

8. Wilhelm Treibs und Heinz Reinheckel: Synthesen mit Dicarbonsäuren, XVII. Mitteil.¹⁾: Reduktion von Oximino-dicarbonsäure-estern mittels Lithiumaluminiumhydrids zu Aminoalkoholen

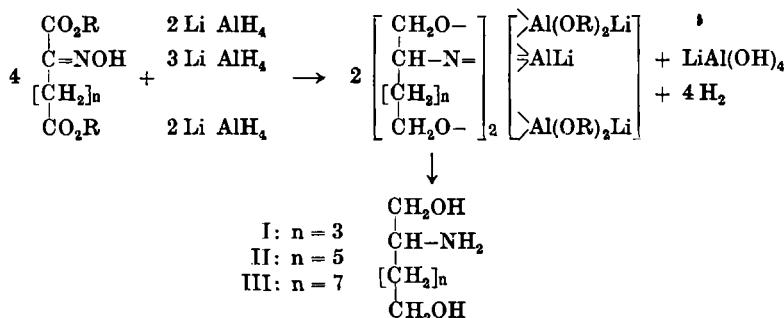
[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 12. Oktober 1955)

Durch Lithiumaluminiumhydrid wurden die Oximino-dicarbonsäureester und Dioximino-dicarbonsäureester¹⁾ zu Aminoalkandiolen bzw. Diamino-alkandiolen reduziert.

Die Reduktion von Oximen mittels Lithiumaluminiumhydrids wurde bisher verhältnismäßig wenig bearbeitet. Oxime von aliphatischen, cycloaliphatischen²⁾ und aromatischen Aldehyden und Ketonen³⁾ wurden hierbei zu primären Aminen reduziert, wobei die teilweise relativ geringen Ausbeuten dadurch bedingt sind, daß sich infolge Komplexbildung des Hydrids mit dem aciden Wasserstoff der Oximgruppe ein Teil des Oxims der Reduktion entzieht.

Die Reduktion von Oximinoestern zu Aminoalkoholen ist unseres Wissens noch nicht beschrieben. Die Reduktion einer Estergruppe erfordert 0.5 Moll., die einer Oximgruppe 0.75 Moll., die Reduktion eines Oximinodicarbonsäureesters also 1.75 Moll. Lithiumaluminiumhydrid nach folgendem Schema:



Das Lithiumaluminiumhydrid wurde im Überschuß als Suspension in Äther verwandt. Die Reduktionszeiten betrugen wegen der durch die Oximgruppe hervorgerufenen Komplexbildung 7–8 Stunden. Die Amine, zähe, nicht kristallisierende Öle, gaben keine kristallisierten Pikrate und Styphnate, Benzoate oder *p*-Nitrobenzoate; sie wurden als in Nadeln kristallisierende Oxalate charakterisiert.

Aus α -Oximino-adipinsäure-diäthylester, -korksäure-diäthylester und -sebacinsäure-dimethylester¹⁾ erhielten wir 2-Amino-hexan-diol-(1.6) (I) in 75-proz., 2-Amino-octan-diol-(1.8) (II) in 77-proz. und das 2-Amino-decan-diol-(1.10) (III) in 47-proz. Ausbeute. Sämtliche drei Amine zogen stark Kohlendioxyd an.

¹⁾ XVI. Mitteil.: W. Treibs u. H. Reinheckel, Chem. Ber. 89, 51 [1956], vorstehend.

²⁾ D. R. Smith, M. Maienthal u. J. Tipton, J. org. Chemistry 17, 294 [1952].

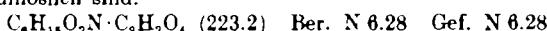
³⁾ C. R. Walter jr., J. Amer. chem. Soc. 74, 5185 [1952].

Für die Reduktion eines Mol. Dioximinoesters sind 2.5 Moll. Hydrid erforderlich. Da sich diese Ester in Äther wenig, in Tetrahydrofuran gut lösen, benutzten wir ein Äther-Tetrahydrofuran-Gemisch, wodurch außerdem eine höhere Reaktionstemperatur erreicht wurde, die hier vorteilhaft erschien, weil infolge zweier acider Wasserstoffatome die Bildung schwerlöslicher Komplexe schon vor der Reduktion begünstigt ist.

