

	Substanz	Konz. (bez. auf Maleinsäure) %	Ausb. Fumarsäure %
1	H ₂ N—C(=NH ₂) ₂	1,86	89
2	H ₂ N—NH—C(=NH ₂) ₂	2	17,3
3	H ₂ N—C(=NH—NH—C(=NH ₂) ₂) ₂	3,45	14,7
4	H ₂ N—C(=NH—CH ₂ —CH=CH ₂) ₂	2	79
5	CH ₂ —CH ₂ HN—NH C=S	2	66,5
6	H ₂ N—C(=NH) ₂	1,86	72,6
7	H ₂ N—C(=NH) ₂	1,86	83,3
8	HN=C(=NH ₂) ₂ · H ₂ SO ₄	2	—
9	HN=C(=NH ₂) ₂ · HCl	2	—

fixierten —C—S—C-Bindung die —NH₂-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 [*]

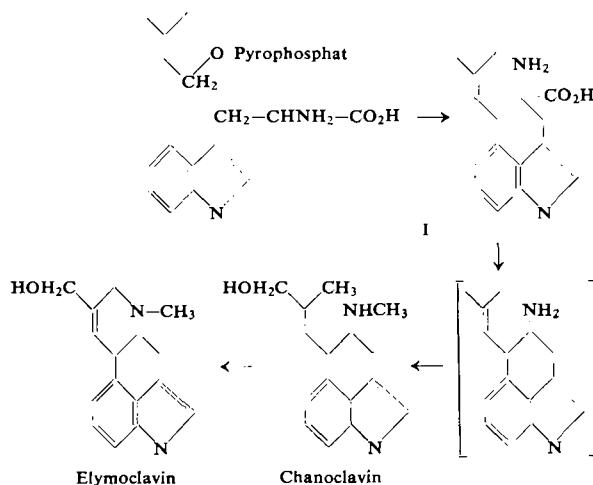
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

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 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 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 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., 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

