

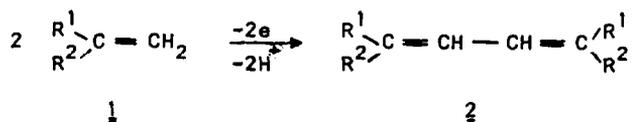
OXIDATIVE DIMERISIERUNG VON 1,3,3-TRIMETHYLINDOLENIN  
UND 1,2-DIMETHYLINDOLIZIN<sup>1)</sup>

S. Hünig und F. Linhart<sup>1)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 18 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Einseitig mit Elektronendonatoren substituierte Äthylene 1 lassen sich oxidativ zu Butadienderivaten 2 verknüpfen. Dialkylaminogruppen ("Enamintyp") begünstigen



a<sup>2)</sup>: R<sup>1</sup> = Aryl, R<sup>2</sup> = H

b<sup>3)</sup>: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Aryl

c<sup>4)</sup>: R<sup>1</sup> = N-Carbazolyl

d<sup>5)</sup>: R<sup>1</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

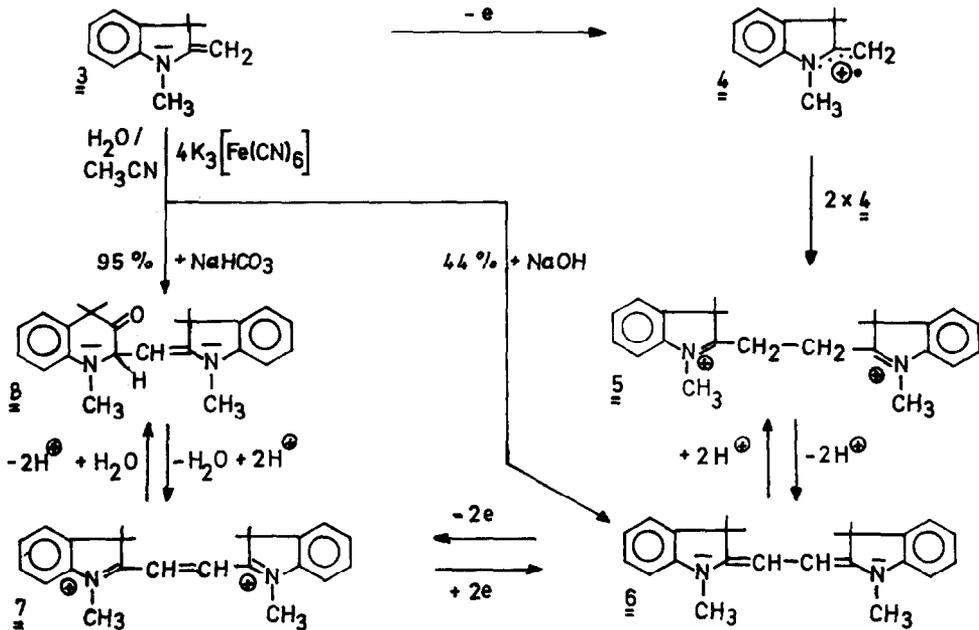
e<sup>5)6)7)</sup>: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Dialkylamino

sowohl die anodische<sup>5)6)</sup> als auch chemische<sup>7)8)</sup> oxidative Kupplung besonders stark. Wir fanden diesen Effekt auch bei andersartig substituierten Aminogruppen.