Die Reduktionen des Dioximino-korksäure-diäthylesters zum 2.7-Diamino-octan-diol-(1.8) und des Dioximino-sebacinsäure-dimethylesters zum 2.9-Diamino-decan-diol-(1.10) verliefen mit einer Ausbeute von 70% d. Theorie. Beide Diamine sind farblose wachsartige Substanzen, die stark Koblendioxyd anziehen. Sie wurden als neutrale Oxalate charakterisiert.

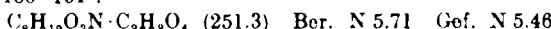
Beschreibung der Versuche

2-Amino-hexan-diol-(1.6) (I): In einem mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflußkübler mit Calciumchloridabschluß versehenen Rundkolben wurde zur Suspension von 4.8 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm absol. Äther bei äußerer Kühlung und stetigem Turbinieren eine Lösung von 9.25 g α -Oximino-adipinsäure-diäthylester in 125 ccm absol. Äthers getropft. Unter Wasserstoffentwicklung geriet der Äther ins Sieden. Nach 7stdg. Erhitzen unter Rückfluß und ständigem Rühren wurden der entstandene Komplex und das überschüss. Hydrid durch Zutropfen von 9 ccm Wasser, gelöst in 20 ccm Alkohol und 50 ccm Äther, zersetzt. Aus dem pulverförmig ausgefallenen, abgesaugten anorganischen Hydroxyd wurde das Amin durch 6maliges Auskochen mit insgesamt 400 ccm Alkohol isoliert. Der alkohol. Auszug und die äther. Lösung hinterließen 4.1 g (75% d. Th.) 2-Amino-hexan-diol-(1.6) als zahes schwach gelbes Öl von cadaverinähnlichem Geruch, das stark Koblendioxyd anzieht und sich in Wasser leicht, in Äther wenig löst. Es wurde ohne weitere Reinigung in das saure Oxalat übergeführt, schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 95–96°, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, in Äther unlöslich sind.

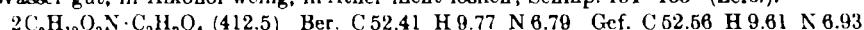


2-Amino-octan-diol-(1.8) (II): II wurde analog aus 4.8 g Hydrid, in 100 ccm absol. Äther suspendiert, und 10 g α -Oximino-korksäure-diäthylester, in 150 ccm absol. Äther gelöst, durch 8stdg. Erhitzen, Zersetzen mit 10 ccm Wasser in 20 ccm Alkohol und 50 ccm Äther und 4 maliges Auskochen mit insgesamt 300 ccm Alkohol erhalten. 4.8 g (77% d. Th.). Zähes Öl von schwächer basischem Geruch als I, das Koblendioxyd anzieht; in Wasser mäßig, in Alkohol gut, in Äther wenig löslich.

Saures Oxalat: Farblose Nadelchen, in Alkohol und Wasser gut, in Äther nicht löslich; Schmp. 100–101°.

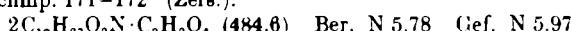


Neutrales Oxalat: Aus viel Alkohol mikroskopisch kleine farblose Nadelchen, in Wasser gut, in Alkohol wenig, in Äther nicht löslich; Schmp. 154–155° (Zers.).

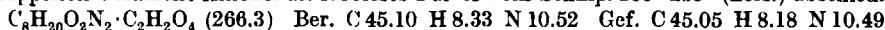


2-Amino-decan-diol-(1.10) (III): Analog wurde III aus 10 g α -Oximino-sebacinsäure-dimethylester in 200 ccm absol. Äthers mit 4.8 g Hydrid in 100 ccm absol. Äthers durch 8stdg. Erhitzen, Zers. mit 10 ccm Wasser in 20 ccm Alkohol und 50 ccm Äther, 4 maliges Auskochen mit zusammen 400 ccm Alkohol erhalten. Das Amin, 3.4 g (47% d.Th.), ein gelbes Wachs, war in Äther besser löslich als I und II, zog ebenfalls Koblendioxyd an und zeigte einen schwächeren Geruch als die niederen Homologen.

