

Friedrich Linhart¹⁾ und Siegfried Hünig

Eine neuartige, reversible Pseudobasen-Isomerisierung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

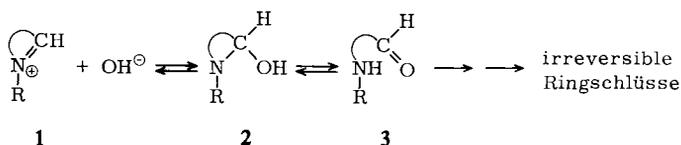
(Eingegangen am 1. Dezember 1970)

Im Alkalischen lagern sich die Dikationen **4** und **5** zu den Basen **13** und **14** um, wobei einer der beiden Indolinringe zu einem 3-Oxo-tetrahydrochinolinring erweitert wird. Im sauren Medium werden **4** und **5** zurückgebildet. Die Fischer-Base **15** läßt sich direkt zu **13** oxydieren.

A Novel Reversible Pseudobase Isomerization

The dications **4** and **5** are rearranged under basic conditions to give the bases **13** and **14**, respectively, containing one 3-oxotetrahydroquinoline ring instead of the two indoline rings in **4** and **5**, which are reformed in acidic solution. The Fischer base **15** may be oxidized directly to **13**.

Die reversible Reaktion zwischen Imonium-Ionen vom Typ **1** und Hydroxyl-Ionen führt bekanntlich zu den Pseudobasen **2** und den Aminoaldehyden²⁾ **3**, aus denen bei geeigneter Struktur irreversibel neue Ringe entstehen können³⁾.



Wir beschreiben hier an zwei Beispielen eine neuartige, reversible Isomerisierung, die unter Ringerweiterung verläuft.

Die Dikationen **4** und **5** addieren Hydroxyl-Ionen sehr leicht — **4** bereits in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat —, wobei fast quantitativ die Basen A = C₂₄H₂₈N₂O (Molgewicht 360⁴⁾) bzw. B = C₂₆H₃₀N₂O (Molgewicht 386⁴⁾) entstehen, aus denen starke Säuren glatt die Dikationen **4** bzw. **5** regenerieren. Beide Basen, besonders B, sind licht- und luftempfindlich und verfärben sich nach Rot bzw. Blauviolett. Das UV-Spektrum der Base A gleicht weitgehend dem substituierter Methylenindoline⁵⁾. Im NMR-Spektrum zeichnen sich zwei verschiedene N—CH₃-Signale und vier verschiedene C—CH₃-Signale ab.

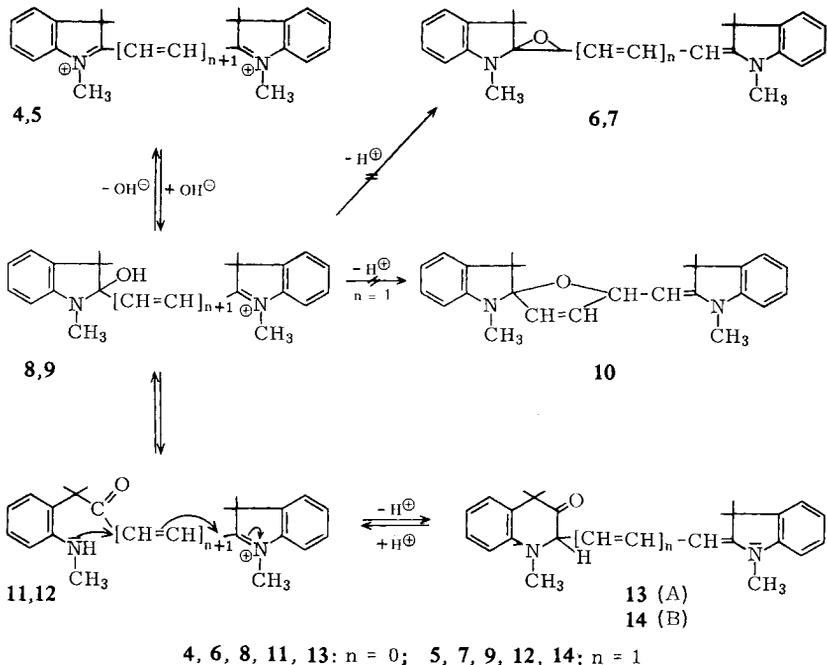
¹⁾ Aus der Dissertation F. Linhart, Würzburg 1970, und zusätzlichen unveröffentlichten Versuchen.

²⁾ Vgl. D. Beke in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 1, New York, Academic Press 1963.

³⁾ Vgl. die Umwandlung von quartären Isochinoliniumsalzen in Naphthalinderivate; siehe z. B. H. Decker, *Liebigs Ann. Chem.* **362**, 305 (1908).