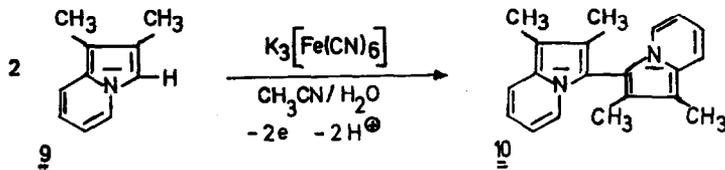
So läßt sich 1,3,3-Trimethylmethylenindolenin (3) mit Kaliumhexacyanoferrat-III oxidativ dimerisieren. In natronalkalischer Lösung entsteht das erwartete Dimere 6 in 44 % Ausbeute. Die Reaktion verläuft offenbar über das Radikalkation 4, dessen Dimerisierung zu 5 mit anschließender Deprotonierung zu 6<sup>9)</sup>. 3 verliert erst bei +786 mV<sup>10)</sup> ein Elektron. Die Oxidation sollte deshalb zu 7 weiterlaufen, da 6 bereits bei -60 mV und +280 mV<sup>10)</sup> je ein Elektron abgibt<sup>11)</sup>. 6 ist jedoch unter den Reaktionsbedingungen schwerlöslich.

Führt man jedoch die gleiche Oxidation in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat durch, so wird 3 zu 95 % in 8 verwandelt. 8 ist das Ergebnis einer neuartigen

Umlagerung<sup>12)</sup> der Pseudobase, die durch nucleophilen Wasserangriff auf **7** entsteht. Mit Perchlorsäure geht **8** glatt in **7**-Diperchlorat über. Die pH-Bedingungen reichen offenbar für ein mobiles Gleichgewicht  $5 \rightleftharpoons 6$  aus, sodaß immer genügend gelöstes **6** zur Weiteroxidation zur Verfügung steht<sup>13)</sup>. Blei-IV-azetat in Acetonitril oder Eisessig dimerisiert **3** in geringer Ausbeute direkt zu **7**. Zink in DMF reduziert **7** quantitativ zu **6**.



Unter analogen Bedingungen bleibt die oxidative Dimerisierung des "Enamins" 1,2-Dimethylindolizine (**9**) auf der Stufe **10** stehen. In diesem Falle erfolgt die Einelektronenoxidation von **9** bereits bei  $+590\text{ mV}^{9)}$ , von **10** dagegen erst bei  $+428\text{ mV}$  und  $+666\text{ mV}^{9)12)}$ .



$\underline{10}$  ist von einem nicht identifizierten Produkt vom Molgewicht  $2 \times \text{MG } \underline{10}$ -2 begleitet<sup>15)</sup>, welches auf eine partielle Weiteroxidation von  $\underline{10}$  hindeutet. Dieses Verhalten ist wegen der Ähnlichkeit der Potentiale von  $\underline{9}$  und  $\underline{10}$  verständlich.

$\underline{6}$  und  $\underline{10}$  sind bisher nur auf dem beschriebenen Wege zugänglich. Insbesondere scheiterten mehrere Syntheseveruche für  $\underline{6}$  bzw.  $\underline{7}$ <sup>1)16)</sup>.

A) Die Suspension von 200 mMol  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und 240 mMol  $\text{NaHCO}_3$  in 160 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  wird mit 100 mMol  $\underline{3}$  in 240 ccm  $\text{CH}_3\text{CN}$  vereinigt und über Nacht gerührt. Die 2-Phasenmischung wird mit 500 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und der verbleibende Niederschlag abgesaugt. 17.0 g (95 %)  $\underline{8}$  vom Schmp.  $132-135^\circ$ . Aus  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  15.06 g (84 %) Nadeln vom Schmp.  $143-147^\circ$ .

IR: keine Bande bei  $2950 \text{ cm}^{-1}$ , starke Banden bei  $1715 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1638 \text{ cm}^{-1}$  und  $1595 \text{ cm}^{-1}$ .

UV: ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): nm ( $\log \epsilon$ ) 280 (4,20) 310 (3,95)

NMR (Pyridin- $d_5$ ,  $\text{TMS}_{\text{int}} = 0 \text{ ppm}$ ): 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)

B) Ansatz wie A) aber 300 mMol NaOH statt  $\text{NaHCO}_3$ . Aus der organischen Phase werden 7,6 g (44 %) leicht rot gefärbtes  $\underline{6}$  vom Schmp.  $200-211^\circ$  abfiltriert. Aus Acetonitril 5,11 g (30 %) fast farblose Nadeln vom Schmp.  $220^\circ$ .

