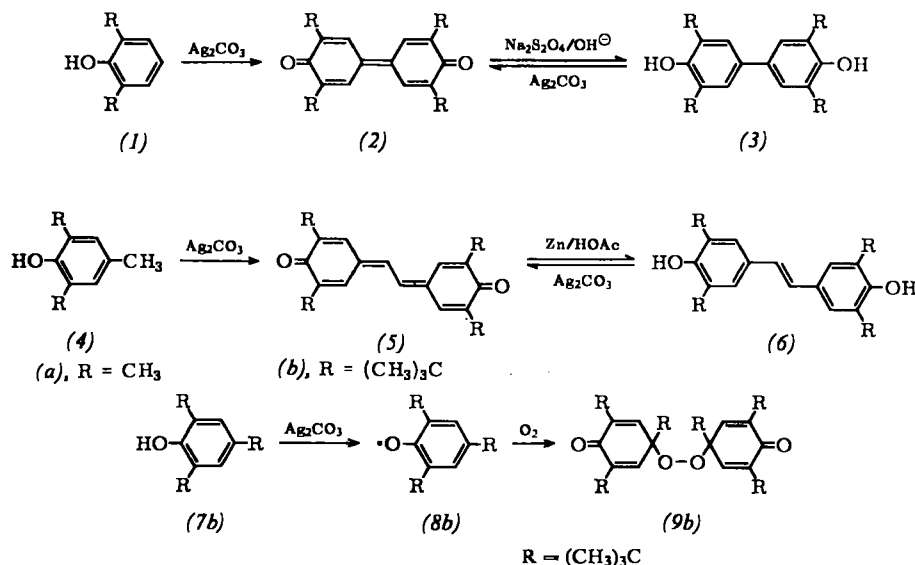


methylphenol, bei dem die Kupplung in den *p*-Positionen bevorzugt ist, die besten Ausbeuten bei der Oxidation mit Chromtrioxid, Peroxiden und Eisen(III)-chlorid nur 55 bis 75% [2].

Vor kurzem [3] wurde bewiesen, daß auf Celite niedergeschlagenes Silbercarbonat sich für selektive Oxidationen sehr empfindlicher Alkohole im neutralen Medium zu Aldehyden oder

1.2 g 2,6-Dimethylphenol (1a) wurden mit 25,1 g Ag₂CO₃/Celite in 150 ml Benzol 1/2 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung des festen Rückstandes und Abdampfen des Benzols hinterblieben 1.16 g (98%) praktisch reines (2a) vom Fp = 217–218 °C, der sich durch Umkristallisieren nicht veränderte.

Eingegangen am 24. März 1969 [Z 974]



Phenol	Prod. [a]	Fp (°C)		Ausb. (%)
		gef.	Lit. [b]	
(1a)	(2a)	217–218	215 [2]	98
(1b)	(2b)	248	245–247 [5]	99
(4a)	(5a)	227–228	220–230 [6]	93
(4b)	(5b)	313–314	316 [7]	90
(7b)	(9b)	147–148 (Zers.)	148–149 (Zers.) [4]	90
(2a)	(3a)	228–229	226 [2]	85
(2b)	(3b)	184–185	185 [8]	95
(5a)	(6a)	237–240	239–240 [6]	81
(5b)	(6b)	244–246	240–241 [4]	80

[a] Zum Strukturbeweis dienten Elementaranalyse sowie IR-, UV- und NMR-Messungen. [b] Maximale Werte.

Ketonen eignet; in gleicher Weise gelang auch die quantitative Oxidation von Hydrochinon zu Chinon.

Wie wir fanden, können mit Silbercarbonat auf einem Celite-Träger die Phenole (1) und (4) in Benzol unter Rückfluß zu den *p*-Diphenochinonen (2) bzw. Stilbenchinonen (5) oxidiert werden (s. Tabelle).

Die Chinone (2) und (5) können leicht mit Natriumdithionit in schwach alkalischer Lösung bzw. mit Zink in Essigsäure reduziert werden. Die erhaltenen Diphenole (3) und (6) lassen sich in hohen Ausbeuten wieder mit Silbercarbonat auf Celite zu (2) bzw. (5) oxidieren. Versuche, *p,p'*-Biphenyldiol zu *p*-Diphenochinon zu oxidieren, schlugen wegen zu geringer Löslichkeit des Diols fehl.

