

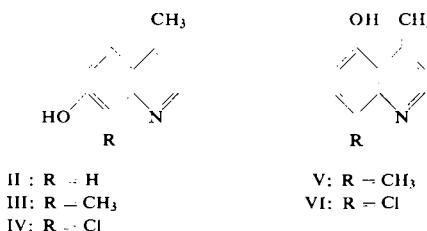
Synthese von Heterocyclen mit β -Keto-butyraldehyd

Hans-J. Teuber, Frankfurt/M.

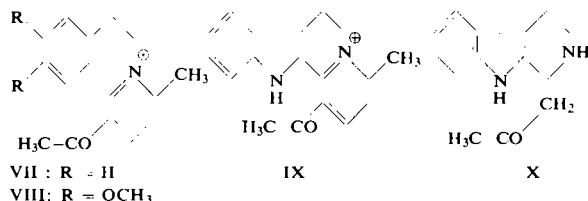
GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen am 6. Dez. 1961

β -Keto-butyraldehyd-dimethylacetal (I) sowie das hieraus gebildete 1-Methoxy-butenon wurden umgesetzt mit:

A. Primären aromatischen Aminen, von denen m-Aminophenol über die Stufe des Anilinobutenons hinaus zu 7-Hydroxy-lepidin (II) reagiert. 2-Methyl- und 2-Chlor-3-amino-phenol liefern III bzw. IV. 4-Methyl- und 4-Chlor-3-amino-phenol ergeben V und VI (S. Benz). Konz. H_2SO_4 (Verfahren nach Combes) ist für den Chinolinringschluß bei II - VI nicht erforderlich [1]. Aus II und V wurden mit Kalium-nitrosodisulfonat das zugehörige 7.8- und 5.6-Lepidin-chinon dargestellt.

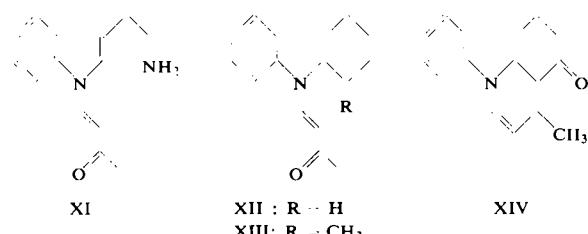


B. An aliphatischen Aminen reagieren β -Phenyl-äthylamin, sein 3,4-Dimethoxy-Derivat sowie Tryptamin in Eisessig so gleich mit 2 Mol. I unter Pyridin- bzw. Chinolin-Ringschluß zu VII (VIII) bzw. IX, die durch Permanganat zu α -Pyridonen (nach Hydrierung Sechsring-Lactamen; IR-Spektrum) abgebaut werden (G. Wenzel; U. Hochmuth). IX ist auch über die aus wäßriger Lösung erhältliche Zwischenstufe X zu gewinnen.



IX interessiert im Zusammenhang mit Synthesen in der Yohimbins- und Reserpine-Reihe. Bei VII und VIII bleibt ein zusätzlicher Isochinolinringschluß (Typ: Berbinalkaloide) aus.

C. Indol liefert mit I in stark salzsaurer Lösung I(β -Indolyl)-buten-(1)-on(3). Indole mit blockierter β -Stellung reagieren unter N-Substitution: Aus Tryptamin entsteht XI, aus Tetrahydrocarbazol und seinem 1-Methylderivat zu mehr als 90 % XII und XIII (D. Cornelius).



[1] Offenbar ist das phenolische Hydroxyl im m-Aminophenol (im Gegensatz zum p-Aminophenol) dem sauren Kondensationsmittel bis zum gewissen Grade gleichwertig. — Aminophenol-äther cyclisieren mit I erst in Gegenwart von konz. H_2SO_4 : Vgl. DBP. 1017613 vom 3. 4. 1958 (Farbenfabriken Bayer; Erfinder F. Mietzsch, H. Andersag u. H. Maus).

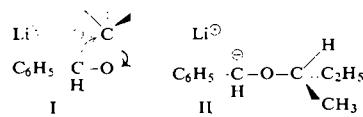
2-Keto-tetrahydrocarbazol [2] liefert die violette Verbindung XIV. 1- und 4-Keto-tetrahydrocarbazol sowie 11-Methyl-tetrahydrocarbazolenin reagieren mit I nicht. [VB 556]

Stereochemie und Reaktionsmechanismus der Umlagerung anionisierter Äther

U. Schöllkopf, Heidelberg

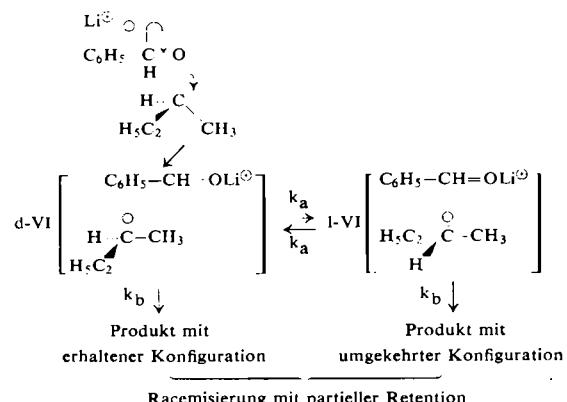
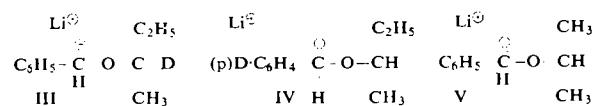
GDCh-Ortsverband Bonn, 5. Dezember 1961

Bei der Wittig-Umlagerung mit einem aliphatischen C-Atom als wanderndem Rest könnte es sich um eine S_{Ni}-Substitution gemäß I mit gleichzeitigem Ligandenaustausch „von vorne her“ handeln. Um dies zu prüfen wurde der Ablauf der



Umlagerung des optisch aktiven Lithium-benzyl-sek. butyläthers (II) untersucht. II isomerisiert sich in verschiedenen Solventien und bei unterschiedlichen Temperaturen mit 82 bis 67 % Racemisierung; die restliche Aktivität bleibt im Sinne einer Retention der Konfiguration erhalten. Kontrollversuche ergaben, daß die Aktivität während der Umlagerung und nicht vorher oder nachher verlorengeht. Bei der Isomerisation des Lithium-benzyl-sek. butyl-(2-d)-äthers (III) wird das Deuterium nicht gegen H ausgetauscht.

Kreuzungsversuche mit IV und V zeigten, daß in Tetrahydrofuran/Äther bei -56 °C nur etwa 7 % der anionisierten Äther einen intermolekularen Reaktionsweg gehen. Unter denselben Reaktionsbedingungen beträgt die Racemisierung rund 80 - 82 %. Sie ist demnach nur zu einem ganz geringen Teil auf einen intermolekularen Reaktionsweg zurückzuführen.



Ein Chemismus, mit einem Ionenpaar d-VI bzw. l-VI dürfte die bisherigen Ergebnisse befriedigend erklären. Das Ausmaß der Racemisierung hänge vom Verhältnis der Konstanten k_a und k_b ab. — Ersetzt man Wasserstoff im wandernden Rest durch Phenyl, so geht die Racemisierung von etwa 80 % auf 20 % zurück, was so erklärt wird, daß beim Austausch von H gegen -C₆H₅ k_a stärker zurückgeht als k_b . [VB 554]

[2] H.-J. Teuber u. D. Cornelius, unveröffentlicht.