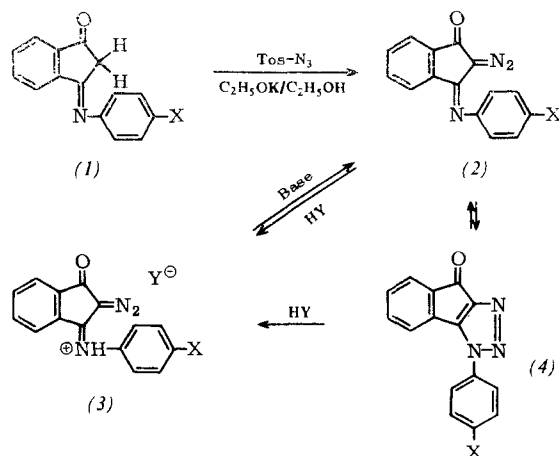


# Synthese von 1.2.3-Triazolen und isomeren $\alpha$ -Diaziminen durch Diazogruppenübertragung mit Tosylazid

M. Regitz, Saarbrücken

Führt man in Verbindungen der allgemeinen Formel  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}-$  mit Tosylazid eine Diazogruppe ein, so findet eine Cyclisierung zu 1.2.3-Triazolen statt [1]. Dagegen entstehen aus den Carbanionen von (1), X = H oder Cl, bei der Diazogruppenübertragung stabile  $\alpha$ -Diazioimine (2).



Substituenten X mit (-E)-Effekt (z. B. CH<sub>3</sub>, J, OCH<sub>3</sub>) bewirken auch hier den Triazol-Ringschluß zu (4). Bei kurzem Schmelzen und Abkühlen bilden sich aus (4) die isomeren  $\alpha$ -Diazioanile (2) zurück. Mit starken Mineralsäuren HY (Y = Cl, Br, ClO<sub>4</sub>) erhält man aus (4) oder (2) die stabilen  $\alpha$ -Diazioimoniumsalze (3), die bei Basenzusatz (2) oder auch (4) zurückliefern. Die  $\alpha$ -Diazioimine (2) cyclisieren beim Umkristallisieren aus höher siedenden Lösungsmitteln wieder zu 1.2.3-Triazolen (4), wenn X = CH<sub>3</sub>, J, OCH<sub>3</sub>.

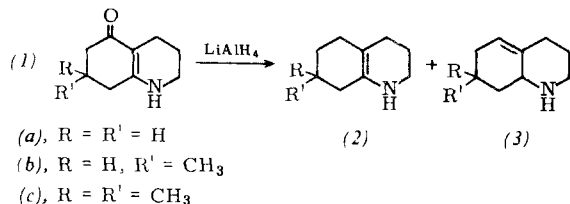
[1] M. Regitz, Angew. Chem. 77, 428 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 431 (1965).

45

## Reduktion vinyloger Amide mit Lithiumaluminiumhydrid

H. Reinshagen, Darmstadt

Von den Octahydrochinolinketonen (1) werden (1a) durch LiAlH<sub>4</sub> in siedendem THF zum Enamin (2a), die Verbindungen (1b) und (1c) auch zu den Allylaminen (3) reduziert.

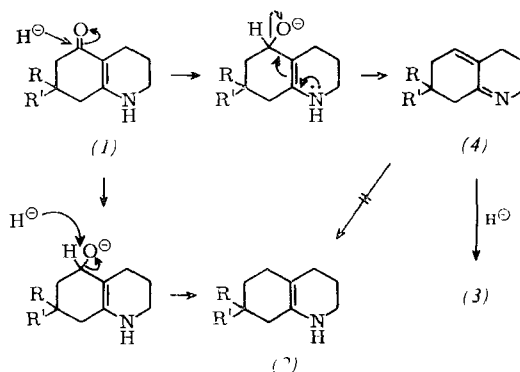


Die Richtung der Reduktion ist unabhängig vom Lösungsmittel, aber abhängig von der Temperatur. Sowohl (1b) als auch (1c) werden in siedendem Dioxan zu einem Gemisch der Verbindungen (2) und (3) reduziert. Das Verhältnis von Enamin zu Allylamin ist in beiden Fällen ähnlich.

