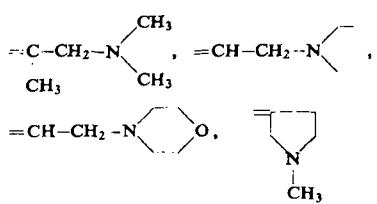


Beispiele der Seitenkette im Endprodukt:



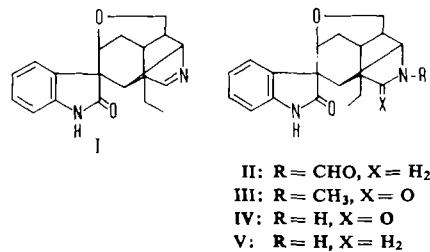
[VB 630]

Beiträge zur Umwandlung und Synthese von Indolalkaloiden [1]

H.-J. Teuber, Frankfurt/M.

GDCh-Ortsverband Frankfurt/Main, am 19. Juli 1962

Dihydrogelsemin liefert bei der Permanganat-Oxydation in Aceton [2] ein basisches und drei neutrale Reaktionsprodukte (G. Krusche). Die Base (I) wird durch Entmethylierung und Dehydrierung gebildet, die neutralen Produkte sind das N-Formyl-Derivat (II) sowie die beiden Lactame III und IV.



II wird durch Säuren zum sek. Amin V gespalten, das auch durch Hydrierung aus I entsteht. [VB 633]

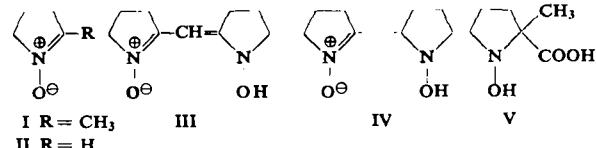
Versuche zur Synthese des Vitamin B₁₂

V. M. Clark, Cambridge (England)

GDCh-Ortsverband Marburg/L. am 12. Juli 1962

Die Synthese des Vitamin B₁₂ besteht in der Aufgabe, das geeignete substituierte Corrin-System aufzubauen, denn die Abspaltung und Wiedereinführung der Nucleotid- und Amino-propanol-Reste ist bekannt. Dazu müssen sechs benachbarte und drei weitere Asymmetriezentren in der richtigen Konfiguration eingeführt werden.

Der geplante Weg basiert auf Δ^1 -Pyrrolin-1-oxyden vom Typ I und II, die eine synthetische Vielseitigkeit entfalten wie Carbonyl-Verbindungen bei Carbocyclen.



[1] Vgl. H.-J. Teuber et al., Angew. Chem. 74, 161, 512 (1962).

[2] Vgl. H.-J. Teuber u. S. Rosenberger, Chem. Ber. 93, 3100 (1960).

Das Nitron I kondensiert an seiner aktivierten Methylgruppe mit II zu Dipyrrolinylmethan-Derivaten III. II wiederum kann mit starken Basen unter Verlust des Protons in 2-Stellung ins Anion überführt werden, das mit II zu 2,2'-Dipyrrolidinyl-Derivaten (IV) dimerisiert. Die Bildung des Anions wurde an 2-Deutero-Derivaten von II bestätigt, die mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak leicht das Deuterium austauschen.

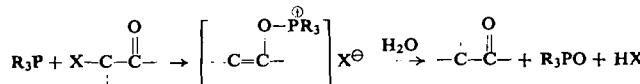
Weitere Doppelbindungen in den dimeren Produkten werden durch oxidative Decarboxylierung in gezielter Weise eingeführt. So gibt V mit Hypobromit sofort unter Abspaltung von Kohlendioxyd in hoher Ausbeute I. [VB 636]

Phosphoniumsalze und Quasi-Phosphoniumsalze

Hellmut Hoffmann, Mainz

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld, am 8. August 1962

α -Halogen carbonyl-Verbindungen können mit tertiären Phosphinen entweder C-Phosphoniumsalze oder Enolphosphoniumsalze bilden. Enolphosphoniumsalze sind außerordentlich solvolyseempfindlich. Bei der Hydrolyse entstehen Phosphinoxyde, enthalogenierte Carbonylverbindungen und Halogenwasserstoffsäure:



Die Bildung der Enolphosphoniumsalze wird durch nucleophilen Angriff des Phosphins am positivierten Halogen eingeleitet. Ein analoger Mechanismus kann für die Bildung von Enolphosphaten bei der Perkow-Reaktion angenommen werden.

Ebenfalls unter Abspaltung von positivem Halogen reagieren in Gegenwart von Protonen Vertreter der folgenden Verbindungsklassen mit tertiären Phosphinen: o- und p-Halogen-arylamine und -phenole, α -Halogen-phosphoniumsalze, -phosphinoxyde, -sulfone und -pyridiniumsalze.

Bei der alkalischen Spaltung von C-Phosphoniumsalzen können außer mesomeren und induktiven Effekten auch sterische Faktoren wirksam sein. Diese treten besonders bei Phosphoniumsalzen mit Trityl- oder Mesityl-Resten deutlich hervor.

So spaltet z. B. Triphenyl-mesityl-phosphoniumhydroxyd bevorzugt Mesitylen ab, während im Dimethyl-phenyl-mesityl-phosphoniumhydroxyd, in welchem die sterische Spannung geringer ist, der Mesitylrest fester haftet als der Phenylrest.

