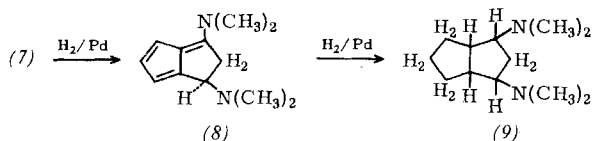
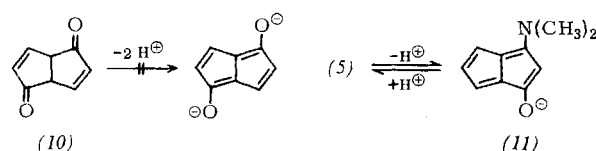


Mit Protonensäuren reagiert es als Enamin unter Protonierung an C-2. Dabei wird (6) zurückgebildet. Die katalytische Hydrierung (20°C, 760 Torr, H<sub>2</sub>/Pd) führt unter Aufnahme eines Mols H<sub>2</sub> zu (8), das auch durch Reduktion von (6) mit



NaBH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O gebildet wird: gelbliche Blättchen vom Fp = 72°C, λ<sub>max</sub> = 319 mμ (log ε = 4,39) in n-Hexan; NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): drei Multipletts zentriert bei τ = 3,39 (H-5), 3,89 (H-4, H-6), 5,82 (H-1), Singulets bei τ = 6,76 und 6,81 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> an C-3], Multiplett zentriert bei τ = 6,92 (CH<sub>2</sub>), Singulett bei τ = 7,72 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> an C-1]. Die weitere Hydrierung von (8) liefert nach Verbrauch der für drei Doppelbindungen berechneten H<sub>2</sub>-Menge (9) als farbloses Öl.

Während das 1,3a,4,6a-Tetrahydropentalen-1,4-dion (10) in Gegenwart starker Basen nicht enolisiert<sup>[5]</sup>, läßt sich (5) mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol leicht in das blaue Enolat (11) überführen, dessen UV-Spektrum dem von (7) gleicht. Die Hydrolyse von (11) führt zu (5) zurück.



Eingegangen am 8. März 1967 [Z 467]

[\*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. K. F. Bangert und Dipl.-Chem. V. Orfanos  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] E. D. Bergmann in D. Ginsburg: Non Benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 141. — Als einfachste bicyclische Pentalen-Derivate wurden das Hexaphenylpentalen [E. LeGoff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3975 (1962)] und das Pentalen-Dianion [T. J. Katz u. M. Rosenberger, J. Amer. chem. Soc. 84, 865 (1962); 86, 249 (1964)] beschrieben.

[2] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 123 (1963); K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964).

[3] Für die Aufnahme dieses Spektrums (100 MHz) danken wir Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian AG., Zürich.

[4] U. Müller-Westerhoff danken wir für die quantenchemische Berechnung von (7).

[5] H. J. Dauben, S. H. K. Jiang u. V. R. Ben, Hua Hsüeh Hsüeh Pao 23, 411 (1957); Chem. Abstr. 52, 16309h (1958).

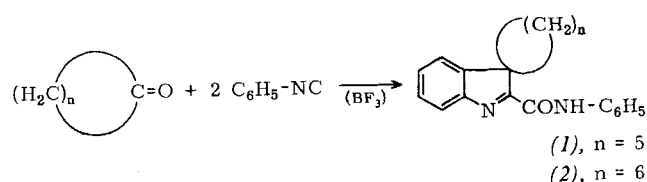
## Eine neue Indolenin-Synthese

Von B. Zeeh[\*]

Kürzlich haben Müller und Zeeh<sup>[1]</sup> über die Umsetzung cycloaliphatischer Ketone mit tert.-Butylisonitril zu Cycloalkenylglyoxylsäure-tert.-butylamiden berichtet. Als Katalysator wird eine Lewis-Säure wie Bortrifluorid benötigt.

Diese Reaktion verläuft mit aromatischen Isonitrilen überraschenderweise anders: Aus Phenylisonitril und cycloaliphatischen Ketonen kann in einer Stufe das Indolenin-Gerüst aufgebaut werden.

Läßt man auf ein Gemisch von Cyclohexanon und Phenylisonitril 1 Std. bei 0°C Bortrifluorid-Äther einwirken, so erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung (mit Benzol/Petroläther an Aluminiumoxid) 3,3-Pentamethylenindolenin-2-carboxanilid (1); Ausbeute: 40%, Fp = 148 bis 149°C, UV-Spektrum in Äthanol: λ<sub>max</sub> = 228 (ε = 14600), 315 nm (12200).



Aus Cycloheptanon erhält man analog 3,3-Hexamethylenindolenin-2-carboxanilid (2); Ausbeute 30%, Fp = 94 bis 95°C.

Die IR-Spektren (in KBr) von (1) und (2) zeigen charakteristische Banden bei 3360 (NH), 1698 (C=N), 1680, 1603 und 1530 cm<sup>-1</sup> (CO-NH). Im NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>) findet man die Signale für 9 aromatische Protonen und 10 bzw. 12 aliphatische Protonen als Multipletts sowie das NH-Signal (τ = 0,53) als Singulett. Wesentliche Strukturhinweise liefern außerdem die Massenspektren (Hauptfragment M - CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Die C=N-Doppelbindung in (1) und (2) läßt sich mit LiAlH<sub>4</sub> oder katalytisch mit Platin/Wasserstoff hydrieren. Die Hydrierungsprodukte [Fp = 132–133°C aus (1), Fp = 152–153°C aus (2)] entstehen mit nahezu quantitativer Ausbeute. Ihr NMR-Spektrum zeigt die neu auftretende Gruppe -NH-CH< in Form zweier Dubletts zwischen τ = 5,7 und 6,0 (J = 5 Hz). Das an den Stickstoff gebundene Proton ist mit D<sub>2</sub>O austauschbar, wobei das Dublett des benachbarten Wasserstoffs in ein Singulett (τ = 5,98) übergeht.

Eingegangen am 14. März 1967 [Z 473]

[\*] Dr. B. Zeeh  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] E. Müller u. B. Zeeh, Tetrahedron Letters 1965, 3951; Liebigs Ann. Chem. 696, 72 (1966).