Bei der Oxidation von 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol (7b) mit Silbercarbonat/Celite in Benzol entstand eine tiefblaue Lösung des stabilen Radikals (8b). In Gegenwart von Sauerstoff liefert (8b) in hoher Ausbeute das Peroxid (9b).

3,3',5,5'-Tetramethyl-diphenochinon (2a)

Zu 34 g (200 mmol) Silbernitrat in 200 ml Wasser werden 30 g gereinigtes Celite [**] unter magnetischem Rühren zugefügt. Sobald die Suspension homogen ist, gibt man unter Umrühren eine Lösung von 30 g (105 mmol) Na₂CO₃ · 10 H₂O in 300 ml Wasser [oder 21 g (210 mmol) KHCO₃ in 300 ml Wasser] zu. Danach wird noch ungefähr 10 min gerührt, der gelbgrüne Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum (Wasserdampfbad) langsam getrocknet. Das Reagens enthält ungefähr 1 mmol Ag₂CO₃ auf 0,57 g [3].

[*] Dr. V. Balogh, Prof. Dr. M. Fetizon und Dr. M. Golfier, Université de Paris, Laboratoire de Stéréochimie, Faculté des Sciences, F-91 Orsay (Frankreich)

[1] W. I. Taylor u. A. R. Battersby: Oxidative Coupling of Phenols. M. Dekker, New York 1967.

[2] K. v. Auwers u. T. v. Markovits, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 226 (1905); K. v. Auwers u. G. Wittig, ibid. 57, 1270 (1924); C. Walling u. R. B. Hadgdon, J. Amer. chem. Soc. 80, 228 (1958); E. C. Horswill u. K. U. Ingold, Canad. J. Chem. 44, 263 (1966); R. G. R. Bacon u. A. R. Izzat, J. chem. Soc. (London) C 1966, 791.

[3] M. Fetizon u. M. Golfier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 267, 900 (1968).

[4] C. D. Cook, J. org. Chemistry 18, 261 (1953).

[5] H. Hart u. F. A. Cassis jr., J. Amer. chem. Soc. 73, 3179 (1951).

[6] K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 48 (1939).

[7] R. H. Bauer u. G. H. Coppinger, Tetrahedron 19, 1201 (1963).

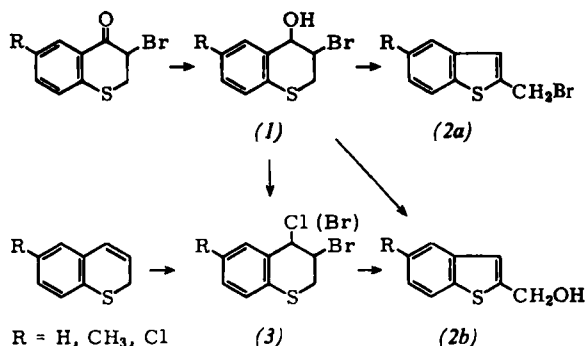
[8] M. S. Kharasch u. B. S. Joshi, J. org. Chemistry 22, 1439 (1957).

[**] Mit konz. Salzsäure/Methanol (1:9) und anschließend mit Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet.

Ringverengung von 1-Thio-chromanen zu Benzo[b]thiophenen

Von H. Hofmann und G. Salbeck [1]

