

ÜBER EINE ANOMALE REAKTION MIT NATRIUMBORANAT

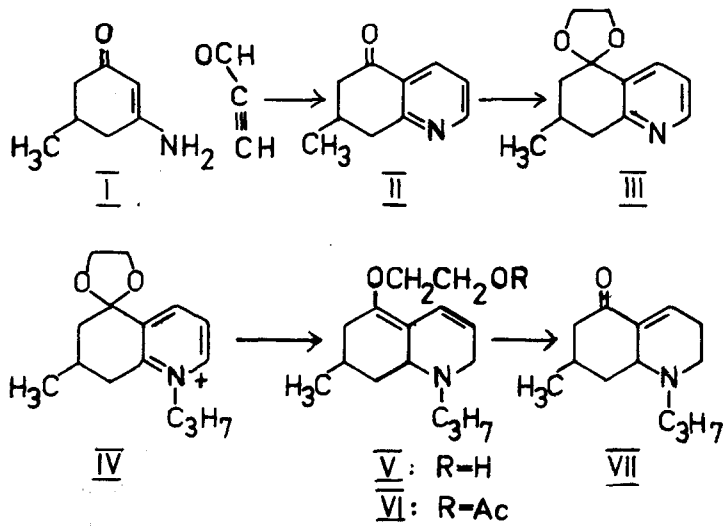
Ferdinand Bohlmann und Rudolf Mayer-Mader

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

(Received 28 November 1964)

Durch Umsetzung von 5-Methyl-3-amino-cyclohexen-(2)-on(1) (I) mit Propargylaldehyd erhält man in guter Ausbeute das Tetrahydrochinolin-derivat II [Fp. 56.5° $\lambda_{\max} = 275\text{m}\mu$ ($\epsilon = 3700$) NMR: α -Pyridin-H dd 1.52 (J= 5 u. 1.5); β -H dd 2.84 (J= 10 u. 5); γ -H dd 1.92 (J= 10 u. 1.5); (CH_2) m 6.8-7.8; $-\text{CH}_3$ d 8.84 (J= 6)]. Das daraus erhältliche Ketal wurde nach N-Alkylierung mit Boranat reduziert. Überraschenderweise erhält man jedoch nicht das erwartete Octahydro-Derivat sondern eine Verbindung mit freier OH-Gruppe [Fp. 81.5° , $\lambda_{\max} = 247\text{m}\mu$ ($\epsilon = 20400$); IR-Spektrum: OH 3600; C=C-OR 1665/cm NMR: $-\text{CH}=\text{CH}-$ d 3.5 (J= 10) m 4.5; OH s 5.92; $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ m 6.35; $-(\text{CH}_2)-$ m 6.9-8.6; $-\text{CH}_3$ d 8.92 (J= 6); $-\text{CH}_3$ t 9.0 (J= 6)]. Mit Acetanhydrid erhält man ein O-Acetat (s 8.0) und mit wässriger Salzsäure das Keton VII [$\lambda_{\max} = 236\text{m}\mu$ ($\epsilon = 3500$) IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ 1700; $-\text{C}=\text{C}-$ 1640/cm NMR: $=\text{CH}-$ m 3.5]

Damit vereinbar ist nur die Struktur V für das Reduktionsprodukt.



Für die Bildung von V aus IV dürfte der folgende Mechanismus anzunehmen sein. Zunächst erfolgt normale Reduktion zu IX, das jetzt unter Öffnung des Ketalringes erneut in das reduzierbare Immoniumsalz X übergehen kann. Die nochmalige Reduktion liefert dann das Dien V.

