

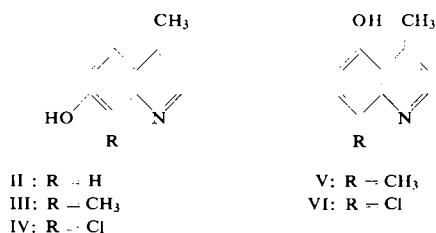
## Synthese von Heterocyclen mit $\beta$ -Keto-butyraldehyd

Hans-J. Teuber, Frankfurt/M.

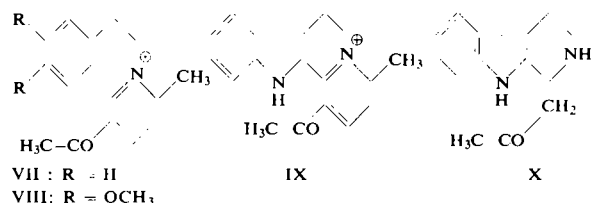
GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen am 6. Dez. 1961

$\beta$ -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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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-Epidin-chinon dargestellt.

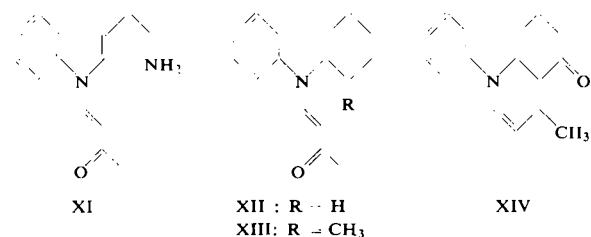


B. An aliphatischen Aminen reagieren  $\beta$ -Phenyl-äthylamin, sein 3.4-Dimethoxy-Derivat sowie Tryptamin in Eisessig sogleich mit 2 Mol. I unter Pyridin- bzw. Chinolizin-Ringschluß zu VII (VIII) bzw. IX, die durch Permanganat zu  $\alpha$ -Pyridonen (nach Hydrierung Sechsring-Lactamen; IR-Spektrum) 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 Yohimbin- und Reserpinreihe. Bei VII und VIII bleibt ein zusätzlicher Isochinolinringschluß (Typ: Berbinalkaloide) aus.

C. Indol liefert mit I in stark salzsaurer Lösung 1( $\beta$ -Indolyl)-buten-(1)-on(3). Indole mit blockierter  $\beta$ -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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Vgl. DBP. 1017613 vom 3. 4. 1958 (Farbenfabriken Bayer; Erfinder F. Mietzsch, H. Andersag u. H. Maus).

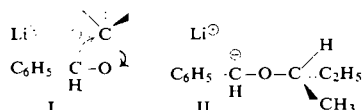
2-Keto-tetrahydrocarbazol [2] liefert die violette Verbindung XIV. 1- und 4-Keto-tetrahydrocarbazol sowie 11-Methyl-tetrahydrocarbazolenin reagieren mit I nicht. [VB 556]

## Stereochemie und Reaktionsmechanismus der Umlagerung anionisierter Äther

U. Schöllkopf, Heidelberg

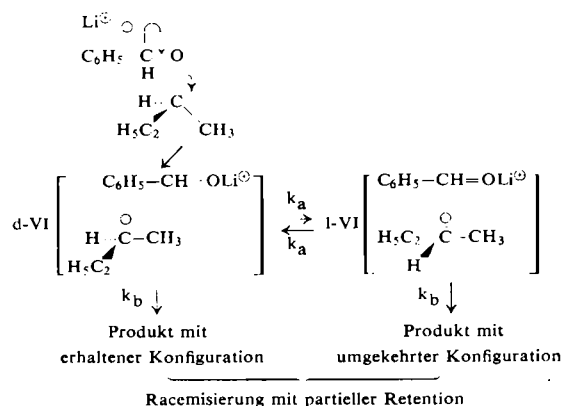
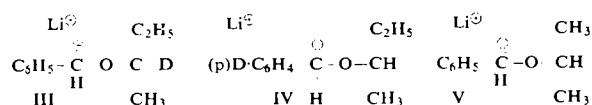
GDCh-Ortsverband Bonn, 5. Dezember 1961

Bei der Wittig-Umlagerung mit einem aliphatischen C-Atom als wanderndem Rest könnte es sich um eine  $\text{S}_{\text{N}}\text{I}$ -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. butyl-äthers (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  $-56^\circ\text{C}$  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 Mechanismus, mit einem Ionenpaar d-VI bzw. l-VI dürfte die bisherigen Ergebnisse befriedigend erklären. Das Ausmaß der Racemisierung hinge 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  $\text{C}_6\text{H}_5$   $k_a$  stärker zurückgeht als  $k_b$ . [VB 554]

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