

Synthese von 6-Furyl-fulvenen

Von Prof. Dr. W. RIED und E. H. KOETTER¹⁾

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Die von C. H. Schmidt²⁾ kürzlich in dieser Zeitschrift mitgeteilte Synthese des 6-Furyl-fulvens und zweier seiner Vinylen-Homologen, veranlaßt uns, über einige Versuche zu berichten, die ausführlich später veröffentlicht werden sollen.

Wir konnten durch Kondensation von Cyclopentadien mit Furfurol in Gegenwart katalytischer Mengen Na-methylat ebenfalls das 6-Furyl-fulven mit den von Schmidt angegebenen Eigenschaften herstellen.

Weiterhin haben wir einige Furyl-ketone unter den gleichen Bedingungen mit Cyclopentadien zu 6-Furyl-6-alkyl- bzw. 6-Furyl-6-aryl-fulvenen kondensiert:

6-Furyl-6-äthyl-fulven: (aus Cyclopentadien und (Furyl-2)-äthylketon). Dunkelrotes Öl, das bei 0,4 Torr bei 80 °C unzersetzt destilliert.

6-Furyl-6-phenyl-fulven: (aus Cyclopentadien und (Furyl-2)-phenylketon). Sehr dickflüssiges, rotes Öl, das nicht destillierbar ist und sich beim Erhitzen über 150 °C (0,4 Torr) zersetzt.

Eingegangen am 25. August 1956 [Z 382]

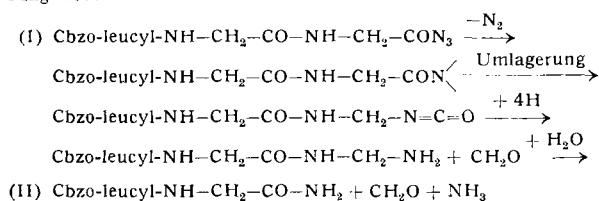
Peptid-Abbaureaktion unter Cyclisierungsbedingungen

Von Prof. Dr. K. HEYNIS, Dr. W. WALTER
und cand. chem. FRIEDRICH MÜLLER

Organische Abteilung des Chemischen Staatsinstituts,
Universität Hamburg

Versuche zur Verallgemeinerung der Methode zur Cyclisierung von Peptiden nach H. Winitz und J. S. Fruton³⁾ ergaben beim Carbobenzoxy-DL-leucyl-glycylglycylazid (I) unerwartete Reaktionsprodukte. Statt des Cycloleucyl-glycylglycins erhielten wir bei der Hydrierung von Carbobenzoxy-DL-leucyl-glycylglycylazid (I) mit Palladium-Schwarz in Essigester bei normaler Temperatur Carbobenzoxy-DL-leucyl-glycinamid (II) (R_f 0,82). Dies konnte aus den Cyclisierungsansätzen nach Reinigung mit Ionenaustauschern (Dowex 50, Amberlite IRA 400) kristallisiert erhalten werden und war mit einem nach R. A. Boissonas⁴⁾ dargestellten Vergleichspräparat identisch. Von II wird teilweise der Carbobenzoxy-Rest hydrierend abgespalten, denn es konnte auch DL-Leucyl-glycinamid (R_f 0,27) nachgewiesen werden. In untergeordnetem Maße traten drei weitere Stoffe auf, die nach F. Reindel und W. Hoppe⁵⁾ sowie P. W. G. Smith⁶⁾ papierchromatographisch sichtbar gemacht werden konnten (R_f 0,38; 0,62; 0,90; Pyridin-Amylalkohol-Wasser⁷⁾, Schleicher & Schüll 2043 b). Das Produkt R_f 0,90 war mit Carbobenzoxy-DL-leucyl-glycylglycinamid identisch.

Das Carbobenzoxy-Tripeptidazid I wird also unter hydrierenden Bedingungen vom Carboxyl-Ende zum Carbobenzoxy-Dipeptidamid II abgebaut. Da wir bei der Reaktion die Bildung von Formaldehyd nachwiesen, schlagen wir folgende Formulierung vor:



Die von Winitz und Fruton³⁾ am Carbobenzoxy-DL-phenylalananyl-glycylglycylazid zur Auslösung des Ringschlusses benutzte Abhydrierung des Carbobenzoxy-Restes vollzieht sich in unserem Beispiel, wie das in geringer Menge auftretende Leucyl-glycinamid anzeigt, nur in untergeordnetem Maße.

Offenbar ist die unter Abbau des C-Glycin-Restes (= Carboxylen-endständiges Glycin)⁸⁾ verlaufende Reaktion vor der Hydrogenolyse der Carbobenzoxy-Gruppe so bevorzugt, daß das Cyclisierungsprodukt sich nur in geringer Menge bilden kann. Das Verfahren kann demnach nicht ohne weiteres als verallgemeinerungs-

¹⁾ Teil der Diplomarbeit E. H. Koetter, Frankfurt/M. 1956.

²⁾ Diese Ztschr. 68, 491 [1956].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 3040 [1953].

⁴⁾ R. A. Boissonas, St. Gutmann, P. A. Jaguenaud u. J. P. Waller, Helv. chim. Acta 38, 1491 [1955].

⁵⁾ Chem. Ber. 87, 1107 [1954].

⁶⁾ Private Mittteil.

⁷⁾ K. Heyns u. G. Anders, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 287, 1 [1951].

⁸⁾ Z. Naturforsch. 7b, 677 [1952]; 7b, 129 [1955].

fähig angesehen werden, wobei zu klären bleibt, ob ein Ringschluß durch veränderte Hydrierungsbedingungen erzwungen werden kann.

