

Substanz	Konz. (bez. auf Maleinsäure) %	Ausb. Fumarsäure %
1 $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NH}_2$	1,86	89
2 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NH}_2$	2	17,3
3 $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NH}_2$	3,45	14,7
4 $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	2	79
5 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}$	2	66,5
6 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NH}-\text{S}-\text{COCH}_3$	1,86	72,6
7 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NH}-\text{S}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	1,86	83,3
8 $\text{HN}=\text{C}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{S}-\text{CH}_3$	2	—
9 $\text{HN}=\text{C}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ $\text{S}-(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	2	—

fixierten  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}$ -Bindung die  $-\text{NH}_2$ -Gruppe zusätzlich durch Salzbildung beansprucht wird, beobachtet man keine cis-trans-Umlagerung [5].

Eingegangen am 10. März 1962 [Z 256]

- [\*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.
- [1] IG.-Farbenindustrie AG., Ludwigshafen/Rh. Unveröffentl.
- [2] Wingfoot Corp., US 2414066 (1943); C. A. 1947, 2437. US Rubber Corp. US 2454385/87 (1946); C. A. 1949, 1798. Allied Chemical & Dye Corp., US 2483576 (1947); C. A. 1950, 2553; US 2548687 (1947); C. A. 1951, 8552.
- [3] H. Lecher u. C. Heuck, Liebigs Ann. Chem. 438, 169 (1924); 445, 77 (1925). L. Ebert, Chem. Ber. 64, 679 (1931). A. Clow, Trans. Faraday Soc. 34, 459, (1938). J. E. Stewart, J. chem. Physics 26, 249 (1957).
- [4] Vgl. D. Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann. Chem. 612, 131 (1958).
- [5] Umlagerungen bei 50 °C mit 30–31-proz. Maleinsäure-Lösungen; Umlagerungszeit 2 Stunden.

#### 4-Dimethylallyl-tryptophan als Vorstufe der Clavin-Alkaloide

Von Prof. Dr. H. Plieninger, Dr. Rolf Fischer und Dipl.-Chem. V. Liede [\*]

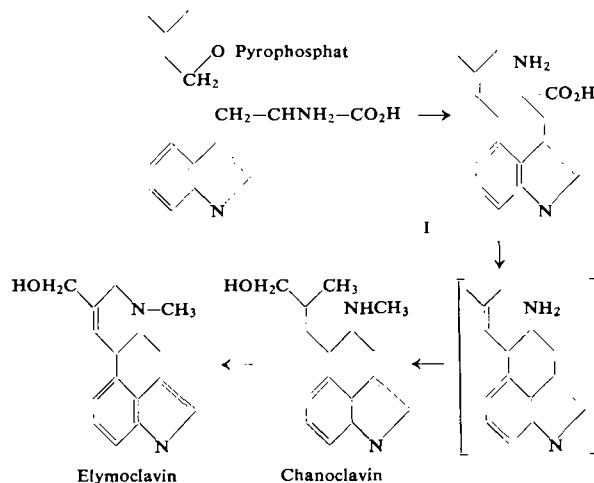
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Clavin- und Ergot-Alkaloide (Mutterkornalkaloide) werden aus Tryptophan einerseits und Mevalonsäure bzw. Isopentenylpyrophosphat andererseits aufgebaut [1]. Es war zu prüfen, ob sich der isoprenoide Rest mit dem Tryptophan in 4-Stellung zu 4-Dimethylallyltryptophan (I) kondensiert, oder ob er zuerst mit der Alanin-Seitenkette des Tryptophans verknüpft wird.

