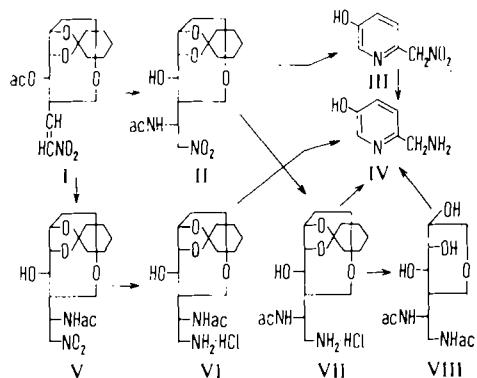


IV überführbar. Der Nitrozucker II ergibt nach Hydrolyse eine Umwandlung des freien Zuckers in das Pyridinderivat III, dessen Hydrierung IV liefert.



Die Versuche zeigen, daß 5-Acetamidozucker (wie VIII) in der Furanose-Form vorliegen, daß jedoch bei Verseifung der 5-Acetamidogruppe eine Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit der Aminogruppe am C-Atom 5 eintritt. Die als Intermediärprodukte angenommenen „Piperidinosen“ spalten sofort, vermutlich über ein Δ_1 -Piperidein und anschließende Enolisierung, 3 Mol H_2O ab unter Aromatisierung zu 3-Hydroxypyridin-Derivaten. Verbindungen die aus sterischen Gründen kein Sechsringacetal bilden können wie 5-Amino-3,6-anhydro-5-desoxy-1-idose [1] (aus VII durch Desaminierung erhältlich) geben diese Umwandlung nicht.

Eingegangen am 14. Mai 1962 [Z 297]

[1] Vgl. M. L. Wolfrom et al., Abstr. Papers 141. Meeting Amer. chem. Soc. 7D (1962).

Wurtz-Synthesen mit Naphthalin-natrium [1]

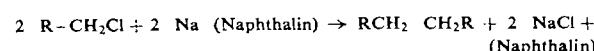
Von Dipl.-Chem. H. Güsten und Prof. Dr. L. Horner

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

Bei unseren Untersuchungen über die präparativen Anwendungsmöglichkeiten des Naphthalin-natriums [2, 3] haben wir das von Scott [4] eingeführte Reagenz als „gelöstes Natrium“ verwendet. Besonders gute Resultate erzielten wir bei der Wurtz-Synthese [5]:

Tropft man die grüne Lösung des Naphthalin-natriums, dargestellt in der bereits beschriebenen Apparatur [3], in die auf $-60^{\circ}C$ gekühlte Lösung eines organischen Halogenids, so entfärbt sich der einfallende Tropfen sofort. Die Lösung trübt sich schnell von ausfallendem Natriumhalogenid. Arbeitet man unter Reinstickstoff in absol. Tetrahydrofuran und mit reinen, trockenen Substanzen, so läßt sich die Reaktion scharf austitrieren. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abdestilliert und mit Wasserdampf das zurückgebildete Naphthalin entfernt. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation fällt bei Verwendung von Benzylhalogeniden das Dimerisierungsprodukt meistens sehr rein an. Man kann auch mit katalytischen Mengen an Naphthalin arbeiten; auf die Wasserdampfdestillation kann dann verzichtet werden. Die Rohausbeuten liegen meist über 90 %. (Über ähnliche Versuche mit Tetraphenyläthylen-dinatrium wurde kürzlich von E. Müller und G. Röscheisen [6] berichtet.)

Die Umsetzung von Naphthalin-natrium mit Benzylhalogeniden verläuft nach:



Folgende Verbindungen wurden umgesetzt (erste Zahl = Fp [$^{\circ}C$], zweite Zahl = Ausbeute): R=Phenyl (51, 80); α -Naphthyl (163, 71); Benzhydryl (211, 71); 3,4-Dichlorphenyl (184, 6); 9-Bromfluoren (240, 64), Dichlordiphenylmethan liefert Tetraphenyläthylen (220, ca. 50).