⁴⁾ M[⊕] im Massenspektrum.

⁵⁾ P. Karrer und H. Schmidt, *Angew. Chem.* **67**, 361 (1955).



Da die Primärreaktion zweifellos zu den Pseudobasen **8** bzw. **9** führen muß, sind für die Basen A und B die Oxiranstrukturen **6** und **7** zu diskutieren; B könnte stattdessen auch als **10** mit Dihydrofuranstruktur vorliegen. Die einander sehr ähnlichen IR-Spektren von A und B zeigen jedoch bei 1715 bzw. 1710/cm eine intensive Carbonylbande, wie sie in Sechsringketonen beobachtet wird.

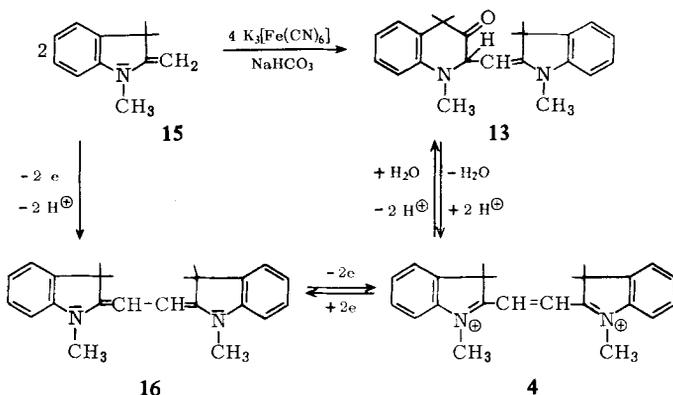
Wir ordnen daher den Basen A und B die Strukturen **13** und **14** zu. Die zunächst überraschende Erweiterung des einen Ringes zu einem 3-Oxo-tetrahydrochinolin-derivat ist leicht zu erklären: Die Pseudobasen **8** und **9** stehen im Gleichgewicht mit ihren ringoffenen Formen **11** und **12**. Diese verfügen über Vinylengruppen, welche durch ihre Konjugation mit einer Imoniumgruppe in β - bzw. δ -Stellung von der Aminogruppe angegriffen werden können. Die besondere Anordnung der beiden N-Atome an den Enden des konjugierten Systems ist zugleich die Ursache für die glatte Rückverwandlung der Basen **13** und **14** in die Dikationen **4** und **5** im sauren Medium.

Die beschriebene Pseudobasen-Umlagerung ist verantwortlich dafür, daß bei der Reaktion von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin (**15**) mit Kalium-hexacyanoferrat(III) in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat fast quantitativ **13** entsteht⁶⁾.

Man erwartet bei dieser oxydativen Verknüpfung zunächst das Bis-enamin **16**, welches jedoch bei wesentlich niedrigeren Potentialen stufenweise⁷⁾ zwei Elektronen verliert und damit über **4** in **13** übergeht. Die Rückverwandlung von **13** in **4** bzw. die

⁶⁾ S. Hünig und F. Linhart, Tetrahedron Letters [London], im Druck.

⁷⁾ Das zwischen **16** und **4** liegende Radikalkation ist recht stabil; vgl. l. c. 1,6).



Oxydation von **16** zu **4** stellen bisher die einzigen Wege zu diesem Dikation dar⁶⁾. Das Dikation **5** ist bequem durch Kondensation von **15** mit Glyoxal im sauren Medium zugänglich¹⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *Badischen Anilin- & Sodafabrik*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Geräte: Schmp.: Kofler-Heiztisch; NMR: Varian A 60; UV: Cary 14; IR: Perkin-Elmer 157.

1.3.3-Trimethyl-2-[(3-oxo-1.4.4-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2))-methylen]-indolin (Base A, 13)

a) Aus **4-Diperchlorat**: Zu 2.72 g (5 mMol) **4-Diperchlorat** in 100 ccm DMF gibt man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1.7 g (ca. 20 mMol) *Natriumhydrogencarbonat* in 25 ccm Wasser. In die farblose Suspension tropft man allmählich 800 ccm Wasser und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab: 1.61 g (89%) schwach rötliches Kristallpulver vom Schmp. 130–138°. Aus Äthanol 1.31 g (72%) farblose Nadeln vom Schmp. 144–148°.

