

saugt, zweimal mit 20 ml 70proz. Äthanol, anschließend mit viel Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Essigsäureäthylester ergibt rote Kristalle vom Schmp. 219°. Ausbeute 2,8 g (56 % d.Th.)

$C_{21}H_{22}N_2OS$ (350,5) Ber.: C 71,96, H 6,32, S 9,14; Gef.: C 71,96, H 6,22, S 9,32.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3,05$ (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 7,06 (m, 8H_{arom}), 7,38 (s, 2H_{vinyll})

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max} = 1702, 1570, 1515, 1355, 1068, 805/cm$

2,4-Diisopropyliden-thietan-3-on (8)

3,1 g **1** werden in einer Mischung von 9 g Aceton und 25 ml n NaOH in einem verschlossenen Gefäß bei 20° gerührt, bis sich nach etwa 1 Std. ein Öl abscheidet. Man fügt soviel Methanol hinzu, daß wieder eine klare Lösung entsteht und läßt anschließend 12 Std. stehen. Der nach dieser Zeit ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und anschließend aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Ausbeute 32 % d.Th., Schmp. 95° (Äthanol).

$C_9H_{12}OS$ (168,3) Ber.: C 64,25, H 7,19, S 19,06; Gef.: C 64,28, H 7,27, S 18,90.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1,80$ (s, 6H, CH_3), 2,40 (s, 6H, CH_3)

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max} = 2910, 1727, 1669, 1622, 1428, 1372, 1171, 1022, 850/cm$

Anschrift: Prof.Dr. G. Seitz, 3 Hannover, Bischofsholer Damm 15

[Ph 358]

H.J. Roth, T. Schrauth und M.H. El Raie

Ein neuer Weg zu β -Dicarbonylverbindungen

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 11. September 1973)

Die Glykolspaltung von 2-Aminocyclopropanolen-(1) mit Bleitetraacetat führt zu β -Dicarbonylverbindungen.

A New Way to β -Dicarbonyl Compounds

2-Amino-cyclopropanols-(1) react with lead tetraacetate to β -dicarbonyl compounds.

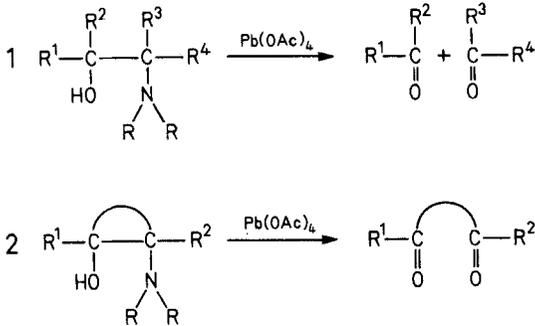
Nachdem uns die Darstellung verschiedener N-tertiärer 2-Amino-cyclopropanole-(1) durch Photocyclisierung gut zugänglicher 3-Aminoketone im präparativen Maßstab gelungen ist¹⁾²⁾³⁾ und wir vor Jahren bereits gefunden hatten, daß sich N-tertiäre

1 H.J. Roth und M.H. El Raie, Tetrahedron Letters (London) 1970, 2445.

2 H.J. Roth und M.H. El Raie, Arch. Pharmaz. 305, 213 (1972).

3 H.J. Roth, M.H. El Raie und T. Schrauth, Arch. Pharmaz. im Druck.

1,2-Aminoalkohole mit Bleitetraacetat leicht spalten lassen⁴⁾⁵⁾, lag es nahe, die Glykospaltung der cyclischen 1,2-Aminoalkohole zu untersuchen. Während die Spaltung nichtcyclischer 1,2-Aminoalkohole zu zwei Carbonylverbindungen als oxidative Bruchstücke führt (Gl.(1)), sollten bei der Spaltung cyclischer 1,2-Aminoalkohole die beiden Bruchstücke in einem Molekülverband (Gl. (2)) bleiben und im Falle der Aminocyclopropanole zu 1,3-Dicarbonylverbindungen führen.



Diese Erwartung trifft zu. An 4 ausgewählten Beispielen (I bis IV) kann gezeigt werden, daß die Einwirkung von Bleitetraacetat in Benzol : Dioxan : Eisessig = 50 : 50 : 10 mit großer Reaktionsgeschwindigkeit zu den erwarteten β -Dicarbonylverbindungen (V bis VIII) führt. Die Ausbeuten liegen zwischen 44 und 63 %. Die Methode ist hinsichtlich der Ausbeute mit der nach Claisen und Meyerowitz⁶⁾ vergleichbar oder besser und ist auch in solchen Fällen anwendbar, in denen die Literaturmethode⁶⁾ versagt oder unbefriedigend verläuft. An faßbaren Nebenprodukten wurden 1,3,5,6-Tetraphenyl-hexandion(1,6) in Mengen um 2 % und Desoxybenzoin in Spuren isoliert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von I, III und IV siehe ²⁾ Darstellung von II siehe ³⁾

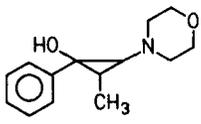
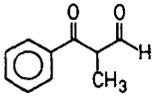
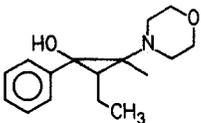
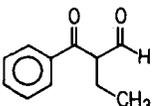
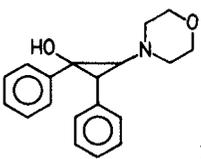
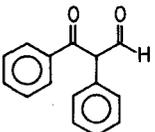
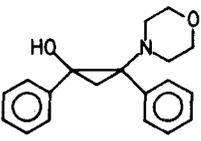
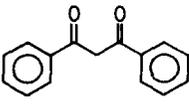
Bleitetraacetatspaltung von I bis IV

0,01 Mol Aminocyclopropanol (I bis IV) werden in 200 ml eines Gemisches von Benzol : Dioxan = 1 : 1 gelöst und mit einer Lösung von 0,011 Mol Bleitetraacetat (4,88 g) in einer Mischung von Benzol : Dioxan : Eisessig = 100 : 100 : 40 versetzt. Nachdem man 2 Min. bei Raumtemperatur

4 H.J. Roth und A. Brandau, Arch. Pharmaz. 293, 27 (1960).

5 H.J. Roth, Arch. Pharmaz. 294, 427 (1961).

6 L. Claisen und B. Meyerowitz, Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 3273 (1889).

Aminocyclopropanol	Reaktionsprodukt mit $Pb(OAc)_4$	Ausbeute
 I	 V	44 %
 II	 VI	63 %
 III	 VII	56 %
 IV	 VIII	60 %

gerührt hat, gibt man die gleiche Vol.-Menge 20proz. Schwefelsäure zu und rührt 10 Min. weiter. Nach Trennung der Phasen im Scheidetrichter und Filtration wird die wäßrige Phase noch 3 mal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die Ätherextrakte werden mit der organischen Phase vereint, über Na_2SO_4 getrocknet und i.Vak. eingeeengt. Der ölige Rückstand wird über eine Kieselgelsäule (Kieselgel Merck 0,02 mesh; Benzol : Aceton : Äthanol = 90 : 25 : 10) gereinigt. Die erhaltenen β -Dicarbonylverbindungen sind mit den nach Literaturangaben⁶⁾⁷⁾ hergestellten Referenzsubstanzen in allen physikalischen Eigenschaften identisch.

7 Organic Syntheses 8, John Wiley & Sons, Inc., New York 1928, S. 60.