

INDOLE AUS CYCLISCHEN β -DICARBONYL-VERBINDUNGEN, I.

Hans-J. Teuber, Dieter Cornelius und Ernst Worbs

Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

(Received 23 December 1963)

Die Monophenylhydrazone von β -Dicarbonyl-Verbindungen reagieren mit Säuren bekanntlich unter Bildung von Pyrazol-Derivaten. Ist die β -Dicarbonyl-Gruppierung Teil eines Rings, so entstehen vorwiegend Indol-Abkömmlinge. Cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (I, R = H) z.B. geht in 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol¹⁾ über.

Wir wollten analog 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenine (II, R = Alkyl) darstellen, erhielten beim Erhitzen von 2-Alkyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazonen (I)²⁾ mit 40-proz. Schwefelsäure jedoch statt der Indolenine II die Indol-Derivate IV (R = Methyl, Äthyl, n-Propyl sowie Benzyl; Schmp. entsprechend 81°, 77°, 85° bzw. 106 - 107°). Die Ausbeuten an IV, bezogen auf die kristallinen Phenylhydrazone I (R = Methyl, Äthyl- und n-Propyl; Schmp. 172°, 148° bzw. 138°), betragen 86 - 93 %. Da sich der Lactamring von IV unter alkalischen

1) G.R. Clemo und D.G.I. Felton, J. chem. Soc. (London)

1951, 700; F.G. Mann und T.J. Willcox, ebenda 1958, 1525.

2) Diese liegen nach unseren Beobachtungen in der Enamin- oder vinylogenen Säurehydrazid-Form vor.

Bedingungen leicht hydrolysieren läßt, werden mit IV auch die IV entsprechenden γ -[3-Alkyl-indolyl-2]-buttersäuren III (für R = CH₃ Schmp. 113 - 114°) zugänglich. Hingegen entsteht aus I kein 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol V.

Die Konstitution der Lactame IV folgt, abgesehen vom UV- und IR-Spektrum, aus einer unabhängigen Synthese: 5-Oxo-n-heptansäure³⁾, in das (nicht isolierte) Phenylhydrazon übergeführt, liefert beim Erhitzen mit Eisessig 23 % IV (R = Methyl; Ausbeute bezogen auf die Oxocarbonsäure) sowie 22 % β -[2-Äthyl-indolyl-5]-propion-säure VI (Schmp. 168°). Aus δ -Keto-capronsäure erhielten wir die VI entsprechende Indolyl-propionsäure VII (Schmp. 139°⁴⁾, jedoch kein IV analoges Lactam. Der Lactam-Charakter von IV wird durch die Bildung eines Benzal-Derivats VIII (R = CH₃, Schmp. 120°) bestätigt.

Die zu IV führende Reaktion könnte über die Zwischenstufen II und III verlaufen, jedoch ist auch ein mehr oder weniger unmittelbarer Übergang in IV denkbar. Die Reaktion ist bemerkenswert ausbaufähig, da der Rest R stark variiert werden kann und auch andere cyclische β -Dicarbonyl-Verbindungen, z.B. Alkyl-tetronsäuren, der Reaktion zugänglich sind.

3) H. Stetter und W. Diericus, Chem.Ber. 85, 61 (1952).

4) J. Harley-Mason, J.Chem.Soc. (London) 1952, 2433.

A.P. Terent'ev, A.N. Kost und V.A. Smit, Zhur. Obshehei Khim. 26, 557 (1956). A.L. Mndzhoyan, G.T. Tatevosyan und S.P. Ekmekdzhayan, Izvest. Akad. Nauk Armyan. S.S.R., Ser. Khim. Nauk 10, 291 (1957). C.A. 54, 12105 h.