Mit Hilfe von radioaktivem Formaldehyd haben wir  $\beta^{14}\text{C}$  4-Dimethylallyl-tryptophan mit einer spez. Aktivität von 89  $\mu\text{C}/\text{m Mol}$  gewonnen; die von der 4-Bromindol-carbonsäure-(2) ausgehende Synthese des 4-Dimethylallyl-tryptophans wird anderenorts veröffentlicht werden. 100 mg wurden einer saprophytischen Kultur des Mutterkornpilzes der afrikanischen Kolbenhirse [2] (*Pennisetum typhoideum Rich.*) in 250  $\text{cm}^3$  Nährlösung nach 10 Tagen zugesetzt. Nach der Aufarbeitung [3] zeigte das rohe Alkaloidgemisch eine sehr hohe Aktivität. Es wurden 200 mg Elymoclavin zugesetzt

und dieses bis zur konst. spez. Aktivität umkristallisiert. (0,64  $\mu\text{C}/\text{m Mol}$ ). Unter Berücksichtigung der normalerweise gefundenen Elymoclavin-Ausbeute von 400 mg pro Liter Kulturfiltrat und des zugesetzten „kalten“ Elymoclavins ergibt sich eine Einbaurate von mindestens 5%. Unter den rohen radioaktiven Alkaloiden befindet sich ein sek. Amin, das nach Acetylierung nicht mehr mit 2 n Salzsäure ausschütteln ist. Es handelt sich entweder um 4-Dimethylallyltryptamin oder um Chanoclavin.

Die Versuche zeigen, daß die Clavin-Alkaloide, und damit wahrscheinlich alle Mutterkorn-Alkaloide, nach dem folgenden Reaktionsschema gebildet werden:



Überraschend ist hierbei der offenbar elektrophile Angriff des Dimethylallyl-pyrophosphats an der wenig reaktiven 4-Position des Indolkerns. Ebenso ungewöhnlich ist die Bildung des Rings C durch Verknüpfung eines allylischen C-Atoms mit der  $\alpha$ -Stellung einer Aminosäure. Es bleibt zu prüfen, ob diese Verknüpfung von I aus erfolgt oder (nach Decarboxylierung) vom Amin aus.

Eingegangen am 16. April 1962 [Z 278]

- [\*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.
- [1] Vgl. die Arbeiten von F. Weygand, K. Mothes, A. J. Birch u. H. Plieninger; Literaturzusammenstellungen: A. J. Birch et al., J. Chem. Soc. (London) 1962, 421 sowie H. Plieninger et al., Liebigs Ann. Chem. 642, 214 (1961).
- [2] Für die Überlassung des Pilzstammes und die Beratung bei der Züchtung sei der Sandoz A.G., Bascl, herzlich gedankt.
- [3] A. Stoll et al., Helv. chim. Acta 37, 1815 (1954).

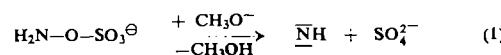
#### Pyrrolin durch 1.4-Addition von Imen an Butadien

Von Prof. Dr. R. Appel und Dr. O. Büchner

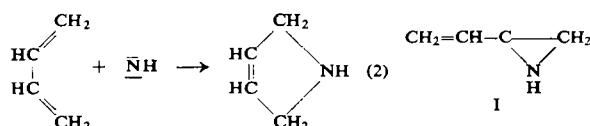
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg [\*]

Die kürzlich von V. Franzen [1] beschriebene 1.4-Addition von Methylen an Butadien veranlaßt uns, die bereits 1960 [2] von uns gefundene 1.4-Addition des mit dem Methylen isoelektronischen Imens [3] an Butadien mitzuteilen. Man zerstörte Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Natriummethylat in Methanol, in das zuvor längere Zeit Butadien eingeleitet worden war. Die Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation und fraktionierte Destillation lieferte eine geringe Menge eines zwischen 65 °C und 93 °C übergehenden Destillates, das hauptsächlich Methanol und wenig Pyrrolin enthielt. Es wurde gaschromatographisch durch Vergleich mit einem durch Reduktion von Pyrrol hergestellten authentischen Präparat identifiziert.