Der von uns gefundene hydrierende Abbau von Polypeptidaziden mit C-Glycin führt im Endergebnis zu dem gleichen Abbau-Schritt von der Carboxyl-Gruppe her wie der von K. Heyns und K. Stange⁹⁾ beschriebene Abbau der Silbersalze von Polypeptiden mit Brom bzw. N-Bromsuccinimid. Es wird die C-Aminosäure als Aldehyd abgespalten, während das der C-Aminosäure benachbarte Glied der Polypeptid-Kette als Amid auftritt.

Mit der Untersuchung, ob auch andere C-Aminosäuren außer Glycin dem hydrierenden Abbau der Azide unterworfen werden können, sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 20. August 1956 [Z 380]

Hydramin-Spaltung von α -Aryl- β -oxy-alkylaminen*)

Von Prof. Dr. H.-W. BERSCH und Apotheker D. FUNKE
Aus dem Institut für pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der T. H. Braunschweig

Nach den bisher bekannten Beispielen der sog. Hydramin-Spaltung lassen sich β -Aryl- β -oxy-alkylamine durch Kochen mit Säuren oder Erhitzen der salzauren Salze unter Eliminierung von HNR_2 zu Ketonen oder Aldehyden zersetzen. Einer gleichgearteten Spaltung unterliegen auch α -Aryl- β -oxy-alkylamine. So wird aus α -Diphenyl- β -oxy-äthyl-dimethylamin durch Kochen mit 85 proz. Phosphorsäure oder rauchender Salzsäure Diphenyl-acetaldehyd gebildet, doch verläuft die Spaltung mit etwas schlechteren Ausbeuten und nicht ganz so leicht wie die Zersetzung von β -Diphenyl- β -oxy-äthyl-dimethylamin unter gleichen Bedingungen. Aus α -Phenyl- α -methyl- β -oxy-äthyl-dimethylamin konnte zu etwa 45 % α -Phenyl-propionaldehyd, der bei längerem Stehen zu einer Verbindung vom F_p = 72 °C polymerisiert, isoliert werden. Zur Identifizierung des α -Phenyl-propionaldehydes eignet sich besonders die von Wanlick¹⁾ empfohlene Kondensation mit Di-anilinoäthan zum entsprechenden Tetrahydroimidazol von F_p = 86 °C. Die Spaltung beim α -Phenyl- β - α -methyl-oxy-äthyl-dimethylamin beginnt erst nach etwa viertelstündigem (H_3PO_4 , 85 %) oder einstündigem (HCl, konz.) Kochen und verläuft langsam. Die gleichzeitig auftretenden schwerflüchtigen, harzartigen Substanzen wurden nicht untersucht. Bei Fehlen eines Aromaten in α -oder β -Stellung zum Stickstoff konnten keine Spaltungen von β -Oxyaminen beobachtet werden. So wurden α , α -Diäthyl- β -oxy-äthyl-dimethylamin oder β -tert.-Butyl- β -oxy-äthyl-dimethylamin durch mehrstündigtes Kochen mit 85 proz. Phosphorsäure nicht verändert, obwohl bei letzterem Beispiel auch eine Retropinakolin-Umlagerung hätte eintreten können.

Eingegangen am 3. August 1956 [Z 375]

Carbocyclen durch Hofmann-Abbau**)

Von Prof. Dr. H.-W. BERSCH, Dr. A. v. MLETZKO,
Apotheker K. H. FISCHER und Lebensmittelchemiker
H. VOGEL

Aus dem Institut für pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der T. H. Braunschweig

Durch Hofmann-Abbau des o-Benzyl-benzyl-trimethylammoniumhydroxyds I waren zwei diastereomere gesättigte Kohlenwasserstoffe der Summenformel $C_{28}H_{24}$, F_p = 207 °C und F_p = 176 °C, erhalten worden, für die Formel II mit gegenständigen Phenyl-Gruppen²⁾ angenommen wurde. Diese Formulierung wurde fragwürdig, nachdem durch Wittig und Mitarbeiter³⁾ beim Hofmann-Abbau der quartären Base III eine Substanz erhalten wurde, die die Formel IV mit vicinaler Anordnung der o-Dimethyl-aminophenyl-Reste zuerteilt wurde, da sie durch Aufsprenzung mit K-Na-Legierung nach Hydrolyse die synthetisch bewiesene Verbindung V lieferte. In der Tat kommt auch den beiden diastereomeren Kohlenwasserstoffen F_p = 207 °C und F_p = 176 °C die Formulierung VI zu, da sie sich beide glatt mit K-Na-Legierung in Dioxan spalten und durch Hydrolyse in die synthetisch bewiesene Verbindung VII überführen lassen.

Analog läuft sich auch VIII zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff der Summenformel $C_{40}H_{32}$, F_p = 159 °C, abbauen, dem die Formel IX zukommen muß, da er durch Schütteln mit K-Na-

^{*)} Prof. Dr. K. Kindler zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

^{**) Prof. Dr. Dr. med. h. c. F. v. Bruchhausen zum 70. Geburtstag gewidmet.}

²⁾ H.-W. Bersch u. R. Meyer, diese Ztschr. 64, 596 [1952]; Arch. Pharmaz. Ber. dtsc. pharmaz. Ges. 287, 613 [1954].

³⁾ G. Wittig, G. Closs u. F. Mindermann, Liebigs Ann. Chem. 594, 89 [1955].