

DIE ABSOLUTE KONFIGURATION VON (+)-UND (-)-2-AMINOTETRALIN
SOWIE DIE DER VIER ISOMEREN 2-AMINO-1-TETRALOLE.

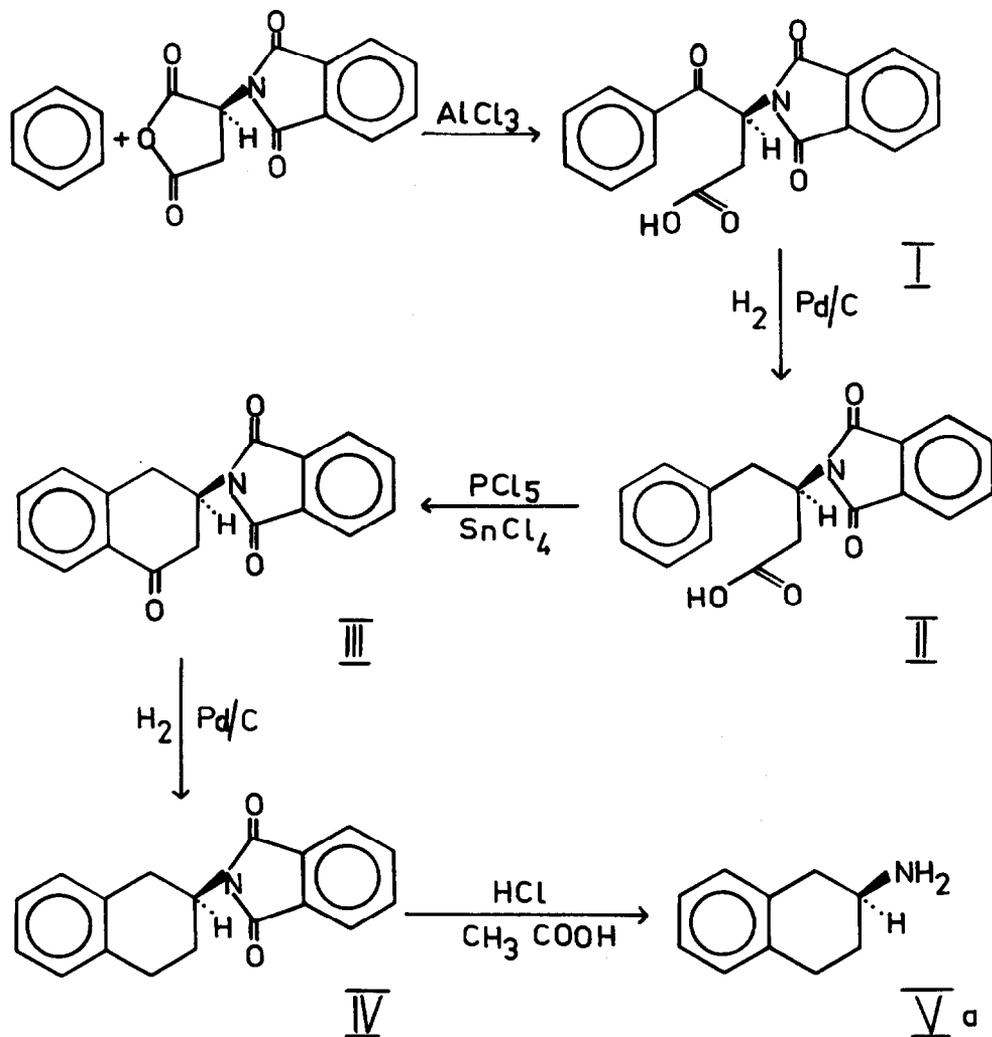
F. Zymalkowski und E. Dornhege

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn, Deutschland

(Received in Germany 2 October 1968; received in UK for publication 14 October 1968)

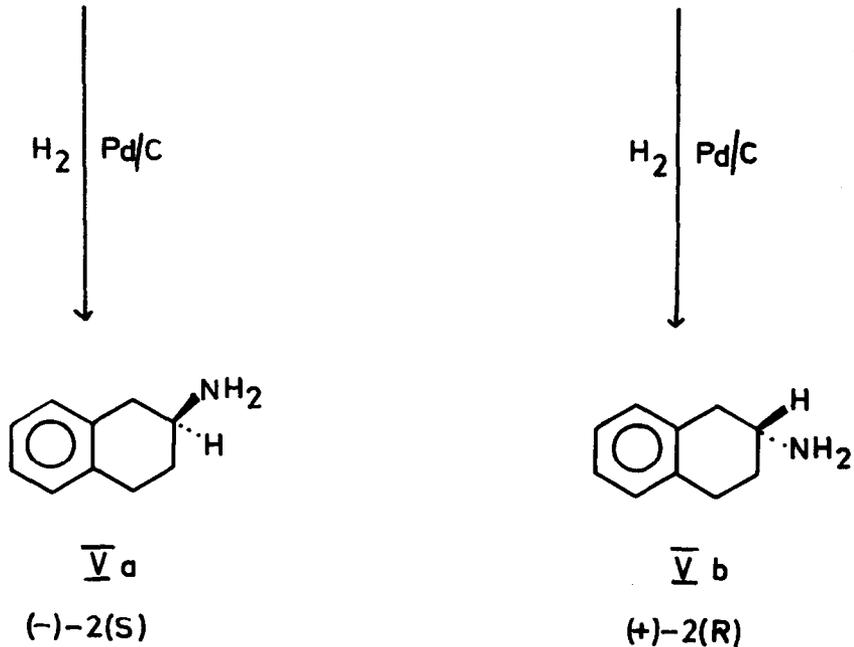
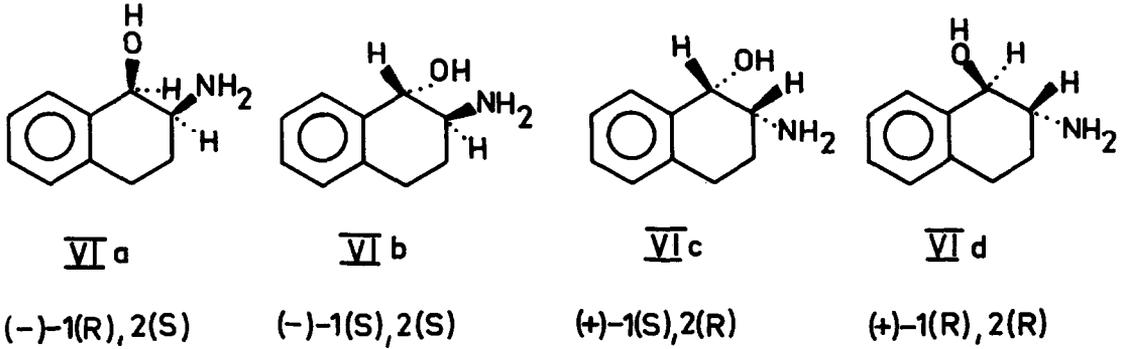
Die absolute Konfiguration von (-)-2-Aminotetralin wurde durch folgende stereospezifische Synthese ermittelt:

