

Die Cyclisierung nach Traube kann erreicht werden, wenn man nicht mit Nitrobenzol, sondern mit wäbrigem Äthanol in Gegenwart von Cu(II)-Ionen arbeitet. Aus (1a) entsteht schon nach 5 min Kochen (3a) mit 61 % Ausbeute. Wahrscheinlich ist die Komplexbildung des Cu mit der Azomethin-gruppierung der reaktionsbestimmende Faktor.

Ein weiterer neuartiger Purinringschluß wurde in der Cyclisierung von 4-Alkylamino-5-arylaazo-1,3-dimethyluracilen (4) gefunden. Kocht man (4a) längere Zeit in Nitrobenzol unter Rückfluß, so wird mit 50 % Ausbeute Theophyllin (5a) und beim trockenen Erhitzen von 4-(1-Äthoxycarbonyläthyl)-amino-5-(p-chlorphenyl)-1,3-dimethyluracil (4b) erhalten. (Beim Schmelzen von (4b) erhält man nach dem Wiedererstarren 8-Methyltheophyllin (5b).) In beiden Fällen tritt das α' -C-Atom des Substituenten an der 4-Aminogruppe in Reaktion und erscheint in den Purinderivaten als C-Atom 8.

Eingegangen am 18. Mai 1966 [Z 237]

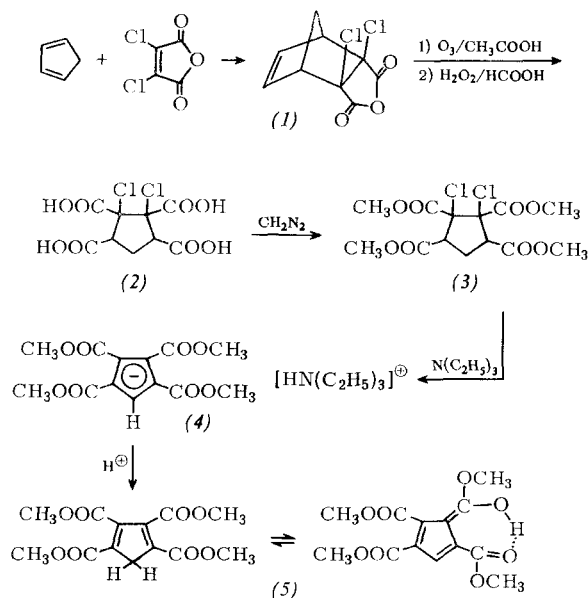
- [1] W. Traube u. W. Nithak, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 227 (1906).
 [2] R. Weidenhagen, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2263 (1936); D. Jerchel, H. Fischer u. M. Kracht, Liebigs Ann. Chem. 575, 162 (1952); D. Jerchel, M. Kracht u. K. Krucker, ibid. 590, 232 (1954).
 [3] H. Goldner, G. Dietz u. E. Carstens, Naturwissenschaften 51, 137 (1964); Z. Chem. 4, 454 (1964); Liebigs Ann. Chem. 691, 142 (1966); E. Bühler u. W. Pfeiderer, Angew. Chem. 77, 129 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 146 (1965).

Synthese des Cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylesters

Von Dr. G. Seitz

Institut für Pharmazeutische Chemie
 und Lebensmittelchemie der Universität Marburg

Kürzlich beschrieben Webster^[1] und Friedrich^[2] Synthesen cyansubstituierter Cyclopentadiene. Wir haben Cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (5) auf dem im Formelschema angegebenen Weg dargestellt.



Cyclopentadien und Dichlormaleinsäureanhydrid reagieren in benzolischer Lösung zum Diels-Alder-Addukt (1), Fp = 192°C^[3], das in 95-proz. Essigsäure bei Raumtemperatur ozonolysiert wird. Das kristalline Ozonolyseprodukt (Zersetzungspunkt: 125°C) läßt sich mit Wasserstoffperoxid in Ameisensäure zur kristallinen 3,4-Dichlorcyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäure (2) oxidieren. Diese Verbindung ist leicht zersetzlich und wird sofort mit Diazomethan in ätherischer Lösung zum Tetramethylester (3), Fp = 110°C, umgesetzt.

