

H. J. Roth und K. Michel

Bestrahlung von 2-Morpholinomethyl-phenol in Isopropanol

5. Mitt.: Zur Photochemie der 2-Aminomethyl-phenole

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 10. September 1970)

Die Bestrahlung von 2-Morpholinomethyl-phenol · HCl in Isopropanol führt zu den Photoprodukten I bis IV.

Irradiation of 2-Morpholinomethyl-phenol in Isopropanol

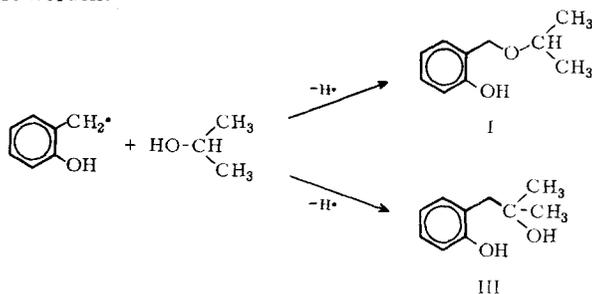
Irradiation of 2-morpholinomethyl-phenol · HCl in isopropanol yields the photocompounds I to IV.

Um eine Aussage darüber machen zu können, ob die unter¹⁾ beschriebenen Umsetzungsreaktionen photochemisch angeregter Mannichbasen des Typs Dialkylaminomethyl-phenol mit Äthanol allgemeine Gültigkeit haben für gesättigte, niedere aliphatische Alkohole, wurde im folgenden Isopropanol als Lösungsmittel eingesetzt.

Die unter den bereits beschriebenen Bedingungen durchgeführte 5-stdg. Bestrahlung liefert nach Extraktion mit Chloroform ein dünnflüssiges, braunrotes Öl, das im DC (Abb. 1) im wesentlichen 4 Flecke zeigt.

Die Rf-Werte von b und d stimmen wiederum mit denen von o-Kresol und 1,2-Bis(2-hydroxyphenyl)-äthan überein. Die Identität läßt sich nach Isolierung durch Vergleich der IR-Spektren eindeutig bestimmen.

Wenn also die Photoreaktionen der Mannichbase in Äthanol und Isopropanol analog verlaufen, so können für die Fraktionen a und c die Strukturen I und III formuliert werden.



1 H. J. Roth u. K. Michel, Arch. Pharmaz. 304, 467 (1971).

Die Beweisführung gelingt nach fraktionierter Destillation des Öles i. Vak. und anschließender SC anhand der chemischen und physikalischen Daten der beiden Fraktionen.

2-Isopropoxymethyl-phenol

Substanz a hinterbleibt nach Abdestillieren des Elutionsmittels als farbloses Öl, dessen Mol.-Gew. und Elementaranalyse die Summenformel $C_{10}H_{14}O_2$ ergeben. Im IR-Spektrum zeigt eine breite Bande bei 3360/cm eine chelatisierte Hydroxylgruppe an. Außerdem kann für die Bande bei 1120/cm die C-O-Valenzschwingung einer Ätherstruktur als wahrscheinlich angenommen werden. Ebenso ist die Doppelbande bei 1365 und 1385/cm charakteristisch für das Vorhandensein der folgenden Struktur:



Die bisher ermittelten Daten erlauben jedoch noch keine Unterscheidung zwischen I und III, da sie auf beide Formeln zutreffen. Erst mit Hilfe des NMR-Spektrums (Abb. 2) kann eine Zuordnung eindeutig getroffen werden.

Die Integration des Signals bei $\delta = 1,2$ ppm ergibt 6 aliphatische Protonen. Die Aufspaltung zu einem Duplett bedeutet, daß 6 chemisch äquivalente Methylprotonen mit einem benachbarten Methinproton koppeln, das bei $\delta = 3,71$ ppm in Form eines (1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1)-Septetts in Resonanz tritt und zudem die Koeffizienten von $(x + 1)^6$ korrespondieren. Die Lage und die Aufspaltung dieser Signale sind charakteristisch für den Isopropylrest. Die Lage der Benzylprotonen bei derart tiefem Feld ($\delta = 4,67$ ppm) und die Resonanz als Singulett lassen sich nur durch die Nachbarschaft des Heteroatoms erklären, wobei durch Isolierung der Methylengruppe eine Kopplung mit anderen Protonen nicht mehr möglich ist. Dies darf als Beweis für die Ätherstruktur angesehen werden.

Da außerdem Kochpunkt und Brechungsindex der Fraktion a mit den von Chromaček²⁾ gefundenen Werten übereinstimmen, kann ihr eindeutig die Struktur I zugeordnet werden.

2-(2-Hydroxy-2-methyl-propyl)-phenol

Fraktion c des DC (Abb. 1) fällt beim Abdampfen des Petroläther/Aceton-Gemisches als farbloses, zähflüssiges Öl an. Mol.-Gew. und Elementaranalyse ergeben ebenfalls die Summenformel $C_{10}H_{14}O_2$. Das IR-Spektrum zeigt, wie das von I, eine breite Hydroxylbande bei 3300/cm, eine C-O-Valenzschwingung bei 1130/cm und die Doppelbande bei 1365 und 1385/cm. Ansonsten sind jedoch im Fingerprint-Bereich deutliche Unterschiede festzustellen.