b) Aus *1.3.3-Trimethyl-2-methylenindolin (15)*: Zur gerührten Suspension von 66 g (200 mMol) *Kalium-hexacyanoferrat(III)* und 20 g (240 mMol) *Natriumhydrogencarbonat* in 160 ccm Wasser gibt man 17.3 g (100 mMol) **15**, gelöst in 240 ccm Acetonitril. Die Mischung wird dunkel, dann dickflüssig, bis plötzlich kräftige Gasentwicklung einsetzt. Nach Rühren über Nacht resultieren zwei Phasen mit je einem Niederschlag. Man versetzt mit 500 ccm Wasser und saugt den verbleibenden Niederschlag ab: 17.0 g (95%) farbloses Pulver, das sich leicht violett verfärbt, Schmp. 132–135°. Aus Methanol/Äthanol 15.06 g (84%) leicht angefärbte Nadeln vom Schmp. 143–147°, in allen Eigenschaften identisch mit dem nach a) gewonnenen Produkt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (360.5) Ber. C 79.96 H 7.83 N 7.77 O 4.44

Gef. C 79.94 H 7.76 N 7.78 O 4.43

Mol.-Gew. 344, 349 (kryoskop. in Benzol); 360, 360 (massenspekt.)

IR (KBr): Keine Bande bei 2950/cm, starke Banden bei 1715, 1638 und 1595/cm.

UV (CH_3CN): λ_{max} 280 nm ($\lg \epsilon$ 4.20), 310 (3.95).

NMR (Pyridin-d_5 , TMS_{int}): δ 1.55 (3H, s); 1.60 (3H, s); 1.65 (3H, s); 1.77 (3H, s); 2.63 (3H, s); 2.87 (3H, s); 4.08, 4.25, 4.74, 4.91 (2H, AB); 6.40–7.63 (ca. 8H, m).

1.2-Bis-[1.3.3-trimethyl-indolenino-(2)]-äthylen-diperchlorat (4-Diperchlorat) aus der Base 13: 1.00 g (2.79 mMol) **13** werden in 100 ccm Aceton gelöst und unter Rühren mit 1 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt. Der nach kurzer Zeit ausfallende feine Niederschlag wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und getrocknet. 1.42 g (94%). Aus Acetonitril oder Ameisensäure/Eisessig orangegelbe Nadeln vom Zers.-P. 230°.

$C_{24}H_{28}N_2 \cdot 2 ClO_4$ (543.4) Ber. · C 53.05 H 5.19 N 5.16 Cl 13.05
Gef. *) C 52.37 H 5.44 N 5.14 Cl 13.05

*) Substanz verpufft beim Verbrennen.

NMR (CF_3CO_2H , TMS_{ext}): δ 1.43 (12H, s); 3.95 (6H, s); 7.33 (8H, s); 7.59 (2H, s).

1.3.3-Trimethyl-2-{3-[3-oxo-1.4.4-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyt-(2)]-allyliden}-indolin (Base B, 14): Zu 1.14 g (2 mMol) *1.4-Bis-[1.3.3-trimethyl-indolenino-(2)]-butadien-(1.3)-diperchlorat*⁸⁾ (**5-Diperchlorat**) in 40 ccm DMF gibt man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.68 g (ca. 8 mMol) *Natriumhydrogencarbonat* in 10 ccm Wasser. Die sich zunächst rotbraun färbende Lösung scheidet unter allmählicher Gelbfärbung einen Niederschlag aus, der durch langsame Zugabe von 320 ccm Wasser vervollständigt und anschließend abgesaugt wird; 0.70 g (91%) schwach gelbes Pulver. Dessen Charakterisierung durch C, H-Analyse oder quantitative UV-Spektroskopie gelang nicht, da es sich, auch unter Ausschluß von Luft und Licht, sowohl in Lösung als im Festzustand sehr rasch unter Blauviolett-färbung zu zersetzen beginnt. Die übrigen Daten sichern jedoch die Struktur von **14** zur Genüge.

$C_{26}H_{30}N_2O$ (386.5) Ber. N 7.2 Gef. N 7.2 Mol.-Gew. 386 (massenspekt.)

IR (KBr): Ähnlich dem von **13**; starke Bande bei 1710/cm.

UV (CH_3CN): λ_{max} 251; 310 (s); 338 nm.

NMR (Pyridin- d_5 , TMS_{int}): δ 1.47 (6H, s); 1.54 (3H, s); 1.65 (3H, s); 2.92 (6H, s); 4.44–5.50 (4H, m); 6.50–7.46 (8H, m); in DMSO- d_6 spaltet das Singulett bei δ 2.92 zu zwei Singulett (jeweils 3H) auf.

5-Diperchlorat aus der Base 14: 109 mg (0.28 mMol) **14** in 10 ccm Aceton werden unter Rühren mit 0.1 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt. Der sich rasch bildende gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. 115 mg (72%) gelbe Kristalle des **5-Diperchlorats**, in allen Eigenschaften identisch mit dem beschriebenen Produkt⁸⁾.

⁸⁾ Dissertation *D. Scheutzw*, Würzburg 1966. Die Synthese wird in anderem Zusammenhang in Liebigs Ann. Chem. publiziert.