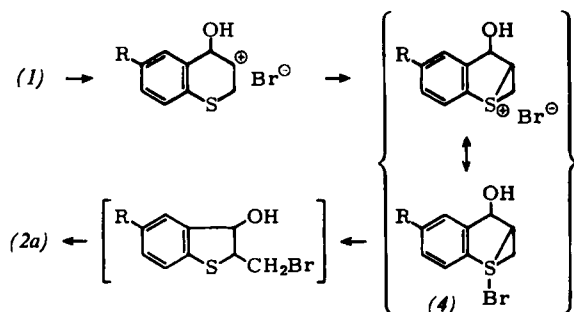
Durch Reduktion des literaturbekannten 3-Brom-1-thio-4-chromanons (R = H) mit NaBH₄ oder LiAlH₄ erhält man *trans*-3-Brom-1-thio-4-chromanol (1), R = H, mit hoher Ausbeute [1]. Beim Erhitzen in Dioxan unter Rückfluß lagert sich (1) unter Wasserabspaltung in 2-Brommethyl-benzo[b]-thiophen (2a), R = H, um. Die gleiche Umlagerung erhält man bei der Destillation von (1) mit Kaliumhydrogensulfat bei 0.1 Torr. Führt man die Umlagerung in wäßrigem Dioxan durch, so entsteht (2-Benzo[b]thienyl)methanol (2b), R = H. Auch die aus der Hydroxyverbindung (1) oder aus dem bekannten 1-Thio-2H-chromen leicht zugänglichen *trans*-3,4-Dihalogen-1-thio-chromane (3), R = H, lagern sich beim Erhitzen in Dioxan/Wasser unter Halogenwasserstoffabspaltung in (2b) um.



Die Struktur der Umlagerungsprodukte (2a) und (2b) folgt aus ihren UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren sowie unabhängiger Synthese aus den entsprechend substituierten Benzo[b]-thiophen-2-carbonsäuren [2].

Das analog dargestellte 3-Brom-2-methyl-1-thiochroman-4-ol lagert sich beim Erhitzen in Dioxan ebenfalls in 2-(α -Bromäthyl)benzo[b]thiophen; in wäßrigem Dioxan entsteht jedoch unter weiterer Eliminierung von Bromwasserstoff 2-Vinyl-benzo[b]thiophen [3], Fp = 55–58 °C.

Wir nehmen an, daß bei (1) und (3) die Abspaltung des Bromidions in bekannter Weise durch Nachbargruppenbeteiligung der Thioäthergruppe erleichtert und das entstehende Carboniumion stabilisiert wird. Wie die Umlagerung selbst zustandekommt, können wir noch nicht entscheiden.



Einen Hinweis auf die Mitwirkung von (4) sehen wir in der Stabilität des Acetats von (1), das sich nicht umlagert; die Acetoxygruppe an C-4 stabilisiert offenbar das Carboniumion an C-3. Analoge Gründe machen wir auch für die Stabilität der 3,3-Dibrom-1-thio-4-chromanole und des 3-Brom-3-methyl-1-thio-4-chromanols verantwortlich.

2-Brommethyl-benzo[b]thiophen (2a), R = H

Eine Lösung von 2,8 g (11,4 mmol) 3-Brom-1-thio-4-chroman-4-ol (1), R = H [1], in 40 ml wasserfreiem Dioxan wurde 3 Std. unter Rückfluß erhitzt und dann im Vakuum eingedampft. Nach Kristallisation des Rückstandes aus 25 ml Petroläther bei –20 °C erhielten wir 2,3 g (89%) (2a), R = H, vom Fp = 48–52 °C, der nach Umkristallisation aus Petroläther auf 58–59 °C stieg. UV (Äthanol): λ_{\max} = 206 nm (ϵ = 2,5 · 10⁴); 229 (2,5 · 10⁴); 273 (1,5 · 10⁴); 300 (0,5 · 10⁴). IR (KBr): Benzo[b]thiophen-Gerüstschiwingung 1530 cm⁻¹; ν_{CH_2} 1428 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5,35 (CH₂, s).

(5-Methyl-2-benzo[b]thienyl)methanol (2b), R = CH₃

Eine Lösung von 1,5 g (6 mmol) 3-Brom-6-methyl-1-thio-4-chroman-4-ol (1), R = CH₃, in 20 ml Dioxan und 5 ml Wasser wurde 10 Std. unter Rückfluß erhitzt und dann in 0,4 l Wasser eingerührt. Die farblose Fällung, 1,0 g, wurde aus 15 ml Ligroin umkristallisiert und ergab 0,87 g (83%) (2b), R = CH₃, vom Fp = 92–93 °C. UV (Äthanol): λ_{\max} = 206 nm (ϵ = 3 · 10⁴); 233 (3,7 · 10⁴); 265 (1,3 · 10⁴); 295 (0,4 · 10⁴); 305 (0,4 · 10⁴). IR (KBr): ν_{OH} 3400 cm⁻¹; Benzo[b]thiophen-Gerüstschiwingung 1500 cm⁻¹; ν_{CH_2} 1450 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5,2 (CH₂, s); 7,2 (OH, s); 7,6 (CH₃, s).

