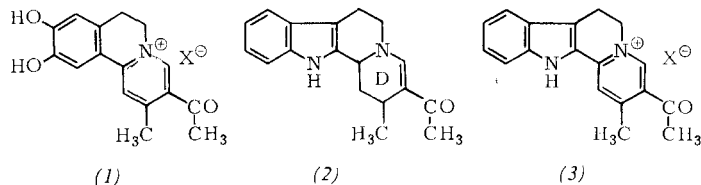


Synthese von Heterocyclen und Modellreaktionen zur Alkaloid-Biogenese

H.-J. Teuber, Frankfurt/M.

GDCh-Ortsverband Mülheim/Ruhr, am 11. November 1964

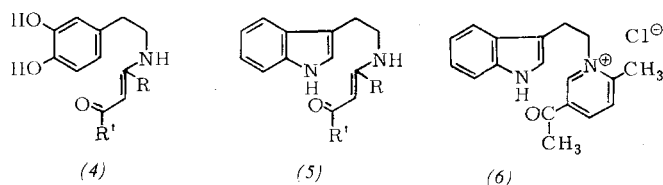
Dopaminhydrochlorid reagiert in Wasser mit Acetessigaldehyd-dimethylacetal oder 1-Methoxy-1-buten-3-on zu Verbindung (1); Tryptamin-hydrochlorid ergibt ein Gemisch von (2) und (3) [1].



X = Cl

Die ungefähr am Neutralpunkt ablaufende Reaktion ist mit der Hypothese vereinbar, daß zur Biogenese von Indolalkaloiden der α -Reihe Essigsäurereste statt einer aromatischen Aminosäure vom Phenylalanin-Typ verwendet werden [2]. Da in (2) [(3)] Ring D ausschließlich aus „Acetat-Einheiten“ aufgebaut ist, wäre bei Indolalkaloiden der α -Reihe das C₁-Stück (Formaldehyd-Äquivalent) statt in Ring D in Ring E lokalisiert zu denken (einer Brücke zwischen den CH₃-Gruppen von (2) [(3)] entsprechend). Die bisherigen Markierungsversuche scheinen eine Entscheidung noch nicht zuzulassen [3].

Enamine vom Typ (4) und (5) (R = H oder Alkyl, R' = Alkyl oder Aryl) cyclisieren beim Versuch, sie in ihre Hydrochloride überzuführen, nach Art einer Pictet-Spengler-Reaktion zu den in 1-Stellung mono- oder disubstituierten Derivaten des Tetrahydroisochinolins bzw. Tetrahydro- β -carbols. Diese Verbindungen können ihrerseits zu Heterocyclen



vom Typ (1)–(3) umgesetzt werden (D. Laudien, Th. Raabe). Dihydroresorcin ergibt mit Tryptamin-hydrochlorid ein (5) analoges Enamin. Tryptaminobutenon [(5), R = H, R' = CH₃] bildet mit Säuren das Pyridiniumsalz (6). [VB 886]

[1] H.-J. Teuber u. U. Hochmuth, Tetrahedron Letters 1964, 325; H.-J. Teuber u. D. Laudien, Angew. Chem. 76, 534 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 507 (1964); H.-J. Teuber, O. Glo-sauer u. U. Hochmuth, Chem. Ber. 97, 557 (1964); Th. Raabe, Diplomarbeit, Universität Frankfurt/M., 1964.

[2] Übersicht: R. Robinson, Pure appl. Chem. 6, 601 (1963).

[3] Vgl. die widersprechenden Ergebnisse von E. Leete u. S. Ghosal, Tetrahedron Letters 1962, 1179 sowie von A. R. Battersby, R. Binks, W. Lawrie, G. V. Parry u. B. R. Webster, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 369.

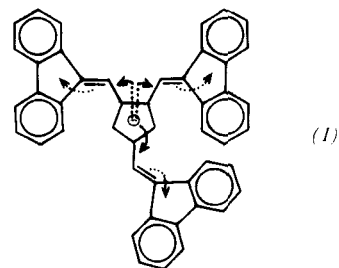
Neues aus der Chemie der Quasiaromaten

Ch. Jutz, München

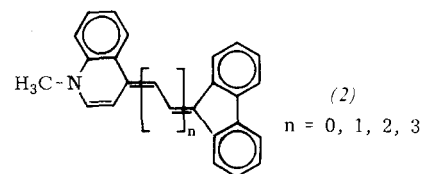
GDCh-Ortsverband Düsseldorf, am 7. Dezember 1964

Als sauerster aller bisher bekannten Kohlenwasserstoffe wurde das 3,4-Bis-(9'-fluorenylidemethyl)-6-(9'-fluorenyl)-fulven (rote Nadeln; Fp = 234,5°C) über sein Anion (1) [λ_{\max} = 588 m μ ; log ϵ = 4,87] aus 3,4-Bis-(9'-fluorenyliden-

methyl)-6-dimethylamino-fulven und Fluoren-Lithium synthetisiert. Im Anion (1) kann die Ladung in vier cyclischen π -Sextetten stabilisiert werden.

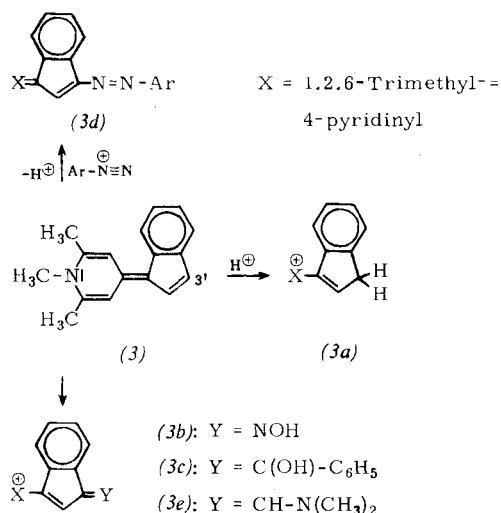


Den 9-Aminofulvenen sind die tieffarbigen Heterologen des Sesquifulva-polyens verwandt. Die vinylogenen 1-Methyl-4(2)-fluorenyliden-1,4(1,2)-dihydrochinoline, z. B. (2), wurden durch Umsetzung entsprechender Polymethinsalze mit Fluoren und Natriummethylat erhalten. Bei Protonierung mit Mineralsäuren an der 9-Stellung des Fluorenrests erhält man Chinolinium-Salze.

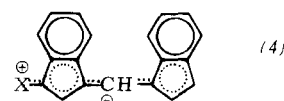


Ein Vinyloges des 1-Methyl-4-cyclopentadienyliden-1,4-dihydropyridins mit n = 3, eine stark basische, empfindliche blaue Verbindung, konnte analog gewonnen werden.

1,2,6-Trimethyl-4-cyclopentadienyliden(indenyliden)-1,4-dihydropyridine eignen sich besonders als Modelle für elektrophile Substitutionen an quasiaromatischen Systemen. Die Indenyliden-Verbindung (3) wird in 3'-Stellung protoniert (3a), nitrosiert (3b), benzyliert (3c), kuppelt mit arom. Diazoniumsalzen (3d) und wird durch Dimethylformamid/Phosphoroxchlorid (3e) sowie durch Azastreptocyanin-Kationen substituiert.



In den Salzen vom Typ (3e) verdrängen Cyclopentadien-Natrium oder Inden-Natrium die sekundäre Aminogruppe



unter Bildung tieffarbiger Merocyanine mit „verkappter“ Carbanionomethin-Struktur (4). [VB 887]