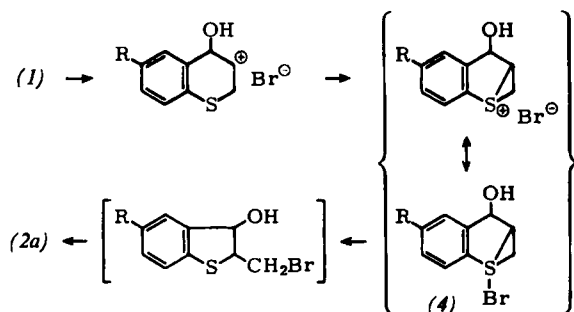


Die Struktur der Umlagerungsprodukte (2a) und (2b) folgt aus ihren UV-, IR- und ^1H -NMR-Spektren sowie unabhängiger Synthese aus den entsprechend substituierten Benzo[b]-thiophen-2-carbonsäuren [2].

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-chromanol (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 = $2,5 \cdot 10^4$); 229 ($2,5 \cdot 10^4$); 273 ($1,5 \cdot 10^4$); 300 ($0,5 \cdot 10^4$). IR (KBr): Benzo[b]thiophen-Gerüstschiwingung 1530 cm^{-1} ; ν_{CH_2} 1428 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): τ = 5,35 (CH_2 , 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-chromanol (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 = $3 \cdot 10^4$); 233 ($3,7 \cdot 10^4$); 265 ($1,3 \cdot 10^4$); 295 ($0,4 \cdot 10^4$); 305 ($0,4 \cdot 10^4$). IR (KBr): ν_{OH} 3400 cm^{-1} ; Benzo[b]thiophen-Gerüstschiwingung 1500 cm^{-1} ; ν_{CH_2} 1450 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): τ = 5,2 (CH_2 , s); 7,2 (OH, s); 7,6 (CH_3 , 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).

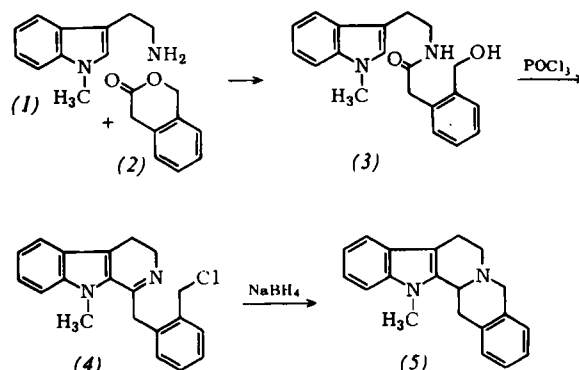
[3] Ohne Fp-Angabe erwähnt bei: C. Kaiser u. C. L. Zirkle, US-Pat. 3010971 (1960), Smith, Klyne and French; Chem. Abstr. 56, 15484f (1962).

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.

$N\beta$ -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 NaBH_4 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-hexadehydro-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)

fünfmal mit je 50 ml Petroläther und nimmt es sogleich in 50 ml Methanol auf. Die Lösung wird unter Rühren und Eiskühlung während 1½ Std. mit 5 g NaBH₄ versetzt und ½ Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols im Vakuum suspendiert man den Rückstand in 50 ml Wasser und schüttelt fünfmal mit je 50 ml Chloroform aus. Der Abdampfückstand der organischen Phase wird beim Stehen fest. Verreiben mit 5 ml Methanol, Absaugen und Waschen mit insgesamt 10 ml Methanol ergeben 2.00 g (5) vom Fp = 133–135 °C; aus dem Filtrat erhält man durch Zugabe von Wasser weitere 0.25 g (insgesamt 78%). NMR (CDCl₃/TMS als interner Standard): τ = 5.95 (2 H an C-21, s); 6.30 (N–CH₃, s).

Eingegangen am 31. März 1969 [Z 977]

[*] Dr. W. Meise und Prof. Dr. F. Zymalkowski
Pharmazeutisches Institut der Universität
53 Bonn, Kreuzbergweg 26

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] W. Meise u. F. Zymalkowski, Tetrahedron Letters, im Druck.

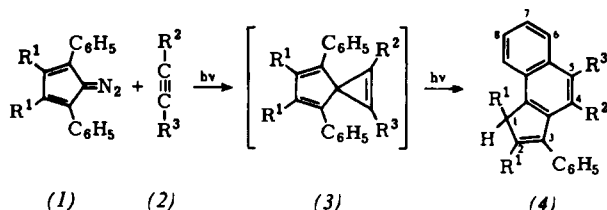
[3] P. L. Julian u. A. Magnani, J. Amer. chem. Soc. 71, 3207 (1949).

[4] K. T. Potts u. Sir R. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1955, 2675.

Benzindene durch Photolyse von Phenyl-diazocyclopentadienen in Alkinen^[1]

Von H. Dürr und L. Schrader^[*]

Die Photolyse substituierter Diazocyclopentadiene (1) in Benzol^[2], bei der Benzocycloheptene oder Cyclopentacyclooctene entstanden, ließ die Photolyse von (1) in Alkinen interessant erscheinen. Photolysierte man phenyl-substituierte Diazo-Verbindungen (1) in Propiolsäureäthylester (2a') oder Acetylendicarbonsäuredimethylester (2b'), so reagierten die aus (1) entstehenden Carbene unter Einbeziehung der Phenyl-Substituenten. Aus 1,4-Diphenyl-(1a) und 1,2,3,4-Tetraphenyl-5-diazo-cyclopentadien (1b)^[3] wurden auf diese Weise die Benzindene (4) in mittleren Ausbeuten erhalten.