Wir nehmen an, daß das nach



gebildete Imen mit Butadien direkt unter 1,4-Addition reagiert:



Ob das Imen dabei als Diradikal oder elektrophiles Agens reagiert, kann noch nicht entschieden werden [4]. Wenig wahrscheinlich ist die Pyrrolin-Bildung durch Isomerisierung eines durch 1,2-Addition entstandenen Vinyläthylenimins (I), da wir noch niemals bei der Reaktion von Olefinen mit dem nach Gl. (1) erzeugten Imen Aziridine, sondern stattdessen immer nur Hydrierung beobachtet haben [5]. Die beobachtete 1,4-Addition ist ein weiteres wichtiges Argument für das intermediäre Auftreten des Imens beim Alkalizerfall von Hydroxylamin-O-sulfonsäure und Chloramin [4].

Eingegangen am 6. April 1962 [Z 255]

[\*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] V. Franzen, Chem. Ber. 95, 571 (1962).

[2] Diplomarbeit O. Büchner, Heidelberg 1960.

[3] Nach einem Nomenklaturvorschlag von A. Lüttringhaus, J. Jander u. R. Schneider, Chem. Ber. 92, 1756 (1959), wird für  $\text{NH}$  künftig die Bezeichnung Imen an Stelle von Imin gebraucht.

[4] Siehe auch: R. Appel u. W. Büchner, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[5] Dissertation O. Büchner, Heidelberg 1962.

Eingegangen am 30. April 1962 [Z 266]

[\*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet. — Dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, sind wir für finanzielle Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

[1] R. M. Etter et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 1008 (1959).

[2] Nacharbeit der Versuche von Skell [1] ergab nur qualitative Übereinstimmung. In unserem Laboratorium verlief die Anlagerung von Diphenylmethylen an trans-2-Buten zu 96 % und an cis-2-Buten zu 87 % stereospezifisch.

[3] Zur Anwendung der Halogen-Metall Austauschmethode in der Carben-Chemie siehe: W. T. Miller jr. u. S. Y. Kim, J. Amer. chem. Soc. 81, 5008 (1959).

[4] Vgl. W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).

[5] G. L. Closs, unveröffentl.

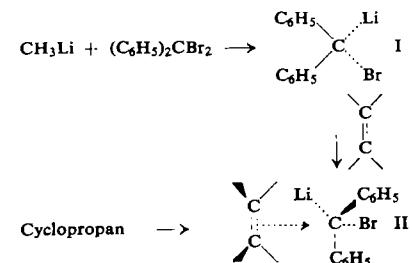
[6] Ein ähnlicher Übergangszustand ist auch in der Reaktion von Benzalbromid, Alkyllithium und Olefinen vorgeschlagen worden: G. L. Closs auf dem Carben Symposium, März 1962, Washington, D. C.

### Stereospezifische Bildung von Cyclopropanen durch Umsetzung von Diphenyldibrommethan mit Methylolithium und Olefinen

Von Prof. Dr. Gerhard L. Closs und Dr. Liselotte E. Closs [\*]

Department of Chemistry, The University of Chicago  
Chicago, Illinois, USA

Nach Skell und Mitarbeiter [1] führt die Photolyse des Diphenyldiazomethans zu einem Carben, dessen Anlagerung an Olefine nicht stereospezifisch verläuft [2]. Demzufolge wurde dem Diphenylmethylen ein Triplett-Grundzustand zugeschrieben. Bei Untersuchungen des Reaktionsvermögens der Carbone als Funktion ihrer Darstellungsweise, war es von Interesse, Diphenylcarben auf anderem Wege herzustellen. Umsetzung von Diphenyldibrommethan mit Methylolithium bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von Olefinen [3] liefert neben größeren Mengen Tetraphenyläthylen 1,1-Diphenyl-cyclopropan in mäßigen Ausbeuten (10–15 %). Gaschromatographische Analysen der Reaktionsgemische von Umsetzungen mit trans- und cis-2-Butenen zeigten, daß die Anlagerungen vollständig stereospezifisch verlaufen. Die beiden isomeren 1,1-Diphenyl-2,3-dimethyl-cyclopropane wurden durch ihre IR- und Kernmagnetischen Resonanz-Spektren charakterisiert. Die Reaktionen unterscheiden sich auch dadurch von der Photolyse des Diphenyldiazomethans, daß diphenylmethyl-substituierte Olefine und Tetraphenyläthan nicht nachgewiesen werden können. Letztere Verbindungen ent-



ehen bei der Photolyse der Diazoverbindung durch Wasserstoffübertragung von der Allyl-Stellung des Olefins an das Triplett-Methylen und anschließende Vereinigung der entstehenden resonanz-stabilisierten Radikale [4,5].

