

GÜNTHER DREFAHL, HEINZ ZIMMERMANN und JOACHIM KURZE

Aminoalkohole, IX¹⁾

Notiz zur stereochemischen Zuordnung der
3-Amino-camphanole-(2) mittels Komplexbildung

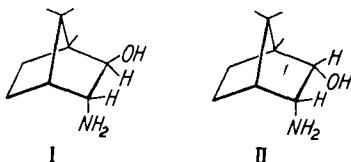
Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 7. September 1959)

Auf Grund ihres unterschiedlichen komplexchemischen Verhaltens lassen sich die diastereomeren 3 *endo*-Amino-camphanole-(2) schnell und eindeutig sterisch zuordnen.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Komplexbildungen mit 2-Amino-cyclohexanol, 1-Amino-2-hydroxy-tetralin und 1-Phenyl-2-amino-cyclohexanol-(1)²⁾, Aminoalkoholen mit kaum bzw. nur zum Teil behinderter Beweglichkeit des Cyclohexanringes, ermöglichen die 3-Amino-camphanole-(2) die Untersuchung eines Systems mit fixierter Wannenform des Cyclohexanringes.

Im Verlauf ihrer Arbeiten über die Struktur des 7-Camphenamins konnten E. E. VAN TAMELEN und Mitarb.³⁾ die isomeren 3-Amino-camphanole-(2), α - bzw. β -Amino-borneol⁴⁾ genannt, sterisch zuordnen. Aus dem Verlauf der Acylwanderung $N \rightarrow O$ und anderen Reaktionen schließen sie auf die Strukturen: α -Amino-borneol = 3 *endo*-Amino-iso-borneol (I), β -Amino-borneol = 3 *endo*-Amino-borneol (II).



α -Amino-borneol ist demnach die *trans*-Form mit axial angeordneter Aminogruppe und äquatorialer Hydroxylgruppe. Im β -Amino-borneol, der *cis*-Form, sind beide funktionellen Gruppen axial angeordnet, d. h., sie stehen „eclipsed“. Die Komplexbildungstendenz der Diastereomeren wurde sowohl mit $CoCl_2$ als auch mit $CuCl_2$ und $PdCl_2$ untersucht.

Bei der Einwirkung von $CoCl_2$ auf β -Amino-borneol in 98-proz. Methanol tritt eine intensiv rotviolette Färbung auf. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung rotvioletter Kristalle, die Lösung wird dabei grün. Die in Wasser unlösliche Komplexverbindung, deren Abscheidung erst nach einigen Tagen beendet ist, wird beim Erhitzen mit konz. Natronlauge nur langsam zersetzt. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung 6 Aminoalkohol:3 Co :2 Cl : (n CH_3OH).

In absol. Methanol erfolgt die gleiche Reaktion.

1) VIII. Mitteil.: G. DREFAHL und K. BRAUN, Chem. Ber. 93, 514 [1960], vorstehend.

2) G. DREFAHL, H. ZIMMERMANN und K. GEHRKE, Chem. Ber. 93, 509 [1960].

3) J. Amer. chem. Soc. 75, 1297 [1953].

4) P. DUDEK und A. E. MACINTYRE, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1902 [1898]; Liebigs Ann. Chem. 313, 59 [1900].

Unter obigen Bedingungen gibt α -Amino-borneol eine Fällung von basischem Kobaltchlorid. Nur beim Arbeiten unter Wasserausschluß konnte mit Äther aus der eingeengten Reaktionslösung ein hellrotvioletter Komplex der Zusammensetzung 4 Aminoalkohol:1 Co:2 Cl gefällt werden.

CuCl_2 gibt mit β -Amino-borneol (Mol.-Verhältnis 1:4) in absol. Methanol eine dunkelblaue Lösung, aus der sich erst nach Wasserzusatz eine feinschuppige, pfirsichblütenfarbige Komplexverbindung der Zusammensetzung 2 Aminoalkohol:1 Cu abscheidet. α -Amino-borneol verursacht bei gleicher Behandlung nur eine Kupferhydroxydfällung.

Auch mit PdCl_2 bildet β -Amino-borneol in absol. Methanol in der Siedehitze einen beim Abkühlen in hellgelben Schuppen kristallisierenden Komplex der analytischen Zusammensetzung 2 Aminoalkohol:1 Pd:2 Cl, im Gegensatz zu α -Amino-borneol.

Aus der großen Komplexbildungstendenz des β -Amino-borneols folgt, in voller Übereinstimmung mit der von E. E. VAN TAMELEN und Mitarbb.³⁾ auf anderem Wege gewonnenen Strukturauffassung, die *cis*-Ständigkeit der funktionellen Gruppen am Camphangerüst.

Bei Aminoalkoholen starrer Systeme dieser Art dürfte die einfach zu handhabende Methode der Komplexbildung zur Bestimmung der Lage der reaktiven Gruppen zueinander besonders geeignet sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Verhalten gegenüber 0.1 molarer Kobalt(II)-chloridlösung

(β -Amino-borneol - H)₆Co₃Cl₂, 4 CH₃OH: 3.38 g β -Amino-borneol, gelöst in 70 ccm 98-proz. Methanol, werden mit 33.3 ccm CoCl_2 -Lösung versetzt. Die Lösung färbt sich sofort rotviolett. Nach wenigen Minuten kristallisiert eine rotviolette Komplexverbindung aus. Die Abscheidung ist jedoch erst nach mehreren Tagen beendet. Der Niederschlag wird von der grünen Lösung abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. bei 78° über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 60% d. Th.

