

ENTSTEHUNG EINES UNGESÄTTIGTEN ALDEHYDS BEIM HOFMANNSCHEN

ABBAU EINES γ -AMINOALKOHOLS (1,2)

KALLE MANNINEN UND HANS KRIESER

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT, OULU, FINNLAND

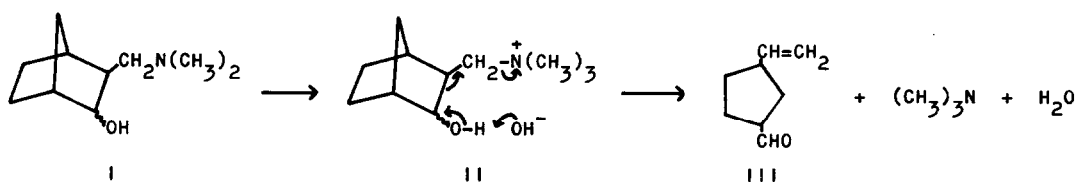
(Received 8 March 1967)

BEIM HOFMANNSCHEN ABBAU NACH ERSCHÖPFENDER METHYLIERUNG VON β -AMINOALKOHOLEN ENTSTEHEN BEKANNTLICH EPOXYDE, WENN SICH HYDROXYLGRUPPE UND QUATERNÄRER AMMONIUMREST IN TRANS-STELLUNG ZUEINANDER BEFINDEN. WÄHREND TRANS-2-AMINOCYCLOHEXANOL HIERBEI IN CYCLOHEXENOXYD ÜBERGEHT, WIRD AUS CIS-2-AMINOCYCLOHEXANOL NUR DER AUSGANGSSTOFF UND DER ENTSPRECHENDE ALKYLÄTHER ALS FOLGE EINER INTRAMOLEKULAREN ALKYLIERUNG GEWONNEN (3). ES SIND NUR WENIGE FÄLLE BEKANNT, IN DENEN DIE HYDROXYLGRUPPE WEITER VOM AMINREST ENTFERNT IST. SO LIEFERT Z.B. DER δ -AMINOALKOHOL ISOMETHADOL (4-HYDROXY-2-METHYL-3,3-DIPHENYL-HEXYLAMIN) DAS ENTSPRECHENDE TETRAHYDROFURAN-DERIVAT 2-ÄTHYL-4-METHYL-3,3-DIPHENYL-TETRAHYDROFURAN (4). DER HOFMANNSCHE ABBAU VON γ -AMINOALKOHOLEN IST DAGEGEN U.W. NOCH NICHT BESCHRIEBEN WORDEN. IN ANALOGIE ZU DEN ZUVOR GENANNTE BEFUNDE, BEI DENEN SICH CYCLISCHE ÄTHER VERSCHIEDENER RINGGRÖSSE BILDEN, SOLLTE HIER MIT DER ENTSTEHUNG VON TRIMETHYLENOXYD-ABKÖMMLINGEN GERECHNET WERDEN.

IM ZUSAMMENHANG MIT UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE AMINOMETHYLIERUNG VON NORBORNANON-(2) MIT MONOMETHYLAMIN (5) UNTERSUCHTEN WIR DEN HOFMANNSCHEN ABBAU VON EXO-3-DIMETHYLAMINO-METHYL-NORBORNANOL-(2) (1). I WURDE DURCH ERSCHÖPFENDE METHYLIERUNG IN DAS METHOJODID ÜBERGEFÜHRT, DIESES MIT SILBEROXYD BEHANDELT UND DIE SO ERHALTENE BASE II UNTER VERMINDETEM DRUCK ERHITZT. DAS REAKTIONSPRODUKT ERWIES SICH ALS EIN GASCHROMATOGRAPHISCH EINHEITLICHES, UNANGENEHM RIECHENDES ÖL (SDP. 64-65°/9 Torr, n_D^{20} 1.4642). IM IR-SPEKTRUM TRATEN BEI 910 UND 995 cm^{-1} STARKE BANDEN AUF, WIE SIE FÜR MONOSUBSTITUIERTE ÄTHYLENE TYPISCH SIND, FERNER EINE SCHWACHE BANDE DER C=C-VALENZSCHWINGUNG BEI 1640 cm^{-1} . AUSSER DER TYPISCHEN ALDENYDBANDE IM 3,5 μ -BEREICH LAG EINE CARBONYLBANDE BEI 1715 cm^{-1} VOR. DAS NMR-SPEKTRUM HATTE MULTIPLETTS MIT ZENTREN BEI 5.75 δ (=CH-) UND 4.80 UND 5.05 δ (=CH₂). DIESE BEFUNDE WIESEN AUF DIE STRUKTUR EINES VINYL-CYCLOPENTAN-ALDEHYDS HIN. VOM VINYL-