Eingegangen am 24. März 1969 [Z 976]

[*] Doz. Dr. Hans Hofmann und Dipl.-Chem. G. Salbeck
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] G. Salbeck, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1967.

[2] N. B. Chapman, K. Clarke u. S. D. Saraf, J. chem. Soc. (London) 1967, 731; F. F. Blicke u. D. G. Sheets, J. Amer. chem. Soc. 71, 2856 (1949).

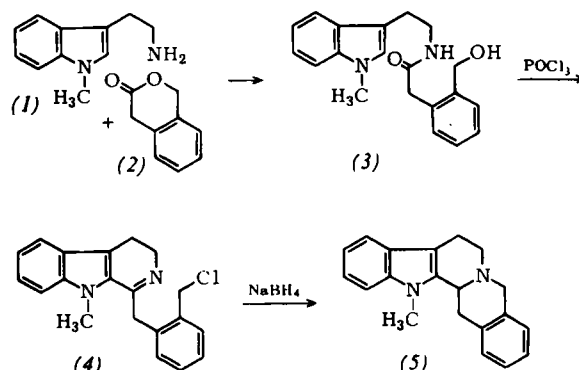
[3] Ohne Fp-Angabe erwähnt bei: C. Kaiser u. C. L. Zirkle, US-Pat. 3010971 (1960), Smith, Klyne and French; Chem. Abstr. 56, 15484f (1962).

Neue Zweistufensynthese des Yohimban-Ringsystems [1]

Von W. Meise und F. Zymalkowski [2]

Kürzlich konnten wir (\pm)-Xylopinin, ein Berberin-Alkaloid, aus Homoveratrylamin und 6,7-Dimethoxyisochroman-3-on in einem einfachen Zweistufenverfahren darstellen [2]. In gleicher Weise läßt sich auch das Ringsystem des Yohimbans aufbauen.

N₃-Methyltryptamin (1) ergibt mit Isochroman-3-on (2) in 92-proz. Ausbeute N-[β -(1-Methyl-3-indolyl)-äthyl]-2-hydroxymethylphenylacetamid (3). (3) reagiert mit Phosphoroxidchlorid nach Bischler-Napieralski zu 9-Methyl-1-(2-chlormethylbenzyl)-3,4-dihydro- β -carbolin (4). Bei der Isolierung von (4) nach üblichen Methoden entstehen Nebenprodukte, die nur schwierig und verlustreich abtrennbar sind.



Die Nebenreaktionen unterbleiben jedoch, wenn man rohes (4) nach Auflösen in Methanol direkt mit NaBH₄ behandelt; unter diesen Bedingungen erfolgen die Reduktion der C=N-Doppelbindung und der Ringschluß zum Benz[g]indolo[2,3-a]chinolizin-Derivat (5). Die Schmelzpunkte der Base und des Pikrates sowie die UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen mit den erwarteten Werten überein; Destillation und Reinigung über das Pikrat sind bei diesem Verfahren nicht erforderlich [3,4].

Die Synthese gelingt auch mit Tryptamin und mit im Benzolring substituierten Tryptaminen; bei Einsatz substituierter Isochromanone ergibt sich ein einfacher Weg zur Darstellung von Alkaloiden des Yohimbantyps.

1-Methyl-15,16,17,18,19,20-hexahydro-yohimban (5)

8,7 g (50 mmol) (1) werden mit 8,9 g (60 mmol) (2) in 50 ml Äthanol 18 Std. unter Rückfluß gekocht. Aus der Lösung kristallisieren bei Raumtemperatur 14,2 g (3) vom Fp = 151–153 °C, aus der Mutterlauge nach Einengen weitere 0,65 g (insgesamt 92%). Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert: Farblose Kristalle vom Fp = 153–154 °C. 3,22 g (10 mmol) (3) werden mit 30 g Phosphoroxidchlorid 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml Petroläther; dabei scheidet sich (4) als Öl ab. Man dekantiert die obere Schicht, digeriert das rohe (4)