

OPTISCH REINE DERIVATE DES 3-FORMYLPINANS

Walter Himmele und Hardo Siegel

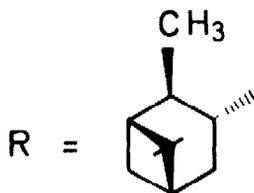
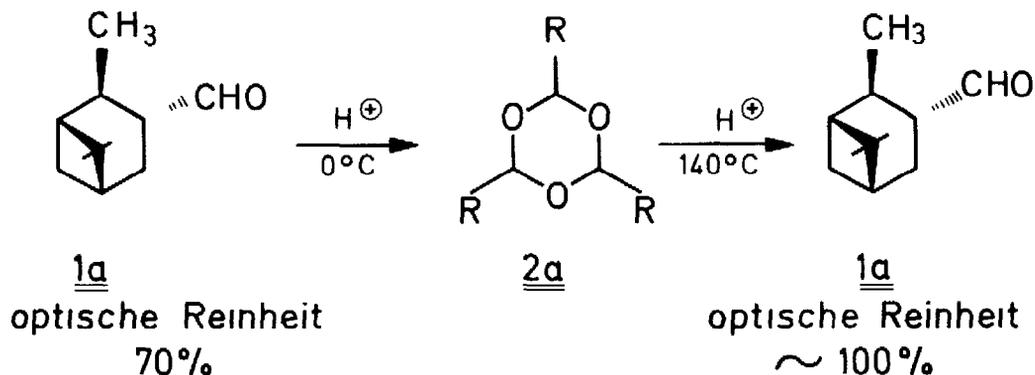
BASF Aktiengesellschaft-Hauptlaboratorium

6700 Ludwigshafen am Rhein

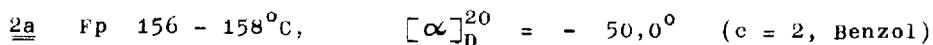
(Received in Germany 30 January 1976; received in UK for publication 16 February 1976)

Durch Umsetzung von (+)- α -Pinen bzw (-)- α -Pinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von Rhodiumkatalysatoren erhalt man als Hauptprodukt (-)-3-Formylpinan (1a) bzw (+)-3-Formylpinan¹ Die optische Reinheit des erhaltenen Aldehyds richtet sich nach der optischen Reinheit des eingesetzten α -Pinens Aus der Seestrandkiefer (Pinus Pinaster Sol) wird (-)- α -Pinen, aus der Aleppokiefer (Pinus Halepensis Mill) (+)- α -Pinen gewonnen²

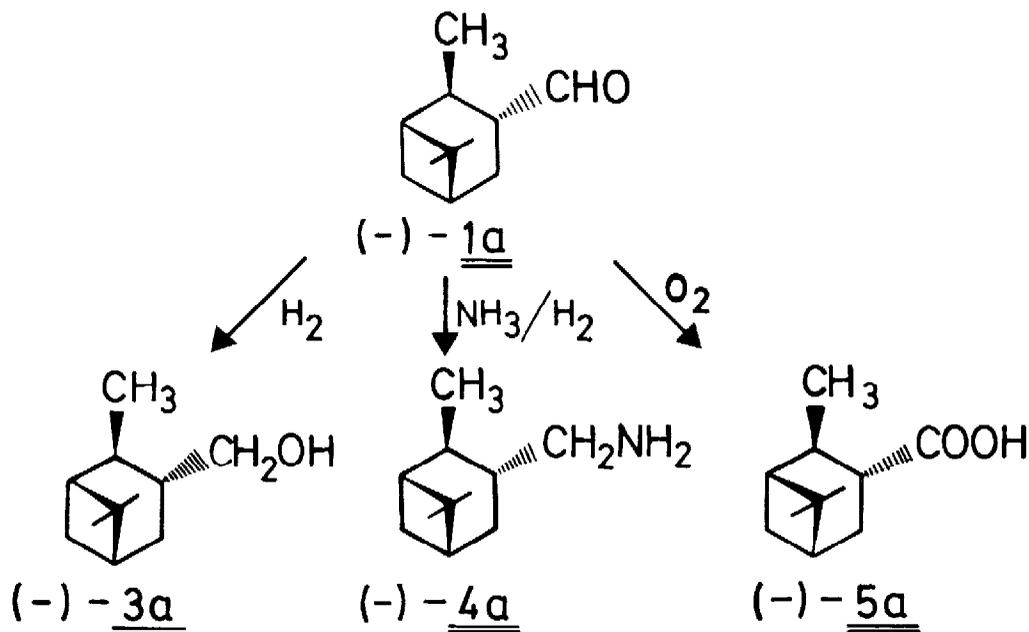
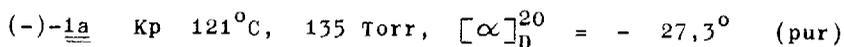
Die optische Reinheit der natürlich vorkommenden α -Pinene liegt bei 70 - 85 % Hieraus erhaltenes (-) bzw (+)-3-Formylpinan hat ebenfalls eine optische Reinheit von 70 - 85 % Die optisch aktiven 3-Formylpinane können in Gegenwart von starken Säuren in Lösungsmitteln wie Butylacetat oder Essigester zum (+)- bzw (-)-Tripinyltrioxan (2a) trimerisieren³