Diese Befunde, die eindeutig erweisen, daß Photolyse des Diphenyl-diazomethans und Abspaltung von Lithiumbromid in der entsprechenden Halogenverbindung nicht über das gleiche Zwischenprodukt verlaufen, werden verständlich, wenn man annimmt, daß Komplexierung mit Lithiumbromid zu einem energieärmeren „carbenoiden“ Molekül (I) führt. Der entsprechende Übergangszustand in der Reaktion von I mit Olefinen kann dann in Anlehnung an die nucleophile Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) als II formuliert werden [6].

Eingegangen am 30. April 1962 [Z 266]

[\*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet. — Dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, sind wir für finanzielle Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

[1] R. M. Etter et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 1008 (1959).

[2] Nacharbeit der Versuche von Skell [1] ergab nur qualitative Übereinstimmung. In unserem Laboratorium verlief die Anlagerung von Diphenylmethylen an trans-2-Buten zu 96 % und an cis-2-Buten zu 87 % stereospezifisch.

[3] Zur Anwendung der Halogen-Metall Austauschmethode in der Carben-Chemie siehe: W. T. Miller jr. u. S. Y. Kim, J. Amer. chem. Soc. 81, 5008 (1959).

[4] Vgl. W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).

[5] G. L. Closs, unveröffentl.

[6] Ein ähnlicher Übergangszustand ist auch in der Reaktion von Benzalbromid, Alkyllithium und Olefinen vorgeschlagen worden: G. L. Closs auf dem Carben Symposium, März 1962, Washington, D. C.

### Dichlorcarben aus Trichlormethan-sulfinsäuremethylester und Trichlormethan-sulfonylchlorid

Von Doz. Dr. U. Schöllkopf [\*] und cand. chem. P. Hilbert

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Auf der Suche nach neuen Wegen zu Carbenen fanden wir einen weiteren Zugang zum Dichlorcarben. Läßt man auf Trichlormethan-sulfinsäuremethylester (I) in Gegenwart eines Olefins Kalium-t.-butanolat oder Natrium-methanolat einwirken, so bilden sich Dichlorcyclopropan-Verbindungen (Tabelle 1).

Olefin	Base	Temp. °C	Addukt	Ausb. %
Cyclohexen a)	K-t.-Butanolat b)	82	Dichlornorcaran	40
Cyclohexen a)	K-t.-Butanolat c)	82	Dichlornorcaran	48
Cyclohexen a)	K-t.-Butanolat d)	-10 bis +25	Dichlornorcaran	37
Cyclohexen a)	CH <sub>3</sub> ONa e)	82	Dichlornorcaran	32
Isobuten f)	K-t.-Butanolat g)	-6	1,1-Dichlor-2,2-dimethyl-cyclopropan	15

Tabelle 1. Cyclopropan-Addukte aus Trichlormethyl-sulfinsäuremethylester, Basen und Olefinen

a) Zu einer Suspension der Base in 100 cm<sup>3</sup> Olefin wurde langsam 0,1 Mol I in 50 cm<sup>3</sup> Olefin hinzugeropft. b) 0,2 Mol Base, c) 0,28 Mol Base, d) 0,1 Mol Base, e) 0,2 Mol Base, f) I wurde in Äther gelöst zugeropft, g) 0,3 mol.

Vermutlich greift das Alkoholat-Ion am Schwefelatom des Sulfinsäureesters I an und verdrängt das Trichlormethyl-Anion II, das dann in Dichlorcarben (III) und ein Chlorid-Ion zerfällt. III addiert sich in bekannter Weise [1] an die Doppelbindung des Olefins.

