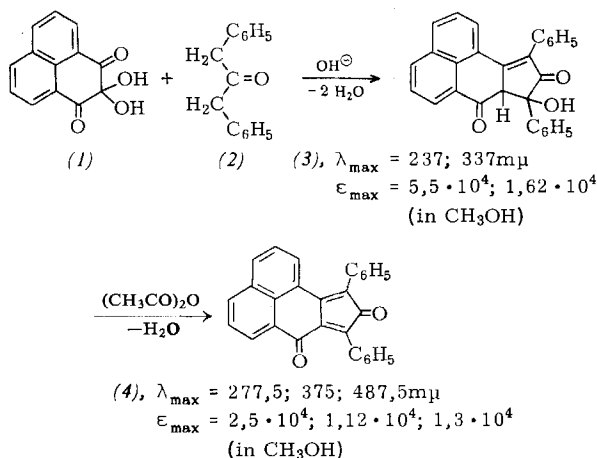


Synthese substituierter 7,9-Dioxo- und 7-Alkyliden-9-oxocyclopenta[a]phenalene und ihre Umsetzung zu substituierten 7-Benzanthronen

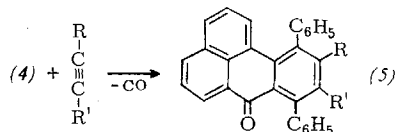
Von W. Ried und M. L. Mehrotra^[*]

2-Hydroxy-8,10-diphenyl-7,9-dioxo-7a,8-dihydro-cyclopenta[a]phenalen (3) entsteht mit 60- bis 70-proz. Ausbeute bei der Umsetzung von 2,2-Dihydroxy-1,3-dioxo-2H-phenalen (1)^[1] mit Dibenzylketon (2). (In die siedende wasserfreie alkoholische Lösung äquimolarer Mengen von (1) und (2) tropft man 10-proz. methanolische KOH ein und kocht 1 Std. am Rückfluß, wobei (3) ausfällt^[2].)



(3) bildet aus wasserfreiem Toluol zartgelbe glänzende Blättchen, Fp = 241–243 °C (ab 233 °C erweichend).

(3) wird in Acetanhydrid zum 7,9-Dioxo-8,10-diphenylcyclopenta[a]phenalen (4) dehydratisiert; aus Acetanhydrid kristallisiert es in schwarzen Nadelchen, Fp = 252–254 °C; in konz. H_2SO_4 zeigt (4) Halochromie: rot.



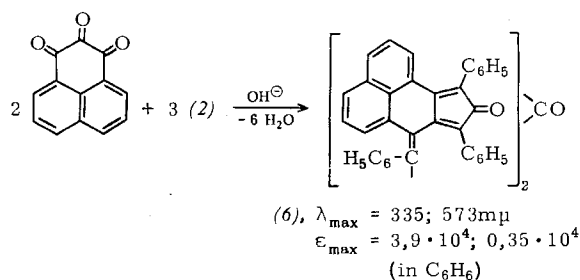
R	(5) R'	Fp (°C)	Ausb. (%)	λ_{max} (m μ)	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$
CO_2CH_3	CO_2CH_3	243–244	80	231; 239; 260; 272; 304; 317,5; 333,5; 402 (in CH_3OH)	5,65; 5,85; 2,32; 2,35; 1,2; 1,22; 1,45; 0,85
$\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	253–254	90	246; 405 (in CH_3OH)	4,445; 0,97
H	C_6H_5 oder [a]	303–304	75	300; 405 (in C_6H_6)	0,45; 0,27
C_6H_5 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	H C_6H_5 oder [a]	230–231	85	261; 327; 411 (in CH_3OH)	2,7; 2,32; 1,1
C_6H_5	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$				

[a] Die Stellung der Substituenten ist noch ungeklärt.

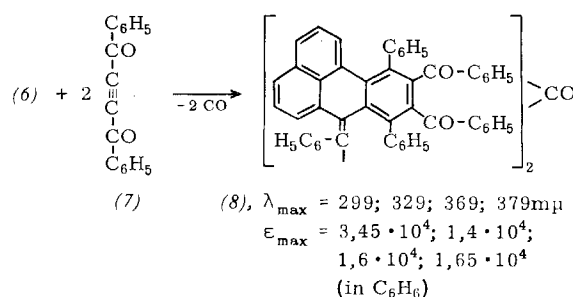
Diensynthesen von (4) mit Alkinen führen zu arylierten 7-Benzanthronen (5) (vgl. Tabelle).

Bei der Umsetzung von 2 mol 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydrophenalen und 3 mol Dibenzylketon in siedendem wasserfreiem Äthanol in Gegenwart von NaOCH_3 entsteht Bis[α -(9-oxo-8,10-diphenyl-7H-cyclopenta[a]phenalen-7-yliden)benzyl]keton (6) in 20- bis 30-proz. Ausbeute.

