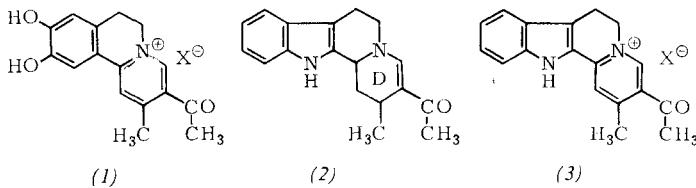


Synthese von Heterocyclen und Modellreaktionen zur Alkaloid-Biogenese

H.-J. Teuber, Frankfurt/M.

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

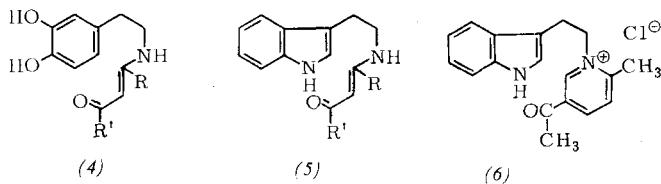
Dopaminhydrochlorid reagiert in Wasser mit Acetessigaldehyd-dimethylacetal oder 1-Methoxy-1-buten-3-on zu Verbindung (1); Tryptamin-hydrochlorid ergibt ein Gemisch von (2) und (3) [1].



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, $R' = \text{Alkyl}$ 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 Tetrahydroisoquinolins bzw. Tetrahydro- β -carbolins. 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' = CH_3] bildet mit Säuren das Pyridiniumsalz (6). [VBR 8861]

[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. Glössauer 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.

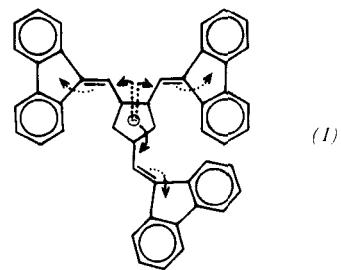
Neues aus der Chemie der Quasiaromaten

Ch. Jutz, München

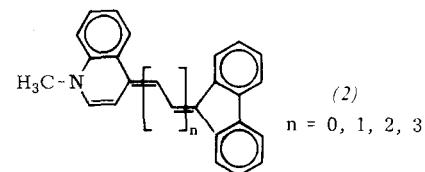
GDCh-Ortsverband Düsseldorf, am 7. Dezember 1964

Als sauerster aller bisher bekannten Kohlenwasserstoffe wurde das 3,4-Bis-(9'-fluorenylidemethyl)-6-(9'-fluorenyl)-fulven (rote Nadeln; $F_p = 234,5^\circ\text{C}$) über sein Anion (1) [$\lambda_{\text{max}} = 588 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,87$] aus 3,4-Bis-(9'-fluorenylidemethyl)-

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

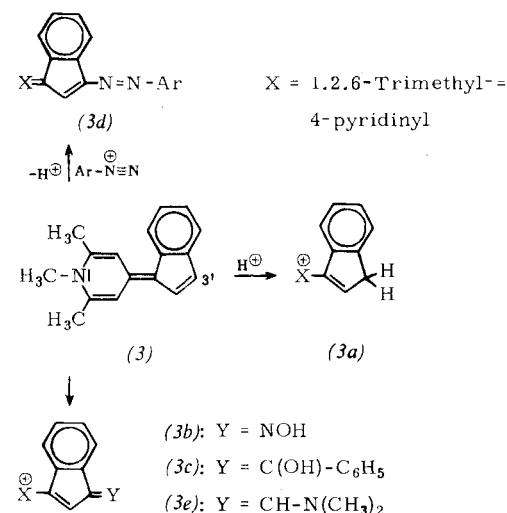


Den 9-Aminofulvenen sind die tiefroten Heterologen des Sesquifulva-polyens verwandt. Die vinylogen 1-Methyl-4(2)-fluorenylidene-1,4(1,2)-dihydrochinoline, z. B. (2), wurden durch Umsetzung entsprechender Polymethinsalze mit Fluoren und Natriummethylat erhalten. Bei Protonierung mit Mineralsäuren an der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

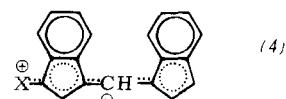


Ein Vinylogen des 1-Methyl-4-cyclopentadienyliden-1,4-dihydropyridins mit $n = 3$, eine stark basische, empfindliche blaue Verbindung, konnte analog gewonnen werden.

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), benzoyliert (3c), kuppiert mit aromat. Diazoniumsalzen (3d) und wird durch Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid (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 8871]