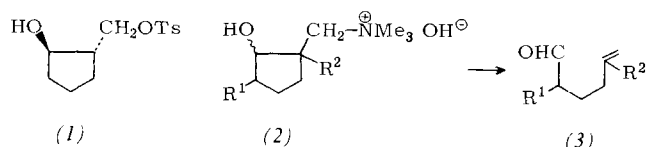


# Fragmentierung von $\gamma$ -Hydroxyammonium-Verbindungen zu ungesättigten Aldehyden durch Kurzzeit-Thermolyse<sup>[\*\*]</sup>

Von Lutz-F. Tietze, Günther Kinast und Horst C. Uzar<sup>[\*]</sup>

Ein einfaches und lange bekanntes Verfahren zur Synthese ungesättigter Ketone ist die base-induzierte Fragmentierung der Monotosylate von 1,3-Diolen<sup>[1]</sup>. Ungesättigte Aldehyde, z. B. (3a), lassen sich auf diesem Weg, z. B. aus (1), nur in Ausnahmefällen herstellen, da als schnelle Folgereaktion Addition auftritt<sup>[2]</sup>. Wir konnten nun zeigen, daß die Kurzzeit-Thermolyse<sup>[3]</sup> der analog wie (1) gebauten  $\gamma$ -Hydroxyammonium-hydroxide (2), (4) und (6) bei 350–450 °C mit guten Ausbeuten zu den Aldehyden (3), (5) und (7)<sup>[4]</sup> führt. Mit dieser Methode können auch ungesättigte Ketone hergestellt werden<sup>[5]</sup>.



Zur Reaktion wird eine 1 M wäßrige Lösung der  $\gamma$ -Hydroxyammonium-hydroxide oder -hydrogencarbonate verwendet. Die Ammonium-acetate oder -halogenide geben nur geringe Mengen an Fragmentierungsprodukt, und die Ammonium-hydrogensulfide werden nahezu quantitativ am Stickstoff entmethyliert.

Das bei Kurzzeit-Thermolysen schwierige Problem der Optimierung der Kontaktzeiten entfällt, da die Edukte nichtflüchtige Salze sind. Ebenso hat die relative Konfiguration der Substituenten am Ringsystem anders als bei (1) keinen Einfluß auf den Anteil der Fragmentierung am Gesamtumsatz<sup>[2,6]</sup>. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1. Ungesättigte Aldehyde durch Fragmentierung von  $\gamma$ -Hydroxyammonium-hydroxiden. X =  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{OH}^-$ .

Edukte [a]	Fp der Iodide [°C]	Produkte [a]	Reakt.-Temp. [°C]	Ausb. [%] [b]
(2a)	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H 183	(3a)	450	73/43
(2b)	R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me 166	(3b)	350	78/62
(2c)	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Me —	(3c)	350	82/70
(4)	298–299	(5)	450	89/80
(6a)	n = 1 219–220	(7a) [d]	450	82/60 [c]
(6b)	n = 2 189–191	(7b)	350	62/55
(6c)	n = 3 234–235	(7c)	350	81/70

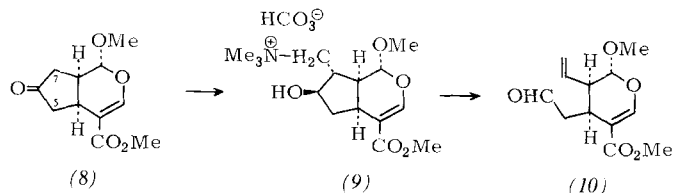
[a] Konstitution und Konfiguration der Edukte (als Ammonium-iodide statt -hydroxide) sowie der Produkte sind durch spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen gesichert. [b] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten (2.5% Siliconum SE 52 auf Chromosorb G-NW-DMCS, 2m, interner Standard)/isolierte Ausbeuten nach Destillation. [c] Das zusätzlich gebildete 2-Methyl-1-indanon wurde durch Säulenchromatographie an Silicagel (Benzol) abgetrennt. [d] Außerdem entstehen Doppelbindungsisomere.

Die benötigten  $\gamma$ -Hydroxyammonium-Verbindungen können aus cyclischen Ketonen durch Aminomethylierung<sup>[7]</sup>, Reduktion ( $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}/\text{NH}_3$ ), Umsetzung mit MeI und Ionenaustausch hergestellt werden. Die Synthesesequenz mit anschließender Fragmentierung ermöglicht es, cyclische Ketone in um ein C-Atom reichere, offenkettige, terminal ungesättigte Aldehyde umzuwandeln.

[\*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, Dr. G. Kinast, Dipl.-Chem. H. C. Uzar  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

So konnte dieses Verfahren auch zur Synthese des Aglycon-*O*-methylethers (10)<sup>[2]</sup> von Secologanin<sup>[8]</sup>, einer Schlüsselverbindung der Biogenese von mehr als 1000 Alkaloiden und anderen Monoterpenen, angewendet werden. Hierzu wurde aus dem Keton (8)<sup>[9]</sup> das Ammonium-hydrogencarbonat (9) hergestellt. Thermische Fragmentierung im Durchflußsystem bei 350 °C/15 Torr führte zu (10), das mit einer Gesamtausbeute von 10%, bezogen auf (8) (nicht optimiert), durch Säulenchromatographie isoliert wurde. Strukturisomere von (10), die durch Aminomethylierung an C-5 entstanden sein könnten, ließen sich nicht nachweisen.



## Arbeitsvorschrift

In einem Durchfluß-Thermolyse-System mit angeschmolzenem Quarzkühler (Länge: 25 cm, Durchmesser: 1.6 cm, externe Heizung bis zum Produktkühler!) werden 50 mmol einer 1 M wäßrigen  $\gamma$ -Hydroxyalkylammonium-hydroxid-Lösung mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 ml/min unter einem  $\text{N}_2$ -Strom von 20 ml/min auf erhitzte Quarzperlen (350–450 °C) getropft. Anschließend spült man 2 × mit 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 × mit 5 ml Dichlormethan. Das Thermolysat wird 3 × mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, 3 × mit 5 ml 2 N HCl sowie 2 × mit 5 ml 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und nach Abdampfen des Solvens destilliert.

Eingegangen am 26. März 1979 [Z 243 c]

[1] C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 79, 1 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 1 (1967); C. A. Grob, *ibid.* 81, 543 (1969) bzw. 8, 535 (1969), zit. Lit.

[2] G. Kinast, L.-F. Tietze, *Chem. Ber.* 109, 3626 (1976), zit. Lit.

[3] Traynelis und Krieger hatten bereits die thermische Fragmentierung von zwei  $\gamma$ -Hydroxyammonium-Verbindungen im Reaktionskolben untersucht. Die Ausbeuten an Aldehyd betrugen 2.5% bzw. waren nicht angegeben: V. J. Traynelis, J. G. Dadura, *J. Org. Chem.* 26, 1813 (1961); K. Manninen, H. Krieger, *Tetrahedron Lett.* 1967, 2071.

[4] G. Seybold, *Angew. Chem.* 89, 377 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 365 (1977).

[5] L.-F. Tietze, G. Kinast, unveröffentlicht.

[6] R. Gleiter, W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 55, 893 (1972).

[7] G. Kinast, L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* 88, 261 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 239 (1976).

[8] A. R. Battersby, A. R. Burnett, P. G. Parsons, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1187.

[9] G. Büchi, J. A. Carlson, J. E. Powell, Jr., L.-F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 540 (1973).