

	Substanz	Konz. (bez. auf Maleinsäure) %	Ausb. Fumarsäure %
1	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$	1,86	89
2	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$	2	17,3
3	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$	3,45	14,7
4	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	2	79
5	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{HN}(\text{C}(\text{S}))\text{NH}$	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 [*]

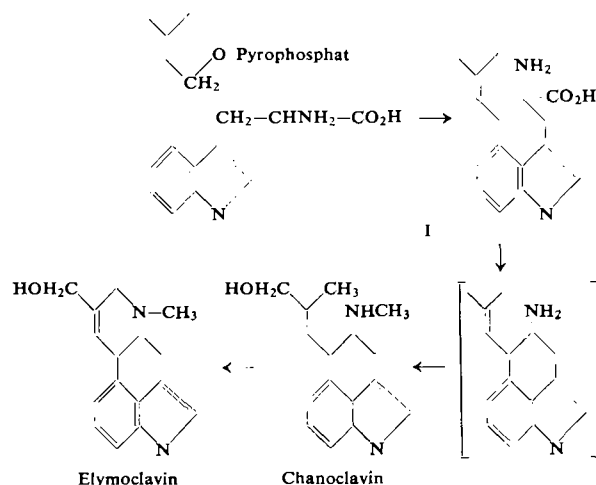
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Clavin- und Ergot-Alkaloide (Mutterkornalkaloide) werden aus Tryptophan einerseits und Mevalonsäure bzw. Isopen-tenylpyrophosphat 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-carbon-säure-(2) ausgehende Synthese des 4-Dimethylallyl-trypto-phans wird anderenorts veröffentlicht werden. 100 mg wurden einer saprophytischen Kultur des Mutterkornpilzes der afrikanischen Kolbenhirse [2] (*Pennisetum typhoideum* Rich.) in 250 cm³ 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 auszu-schütteln ist. Es handelt sich entweder um 4-Dimethylallyl-tryptamin oder um Chanoclavin.

Die Versuche zeigen, daß die Clavin-Alkaloide, und damit wahrscheinlich alle Mutterkorn-Alkaloide, nach dem folgen-den 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 α -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., Basel, 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 Methyl-iso-elektronischen Imens [3] an Butadien mitzuteilen. Man zer-setzte 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 Prä-parat identifiziert.

Wir nehmen an, daß das nach