Dabei wird bevorzugt nur ein Enantiomeres, in diesem Falle 1a, trimerisiert. Durch weitere Umkristallisation z. B. aus Butylacetat läßt sich optisch reines (-)-Tripinyltrioxan herstellen



Man kann den optisch reinen Trimeraldehyd durch Erhitzen mit Säuren wieder in den monomeren Aldehyd ruckspalten und erhält dann optisch reines (-)-3-Formylpinan



Die optisch aktiven Formylpinane sind sehr beständig gegen Racemisierung. Sie lassen sich deshalb mit gebräuchlichen Methoden unter Erhalt der Konfiguration in verschiedene Derivate umwandeln, z. B. erhält man, ausgehend von (-)-3-Formylpinan (1a), durch katalytische Hydrierung bei 80°C und 200 bar H₂, in Gegenwart von Raney-Nickel (-)-3-Hydroxymethylpinan

(-)-3a Kp. 97 - 100°C, 3 Torr, $[\alpha]_D^{20} = - 38,3^{\circ}$ (pur)

Die Umsetzung von (-)-1a mit Ammoniak und Wasserstoff bei 80°C und 200 bar H₂ in Gegenwart von Raney-Cobalt führt zu (-)-3-Aminomethylpinan.

(-)-4a Kp. 110°C, 20 Torr, $[\alpha]_D^{20} = - 41,5^{\circ}$ (pur)

Durch Oxidation von (-)-1a mit Luft oder Sauerstoff in wässriger alkalischer Lösung bei 5 - 15°C entsteht (-)-Pinan-3-carbonsäure

(-)-5a Fp. 55 - 56°C $[\alpha]_D^{20} = - 29,2^{\circ}$ (c = 1, Toluol)

Aus diesen Verbindungen lassen sich dann weitere Folgeprodukte ebenfalls unter Erhalt der Konfiguration herstellen, wie z. B. Halogenide, das Isocyanat oder das Saurechlorid

Die jeweiligen Enantiomere erhält man in gleicher Weise aus (+)-3-Formylpinan

Alle diese optisch aktiven Verbindungen sind schwer löslich in Wasser, haben eine gute Konfigurationsstabilität sowie ein relativ niedriges Molekulargewicht, welches bei einem Einsatz als Racematspaltungsreagenz ihre Recyclisierung erleichtert. Außerdem sind im Gegensatz zu den meisten natürlich vorkommenden optisch aktiven Verbindungen wie Weinsäure oder Chinin jeweils beide Enantiomere zugänglich. So erhält man mit (-)-Pinan-3-carbonsäure bei der Racematspaltung von DL-Phenylathylamin (+)-Phenylathylamin, mit (+)-Pinan-3-carbonsäure (-)-Phenylathylamin. (+)-3-Aminomethylpinan und (-)-3-Aminomethylpinan können z. B. für die Racematspaltung von DL-Pantolacton verwendet werden.⁴

Wir danken den Herren Dr. W. Bremser und A. Hardt für die Diskussion der NMR-Spektren

Literaturverzeichnis

- 1 W Himmele und H Siegel
Tetrabedron Letters, vorbergehende Mitteilung
- 2 G Gildemeister und I Hoffmann,
"Die Atherischen Ole" IIIA, 127, Akademie-Verlag Berlin 1960
- 3 W Himmele und H Siegel,
Patentanmeldung der BASF Aktiengesellschaft
- 4 S Pfohl, J Paust, H Siegel, W Himmele, W Hoffmann und K v Fraunberg,
DOS 2 404305, BASF Aktiengesellschaft