Ausgehend von (-)-2(S)-Phthalylasparaginsäureanhydrid wurde durch Friedel-Crafts - Reaktion (-)-3(S)-3-Phthalylamino-3-benzoylpropionsäure (I) dargestellt^{1,2,3}. Fp. 165-7° C, $[\alpha]_D^{20} = -14,7^\circ$ in Äthanol (c=5). Katalytische Hydrierung von I mit Palladiumkohle führt zu (-)-3(R)-3-Phthalylamino-4-phenylbuttersäure (II)⁴. Fp. 144-5° C, $[\alpha]_D^{20} = -10,9^\circ$ in Äthanol (c=5). II wird mit Hilfe von PCl₅ und SnCl₄ bei 80° C zu (-)-3(R)-3-Phthalylamino-tetralon(1) (III) cyclisiert⁵. Fp. 161-3° C, $[\alpha]_D^{20} = -11,2^\circ$ in Chloroform (c=5). Aus III erhält man durch Hydrierung mit Palladiumkohle (-)-2(S)-3-Phthalylaminotetralin (IV)⁴. Fp. 170-2° C, $[\alpha]_D^{20} = -19,8^\circ$ in Chloroform (c=5). Durch Verseifung mit einem Eisessig-Salzsäuregemisch entsteht (-)-2(S)-2-Aminotetralin (Va)^{6,8}. Hydrochlorid Fp. 238° C, $[\alpha]_D^{20} = -53,8^\circ$ in Wasser (c=1), Pikrat Fp. 201-2° C.



Die spezifische Drehung von optisch reinem (-)-2-Aminotetrahydrochlorid ist laut Literatur $[\alpha]_D^{20} = -70-72^\circ$ in Wasser ($c=1$)⁸. Die Verbrennungsanalysen der Verbindungen I bis V entsprechen den Erwartungen, eine Inversion des Chiralitätszentrums ist bei der Art der durchgeführten Reaktionen ausgeschlossen, so daß lediglich teilweise Razemisierung auftritt. (+)- und (-)-2-Aminotetrahydrochlorid haben damit die unter Va und Vb angegebenen Konfigurationen.

Die absoluten Konfigurationen der vier isomeren 2-Amino-1-tetralole ergeben sich aus folgenden Umwandlungen: Durch Hydrogenolyse von (-)-cis-2-Aminotetralol(1) und (-)-trans-2-Aminotetralol(1)⁷ wird optisch reines Va erhalten, aus (+)-cis-2-Aminotetralol(1) und (+)-trans-2-Aminotetralol(1)⁷ optisch reines Vb. Da bei den durchgeführten Hydrogenolysen das Chiralitätszentrum in Nachbarschaft zum Reaktionsort nicht angegriffen wird, haben die vier isomeren 2-Aminotetralole die absoluten Konfigurationen VIa bis VI d.



Diese Konfigurationen interessieren im Zusammenhang mit den spektroskopischen Eigenschaften der genannten Verbindungen.

Literaturverzeichnis:

1. G.H.L. Nefkens, Recueil Trav. chim. 79, 688, (1960)
2. H. Bräuninger und S. Mengerling, Pharmaz. Zentralhalle 99, 284, (1960)
3. L.F. Sommerville und C.F. Allen, Org. Syntheses Vol. II 81, (1943)
4. K.W. Rosenmund und E. Karg, Chem. Ber. 75, 347, (1942)
5. M.S. Newman, H.V. Anderson und K.H. Takemurd, J. Amer. Chem. Soc. 75, 347 (1953)
6. Shu-Sing Cheng und Sigurdur Jonsson, J. Amer. Pharm. Assoc. 49, 611 (1960)
7. F. Zymalkowski und H.J. Rimek, Die Pharmazie 333 (1965)
8. W.J. Pope und A.W. Harvey, J. Chem. Soc. 79, 75 (1901)