

DIE UMSETZUNG VON MORPHOLINOCYCLOHEXEN MIT ZIMTALDEHYD ZU
DERIVATEN DES PHENYLBICYCLO(3.3.1)NONANS

V. Dreßler und K. Bodendorf

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule

KARLSRUHE

(Received in Germany 19 July 1967)

Die Umsetzung von Morpholinocyclohexen mit Acrolein zu 2-Morpholinobicyclo-(3.3.1)nonanon-9 führten als erste G.STORK und H.K.LANDESMAN durch⁽¹⁾.

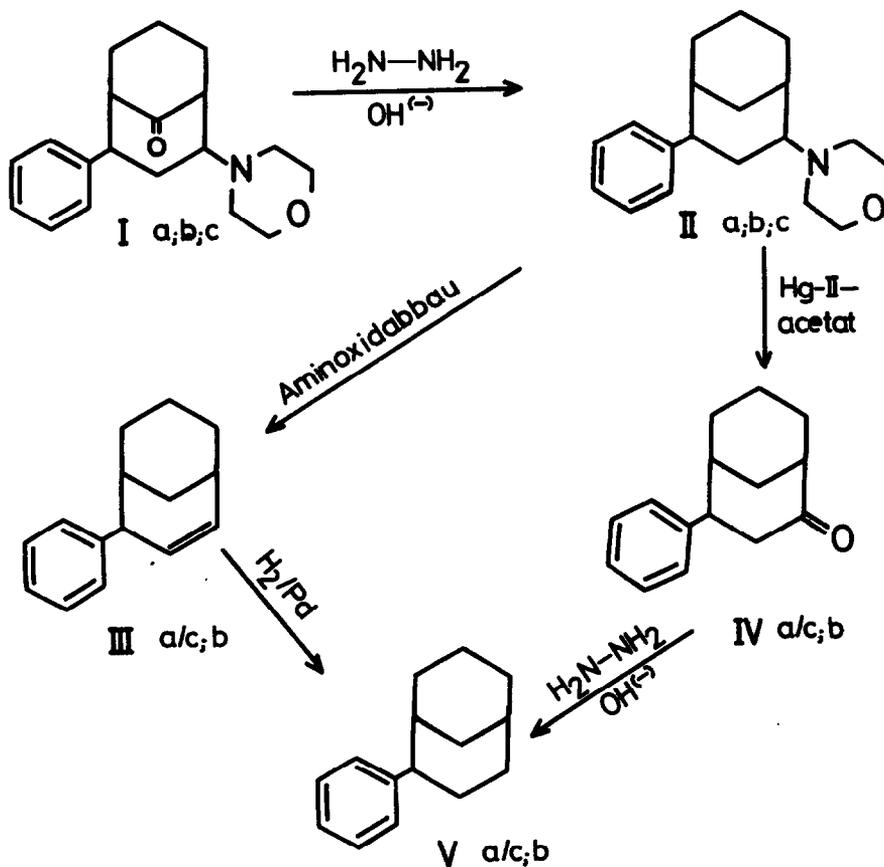
Wir setzten Morpholinocyclohexen mit Zimtalddehyd in Benzol um und konnten zum ersten Male bei dieser Cyclisierung als Hauptprodukte drei isomere 2-Morpholino-4-phenylbicyclo(3.3.1)nonanone-9 I a, b, c isolieren. Bei einer Gesamtausbeute von 70-80% ist das Isomerenverhältnis a:b:c etwa 10:1:0.5.

Die Brückencarbonylgruppe läßt sich quantitativ nach Wolff-Kishner reduzieren zu II a, b, c. Der pyrolytische Abbau des Morpholinrestes über das Aminoxid führt bei allen drei Wolff-Kishner-Basen II in 30-55%iger Ausbeute zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, und zwar ergeben II a und c das gleiche Olefin III a/c, das von III b verschieden ist. Ebenso ergibt der oxydative Abbau mit Hg-II-acetat in 15-30%iger Ausbeute bei IIa und c das gleiche Keton IV a/c. Die entsprechende Carbonylverbindung IVb hat einen niederen Schmelzpunkt.

Durch katalytische Hydrierung entsteht, ausgehend vom a- und c-Olefin, ein flüssiger Kohlenwasserstoff V a/c, während sich von b ein festes Produkt ableitet. Die gleichen Kohlenwasserstoffe werden durch Wolff-Kishner-Reduktion der Ketone IV erhalten.

Tabelle I

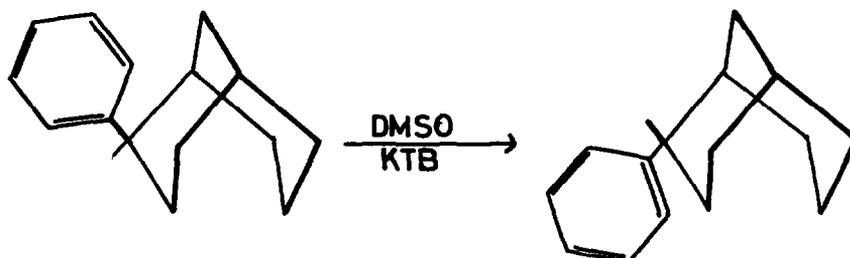
I	II	III	IV	V
a Schmp. 130°	Schmp. 77/78°	Kp _{0.9} 114°	Schmp. 80°	Kp _{0.8} 116°
b " 145°	" 75/76°	Kp _{0.8} 104°	" 63°	Schmp. 38/39°
c " 95°	" 105°	Kp _{0.9} 114°	" 80°	Kp _{0.8} 116°



Die beiden Kohlenwasserstoffe V sind stereoisomere 2-Phenylbicyclo(3.3.1)nonane. In DMSO/K-tert.-butylat, 80° , 72 St., lagert sich das flüssige Derivat praktisch quantitativ in das feste um ⁽²⁾.

Das feste 2-Phenylbicyclo(3.3.1)nonan kann auf unabhängigem Wege durch Wolff-Kishner- oder Clemmensen-Reduktion des von A. C. COPE⁽³⁾ dargestellten 2-Phenylbicyclo(3.3.1)nonan-9 erhalten werden. Diese Synthese gilt als Strukturbeweis.

Die beschriebenen Reaktionen weisen darauf hin, daß die Basen a und c bei gleicher Stellung des Phenylrestes sich nur in der räumlichen Anordnung des Morpholins unterscheiden, während bei b der Phenylrest die andere Konfiguration hat. Das flüssige 2-Phenylbicyclo(3.3.1)nonan läßt sich in das feste Isomere überführen, wobei wahrscheinlich die Stellung des Phenylrestes von der axialen in die äquatoriale Lage übergeht.



Ein eingehenderer Bericht erfolgt in Kürze an anderer Stelle.

Literatur

1. G. Stork, H. K. Landesman, J. Am. Chem. Soc., 78, 5129 (1956)
2. F. R. Jensen, D. B. Patterson, Tetrahedron Letters 1966, 3837: analoge Isomerisierung eines 7-Phenylnorcarans.
3. A. C. Cope, E. C. Hermann, J. Am. Chem. Soc., 72, 3405 (1950).