Wie die Reaktion mit 3,4-Dichlorbenzylchlorid zeigt, reagiert Naphthalin-natrium mit organisch gebundenem Halo-

gen nicht sehr selektiv. Neben 50 % des unveränderten Ausgangsmaterials entstehen nur 6 % des erwarteten 3,3'-4,4'-Tetrachlordibenzyls neben unbekannten Reaktionsprodukten. Die Überführung von α,ω -Dicarbonsäureestern in die cyclischen Acyloine analog zu Hansley-Prelog-Stoll [7] gelingt mit Naphthalin-natrium nicht. Hierdurch wird erneut bestätigt, daß der genannte Acyloin-Ringschluß an der Oberfläche des metallischen Natriums abläuft.

Eingegangen am 30. Mai 1962 [Z 299]

[1] Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird.

[2] L. Horner, P. Beck u. H. Hoffmann, Chem. Ber. 92, 2088 (1959).

[3] L. Horner u. H. Güsten, Liebigs Ann. Chem. 652, 99 (1962).

[4] US. Pat. 2027000; C. A. 30, 1392 (1936).

[5] N. D. Scott, J. F. Walker u. V. L. Hansley, J. Amer. chem. Soc. 58, 2442 (1936).

[6] E. Müller u. G. Röscheisen, Chem. Ber. 90, 543 (1957).

[7] V. Prelog et al., Helv. chim. Acta 30, 1741 (1947).

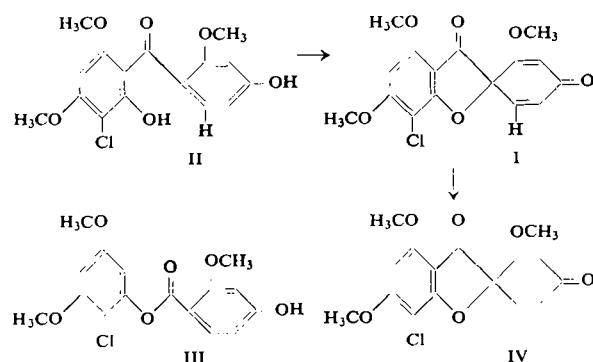
Synthese in der Griseofulvin-Reihe 6'-Desmethyl-griseofulvin

Von Dr. D. Taub und Dr. N. L. Wendler

Merck Sharp & Dohme Research Laboratories,
Merck & Co., Inc., Rahway, N. J. (USA)

Die Möglichkeit der Herstellung des 6'-Desmethyl-dehydrogriseofulvins (I) aus dem Phenol II erschien uns interessant. Dazu wurde zunächst II durch Kondensation von 2-Chlor-3,5-dimethoxyphenol mit 2-Methoxy-4-acetoxybenzoësäure in Trifluoressigsäureanhydrid bei $20^{\circ}C$ hergestellt [1]. Aus dem Kondensationsprodukt ließ sich II mit 2-proz. Kalilauge extrahieren; der neutrale Anteil ergab nach milder Verseifung zu III (Fp 192–196 °C) und folgender Friesscher Umlagerung mit $TiCl_4$ in Nitrobenzol-Lösung [2] zusätzliche Mengen von II.

Versuche, II in 6'-Desmethyl-dehydrogriseofulvin (I) mit Kaliumeisen(III)-cyanid zu überführen, gaben nur Ausbeuten von ungefähr 1 %. Hingegen konnte II mit Bleioxyd in 50 % Äther-Aceton [3] glatt in 80–90-proz. Ausbeute in I überführt werden (Fp 345–350 °C).



Das 6'-Desmethyl-dehydrogriseofulvin wurde mit Wasserstoff/Palladium-Kohle reduziert und anschließend mit Zinkstaub in Essigsäure behandelt [4]. Das erhaltene Produkt ließ sich in alkalilösliches Benzophenon, II (35 %) und einen neutralen Anteil zerlegen. Dieser wurde schließlich auf Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt und ergab als Hauptbestandteil (70–80 %) reines 6'-Desmethyl-griseofulvin (IV, Fp 227–228 °C) und 6'-Desmethyl-2',3'-dihydrogriseofulvin.

Eingegangen am 12. Juni 1962 [Z 304]

[1] D. Taub et al., Chem. and Ind. 1962, 557.

[2] N. M. Cullinane u. B. F. R. Edwards, J. chem. Soc. (London) 1957, 3016.

[3] C. H. Hassall u. J. R. Lewis, J. chem. Soc. (London) 1961, 2312.

[4] C. H. Kuo et al., Chem. and Ind. 1960, 1627.