Bei der Reduktion vinyloger Amide mit LiAlH<sub>4</sub> greift ein Hydridäquivalent an der Carbonyllücke an. Bei der Reaktion, die zu Allylaminen führt, folgt die Eliminierung des Sauerstoffs und die Reduktion der CN-Doppelbindung des intermediär entstandenen Hexahydrochinolins (4).

Da (2a) nicht durch Reduktion von (4a) gebildet wird, müssen die Enamine auf eine andere Weise entstehen. Offen-

bar wird hier der Sauerstoff in einer nucleophilen Substitution von einem zweiten Hydridäquivalent verdrängt. Die Tatsache, daß bei höherer Temperatur die Reduktion bevorzugt unter Bildung des Enamins verläuft, zeigt, daß auf diesem Weg eine erhöhte Energiebarriere zu überwinden ist.

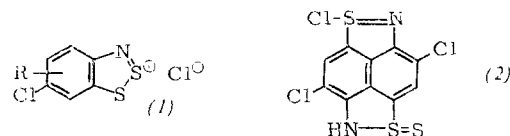


46

## Die Herz-Reaktion beim 1.5-Diaminonaphthalin

W. Ried und J. Valentin, Frankfurt/Main

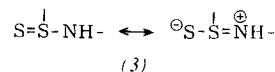
Die Einwirkung von überschüssigem Dischwefelchlorid S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf primäre aromatische Amine führt zu „Thiazthioniumchloriden“ der allgemeinen Formel (1).



Bei der Einwirkung von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 1.5-Diaminonaphthalin erhielt M. Schubert einen prachtvoll violetten Körper von der Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, der nach seinen Eigenschaften nicht zur Klasse der Thiazthioniumchloride gehört. Für diese Substanz wird die Struktur (2) vorgeschlagen.

Folgende Ergebnisse dienen zum Strukturbeweis:

1. Aus 2.6-Dichlor-1.5-diaminonaphthalin und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entsteht ebenfalls (2).
2. Eines der drei Schwefelatome kann durch Thermolyse, durch Einwirkung von Silbernitrat in Eisessig oder durch Zinkstaub in Eisessig abgespalten werden unter Bildung schwach gelber Produkte.
3. Durch reduktiven Abbau gelangt man je nach Bedingungen zu Derivaten des 1.5-Diaminonaphthalins oder des Dimercapto-1.5-diaminonaphthalins, wodurch zwei N-S-Bindungen und zwei C-S-Bindungen bewiesen werden.
4. Durch Einführung von einem oder zwei Sauerstoffatomen erhält (2) den Charakter von Sulfochloriden. Unter Berücksichtigung der IR-Spektren läßt sich daraus das Strukturelement -N=S-Cl ableiten. Energischere Oxydation führt zur Substitution eines Schwefelatoms durch Sauerstoff. Unter Berücksichtigung der IR-Spektren und des unter 2. erwähnten Verhaltens spricht dies für eine Thiosulfonamidgruppierung (3).



47

## Eine neuartige Indolsynthese

P. Rosenmund, W. Haase und D. Sauer, Frankfurt/Main

Aus o-Nitrophenylessigsäurechlorid und 1-(N-Morpholino)-cyclohexen (1), -cyclopenten (2) sowie -1-phenyläthen (3) werden nach der Methode von Hünig [1] in guter Ausbeute

[1] S. Hünig, E. Benzing u. E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 (1957).