C₆₄H₁₂₄Cl₂Co₃N₆O₁₀ (1385.4) Ber. Cl 5.12 Co 12.76 N 6.07 Gef. Cl 5.18 Co 12.55 N 6.01

(α -Amino-borneol)₄CoCl₂: 3.38 g α -Amino-borneol, gelöst in 70 ccm absol. Methanol, werden mit 33.3 ccm CoCl_2 -Lösung versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei nach Blauviolett um. Nach 24 stdg. Stehenlassen engt man die inzwischen braungrün gefärbte Reaktionslösung auf 20 ccm ein. Durch Zugabe von Äther wird ein hellrotvioletter Niederschlag ausgesetzt. Die Komplexverbindung wird mit wenig kaltem Methanol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr grün gefärbt ist, und i. Vak. bei 78° über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 36% d. Th.

C₄₀H₇₆Cl₂CoN₄O₄ (806.9) Ber. Cl 8.79 Co 7.31 N 6.94 Gef. Cl 8.66 Co 7.68 N 6.73

Wird die Reaktion in 98-proz. Methanol durchgeführt, so scheidet sich innerhalb weniger Minuten gelbbraunes basisches Kobaltchlorid ab.

Verhalten gegenüber 0.1 molarer Kupfer(II)-chloridlösung

(β -Amino-borneol - H)₂Cu, 2H₂O: 1.36 g β -Amino-borneol, gelöst in 10 ccm absol. Methanol, werden mit 20 ccm CuCl_2 -Lösung versetzt. Die Farbe schlägt dabei nach Dunkelblau um. Nach mehrtägigem Stehenlassen gibt man 200 ccm Wasser zu. Die Lösung entfärbt sich unter Abscheidung einer violettroten Substanz. Der Niederschlag wird abgesaugt, mehrfach mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet. Schmp. 196 - 197° (Zers.); Ausb. 95% d. Th.

C₂₀H₄₀CuN₂O₄ (436.1) Ber. Cu 14.58 N 6.42 Gef. Cu 14.48 N 6.41

Gibt man den Aminoalkohol mit CuCl_2 im Mol.-Verhältnis 2:1 zusammen und fängt den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff mit methanol. Natronlauge ab, so läßt sich ersterer praktisch vollständig in den Komplex überführen.

Aus der dunkelblaugrünen Reaktionslösung des α -Amino-borneols wird durch Zugabe von Wasser Kupfer(II)-hydroxyd ausgefällt.

Verhalten gegenüber Palladium(II)-chlorid

$(\beta\text{-Amino-borneol})_2\text{PdCl}_2$: 0.254 g β -Amino-borneol und 0.134 g Palladium(II)-chlorid werden in 120 ccm absol. Methanol auf dem Wasserbad erhitzt. Man filtriert noch heiß und läßt abkühlen. Die Komplexverbindung fällt in hellgelben Schuppen aus. Nach 4 Stdn. wird abgesaugt, mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und i. Vak. bei 60° über Calciumchlorid getrocknet. Schmp. 222° (Zers.). Ausb. 53 % d. Th.

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}$ (516.2) Ber. Cl 13.74 N 5.43 Pd 20.67 Gef. Cl 14.37 N 5.46 Pd 21.00

Unter den gleichen Bedingungen bildet α -Amino-borneol mit PdCl_2 keinen Komplex.

— — —

GÜNTHER DREFAHL und KURT PONSOLD

Aminoalkohole, X¹⁾

Addition von Jodisocyanat an unsymmetrische Olefine

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 7. September 1959)

Der sterische Verlauf der Jodisocyanat-Addition an Δ^1 -Dihydro-naphthalin und Inden wird untersucht, und Umwandlungsprodukte der Additionsverbindungen werden beschrieben.

Jodisocyanat wurde von L. BIRCKENBACH und M. LINHARD²⁾ durch Umsetzung von Silbercyanat mit Jod erhalten. Bei der Untersuchung der Eigenschaften dieses gemischten Pseudohalogens wurde gefunden, daß es sich, z. T. mit sehr guten Ausbeuten, an Doppelbindungen anlagert. Von den möglichen Additionsverbindungen isolierten die Autoren nur β -Jodisocyanate, während die Bildung von Di-jodiden und Di-isocyanaten nicht beobachtet wurde.

Wird Jodisocyanat an unsymmetrische Olefine angelagert, so ist die Bildung von zwei Strukturisomeren möglich. BIRCKENBACH und LINHARD hatten bereits die Jodisocyanate des Trimethyläthylens und Propenylbenzols dargestellt. Die Stellung der eingeführten Gruppen wurde aber beim Trimethyläthylen offen gelassen und beim Propenylbenzol erst das durch Verseifung entstehende Isomerengemisch der Phenylpropanolamine zugeordnet. Wegen des dabei möglichen Substituentenaustauschs

¹⁾ IX. Mitteil.: G. DREFAHL, H. ZIMMERMANN und J. KURZE, Chem. Ber. 93, 517 [1960], vorstehend.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2544 [1930]; 64, 961, 1076 [1931].