

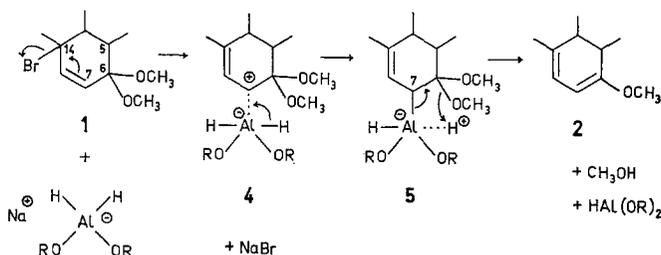


Natrium-bis-(2-methoxy-äthoxy)-aluminium-hydrid<sup>3</sup>, \* hingegen liefert nach 12stdg. Einwirkung auf **1** in Benzol bei Raumtemp. Thebain (**2**) in einer Ausb. von 75%. Dabei ist bemerkenswert, daß **2** mit dem überschüssigen Reagens nicht weiter reagiert, obwohl bekannt ist, daß **2** als Allyläther von  $\text{LiAlH}_4$  zu  $\beta$ -Dihydrothebain (**3**) reduziert wird<sup>4, 5</sup>.

Die Überführung von **1** in **2** bedeutet im Grunde eine Umkehrung der Bildung von **1** durch Anlagerung von Methylhypobromit an Thebain (**2**). Der Umstand, daß Codeinon-dimethylketal und Neopinon-dimethylketal<sup>1</sup> von Natrium-bis-(2-methoxy-äthoxy)-aluminiumhydrid nicht verändert werden, zeigt, daß die Methanolabsplaltung an den beiden bromfreien Ketalen durch dieses Reagens nicht möglich ist.

Daraus geht hervor, daß die Reaktion nicht durch eine Substitution von Brom durch Wasserstoff eingeleitet wird, da diese zu Codeinon- oder Neopinon-dimethylketal führen würde, die jedoch als Zwischenprodukte nicht in Frage kommen.

Prinzipiell kann Thebain (**2**) aus **1** entstehen, wenn über C-7 und/oder C-14 zwei Elektronen zugeführt werden, womit der Austritt von Bromid-Ion und Methoxid-Ion möglich wird. Folgender Weg, bei dem das Bis-(2-methoxy-äthoxy)-alanat-Ion zuerst ionisch (**4**) und dann vorübergehend kovalent (**5**) am C-7 gebunden ist, wäre denkbar:



Die Beobachtung, daß  $\text{LiAlH}_4$  diese Umsetzung nicht zustande bringt, könnte darin begründet sein, daß die Wasserstoffe im Alanat-Ion infolge seiner Symmetrie und des Fehlens von elektronenziehenden Substituenten nicht ohne weiteres in  $\text{H}^+$  übergehen können.

\* Wir danken Herrn Dr. J. Vit und der Fa. Chemapol, Prag, für die Überlassung einer Substanzprobe.

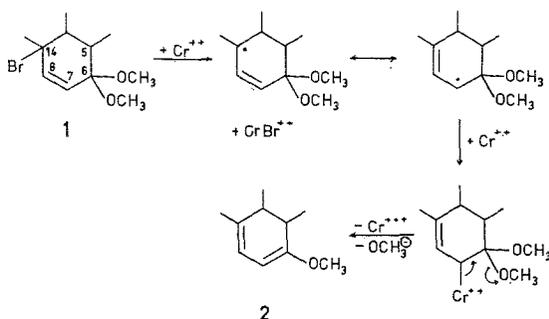
<sup>3</sup> V. Bazant, M. Capka, M. Cerny, V. Chvalovsky, K. Kochloefl, M. Kraus und J. Malek, *Tetrahedron Letters* **1968**, 3303.

<sup>4</sup> H. Schmid und P. Karrer, *Helv.* **33**, 863 (1950).

<sup>5</sup> H. Schmid und P. Karrer, *Helv.* **34**, 1948 (1951).