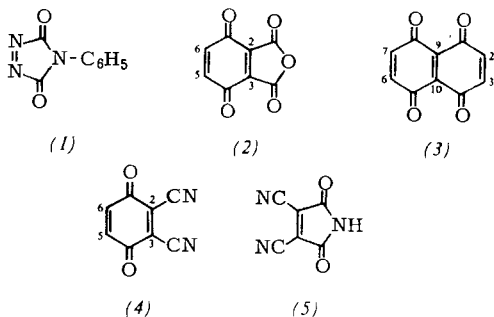
1,3-Diketone erhalten. Aus (1) entsteht 2-(o-Nitrophenylacetyl)-cyclohexanon. Mit Ausnahme des Diketons aus (2) kristallisieren die Produkte gut. Alle Produkte geben die  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion auf enolisierbare Verbindungen und zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische, stark ins langwellige verschobene Bande einer chelatisierten Carbonylgruppe. Bei der Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$  in Äther bilden sich in der Hauptsache Indole, nachgewiesen durch Analyse, Zimtaldehydreaktion und UV-Spektrum. Durch Kondensation der durch Reduktion der Nitrogruppe entstehenden aromatischen Aminogruppe mit der  $\delta$ -ständigen Carbonylgruppe können sich als Nebenprodukte die isomeren Benzazepine bilden, die sich quantitativ und präparativ an Kieselsäulen (Chloroform/Essigester) trennen lassen. Die Azepine enthalten eine vinylloge, zum aromatischen Ring konjugierte Säureamidstruktur, wodurch ihr UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ m}\mu$ ) erklärlich wird. Die Reduktion von 2-(2-Oxocyclohexyl)-indol mit  $\text{NaBH}_4$  oder Raney-Nickel ergibt Alkohole mit wechselndem cis-trans-Verhältnis. Durch Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak oder Methylamin erhält man die entsprechenden prim. bzw. sek. Amine. Umsetzung von 2-(2-Aminocyclohexyl)-indol mit Benzaldehyd führt in glatter Reaktion zum 3,4-Tetramethylen-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-5H-pyrido [4,3-b] indol. Aus 2-(2-Methylaminocyclohexyl)-indol und Bromessigester erhält man 2-(N-Äthoxycarbonylmethyl-N-methyl-2-aminocyclohexyl)-indol, das zur Säure verseift werden kann. Die Cyclisierung bei  $110^\circ\text{C}$  mit Polyphosphorsäure liefert eine basische Verbindung, deren UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ m}\mu$ ) dem des Indol-3-aldehyds und des 3-Acetylindols entspricht. Möglicherweise bildet sich also unter Wasseraustritt und Kondensation mit der 3-Stellung des Indols ein neuer siebengliedriger Ring, womit ein Teilgerüst der Iboga-Alkaloide totalsynthetisch aufgebaut worden wäre.

48

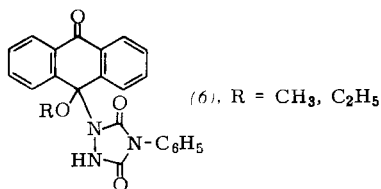
#### Reaktionsfähigkeit von Dienophilen und Fähigkeit zur Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen

J. Sauer und B. Schröder, München

In präparativen und kinetischen Versuchen wurden die Dienophile (1)–(5) studiert. (1) übertrifft bei der Addition an trans,trans-1,4-Diphenylbutadien, 2-Chlorbutadien und Hexachlorbutadien das Tetracyanäthylen in der Reaktions-



geschwindigkeit (RG) um einen Faktor von  $10^2$ – $10^4$  in den RG-Konstanten ( $20^\circ\text{C}$ , Dioxan). Die Diels-Alder-Addukte von (1) an 9,10-Dialkoxyanthracene zerfallen bei  $20^\circ\text{C}$  in  $10^{-3} \text{ M}$  Lösung teilweise in die Komponenten. In Gegenwart von Säurespuren gehen sie in guten Ausbeuten in Anthronderivate (6) über. (2) und (4) nehmen Isopren, 2,3-Dimethyl-



butadien und Cyclopentadien an der stärker aktivierten 2,3-Doppelbindung auf, (3) lagert die Diene an der zentralen 9,10-Doppelbindung an. Mit Butadien reagiert (2) ebenfalls an der 2,3-Bindung, dagegen erhält man mit (3) ein 1:1-Addukt (Anlagerung an die 9,10-Bindung) neben einem 2:1-Addukt (Anlagerung an die 2,3- und 6,7-Bindung).

