to cyclize IVa to Ia with a variety of acid systems were, however, unsuccessful due probably to the lack of activating groups on the benzyl aromatic rings [4] and the low reactivity of aromatic ketones in this type of cyclization [5], a situation, aggravated by the compound's insolubility in polyphosphoric acid, necessitating destructively drastic reaction conditions. Accordingly the analogous route to Ib by cyclization of the appropriately activated dibenzylindanone IVb was undertaken.

Reaction of m-methoxybenzaldehyde [6] with 1-indanone in ethanolic potassium hydroxide [2] produced the known m-methoxybenzalindanone IIb [7] as needles, m.p. 138-140°, from ethanol in greater than 80% yield. Catalytic hydrogenation of IIb in ethyl acetate over 5% palladium-on-carbon [3] gave, in 98.5% distilled yield, the m-methoxybenzylindanone IIIb as a viscous and colorless fluid, b.p. ca. 160° [0.05mm.], whose spectral and analytical data were consistent with the expected structure:  $\lambda_{\text{max.}}^{\text{EtOH}}$  248 m $\mu$  [  $\epsilon$  13,500], 283 m $\mu$  [  $\epsilon$  3800];  $\nu_{\text{max.}}^{\text{CCl}_4}$  1710 cm.<sup>-1</sup>; NMR: 8H complex 2.1-3.5 $\tau$ , 3H singlet 6.23 $\tau$ , 5H complex 6.4-7.6  $\tau$ ;  $n_D^{25}$  1.5955; Anal. Calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: C, 80.93; H, 6.39; mol. wt., 252. Found: C, 80.61; H, 6.44; mol. wt., 252 [mass spectrum].

Alkylation of this ketone with 1.1 equivalents of m-methoxybenzyl chloride [8], employing excess sodium hydride [9] in equal parts of dimethoxyethane and dimethylformamide at reflux temperature, gave the anticipated product IVb in 73% yield after chromatography and distillation at ca. 200° [0.02mm.]. This compound was isolated as an extremely viscous liquid

possessing the following properties:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  250  $\mu$  [  $\epsilon$  13,000 ], 283  $\mu$  [  $\epsilon$  5500 ];  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  1710  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR: 12H complex 2.3-3.6  $\tau$ , 6H singlet 6.32 $\tau$ , pair of 2H doublets 6.79 and 7.25 $\tau$  [J=13 cps], 2H singlet 6.96 $\tau$ ;  $n_D^{25}$  1.6054; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_3$ : C, 80.62; H, 6.50; mol. wt., 372. Found: C, 81.47; H, 6.46; mol. wt., 372 [mass spectrum].



Compound IVb dissolved easily in polyphosphoric acid [10] at room temperature and subsequent reaction for 30 min. at 100° [product oils out] followed by the usual aqueous workup, extraction and chromatography, yielded two

## REFERENCES

1. L. F. Fieser and J. T. Dunn, J. Am. Chem. Soc., 58, 1054 [1936];  
S. M. McElvain and C. R. McKay, Jr., ibid., 77, 5601 [1955];  
G. Snatzke and G. Zanati, Ann., 684, 62 [1955].
2. N. H. Cromwell and R. P. Ayer, J. Am. Chem. Soc., 82, 133 [1960].
3. A. Hassner and N. H. Cromwell, ibid., 80, 893 [1958].
4. C. K. Bradsher, Chem. Revs., 38, 447 [1946].
5. J. Koo, J. Am. Chem. Soc., 75, 1891 [1953];  
R. A. Barnes and B. D. Beitchman, ibid., 76, 5430 [1954].
6. J. R. Holum, J. Org. Chem., 26, 4814 [1961].
7. P. Pfeiffer and E. Milz, Ber., 71B, 272 [1938].
8. J. W. Cornforth and R. Robinson, J. Chem. Soc., 684 [1942].
9. S. J. Cristol, J. W. Ragsdale and J. J. Meek, J. Am. Chem. Soc.,  
71, 1863 [1949].
10. 3 g. of  $P_2O_5$  per 2 ml. of 85%  $H_3PO_4$ .
11. P. D. Bartlett, M. J. Ryan and S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 64,  
2649 [1942], footnote 1.
12. For a recent brief review of triptycene chemistry, see B. H.  
Klanderman, Eastman Kodak Organic Chemical Bulletin, 37, No. 1 [1965].
13. All reported NMR spectra were determined using carbon tetrachloride  
as a solvent.