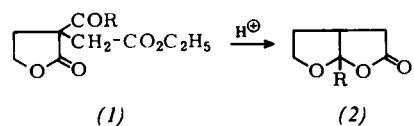


- [1] G. Ege, Angew. Chem. 77, 723 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 699 (1965).
[2] E. M. Burgess u. G. Milne, Tetrahedron Letters 1966, 93.
[3] M. P. Cava, B. Y. Hwang u. J. P. Van Meter, J. Amer. chem. Soc. 85, 4032 (1963).
[4] K. R. Henry-Logan u. J. V. Rodricks, J. Amer. chem. Soc. 85, 3524 (1963).
[5] Durch Versuche mit ^{15}N haben wir nachgewiesen, daß 3-Phenyl-3,4-dihydrobenzo[d]-1,2,3-triazin-4-on bei der Photolyse die beiden Azo-Stickstoffatome abspaltet: G. Ege u. F. Pasedach, Chem. Ber., im Druck.
[6] Derivate mit der α -Chinonmethidimin-Struktur (5) wurden kürzlich von R. Gompper u. H. D. Lehmann in der Benzoreihe isoliert: Angew. Chem. 80, 38 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 74 (1968).

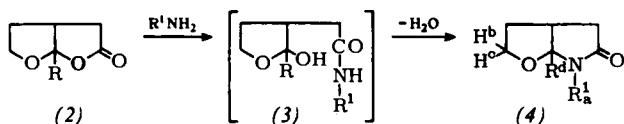
Synthese von Hexahydrofuro[2,3-*b*]pyrrol-2-onen

Von C. Lange, H. Wamhoff und F. Korte^[*]

Kürzlich erhielten wir bei dem Versuch, β -Acyl- δ -lactone^[1] aus α -Acyl- α -äthoxycarbonylmethyl- γ -lactonen (1) zu synthetisieren, in einem Spezialfall der Acyllacton-Umlagerung^[2] Hexahydrofuro[2,3-*b*]furan-2-one (2)^[3].



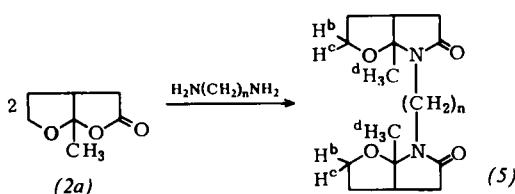
Auf Grund ihrer acetalartigen Struktur lassen sich diese Lactone unter verhältnismäßig milden Bedingungen zu Hexahydrofuro[2,3-*b*]pyrrol-2-onen (4) umsetzen.



R	R'	Ausb. (%)	Fp (°C) [Kp (°C/0,01 Torr)]
(4a)	CH ₃	H	61 145–146
(4b)	C ₅ H ₁₁	H	47 109
(4c)	CH ₃	C ₃ H ₇	63 [47–48]
(4d)	CH ₃	C ₄ H ₉	51 [59–60]
(4e)	CH ₃	C ₅ H ₁₁	67 [72–73]
(4f)	CH ₃	C ₈ H ₁₇	74 [92–93]
(4g)	CH ₃	C ₆ H ₅ —CH ₂	85 [100]

Dabei muß man als Zwischenstufe – ähnlich den Beobachtungen von Barton^[4] am diterpenoiden Bitterstoff Clerodin – Halbacetalamide (3) annehmen, die unter Wasserabspaltung den Ring schließen.

Bifunktionelle Amine reagieren mit zwei Äquivalenten Lacton zu den 1,1'-Alkylendi(hexahydrofuro[2,3-*b*]pyrrol-2-



onen) (5a), n = 2, Fp = 160 °C, Ausb. 46 %, und (5b), n = 4, Fp = 155 °C, Ausb. 41 %.

In Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen findet man im IR-Spektrum (in CHCl_3) von (4a)–(4g) eine

Carbonylschwingung bei 1690–1700 cm⁻¹; (5a) und (5b) zeigen eine Carbonylbande bei 1670–1675 cm⁻¹. In den NMR-Spektren (in CDCl_3 ; für TMS $\tau = 10$) haben die meisten Protonen stark verkoppelte Signalgruppen. Bei (4a) und (4b) findet man das Signal des Lactam-Protons H^a bei $\tau = 2,76$ bzw. 3,23. Die Signale der Methylprotonen H^d von (4a), (4c)–(4f), (5a) und (5b) liegen – ähnlich wie die entsprechenden Signale von (2a)^[3,5] – zwischen $\tau = 8,4$ und 8,5, während die Methylengruppe H^b/H^c als AB-Teil eines AB-MN-Spektrums eine komplexe Signalgruppe zwischen $\tau = 5,9$ und 6,5 ergibt.

Darstellung von (4) und (5):

Man erhitzt das Lacton (2) mit einem dreifachen Überschuß an primärem Amin in Äthanol 6 Std. zum Sieden oder erwärmt mit flüssigem Ammoniak im Autoklav 1 Std. auf 90–100 °C. Die bifunktionellen Amine läßt man mit zwei Äquivalenten (2a) in Äthanol 20 Std. in der Siedehitze reagieren. (4a), (5a) und (5b) fallen als Feststoffe an, während die übrigen Lactame als Öle isoliert und durch Destillation gereinigt werden.

Eingegangen am 6. Februar 1968 [Z 733]

[*] Dipl.-Chem. C. Lange, Dr. H. Wamhoff und Prof. Dr. F. Korte Organisch-Chemisches Institut der Universität 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] R. E. Wolff u. M. Lenfant, Bull. Soc. chim. France 1965, 2471.

[2] F. Korte u. K. H. Büchel, Angew. Chem. 71, 709 (1959); Neuere Methoden der Organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961, Band III, S. 136.

[3] C. Lange, H. Wamhoff u. F. Korte, Chem. Ber. 100, 2312 (1967).

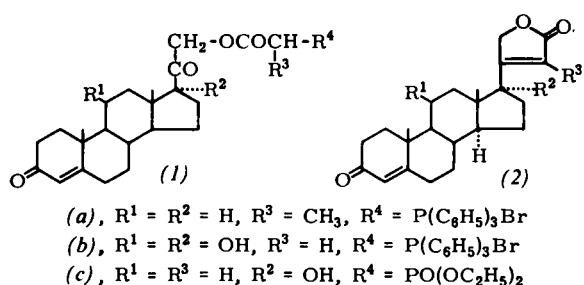
[4] D. H. R. Barton, H. T. Cheung, A. D. Cross, L. M. Jackman u. M. Martin-Smith, J. chem. Soc. (London) 1961, 5061.

[5] Eine gleichgroße chemische Verschiebung des Methylsignals wird für das 5a-Methyl-2,2-diphenyl-2a,5a-dihydro-2*H*-oxeto-[2,3-*b*]furan beschrieben: C. Rivas u. E. Payo, J. org. Chemistry 32, 2918 (1967).

Eine neue Cardenolidsynthese

Von H.-G. Lehmann und R. Wiechert^[*]

Behandelt man 21-Acyloxy-20-ketosteroide (1)^[1] mit Alkalien, so erhält man durch intramolekulare Wittig-Horner-Reaktion Cardenolide (2).



So konnten wir aus 1-(3,20-Dioxo-4-pregn-21-yloxycarbonyl)-äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid (1a) und einem Äquivalent Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid durch vierständiges Erhitzen unter Stickstoff auf 100 °C, Eingießen in angesäuerte Kochsalzlösung, Abfiltrieren, chromatographische Reinigung mit 20 % Essigester in CCl_4 an Silicagel und Umkristallisieren aus Essigester das 22-Methyl-3-oxo-14*α*-carda-4,20(22)-dienolid (2a), Fp = 243,5–245 °C, mit 51% Ausbeute gewinnen.

Bei Vorliegen einer konkurrierenden 17*α*-Hydroxygruppe ist die Anwendung schwächerer Basen vorteilhaft. So isolierten wir nach achtständigem Erhitzen von (11*β*,17-Dihydroxy-3,20-dioxo-4-pregn-21-yloxycarbonylmethyl)triphenyl-phosphoniumbromid (1b) mit überschüssigem Ka-