

Anregung: Hg-Lampe, 313 nm, Quarzmonochromator, Spalt 0.4 mm. Kantenfilter: Zeiss FL 39 (Sperrbereich < 365 nm, Durchlaßbereich > 400 nm). Spalllänge: 8 mm; Meßkopfhöhe: ca. 2 mm; Tischvorschub: 30 mm/min, 60 mm/min.; Verstärkung: 5/1/1/F
Infotronics-Integrator CRS 104: Base line tracking: 600 $\mu\text{V}/\text{min}$; Threshold level: 200 μV ; Count rate: 4 kHz; Input noise rejection: 6; Slope sensitivity: 2; Digital filtering: 2000 counts/peak.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten durch Sach- und Personalmittel.

Anschrift: Prof. Dr. S. Ebel, 385 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

[Ph 532]

E.-U. Kahlert und F. Zymalkowski*)

Herstellung und reaktives Verhalten einiger α -Bromketale

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 9. Januar 1975)

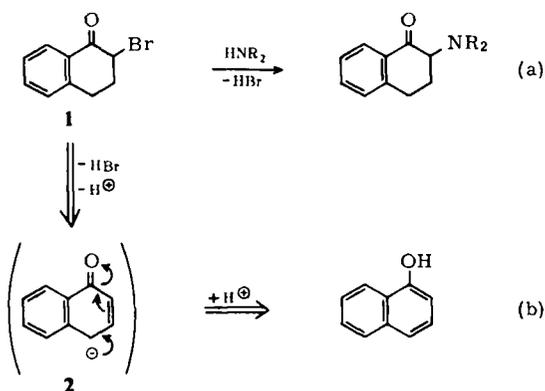
Es wird eine praktische Methode zur Umwandlung von α -Bromketonen in α -Bromketale beschrieben. Durch Behandlung mit sekundären Aminen entstehen α,β -ungesättigte Ketale. Nur wenn eine HBr-Abspaltung strukturell nicht möglich ist, wird Brom gegen Amin ausgetauscht. 2'-Brom-spiro-[1,3-dioxolan-2,1'-(1',2',3',4'-tetrahydronaphthalin)] (3) ergibt anstelle des ungesättigten Ketals 12 den Monoäthylenglykoläther des α -Naphthols (13).

Synthesis and Reactivity of Some α -Bromoketals

A practical method for preparation of α -bromoketals from α -bromoketones is described. By influence of sec. amines α,β -unsaturated ketals are formed. If elimination of HBr is impossible, bromine is substituted by amine. 2'-Bromo-spiro-[1,3-dioxolane-2,1'-(1',2',3',4'-tetrahydronaphthene)] (3) forms the monoethylene glycol ether of α -naphthol (13) instead of the unsaturated ketal 12.

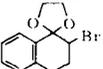
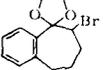
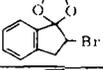
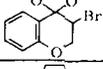
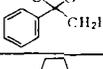
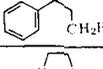
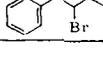
Die Umsetzung von 2-Bromtetralon-1 (1) mit sekundären Aminen gibt die erwarteten Aminotetralone (Weg a) nur in ganz geringen Ausbeuten. Hauptreaktion bleibt trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen die Abspaltung von Bromwasserstoff und Isomerisierung des nicht faßbaren α,β -ungesättigten Ketons 2 zu α -Naphthol (Weg b):

* Aus der Dissertation von *Ernst-Ulrich Kahlert*, Bonn 1974.



Da wir es für möglich hielten, daß die starke Aromatisierungstendenz des hypothetischen Zwischenproduktes 2 einer der Gründe für die extreme Bevorzugung der Eliminierungsreaktion ist, versuchten wir die beabsichtigte Substitution (Weg a) auf dem Umweg über ein Ketal von 1, das 2'-Brom-spiro-[1,3-dioxolan-2,1'-(1',2',3',4'-tetrahydronaphthalin)] (3) zu erreichen. Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich eine Reihe von Modellverbindungen hergestellt (Tab. 1).

Tab. 1: Synthetisierte Ketale 3–9

Dioxolan	Sdp.	Schmp.	Ausbeute %
3 	122°/0,005 Torr	46–47° (Petroläther)	75
4 	127°/0,02 Torr	71–73° (Cyclohexan)	50
5 	99°/0,006 Torr (Lit. 95–105°/3,5 Torr) ¹⁾	42° (Petroläther)	70
6 	130°/0,02 Torr	101° (Petroläther)	95
7 	109°/0,05 Torr (Lit. 142°/11 Torr) ²⁾	61° (Methanol)	95
8 	93°/0,2 Torr	21,5° (Petroläther)	90
9 	97°/0,1 Torr	45° (Ligroin)	80

Nadeln aus. Man nimmt alles in Benzol auf und wäscht mit 30proz. Natronlauge, bis eine Probe mit Silbernitrat keine Reaktion mehr zeigt. Die org. Phase wird über Kaliumcarbonat getrocknet, eingedampft und i. Vak. destilliert. 10: Schmp. 37°, Sdp._{0,005} 92°, Ausb. 80 %. 11: Schmp. 57,5°, Hydrochlorid: Schmp. 237° (Zers.), Pikrat: Schmp. 186° (Zers.), Ausb. 80 %.

Die Elementaranalysen (C, H, O, N, Br) stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

Anschrift: Prof. Dr. F. Zymalkowski, 53 Bonn, Kreuzbergweg 26

[Ph 533]

A. Kreutzberger

Antimykotische Wirkstoffe, 3. Mitt.¹⁾²⁾

Fungistatische Wirksamkeit in der Reihe der Dehydro-N-Mannich-Basen

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster und dem Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 14. Januar 1975)

Aus der die Umsetzung von Cyanamid (1) mit s-Triazin (2) und einem sekundären Amin 5, hier N-Methyl-4-chlor-anilin (5a), Bis-[2-hydroxy-äthyl]-amin (5b), Bis-[2-äthyl-hexyl]-amin (5c), 4-Methyl-piperidin (5d) und 1-Methyl-piperazin (5e), beinhaltenden Dreikomponentenreaktion sind die entsprechenden Dehydro-N-Mannich-Basen 6a, 6b, 6c, 6d und 6e hervorgegangen. 6a, 6b und 6e weisen auffallende phytofungistatische Wirksamkeit auf.

Fungistatic Activity in the Series of Dehydro-N-Mannich-Bases

The dehydro-N-Mannich-bases 6a, 6b, 6c, 6d, and 6e are the result of a three component reaction comprising the interaction of cyanamide (1) with s-triazine (2) and a secondary amine (5), here N-methyl-4-chloroaniline (5a), bis-[2-hydroxyethyl]-amine (5b), bis-[2-ethylhexyl]-amine (5c), 4-methyl-piperidine (5d), and 1-methyl-piperazine (5e). 6a, 6b, and 6e exhibit pronounced phytofungistatic activity.

Es hat in jüngster Zeit gezeigt werden können, daß die unter Einwirkung von s-Triazin (2) auf H-aktive Verbindungen erfolgende Aminomethylierungsreaktion zur Entwicklung analgetischer Wirkstoffe herangezogen werden kann³⁾. In analoger

1 1. Mitt. A. Kreutzberger, Tetrahedron (London) 28, 4877 (1972).

2 2. Mitt. A. Kreutzberger, Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz 80, 255 (1973).

3 A. Kreutzberger und F. Kreutzberger, Tetrahedron (London) 31, 93 (1975).