

ÜBER EINE BEQUEME SYNTHESE DER OCTAHYDRO-INDO-CHINOLIZINE

Cs. Szántay und L. Tóke

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen
Universität, Budapest.

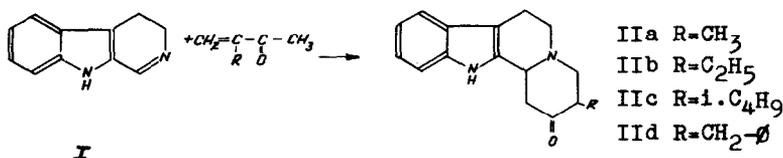
(Received 14 November 1962)

In einer früheren Veröffentlichung haben wir eine Methode zur Herstellung von Benzo/a/chinolizine über quartäre Salze der 3,4-Dihydro-isochinoline mitgeteilt /1/. Wir versuchten diese Methode auch zur Darstellung von 2-Oxo-3-alkyl-1,2,3,4,6,7,12,12b-octahydro-indolo/2,3-a/chinolizinen /II/ zu verwenden. Das als Ausgangsmaterial dienende 3,4-Dihydro- β -carbolin /I/ kann durch Cyclisierung von N-Formiltryptamin mittels POCl_3 erhalten werden /2/.

Beim Erwärmen der Salze von I mit α, β -ungesättigten Ketonen ist es - zum Unterschied von in den Isochinolin-Reihe durchführbaren Reaktionen - nicht gelungen, quartäre Salze und dadurch Chinolizin-Abkömmlinge zu isolieren. Die Erklärung dieser Erscheinung dürfte wahrscheinlich in der eigenartigen Elektronenanordnung der roten Salze der Verbindung I gesucht werden.

Die Umsetzung konnte aber mit guter Ausbeute verwirklicht werden, wenn wir die Base I in alkoholischer Lösung mit den α, β -ungesättigten Ketonen zusammengebracht haben:

1. D. Beke und Cs. Szántay: Chem. Ber. 95, 2132 1962 .
2. M. Onda und M. Sasamoto: Pharm. Bull. Tokyo 5, 305 1957 .
3. C. Mayer: Bull. Soc. chim. France 3 31, 985 1904 .
4. A. Brossi et al.: Helv. 43, 583 1960 .



Es ist zu bemerken, dass die Cycloaddition von α , β -ungesättigten Ketonen an -C=N- Doppelbindungen auch aus der Literatur bekannt ist. Mayer /3/ erhielt ein Piperidon-Abkömmling durch die Umsetzung von Benzal-anilin mit Benziliden-aceton; Brossi et al. /4/ bemerkten, dass 3,4-Dihydroisochinolizine mit α , β -ungesättigten Ketonen Benzo/a/-chinolizine liefern.

Die Durchführung der Reaktion ist sehr einfach. Die Base I wird etwa in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst, mit der äquivalenten Menge des ungesättigten Ketons versetzt und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Reaktion verläuft in einigen Stunden. Einige Abkömmlinge /z.B. IIb/ kristallisierten aus dem Reaktionsgemisch, andere Derivate /z.B. IIc/ wurden durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstandes mit Äther isoliert.

Mit Hilfe dieser Methode wurden die folgenden Oxo-indo-chinolizine hergestellt. IIa bei 211° schmelzende gelbliche Kristalle /Lit. Schmp. 209-211° /5//. Analyse: C₁₆H₁₈N₂O /254,32/. Ber. C: 75,56%; H: 7,13%; N: 11,02%. Gef. C: 75,48%; H: 6,84%; N: 11,20%. IIb Bei 205-207° schmelzende, weisse Kristalle. Analyse: C₁₇H₂₀N₂O /268,35/. Ber. C: 76,08% H: 7,51%; N: 10,44%. Gef. C: 76,25%; H: 7,41%; N: 10,58%; IIc. Weisse Kristalle. Schmp.: 170-173°. Analyse: C₁₉H₂₄N₂O /296,40/ Ber. C: 76,99%; H: 8,16%; N: 9,45%; Gef. C: 77,14%; H: 7,97%; N: 9,51%. IId Bei 227-228° schmelzende weisse Kristalle. Analyse: C₂₂H₂₂N₂O /330,41/ Ber.: C: 79,97%; H: 6,71%, N: 8,48%. Gef. C: 79,96%; H: 6,86%; N: 8,65%.

Die Verbindungen haben ein λ_{\max} bei 42.700 cm⁻¹ und 35.400 cm⁻¹, ein λ_{\min} bei 40,300 cm⁻¹.

Über die stereochemischen Probleme der oben beschriebenen Ringschlussreaktion möchten wir weitere Versuchungen durchführen.