

Uns gelang nun die Synthese des 7-Amino-6-methoxy-5,8-chinolindions (2) durch Bromierung<sup>[3]</sup> des 6-Methoxy-5,8-chinolindions<sup>[4]</sup>. Dabei entsteht in quantitativer Ausbeute 7-Brom-6-methoxy-5,8-chinolindion (3) [Fp = 185–187 °C (Zers.)], das sich bei der Ammonolyse (in H<sub>2</sub>O oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) bei Raumtemperatur leider nicht in (2), sondern durch nucleophilen Angriff<sup>[3,5]</sup> des NH<sub>3</sub> quantitativ in 6-Amino-7-brom-5,8-chinolindion (4) [Fp = 314 °C (Zers.)] umwandelt.

Behandelt man (3) bei Raumtemperatur mit einer äquivalenten NaN<sub>3</sub>-Menge (in H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1 v/v), so erhält man nahezu quantitativ 7-Azido-6-methoxy-5,8-chinolindion (5) [orangegelbe Blättchen; Fp = 145 °C (Zers.); IR-Banden: 1270 (aromat. Äther), 1652 und 1680 (Carbonyl), 2130 cm<sup>-1</sup> (Azid)], vielleicht durch nucleophilen Angriff<sup>[5]</sup> und Addition eines Azidions an der 6-Stellung, woraufhin es über die 7-Stellung zu einem Triazol-Ringschluß, Br<sup>-</sup>-Abspaltung und synchroner Ringöffnung kommt.

Hydriert<sup>[6]</sup> man (5) in Methanol bei Raumtemperatur mit Wasserstoff am Platinoxid-Kontakt, so bildet sich in 60-proz. Ausbeute das 7-Amino-6-methoxy-5,8-chinolindion (2) in purpurroten Blättchen [Fp = 202–203 °C (Zers.), aus Äthylacetat; λ<sub>max</sub> (bei pH = 1 und 11) = 232 mμ (ε = 16300 und 17000), 271 (13700 und 17400), 475 (2550 und 2800); IR-Banden: 1270 (aromat. Äther), 1700 (Carbonyl), 3250 (Hydroxyl), 3500 cm<sup>-1</sup> (Amino)].

(2) wird mit einem 4-[2-Alkoxy-3,4-bis(methoxy)]-5-alkylamino-6-lithium-3-methyl-2-pyridincarbonsäureester über mehrere Zwischenstufen zum Streptonigrin (1) umgesetzt.

Eingegangen am 24. November 1966 [Z 388]

[\*] Dr. T. K. Liao, W. H. Nyberg und Dr. C. C. Cheng  
 Midwest Research Institute  
 425 Volker Boulevard, Kansas City, Missouri (USA)

[1] K. V. Rao u. W. P. Cullen: Antibiotics Annual (1959–1960). Interscience, New York 1960, S. 950; J. J. Oleson, L. A. Calderella, K. J. Mjos, A. R. Reith, R. S. Thie u. I. Toplin, Antibiotics and Chemotherapy 11, 158 (1961); W. L. Wilson, C. Labra u. E. Barrist, ibid. 11, 147 (1961); K. V. Rao, K. Biemann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 85, 2532 (1963); S. L. Rivers, R. M. Whittington u. T. J. Medrek, Cancer Chemotherapy Reports 46, 17 (1965); P. F. Nora, J. C. Kukral, T. Soper u. F. W. Preston, ibid. 48, 41 (1965).

[2] T. Kametani u. K. Ogasawara, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 85, 985 (1965); 86, 55 (1966).

[3] W. A. Remers u. M. J. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 88, 804 (1966).

[4] Y. T. Pratt u. N. L. Drake, J. Amer. chem. Soc. 77, 37 (1955).

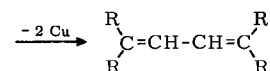
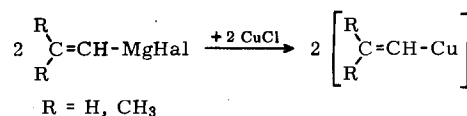
[5] Y. T. Pratt, J. org. Chemistry 27, 3905 (1962).

[6] L. F. Fieser u. J. L. Hartwell, J. Amer. chem. Soc. 57, 1482 (1935).

## Synthese von Dienen aus Vinylhalogeniden über Organokupferverbindungen<sup>[1]</sup>

Von Th. Kauffmann und W. Sahn<sup>[\*]</sup>

Nach Normant<sup>[2]</sup> sind Tetrahydrofuran-Lösungen von Vinylmagnesiumhalogeniden von den Vinylhalogeniden aus leicht zugänglich. Wir ließen solche Lösungen bei –40 bis –60 °C unter Stickstoff zu einer CuCl-Suspension in Tetrahydrofuran tropfen und erhielten intensiv grüne oder rote Gemische, die vermutlich Vinylkupfer(i)-Verbindungen enthielten. Beim Erwärmen auf +20 °C bildeten sich unter Verschwinden der intensiven Färbung und unter Abscheidung elementaren Kupfers in guter Ausbeute konjugierte Diene<sup>[3]</sup>.



Durchgeführte Umsetzungen:

Vinylmagnesiumchlorid → 1,3-Butadien<sup>[5]</sup> (Ausb. <sup>[4]</sup> 60,5 %; grüne Zwischenstufe); 2-Methylprop-1-enyl-magnesiumbromid → 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien (Ausb. 97 %; tiefgrüne Zwischenstufe); *cis*- und *trans*-Prop-1-enyl-magnesiumbromid [4,8:1] → Gemisch (Ausb. 81 %; rote Zwischenstufen) von *cis,cis*-, *cis,trans*- und *trans,trans*-2,4-Hexadien [14,4:7,3:1].

Eingegangen am 1. Dezember 1966 [Z 390]

[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann und cand. chem. W. Sahn  
 Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster  
 44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

[2] H. Normant, Bull. Soc. chim. France 1957, 728.

[3] Vgl. die Bildung von Dicyan aus CuCN [J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 287, 323 (1895)], von Diacetylenen aus Kupferacetyleniden [Chem. Reviews 57, 215 (1957)], von Biphenyl aus Phenylkupfer [H. Gilman u. J. M. Straley, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 821 (1936)].

[4] Ausbeuten allgemein auf Grignard-Verbindung bezogen.

[5] Nach Ch. J. Leyes, DRP. 569343 (1929); Chem. Abstr. 1930, 2142 entsteht 1,3-Butadien beim Überleiten von Vinylchlorid über Cu- oder Fe-Späne bei 100 bis 400 °C.