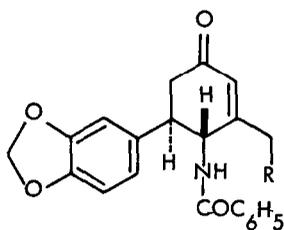


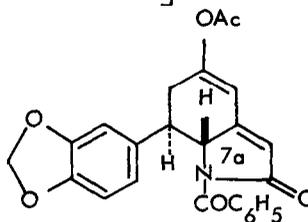


Reformatski-Reaktion, so erhält man nach saurer Aufarbeitung in hoher Ausbeute (8) [Schmp. 211-218°; UV-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ ) 229 (26200) und 288 (4600); in 0,01 n methanol. NaOH: 225 (21700), 288 (5100) und 364 (23100)]. Vorsichtige alkalische Verseifung von (8) gibt die Carbonsäure (9), welche bei Behandlung mit Acetanhydrid cyclisiert und das Enolacetat (10) (Schmp. 179-180°) liefert. In dieser Verbindung läßt sich mit Hilfe eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums die Konfiguration eindeutig ermitteln [ $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\tau = 4,75$  (d), 7a (H),  $J = 11$  Hz. UV-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ ) 240 (17600), 260 (17100), 280 (17800) und 370 (1100)].



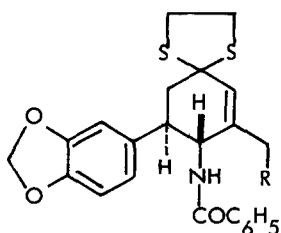
(8) : R =  $\text{COOCH}_3$

(9) : R =  $\text{COOH}$



(10)

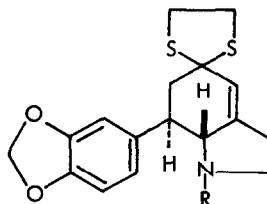
Zur Umwandlung in (2) wurde (8) zunächst in das Thioketal (11) [7] (Schmp. 167-169°) überführt, das bei vorsichtiger Reduktion mit Lithiumalanat den Alkohol (12) (Schmp. 184-186°) lieferte. Dieser wurde über das Mesylat (13) in Dimethylformamid mit Natriumhydrid direkt zum Perhydroindol-Derivat (14) (Schmp. 212-213°) cyclisiert. Nochmalige Reduktion mit Lithiumalanat und anschließende saure Aufarbeitung führte zum Amin (15), das als Hydrochlorid (Schmp. 245-247° Zers.) gewonnen wurde, [UV-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ ) 225 (7500) und 286 (4200)]. Diese Verbindung cyclisierte



(11) R =  $\text{COOCH}_3$

(12) R =  $\text{CH}_2\text{OH}$

(13) R =  $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$

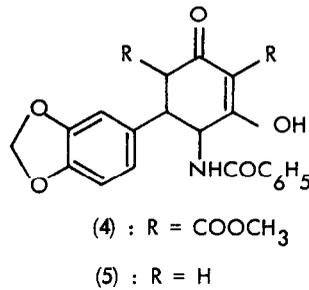
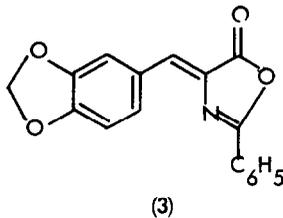


(14) R =  $\text{COC}_6\text{H}_5$

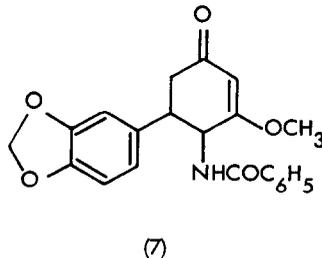
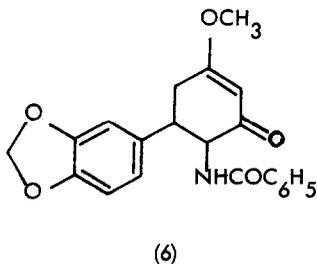
(15) R = H

Na-Salz des 3-Oxoglutaräuredimethylesters in Tetrahydrofuran in quantitativer Ausbeute zu (4) kondensiert<sup>[6]</sup>. (4) fällt als Stereoisomeren- und Tautomerengemisch an, welches durch Analysendaten und Spektren charakterisiert wurde [UV-Spektrum in 0,01 n methanol. HCl:  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ ) 222 (23200) und 254 (18800); in 0,01 n methanol. NaOH: 222 (22800) und 276 (25600). IR-Spektrum (KBr):  $\lambda_{\max}$  3,10, 5,77, 5,90, 6,14, 6,30 und 6,46  $\mu$ ].