Kinetisch übertreffen (2) und (5) bei der Diels-Alder-Addition an 2,3-Dimethylbutadien, Anthracen und 2-Methylbutadien das Tetracyanäthylen teilweise beträchtlich, während (4) dem Tetracyanäthylen unterlegen ist.

Zwischen der Reaktionsfähigkeit der Dienophile (2), (4), (5) und Tetracyanäthylen und der Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen dieser Verbindungen mit Hexamethylbenzol, Durol, Pyren, Naphthalin und Anisol ist kein klarer Zusammenhang zu erkennen.

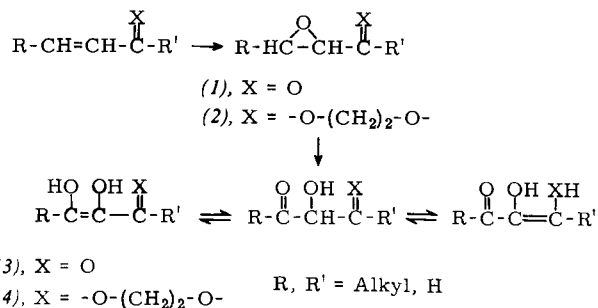
49

#### Eine neue, allgemeine Synthese für Reduktone und ihre „Ketale“

K. Schank und D. Wessling, Saarbrücken

Acid-Reduktone [1] wurden bisher durch Reduktion von 1,2,3-Triketonen oder durch Austausch von Halogen, Acyloxy- oder Diazogruppen in  $\alpha$ -monosubstituierten  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen oder  $\beta$ -monosubstituierten  $\alpha$ -Dicarbonyl-Verbindungen gegen die Hydroxygruppe gewonnen. Wir fanden jetzt eine oxydative Reduktions-synthese. Es gelang uns, die Acyloxirane (1) oder ihre Ketale (2), die leicht aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen bzw. ihren Ketalen durch Epoxydation zugänglich sind, zur Reduktionstufe (3) zu oxydieren.

Als Oxydationsmittel benutzten wir Dimethylsulfoxyd/Bortrifluorid [2] und konnten die freien Reduktone (3) und ihre „Ketale“ (4) in Ausbeuten von 21 bzw. 15–25% erhalten. Die Verbindungen (4) sind in reinem Zustand – sogar in wässriger Lösung – bei Abwesenheit von Säure längere Zeit stabil.



[1] H. von Euler u. B. Eistert: Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate. Enke, Stuttgart 1957.

[2] Th. Cohen u. T. Tsuji, J. org. Chemistry 26, 1681 (1961).

50

#### Stereoselektive Wittig-Reaktionen

M. Schlosser und K. F. Christmann, Heidelberg

Cis-selektive Wittig-Reaktionen kommen durch kinetische Kontrolle zustande: Das Phosphorylid- $\text{LiX}$ -Addukt (1) reagiert häufig mit einem Aldehyd überwiegend zum erythro-Betain- $\text{LiX}$ -Addukt (2); dieses muß rasch und ohne vorher zu threo-(2) zu isomerisieren in das cis-Olefin umgewandelt werden [1]. Unter thermodynamischer Kontrolle verlaufen die Olefinierungen trans-selektiv: Wenn sich das Gleichgewicht zwischen erythro-(2) und threo-(2) schnell einstellt, die Olefine aber nur langsam entstehen, bildet sich bevorzugt das stabilere trans-Olefin [2].

[1] L. D. Bergelson u. M. M. Shemyakin, Angew. Chem. 76, 113 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 250 (1964).

[2] H. O. House u. G. R. Rasmusson, J. org. Chemistry 24, 4278 (1961).