

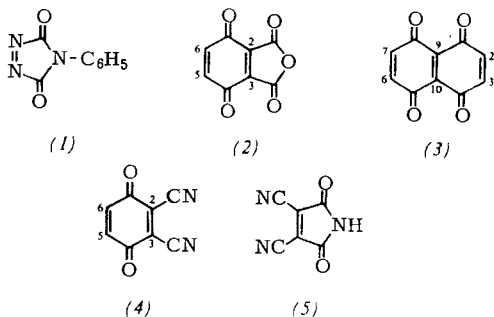
1,3-Diketone erhalten. Aus (1) entsteht 2-(o-Nitrophenylacetyl)-cyclohexanon. Mit Ausnahme des Diketons aus (2) kristallisieren die Produkte gut. Alle Produkte geben die FeCl_3 -Reaktion auf enolisierbare Verbindungen und zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische, stark ins langwellige verschobene Bande einer chelatisierten Carbonylgruppe. Bei der Reduktion mit 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 δ -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 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°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

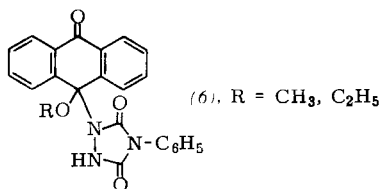
Reaktionsfähigkeit von Dienophilen und Fähigkeit zur Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen

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°C , Dioxan). Die Diels-Alder-Addukte von (1) an 9,10-Dialkoxyanthracene zerfallen bei 20°C in 10^{-3} M Lösung teilweise in die Komponenten. In Gegenwart von Säurespuren gehen sie in guten Ausbeuten in Anthron-derivate (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.

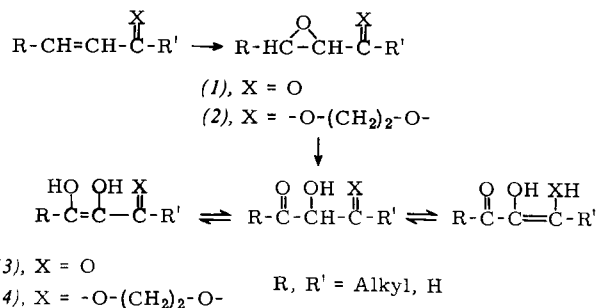
49

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 α -monosubstituierten β -Dicarbonyl-Verbindungen oder β -monosubstituierten α -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 α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen bzw. ihren Ketalen durch Epoxydation zugänglich sind, zur Reduktionstufe (3) zu oxydieren.

Als Oxydationsmittel benutzten wir Dimethylsulfoxyd/Bor-trifluorid [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- LiX -Addukt (1) reagiert häufig mit einem Aldehyd überwiegend zum erythro-Betain- 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).