CYCLOPENTAN SELBST IST BEKANNT, DASS ES STARKE BANDEN BEI 909 UND 994 cm^{-1} (6) UND SIGNALE BEI 5.66 UND 4.83 δ (7) HAT. DIE ZUORDNUNG DES AUS I GEWONNENEN PRODUKTS ALS 3-VINYLCYCLOPENTAN-ALDEHYD (III) LIESS SICH DURCH OZONOLYSE ZUM BEKANNTEN CYCLOPENTAN-DIALDEHYD-(1.3) (IV) VORNEHMEN. IV IST DURCH OXYDATION VON ENDO-CIS- (8) UND VON EXO-CIS-NORBORNADIOL-(2.3) MIT BLEITETRAACETAT (9), DURCH OXYDATION VON NORBORNEN MIT KMnO_4 BEI -20° (9) UND DURCH OZONOLYSE VON NORBORNEN BEI -70° (10) DARGESTELLT WORDEN. DAS 2.4-DINITROPHENYLHYDRAZON DES AUS III ERHALTENEN DIALDEHYDS IV (SCHMP. 225-226 $^\circ$) ERWIES SICH DURCH DIE MISCHPROBE MIT EINEM VERGLEICHSPRÄPARAT (SCHMP. 225-226 $^\circ$) (10) ALS IDENTISCH.

DIE ENTSTEHUNG DES ALDEHYDS III LÄSST SICH IN FOLGENDER WEISE WIEDERGEHEN:



EIN ORIENTIERENDER VERSUCH ERGAB, DASS AUCH BEIM ABBAU DES 2-DIMETHYLAMINOMETHYLCYCLOHEXANOLS EIN UNGESÄTTIGTER ALDEHYD AUFTRITT. DER HYDRIERTE ALDEHYD ERWIES SICH ALS N-HEPTANAL (MISCHPROBE DER 2.4-DINITROPHENYLHYDRAZONE). ES WIRD Z.Z. UNTERSUCHT, IN WELCHEM MASSE RINGGRÖSSE UND RINGSPANNUNG VON EINFLUSS AUF DIE BILDUNG DER UNGESÄTTIGTEN ALDEHYDE SIND, UNDOB ES AUCH ZUM AUFTRETEN VON TRIMETHYLENOXYD-ABKÖMMLINGEN KOMMT.

DER STAATLICHEN KOMMISSION FÜR DIE NATURWISSENSCHAFTEN, DEM STIPENDIENFOND DER NESTE OY UND DEM STIPENDIENFOND DER ORION OY SEI FÜR DIE UNTERSTÜTZUNG DIESER ARBEIT GEDANKT.

LITERATUR

- 1) V.MITTEILUNG ÜBER AMINOALKYLIERTE BICYCLO-ALKANONE. IV. MITT.: H.KRIEGER UND K.MANNINEN, SUOMEN KEMISTILEHTI B 38, 175 (1965).
- 2) TEIL DER LIZENZIARBEIT VON K.MANNINEN, UNIVERSITÄT OULU, 1966.
- 3) A.C.COPE UND E.R.TRUMBULL, ORG.REACTIONS 11, 352 (1960).
- 4) N.R.EASTON UND V.B.FISH, J.AMER.CHEM.SOC. 77, 2547 (1955).
- 5) H.KRIEGER UND K.MANNINEN, UNVERÖFFENTLICHTE BEOBACHTUNGEN.
- 6) SADTLER-KARTEI NR. 3385.
- 7) J.L.JUNGNICKEL UND J.W.FORBES, ANAL.CHEM. 35, 938 (1963).
- 8) K.ALDER UND H.WIRTZ, LIEBIGS ANN.CHEM. 601, 138 (1956); T.L.PATTON, AMER.PAT. 2857434 (1958), C.A. 53, 7127 (1959).
- 9) K.W.WIBERG UND K.A.SAEGEBARTH, J.AMER.CHEM.SOC. 79, 2824 (1957).
- 10) R.H.PERRY, JR., J.ORG.CHEM. 24, 829 (1959).