NMR ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}} = 0 \text{ ppm}$ ) 1,35 (12H,s); 3,32 (4H,s); 3,90 (6H,s); 7,30 (8H,s) (entspricht  $\underline{5}$ ). Die eingeeengte organische Phase liefert ein rotes Öl. Dünnschichtchromatographie weist es überwiegend als  $\underline{3}$  neben wenig  $\underline{6}$  aus, während jedoch kein  $\underline{8}$  gefunden wird. Umkristallisation des Öls aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  ergibt nochmals 0,41 g  $\underline{6}$ .

C) Nach zweistündigem Rühren von 20 mMol  $\underline{9} \cdot \text{HClO}_4$ , 20 mMol  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und 40 mMol Triäthylamin in 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1 werden mit viel Wasser 2.13 g Produkt erhalten. Mit siedendem Äthanol wird  $\underline{10}$  herausgelöst, das beim Erkalten kristallisiert. 1,29 g  $\underline{10}$  (45 %) vom Schmp.  $144-148^\circ$ , MG 288<sup>15)</sup>.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{TMS}_{\text{int}} = 0 \text{ ppm}$ ): 2,02 (6H,s); 2,29 (6H,s); 6,00-6,66 (4H,m); 6,95-7,33 (4H,m).

UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 238 (4,62), 254 (4,45), 263 (4,38)s, 310 (3,99), 3,64 (3,59).

Der schwerlösliche Anteil liefert aus Acetonitril 144 mg (5 %)  $C_{40}H_{38}N_2$  vom Schmp. 231-234° (Zers.). MG 574<sup>13)</sup>. UV-Spektrum fast identisch mit 10.

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

## LITERATUR

- (1) Aus der Dissertation F. Linhart, Würzburg 1970.  
Dort korrekte Analysen für alle Produkte.
- (2) H. Schäfer und E. Steckham, Angew.Chem. **81**, 532 (1969)
- (3) F. Bergmann, J. Szmuszkowicz, J.Amer.chem.Soc. **69**, 1777 (1947)  
W. Tadros, G. Aziz, J.chem.Soc. **1951**, 2553
- (4) S. McKinle, J. V. Crawford, Chi-Hua Wang, J.org.Chem. **31**, 1963 (1966)
- (5) J. M. Fritsch, H. Weingarten und J. D. Wilson, J.Amer.chem.Soc. **92**, 4038 (1970)
- (6) J. M. Fritsch und H. Weingarten, J.Amer.chem.Soc. **90**, 793 (1968)
- (7) F. Effenberger und O. Gerlach, Tetrahedron Letters **1970**, 1669
- (8) H. Weingarten und J. S. Wager, J.org.Chem. **35**, 1750 (1970)
- (9) Ein elektrophiler Angriff von  $\frac{4}{\text{I}}$  auf  $\frac{3}{\text{I}}$  mit anschließendem Elektronenentzug zu  $\frac{5}{\text{I}}$  ist ebenfalls möglich.
- (10) Polarographische Halbstufenpotentiale in Acetonitril gegen Ag/AgCl in ges. wässr. KCl.
- (11) D.h. es liegt ein reversibles Redoxsystem mit einem recht stabilen Radikalkation vor.  $K = 6 \times 10^5$ .
- (12) F. Linhart und S. Hünig, Chem.Ber., im Druck.
- (13) Vgl. die Bedeutung der Protonierung aromatischer Amine für die Diazotierung.
- (14) D.h. das System kann ebenfalls ein stabiles Radikalkation ausbilden.  $K = 1 \times 10^4$ . Vgl. 10).
- (15) Massenspektrometrische Molgewichte.
- (16) D. Scheutzow, Dissertation, Würzburg 1966.