Die anschließende Verseifung von (4) mit Bariumhydroxid und Decarboxylierung ergab (5) (Schmp. 139-144°). (5) kann in kristallisierter Form gewonnen und charakterisiert werden.



[UV-Spektrum in 0,01 methanol. NaOH:  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ ) 283 (32700); in 0,01 methanol. HCl: 246 (23200)]. Es empfiehlt sich jedoch, das zunächst amorph anfallende (5) sofort in Methanol zu lösen. Dabei kristallisiert ein Gemisch der Enoläther (6) und (7) nach kurzer Zeit in hoher Ausbeute aus. Das zu etwa 10% in dem Gemisch befindliche (7) läßt sich mit Chloroform auswaschen. Die Konstitution von (6) (Schmp. 253-256°) ergibt sich aus den Folgereaktionen. Unterwirft man (6) einer



mit Formaldehyd in Eisessig und HCl unter gleichzeitiger Dethioketalisierung zu rac. 1-Desoxy-lycorinon (2) (Schmp. 159-161<sup>o</sup>), das sich chromatographisch, massenspektroskopisch, UV-spektroskopisch und IR-spektroskopisch von authentischem Material <sup>[+]</sup> nicht unterschied. Massenspektrum m/e 271 (M). UV-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ ) 227 (15700) und 290 (4800). Für einen Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stand nicht genügend authentisches (2) zur Verfügung. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von synth. (2) in CDCl<sub>3</sub> und CD<sub>3</sub>COOD:  $\tau$  = 3,57 und 3,54 (s) 2H, 3,95 (s breit) 1H, 4,05 (s) 2H, 5,95 (s breit) 2H und 6,70-8,40 (m) 7H. Die Tatsache, daß bei der Pictet-Spengler-Reaktion Dethioketalisierung beobachtet wird, haben wir als Transthioketalisierung mit Formaldehyd als Akzeptor interpretiert. In der Zwischenzeit haben wir gefunden, daß Thioketale in Gegenwart von Säuren und einer elektrophilen Carbonylkomponente, wie Glyoxylsäure, leicht gespalten werden. Diese Befunde sollen Gegenstand einer gesonderten Mitteilung sein.

[+] Herrn Professor Dr. Hans Brockmann zum 70. Geburtstag gewidmet.

[++] Wir danken Professor W.C. Wildman, Iowa State University, für die Überlassung von optisch aktivem 1-Desoxy-lycorinon.

- [1] W.C. Wildman in R.H.F. Manske, The Alkaloids, Vol. VI, 289 (1960), Academic Press, New York; K.W. Bentley, The Alkaloids, Part II, 54 (1965). Interscience Publishers, New York, London, Sidney; H.G. Boit, Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, 1961, 410, Akademie Verlag Berlin.
- [2] Y. Nakagawa und S. Uyeo, J. Chem. Soc. (London) 3736 (1959).
- [3] (a) R.K. Hill, I.A. Ioule und L.J. Loeffler, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4951 (1962); (b) J.B. Hendrickson, R.W. Alder, D.R. Dalton und D.G. Hey, J. Org. Chem. 34, 2667 (1969); (c) V.A. Landeyou, E.J.J. Gabrowski und R.L. Autrey, Tetrahedron (London) 25, 4307 (1969); (d) B. Ganem, Tetrahedron Letters (London) 4105 (1971); (e) S.F. Dyke, M. Sainsbury und J.R. Evans, Tetrahedron (London) 29, 213 (1973).
- [4] K. Kotera, Tetrahedron 12, 240 (1961).
- [5] H. Muxfeldt, J. Behling, G. Grethe und W. Rogalski, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4991 (1967)
- [6] Enolisierungsgrad und -richtung in Formel (4) sind willkürlich angegeben.
- [7] Versuche zur Ketalisierung mit Äthylenglycol lieferten ein Gemisch von Verbindungen mit isomerisierter Doppelbindung.