(6) bildet aus wasserfreiem Toluol lange schwarze Nadeln, Fp = 281–283 °C; in konz. H_2SO_4 zeigt (6) Halochromie: violett. (6) reagiert mit 2 mol Dibenzoylacetylen (7) zu



Bis[α -(9,10-dibenzoyl-8,11-diphenyl-7H-benz[d,e]anthren-7-yliden)benzyl]keton (8). Ein 1:2-Gemisch von (6) und (7) wird dazu in wenig Dekanol langsam bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt und bei dieser Temperatur bis zur Entfärbung belassen. Danach hält man die Temperatur noch 1 Std. bei 180 °C. (8) kristallisiert aus Essigester in blaßgelben Blättchen, Fp = 281–282 °C.



Eingegangen am 17. November 1966 [Z 392]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. M. L. Mehrotra
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7/9

[1] S. Errera, Gazz. chim. ital. 43, 583 (1913); E. Yu. Gudrinietse, E. Ya. Dreimanis u. G. Ya. Vanag, Ž. obšč. Chim. 26, (1) 289 (1956).

[2] Reaktionsbedingungen nach W. Dilthey u. F. Quint, J. prakt. Chem. 128, 139 (1930); M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli u. E. I. Becker, Chem. Reviews 65, 261 (1965); W. Ried u. D. Freitag, Naturwissenschaften 53, 251 (1966); Chem. Ber. 99, 2675 (1966).

Stereoselektive 1-Buten-Synthese mit Lithiumsulfat als Eliminierungskatalysator^[1]

Von H. Noller, M. Rosa-Brusin und P. Andréu^[*]

In unseren Untersuchungen über Halogenwasserstoff-Eliminierungen an festen Katalysatoren hatten wir aus 1-Chlor- oder 1-Brombutan stets ein Gemisch der drei linearen Butene erhalten, in dem die 2-Butene weit überwogen^[2]. Kürzlich fanden wir jedoch, daß an Lithiumsulfat nach einer mikrokatalytischen Technik (Pulstechnik) aus 1-Brombutan zwischen

320 und 370 °C ausschließlich 1-Buten entsteht^[3]; bei 390 °C erhält man etwa 10 %, bei 420 °C etwa 50 % 2-Buten.

Ein Stickstoffstrom (35 ml/min) wurde bei 70 °C mit 1-Brombutan beladen, strömte dann durch ein waagrechtes Glasrohr (innerer Durchmesser 2 cm), das ca. 50 g Katalysator (Korngröße 20–60 mesh) aufnehmen konnte, anschließend, zur Entfernung nicht umgesetzten 1-Brombutans, durch eine Kühlfalle in Eiswasser-Mischung und schließlich, zur Entfernung von HBr, durch ein Natronkalk-Rohr.

Das als Katalysator verwendete Lithiumsulfat ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert, Merck) wird günstigerweise 11 Std. bei 160 °C getempert^[3]. Die erzeugten Butene wurden gaschromatographisch analysiert (Säule: 3,5 m; $\frac{1}{4}$ Zoll; Trennmateriale: 30 % Dinonylphthalat auf Chromopak 60 bis 80 mesh von Curtin USA; Zimmertemp.; Trägergas: 120 ml He/min; Flammenionisationsdetektor).

Das mit 45 g Lithiumsulfat allein bei 270 °C gewonnene 1-Buten enthält ca. 50 % 2-Buten; die Selektivität ist demnach bei präparativen Ansätzen geringer. Erst mit einer Mischung von 30 g Lithiumsulfat und 15 g Natronkalk (zur Entfernung des die Isomerisierung fördernden HBr) läßt sich bei 270 °C der Anteil der 2-Butene unter 10 % halten; der Umsatz beträgt unter diesen Bedingungen etwa 20 % des über den Katalysator strömenden 1-Brombutans. Bei 300 °C liegt zwar der Umsatz höher, aber auch der Anteil an 2-Buten (ca. 30 %).

Selbst nach mehrstündigem Betrieb ändert sich die Produktzusammensetzung kaum. Für den kontinuierlichen Betrieb ist ein Schwabscher Kreislaufreaktor wahrscheinlich sehr geeignet^[4].

Eingegangen am 23. November 1966 [Z 387]

[*] Prof. Dr. H. Noller, Licenciado en Química M. Rosa-Brusin und Dr. P. Andréu
Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela
Caracas (Venezuela)

[1] XII. Mittlg. zum Mechanismus von Kontakteliminierungen. – XI. Mittlg.: P. Andréu, M. Calzadilla, J. Baumrucker, S. Perozo u. H. Noller, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

[2] H. Noller, P. Andréu, E. Schmitz, A. Zahlout u. R. Ballesteros, Z. physik. Chem. N.F. 49, 299 (1966).

[3] C. Sánchez u. M. Rosa-Brusin, Trabajo Especial de Grado, Caracas 1966.

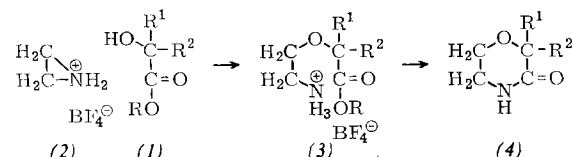
[4] Z.B. G.-M. Schwab u. G. Holz, Z. anorg. Chem. 252, 205 (1944); G.-M. Schwab u. N. Theophilides, J. physik. Chem. 50, 427 (1946); R. Griffith u. J. D. F. Marsh: Contact Catalysis. Oxford University Press, London 1957, S. 116.

