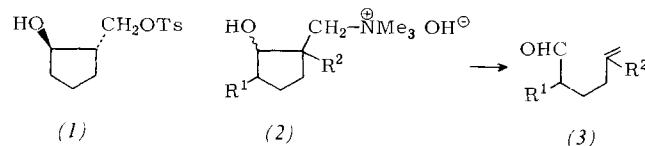


# Fragmentierung von $\gamma$ -Hydroxyammonium-Verbindungen zu ungesättigten Aldehyden durch Kurzzeit-Thermolyse<sup>[\*\*]</sup>

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 nicht-flüchtige Salze sind. Ebenso hat die relative Konfiguration der Substituenten am Ringsystem anders als bei (1) keinen Einfluß auf den Anteil der Fragmentierung am Gesamtumsetzungsgrad<sup>[2,6]</sup>. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

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

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

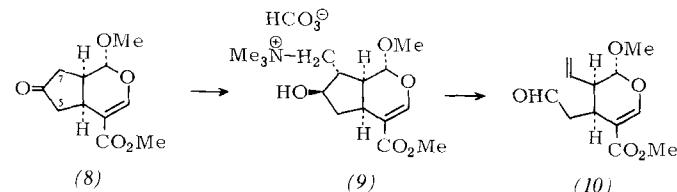
[a] Konstitution und Konfiguration der Edukte (als Ammonium-iodide statt -hydroxide) sowie der Produkte sind durch spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen gesichert. [b] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten (2.5% Silicongummi SE 52 auf Chromosorb G-NW-DMCS, 2m, interner Standard)/isolierte 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  $\text{MeI}$  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 Quarzküller (Länge: 25 cm, Durchmesser: 1.6 cm, externe Heizung bis zum Produktküller!) 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 243c]

[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 betragen 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. Stöhrer, 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).