Die Abspaltung von zwei Molekülen Chlorwasserstoff mit Triäthylamin führt zu (4), dem resonanzstabilisierten, in Wasser leicht löslichen Triäthylammoniumsalz von (5). Beim Ansäuern der wäbrigen Lösung von (4) mit Salzsäure fällt (5) kristallin aus und läßt sich aus Methanol in Form leicht gelblicher Kristalle analysenrein erhalten. Der Ester (5) zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen über 130°C tritt langsam Zersetzung unter intensiver Rotfärbung ein. Wie alle cyan- oder carbonylsubstituierten Cyclopentadiene^[4-6] ist (5) stark sauer. Ähnlich wie beim Cyclopentadien-tricarbaldehyd^[6] lassen sich NMR- und IR-Spektren nur widerspruchsslos deuten, wenn man (5) eine tautomere Fulvenstruktur mit einer intramolekularen O...H-O-Wasserstoffbrücke zuschreibt. Das NMR-Spektrum (aufgenommen in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als internem Standard) zeigt nämlich für die zwölf Methoxyprotonen vier dicht zusammenliegende, aber deutlich unterscheidbare Singulets der Intensität 3 bei 3,82 ppm, 3,98 ppm, 4,05 ppm und 4,09 ppm. Das Ringproton in 5-Stellung gibt ein scharfes Singulett bei 7,63 ppm (Intensität 1), während für das saure Proton kein erkennbares Signal (bis 32 ppm) auftritt. Das IR-Spektrum, gemessen in CCl₄ und in KBr, zeigt zwei scharfe Banden bei 1739 cm⁻¹ und 1715 cm⁻¹, die verschiedenen konjugierten Estercarbonylgruppen zugeordnet werden können. Die breite, intensive Bande bei 1600 cm⁻¹ muß einer delokalisierten C=O- und C=C-Doppelbindung zugeschrieben werden, wie sie für carbonylsubstituierte Fulvene mit intramolekularer Wasserstoffbrücke typisch ist^[6]. Ebenso charakteristisch für das Fulvensystem ist eine starke Bande bei 1330 cm⁻¹^[7,8], während eine etwas schwächere Bande bei 1445 cm⁻¹ von CH₃-Deformationsschwingungen herrührt. Sie erscheint mit gleicher Intensität im IR-Spektrum von (3). Eine freie Hydroxygruppe ist nicht festzustellen. Die meist sehr breite O...H-O-Chelatbande liegt wahrscheinlich im Bereich der C-H-Valenzschwingungen von etwa 3050 cm⁻¹ bis 2650 cm⁻¹, so daß in diesem Bereich alle Banden unscharf erscheinen. Erst nach Deuterieren durch Schütteln der Lösung mit D₂O ergeben sich scharfe Banden für die C-H-Valenzschwingungen (3060 cm⁻¹, 3020 cm⁻¹, 2960 cm⁻¹); eine für eine Wasserstoffbrücke über Deuterium zu erwartende Bande um 2000 cm⁻¹ ist jedoch nicht zu erkennen.

Eingegangen am 23. Mai 1966 [Z 247]

- [1] O. W. Webster, J. Amer. chem. Soc. 87, 1820 (1965).
 [2] K. Friedrich, Angew. Chem. 78, 449 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 420 (1966).
 [3] A. M. Clifford u. C. E. Gleim, US-Pat. 2391226 (25. Febr. 1943); Chem. Abstr. 40, 3136 (1946).
 [4] O. Diels, Chem. Ber. 75, 1452 (1942).
 [5] E. LeGoff u. R. B. LaCount, J. org. Chemistry 29, 423 (1964).
 [6] K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss u. G. Schulz, Chem. Ber. 97, 2066 (1964).
 [7] J. H. Day u. R. Jenkins, J. org. Chemistry 23, 2039 (1958).
 [8] J. C. Wood, R. M. Eloffson u. D. M. Saunders, Analytic. Chem. 30, 1339 (1958).

Synthetische Steroide mit Häutungshormonaktivität^[1]

Von Dr. P. Hocks, Dr. A. Jäger, Dr. U. Kerb und Dr. R. Wiechert

Hauptlaboratorium der Schering A.-G., Berlin,

und Dr. A. Furlenmeier, Dr. A. Fürst, Dr. A. Langemann und Dr. G. Waldvogel

Chemische Forschungsabteilung, F. Hoffmann La-Roche und Co. A.-G., Basel (Schweiz)

Im Verlauf unserer Arbeiten^[2] zur Synthese des Insektenhäutungshormons Ecdyson haben wir u.a. die Ecdyson-homologen (1)–(3) erhalten, die sich vom natürlichen Hormon (4) nur durch das Fehlen von einer, zwei bzw. drei Hydroxygruppen unterscheiden.