2 R. Chromaček, Chem. Listy, 49, 1851 (1955).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Bestrahlung von 2-Morpholinomethyl-phenol in Isopropanol

5 g Substanz werden in 150 ml Isopropanol gelöst und mit 5 g konz. HCl versetzt. Die durch ausfallendes Hydrochlorid von I auftretende Trübung verschwindet beim Umschütteln wieder. Die Lösung wird 5 Std. unter Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der wäßrig-ölige Rückstand mit Chloroform extrahiert, aus dem nach Trocknen über Natriumsulfat, Filtrieren und Abdampfen ein braunrotes, dünnflüssiges Öl hinterbleibt. Die Vakuumdestillation liefert die Fraktionen a, b und c des DC, die aber noch mehr oder weniger miteinander verunreinigt sind. Fraktion d wird aus dem Destillationsrückstand sc in Reinsubstanz erhalten und als 1,2-Bis(2-hydroxyphenyl)-äthan (vergl. I) identifiziert.

Die Trennung der Fraktionen a, b und c gelingt sc, wobei b als o-Kresol identifiziert werden kann.

2-Isopropoxymethyl-phenol (I)

Nach Abdampfen des Elutionsmittels bleibt Fraktion a des DC (Abb. 1) als farbloses Öl zurück. $Sdp_2 = 65$ bis 66° ; $n_D^{20} = 1,5058$; Ausbeute: 750 mg (15 %); Rf-Wert: 0,62.

$C_{10}H_{14}O_2$	Ber.: C 72,26	H 8,48	Mol.-Gew.: 166,2
	Gef.: C 72,4	H 8,35	Mol.-Gew.: 168

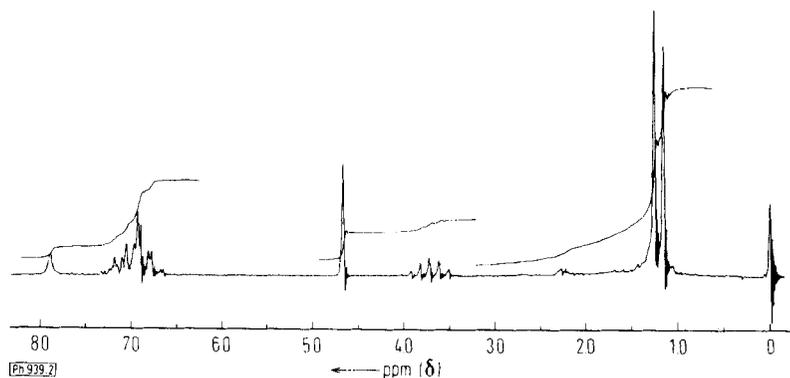


Abb. 2: NMR-Spektrum von I (gemessen in $CDCl_3$)

2-(2-Hydroxy-2-methyl-propyl)-phenol (III)

Fraktion c des DC fällt nach Abdampfen des Petroläther/Aceton-Gemisches als farbloses, zähflüssiges Öl an. $Sdp_1 = 81$ bis 82° ; $n_D^{20} = 1,5232$; Ausbeute: 300 mg (6 %); Rf-Wert: 0,44.

$C_{10}H_{14}O_2$	Ber.: C 72,26	H 8,48	Mol.-Gew.: 166,2
	Gef.: C 72,08	H 8,42	Mol.-Gew.: 165,5

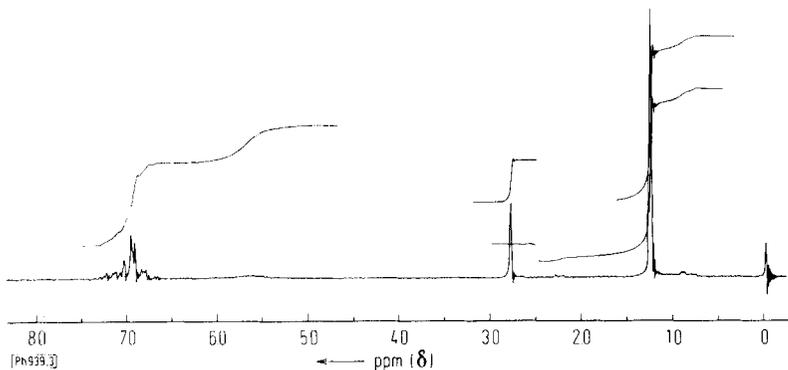


Abb. 3: NMR-Spektrum von III (gemessen in CDCl_3)

Anschrift: Prof. Dr. H. J. Roth, 53 Bonn, Kreuzbergweg 26

[Ph 939]

G. Zimmer und A. Scherer

Die Zersetzung eines O-phosphorylierten Hydroximinomethylpyridiniumsalzes in wäßriger Lösung

Battelle-Institut e. V., Frankfurt am Main
(Eingegangen am 17. September 1970)

Das Reaktionsprodukt aus Diisopropylfluorophosphat (DFP) und 4-PAM (O-Diisopropylphosphoryl-4-hydroximinomethylpyridinium-methojodid) wurde dargestellt und seine Zersetzungsgeschwindigkeit in wäßriger, annähernd neutraler Lösung durch UV-Spektroskopie bestimmt. Für die allgemein basenkatalysierte Reaktion 1. Ordnung wurde eine Halbwertszeit von 38 ± 4 Min. gefunden, wobei keine meßbaren Mengen an 4-PAM zurückgebildet wurden.

Investigation of the Decomposition of an O-Phosphorylated Hydroximinomethylpyridinium Salt in Aqueous Solution

The reaction product of diisopropylfluorophosphate (DFP) and 4-PAM (O-diisopropylphosphoryl-4-hydroximinomethylpyridinium-methiodide) was synthesised and the rate of the decomposition of the compound in nearly neutral aqueous solution determined by UV-spectroscopy. The reaction was subject to general base catalysis and followed first order-kinetics. The half-life determined was 38 ± 4 min with no measurable amount of 4-PAM being re-formed.