Synthese von Oxalactamen aus Aziridinium-tetrafluorborat und Hydroxysäureestern

Von E. Pfeil und U. Harder^[*]

Die Reaktivität des Aziridinium-Kations gegenüber der Hydroxygruppe von Alkoholen und Phenolen ermöglicht eine einfache Darstellung von β -Alkoxyäthylaminen^[1].

Führt man diese Reaktion mit α -Hydroxysäureestern (1) und Aziridinium-tetrafluorborat (2) durch, so entstehen über



R	R ¹	R ²	(4), Fp (°C)	(4), Kp (°C/Torr)	(4), Ausb. (%)	(4), IR $\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)
C ₄ H ₁₁	H	H	106	142/7	33,6	1667
C ₂ H ₅	CH ₃	H	61–62	152/12	18,4	1667
CH ₃	CH ₃	CH ₃	115	133/8	33,0	1672
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	144–145	–	27,6	1678, 1647

die primär gebildeten Salze von α -(β -Aminoäthoxy)carbon-säureestern (3) unter Alkoholabspaltung 2-substituierte 3-Oxapentan-5-lactame (4) neben linearen Polyamiden.

Obwohl die Ausbeuten gering sind, ist das Verfahren wegen seiner Anwendungsbreite und Einfachheit ein brauchbarer Weg zu den bisher wenig untersuchten Oxalactamen.

Bei 100 °C wird (1) im Molverhältnis 1:1 mit (2) versetzt. Man erhitzt etwa 20 Std. auf 100 °C und nimmt nach dem Abkühlen in Äther auf. Versetzen mit einem 2- bis 3-fachen Überschuß an Piperidin oder Kaliumäthylat, Extraktion mit Äther und Destillation oder Umkristallisieren aus Cyclohexan ergeben die Produkte (4), deren Strukturen durch Elementaranalyse und IR-Spektren bewiesen werden.

D,L- β -Hydroxybuttersäureäthylester liefert in entsprechender Reaktion das D,L-3-Methyl-4-oxahexan-6-lactam vom Kp = 145–150 °C/10 Torr und Fp = 109 °C, $\nu_{\text{C=O}}$ = 1678 cm⁻¹, mit 29 % Ausbeute.

Eingegangen am 2. November, ergänzt am 19. Dezember 1966 [Z 399]

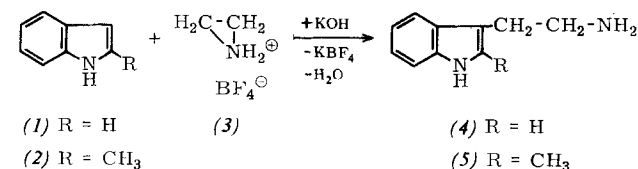
[*] Prof. Dr. E. Pfeil und Dr. U. Harder
Chemisches Institut der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] L. B. Clapp, E. A. Rick, W. B. Moniz u. V. B. Schatz, J. Amer. chem. Soc. 77, 5116 (1955); U. Harder, E. Pfeil u. K. F. Zenner, Chem. Ber. 97, 510 (1964).

β -Aminoäthylierung von Indol und 2-Methylindol

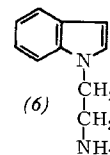
Von E. Pfeil und U. Harder^[*]

Aminoalkylierte Indole sind auf Grund ihrer physiologischen Eigenschaften und als Zwischenprodukte bei Naturstoffsynthesen von Bedeutung, so daß zu ihrer Darstellung zahlreiche mehrstufige Synthesen entwickelt wurden. Uns gelang die direkte Einführung der (protonierten) Aminoäthylgruppe am Indolring mit Hilfe des leicht darstellbaren^[1] Aziridinium-tetrafluorborates (3). Dieses Salz reagiert mit Indol (1) und 2-Methylindol (2) in exothermer Reaktion. Die Umsetzung



mit der Methylverbindung (2) liefert 2-Methyltryptamin (5) mit 80 bis 90 % Ausbeute, wohl das einfachste und schnellste Verfahren zur Darstellung dieser Substanz.

Aus (3) und Indol erhält man Tryptamin (4), 1-(2-Aminoäthyl)indol (6) und zahlreiche weitere Produkte, u.a. an der Seitenkette mehrfach aminoäthylierte Tryptamine. Das Verhältnis der Ausbeuten von (4) und (6) hängt von der Temperatur ab. Bei 70 °C erhält man 40 % (4) und 4 % (6), bei 130 °C 20 % (4) und 20 % (6).



Die Konstitutionen der Produkte wurden durch Elementaranalyse, IR-, NMR- und UV-Spektren sowie durch dünn-schichtchromatographischen Vergleich mit authentischem Material gesichert. Eine Trennung der Produkte ist außer durch Destillation durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform-Methanol-Ammoniak (85:15:2) möglich.

Tryptamin

23,4 g (0,2 mol) Indol werden auf 70 °C erhitzt und innerhalb 20 min unter Rühren mit 26,3 g (0,2 mol) (3) versetzt; nach