Neutrales Oxalat: Farblose Nadelchen, in Alkohol wenig, in Wasser gut, in Äther nicht löslich. Schmp. 171–172° (Zers.).

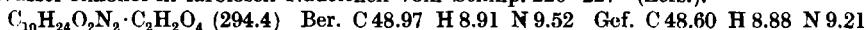


2.7-Diamino-octan-diol-(1.8): Eine Lösung von 8 g α,α' -Dioximino-korksäure-diäthylester in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man tropfenweise unter stetigem Röhren zu einer Suspension von 5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm absol. Äther. Nach 7stdg. Röhren unter Rückfluß wurden 10.5 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol und 50 ccm Äther zugegeben und der Hydroxydniederschlag mit insgesamt 425 ccm Alkohol 4 mal ausgekocht. Das Diamin, eine wachsähnliche, halbfeste Substanz, löst sich in Alkohol und Wasser gut, in Äther wenig, zieht stark Kohlendioxyd an und riecht unangenehm basisch. Das neutrale Oxalat (5.2 g entspr. 3.44 g Amin = 70% d. Th.) wurde als hellgelbes Pulver erhalten, das sich beim Lösen in Wasser und Zutropfen des doppelten Volumens Alkohol als farbloses Pulver vom Schmp. 238–239° (Zers.) abschied.



2.9-Diamino-decan-diol-(1.10): Analog wurden aus 4.5 g Hydrid in 100 ccm absol. Äther, 7 g α,α' -Dioximino-sebacinsäure-dimethylester in 250 ccm absol. Tetrahydrofuran durch 9stdg. Röhren unter Rückfluß, Zusatz von 9 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol und 50 ccm Äther und Auskochen der Hydroxyde (5 mal insges. mit zusammen 500 ccm Alkohol) erhalten. Das Amin, eine fast farblose, wachsartige Substanz von unangenehm basischem Geruch, zieht ebenfalls stark Kohlendioxyd an und löst sich in Alkohol gut, in Äther wenig.

Das neutrale Oxalat (5.0 g entspr. 3.47 g Amin, 70% d. Th.) kristallisiert aus Wasser-Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 226–227° (Zers.).



9. Horst Walther, Wilhelm Treibs und Karl Michaelis: Synthesen mit Dicarbonsäuren, XVIII. Mitteil.¹⁾: Über cyclische und lineare Kondensation von Derivaten der Adipinsäure²⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]
(Eingegangen am 12. Oktober 1955)

Es wurde untersucht unter welchen Bedingungen Derivate der Adipinsäure statt zu intramolekularen Cyclisierungen zu intermolekularen Kondensationen befähigt sind.

Bekanntlich sind nur die Adipin- und Pimelinsäureester unter den üblichen Bedingungen zur intramolekularen Esterkondensation unter Bildung cyclischer β -Ketoester befähigt, während die Ester längerketiger Dicarbonsäuren intermolekular reagieren und nur unter besonderen Voraussetzungen (starke Verdünnung) der Dieckmann-Reaktion zugänglich sind. Wir versuchten festzustellen, ob a) sterische Faktoren oder b) geeignete Reaktionspartner Adipinsäure-Derivate, entgegen ihrer Neigung zur Cyclisierung, zu zwischenmolekularen Kondensationen zu veranlassen vermögen.

a) Langkettige und verzweigte Alkoholkomponenten der Adipinsäureester beeinflußten zwar bei der Claisen-Reaktion mit Na-Alkoholat unter vergleichbaren Bedingungen etwas die Ausbeuten an den entsprechenden Cyclopentanon-*o*-carbonsäureestern, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, jedoch konnten keine linearen Kondensationsprodukte nachgewiesen werden:

¹⁾ XVII. Mitteil. W. Treibs u. H. Reinheckel, Chem. Ber. 89, 58 [1956], vorstehend.

²⁾ H. Walther, Dissertat., Universität Leipzig 1954. K. Michaelis, Dissertat., Universität Leipzig 1954.