

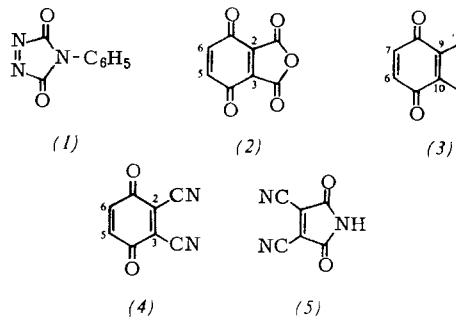
1,3-Diketone erhalten. Aus (1) entsteht 2-(o-Nitrophenyl-acetyl)-cyclohexanon. Mit Ausnahme des Diketons aus (2) kristallisieren die Produkte gut. Alle Produkte geben die  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion auf enolisierbare Verbindungen und zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische, stark ins langwellige 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 Kieselgelsäulen (Chloroform/Essigester) trennen lassen. Die Azepine enthalten eine Vinylgruppe, zum aromatischen Ring konjugierte Säureamidstruktur, wodurch ihr UV-Spektrum ( $\lambda_{\max} = 335 \text{ m}\mu$ ) 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-Äthoxy carbonylmethyl-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 ( $\lambda_{\max} = 298 \text{ m}\mu$ ) dem des Indol-3-aldehyds und des 3-Acetyl-indols 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

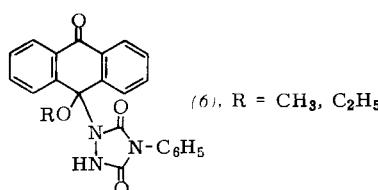
### Reaktionsfähigkeit von Dienophilen und Fähigkeit zur Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen

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  $10^{-3}$  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-



736

butadien und Cyclopentadien an der stärker aktivierte 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.

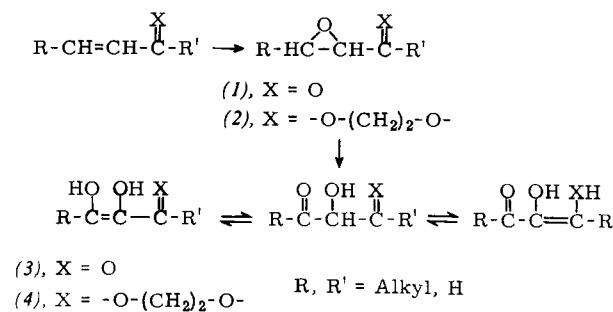
49

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

K. Schank und D. Wessling, Saarbrücken

Aci-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 Reduktonsynthese. Es gelang uns, die Acyloxirane (1) oder ihre Ketale (2), die leicht aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen bzw. ihren Ketalen durch Epoxidation zugänglich sind, zur Reduktonstufe (3) zu oxydieren.

Als Oxydationsmittel benutzten wir Dimethylsulfoxid/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 Anwesenheit 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. Rasmussen, J. org. Chemistry 24, 4278 (1961).