Reaktanden		Pro- dukt	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	Ausb. (%)
(1a)	(2a')	(4aa')	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	155–156	47
(1a)	(2b')	(4ab')	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	208–210	21
(1b)	(2a')	(4ba')	C ₆ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	[a]	7
(1b)	(2b)	(4bb')	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	204–206	40

[a] Fp eines untrennbaren Gemisches aus 70% (4ba') und 30% einer unbekannten Substanz = 81–99 °C (Mengenverhältnisse NMR-spektroskopisch bestimmt).

Die Struktur der Benzindene (4) ergibt sich vor allem aus den Spektren; so zeigt das NMR-Spektrum von (4aa') von δ = 7.4–9.3 ppm die Signale der aromatischen Protonen. Das olefinische Proton an C-2 erscheint als Triplett (δ = 6.79 ppm, ³J = 2.0 Hz), die Methylen-Protonen an C-1 als Dublett (δ = 3.86 ppm) mit der für Indene typischen Kopplungskonstante von ³J = 2.0 Hz. Die Ester-Protonen liegen bei 4.59 ppm (q, ³J = 7.5 Hz) und bei 1.46 ppm (t, ³J = 7.5 Hz) im Verhältnis 10:1:2:2:3. Außerdem wurde die Struktur durch Abbau von (4aa') (Hydrierung, Verseifung und Decarboxylierung) zum bekannten 1-Phenyl-benz[e]indan^[4] bewiesen.

Bei der einstündigen Photolyse von (1b) in (2b') (Philips-HPK-125 W-Hochdruckbrenner) ließ sich das als Zwischenstufe postulierte Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadienspiro(2'-cyclopropen-2',3'-dicarboxylat) (3bb') durch Chromatographie mit CHCl₃ an Kieselgel in 31% Ausbeute in Form roter Kristalle (Fp = 143–144 °C) isolieren. Typisch für (3bb') sind das für ein hochsymmetrisches Molekül sprechende NMR-Spektrum [δ = 3.78 ppm (6 H, s); 6.9–7.3 (20 H, m)] sowie die Cyclopropenbande bei 1865 cm⁻¹ und das Molekülion bei m/e = 510.

Äthyl-3-phenyl-benz[e]inden-5-carboxylat (4aa')

2.00 g (8.2 mmol) (1a)^[3] in 150 ml (2a') wurden mit einer Philips-HPK-125-Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter, 18 bis 20 °C) bestrahlt, bis die berechnete N₂-Menge entwickelt worden war (≈ 1½ Std.). Nach dem Abziehen des Esters (2a) im Vakuum fielen gelbbraune Kristalle aus. Der gesamte Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und an Kieselgel mit Benzol/Petroläther (40–80 °C) (1:1) chromatographiert. Aus dem Eluat konnte nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/CH₃OH 1.20 g (47%) (4aa') erhalten werden (Fp = 155–156 °C). IR-Spektrum (KBr): 1715 cm⁻¹ (s, C=O), 1585 (m), 1495 (m), 1465 (m).

Eingegangen am 31. März 1969 [Z 978]

[*] Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. L. Schrader
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] 14. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe. – 13. Mitteilung: H. Dürr, G. Scheppers u. L. Schrader, Chem. Commun. 1969, 257.

[2] H. Dürr u. G. Scheppers, Tetrahedron Letters 1968, 6059; Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

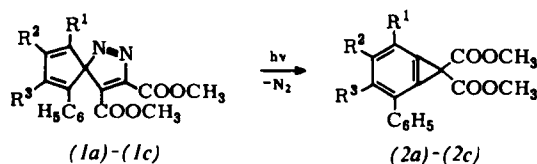
[3] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck u. H. Schwall in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968, 4. Aufl., Bd. X/4, S. 475 ff.

[4] R. Granger u. H. Orzalesi, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 246, 779 (1958); Bull. Soc. chim. France 1958, 986.

Eine neue Benzo-cyclopropen-Synthese^[1]

Von H. Dürr und L. Schrader^[*]

Die Photolyse phenylsubstituierter Diazo-cyclopentadiene in Acetylen-dicarbonsäuredimethylester^[2] führt über die Spiro-cyclopropene zu Benzindenen^[2]. Es war nun von Interesse zu prüfen, ob die Photolyse der Spiro-3-H-pyrazole (1a)–(1c)^[3], die durch 1,3-dipolare Addition der Diazo-Verbindungen an Acetylen-dicarbonsäureester gebildet werden, analog den Befunden von Ege^[4] ebenfalls Spiro-cyclopropene oder deren Folgeprodukte ergibt. Wir fanden bei der Belichtung von (1a)–(1c) in Benzol aber die Benzo-cyclopropene (2a)–(2c).



	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	175	85
(b)	C ₆ H ₅	H	H	187	86
(c)	o-Phenylen	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	158	30

NMR- und IR-Spektren von (2a)–(2c) sind signal- bzw. bandenarm und weisen auf die hohe Symmetrie der Moleküle hin. So treten im NMR-Spektrum von (2a) die beiden Methoxycarbonyl-Gruppen als Singulett bei δ = 3.81 ppm (6 H) auf, und bei 6.8–7.4 ppm beobachtet man das Multi-