Auch die Umsetzung von **1** mit Chrom(II)-Salzen erschien auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit diesem Reagens interessant<sup>7, 8, 9</sup>. So ist bekannt, daß Monohalogenide bei der Einwirkung von  $\text{Cr}^{++}$  in erster Linie Dimerisierungs- und Reduktionsprodukte liefern und daß aus Monohalogenverbindungen mit vicinalen Substituenten, die als Anionen austreten können, Olefine entstehen<sup>7, 8</sup>. Uns ging es vor allem um die Beantwortung der Frage, ob die Reaktion von **1** mit Chrom(II)-Salzen so wie die katalyt. Hydrierung zu dimeren Produkten führt<sup>1</sup>. Bei der Umsetzung in *DMF* entstand jedoch in Analogie zur Reduktion mit Natrium-bis-(2-methoxy-äthoxy)-aluminiumhydrid ausschließlich Thebain (**2**) (Ausb. 88%).

Nach den bisher in der Literatur beschriebenen Ergebnissen<sup>7, 8</sup> kann man annehmen, daß bei dieser Reaktion radikalische Zwischenstufen auftreten. Der im folgenden dargestellte Reaktionsablauf wäre denkbar, wobei jedoch berücksichtigt werden muß, daß für die einzelnen Reaktionsschritte jeweils mehrere Möglichkeiten offenstehen. Zur Vereinfachung schreiben wir das Chrom(II)-Ion ohne Liganden.



Die von uns beobachteten Reaktionen könnten zur Darstellung von Enoläthern durch Behandlung der Dimethylketale von  $\alpha$ -Halogenketonen (zu denen **1** vinylog ist) mit Natrium-bis-(2-methoxy-äthoxy)-aluminium-hydrid bzw. Chrom(II)-Salzen von präparativem Interesse sein.

### Experimenteller Teil

Allgemeines: Die Schmelzpunkte wurden mit dem *Kofler*-Heizmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an KBr-Preßlingen mit dem Perkin-Elmer 237.

<sup>7</sup> J. Hanson und E. Premuzic, *Angew. Chem.* **80**, 271 (1968).

<sup>8</sup> D. Barton, N. Basu, R. Hesse, F. Morehouse und M. Pechet, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3016 (1966); D. Davis und W. Bigelow, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5127 (1970).

<sup>9</sup> F. Anet und E. Leblanc, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2649 (1957); D. Barton und N. Basu, *Tetrahedron Letters* **1964**, 3151.

*Umsetzung von 14-Brom-codeinon-dimethylketal (1) mit Natrium-bis-(2-methoxy-äthoxy)-aluminiumhydrid*

422 mg (1 mMol) **1** in 20 ml absol. Benzol werden mit 1 ml einer 70proz. benzol. Lösung von Natrium-bis-(2-methoxy-äthoxy)-aluminiumhydrid 12 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Dann schüttelt man mit 10 ml 1*n*-NaOH, wäscht mit Wasser alkalifrei, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dampft im Vak. zur Trockne ein, wobei sich Kristalle abscheiden. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man 235 mg Thebain (**2**), Schmp. 194 bis 196° (Lit.<sup>10</sup> 193°); Ausb. 75%.

Die Identität wurde durch Misch-Schmelzpunktsprobe und das IR-Spektrum sichergestellt.

*Umsetzung von 1 mit Chrom(II)-sulfat-Lösung*

633 mg (1.5 mMol) **1** in 100 ml DMF werden in N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 100 ml 0.15*m* wäbr. CrSO<sub>4</sub>-Lösung<sup>11</sup> 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man versetzt mit 15 ml 6*n*-NH<sub>3</sub>, extrahiert 3mal mit je 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dampft im Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand ergibt (aus Benzol) 410 mg Thebain (**2**), Schmp. 194—195°; Ausb. 88%. Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmp. und IR-Spektrum.

<sup>10</sup> K. Bentley, The Chemistry of the Morphine Alkaloids, Oxford, 1954, S. 193.

<sup>11</sup> C. Castro, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3262 (1961).