

V. Zusammenfassung

Die beiden Teile der vorliegenden Darstellung berücksichtigen nur die wesentlichsten Beispiele einer in Aufklärung befindlichen Alkaloidbiosynthese. Es ist also keine Vollständigkeit angestrebt. Immerhin dürfte das mitgeteilte Material belegen, daß in nicht mehr als sechs Jahren auf breiter Front ein experimenteller Angriff auf das bis vor kurzem spekulativ behandelte Problem gelungen ist. Sicherlich werden weitere Untersuchungen auch noch prinzipiell neue Reaktionsmöglichkeiten erschließen. Das bisher vorliegende Material läßt aber, da an sehr verschiedenen Alkaloidtypen gewonnen, einige allgemeine Schlüsse zu, wobei wir von den Purin-Alkaloiden als einfachen Methylierungsprodukten der oxydierten Purine absehen.

Obwohl die Herkunft des heterocyclisch eingebauten Stickstoffs bisher (von der Nicotinsäure abgesehen [133]) kaum untersucht worden ist, darf man auf Grund des vielfältig erwiesenen spezifischen Einbaues von C-Atomen verfüchterter Aminosäuren schließen, daß die Alkaloidsynthese als ein besonderer Weg des Aminosäure-Stoffwechsels anzusehen ist. Das gilt auch für jene Fälle, in denen die Nicotinsäure Baustein der Alkalioide ist, da diese selbst auf eine proteinogene Aminosäure zurückzuführen ist, sowie auch für die Anthranilsäure, deren Synthese mit dem Tryptophan-Stoffwechsel eng gekoppelt ist.

Es liegen bisher keine Beweise vor, daß heterocyclisch gebundener Alkaloid-Stickstoff dem Ammoniak oder seiner verbreitetsten „entgifteten“ Form, dem Glutamin, direkt entstammen könnte (wiederum von Purinen abzusehen).

Neben den C-Ketten, die den Aminosäuren entstammen, können weitere C-Atome eingebaut werden, z. B. C₁-Fragmente unter Beteiligung des Folsäuresystems, beispielsweise beim Narcotin, Acetyl- und Malonyl-

[133] E. Mothes, D. Gross, H. R. Schütte u. K. Mothes, Naturwissenschaften 48, 623 (1961); D. Gross, H. R. Schütte, G. Hübiner u. K. Mothes, Tetrahedron Letters 1963, im Druck.

Reste sowie Mevalonsäure-Einheiten, entsprechend den allgemeinen Regeln der Acetyl-CoA-Biochemie.

Die Methylgruppen am N und am phenolischen O, gelegentlich wohl auch am C, entstammen meist dem Methionin, das seinerseits durch das Folsäure-C₁-Fragment-System methyliert wird.

Der Ringschluß unter Beteiligung des N kann intramolekular oder intermolekular verlaufen.

Bei intramolekularem Ringschluß sind Diamine von großer Bedeutung, die durch Oxydation an Stelle einer Aminogruppe eine Aldehydfunktion erhalten und damit meist schon spontan zur Bildung Schiffscher Basen führen.

Bei intermolekularem Ringschluß können Derivate zweier Moleküle derselben (Benzylisochinoline) oder verschiedener (Vinca-Alkalioide) Aminosäuren im Spiel sein.

In allen diesen Fällen verläuft die Kondensation überwiegend so, daß eine Aminosäure durch Decarboxylierung zum Amin, die andere durch oxydative Desamierung zum Aldehyd oder Keton die Reaktionsfähigkeit gewinnen. In selteneren Fällen sind auch säureamidartige Kondensationen beteiligt (Aspergillussäure, Peganin, Viridicatin).

Es ist ungeklärt, aber wahrscheinlich, daß Methylierungen oder Acetylierungen vor dem Ringschluß stattfinden und damit andere Reaktionswege verschließen können. Bildungen weiterer Ringe durch Kondensation mit C₁-Fragmenten, durch Woodward-Spaltungen und durch dehydrierende Kupplungen verschiedener Ringe des gleichen Moleküles komplizieren das einfache Schema, das zudem besondere ungelöste Probleme einschließt, wie z. B. die Reaktionsbereitschaft wenig aktiver C-Atome (C-Atom 4 des Indolringes im Ergolin-System). Es kann nicht übersehen werden, daß im Augenblick das Hauptinteresse auf der Klärung der groben formalen Zusammenhänge zwischen Alkaloiden und ihren Vorstufen und Bausteinen liegt und daß die wissenschaftlich schwierigeren Detailfragen des Reaktionsmechanismus in den meisten Fällen noch nicht einmal aufgegriffen sind.

Eingegangen am 28. Januar 1963 [A 288]

ZUSCHRIFTEN

Silyl-substituiertes Aluminium-triamid [1]

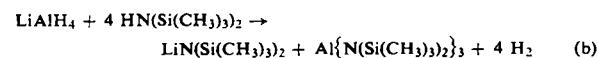
Von Dr. J. Pump, Prof. Dr. E. G. Rochow und Prof. Dr. U. Wannagat

Department of Chemistry der Harvard University, Cambridge, Mass., und Institut für Anorganische Chemie der TH Graz

Das bekannte Natrium-bis-trimethylsilyl-amid [2] ist nach unseren Untersuchungen auch durch Reaktion in Substanz nach (a)



ausgezeichnet zugänglich. Die Übertragung dieser Umsetzung auf Lithiumalanat führt nach (b)



neben der durch Umkristallisieren leicht abzutrennenden Lithium-Verbindung zu Aluminium-hexakis-trimethylsilyl-triamid (1), farblose, im Vakuum gut sublimierbare Kristallnadeln, löslich in unpolaren, organischen Lösungsmitteln; $\text{Fp} > 500^\circ\text{C}$ (bei dieser Temperatur bereits sehr langsame Zersetzung).

Im Gegensatz zum silyl-substituierten Aluminium-trihydroxyd $\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ (2) [3,4] zeigt das nach kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmungen monomere (1) kein Bestreben, über die Koordinationszahl 3 hinaus am Aluminium weitere Atome anzulagern. Mit dem nach (b) ebenfalls gebildeten Lithium-bis-trimethylsilylamid tritt ebenso wenig wie mit Natrium-trimethylsilanolat oder Äther [2,5] Komplexbildung ein. Anders als bei (2) [3] zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des hochsymmetrischen (1) nur ein scharfes Signal (Chemische Verschiebung in CCl_4 gegenüber $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als internem Standard: 0,244 ppm) – bei 54 Wasserstoff-Atomen pro Molekül ein Kuriosum – und schließt da-

mit Brückenstrukturen aus. Das zentrale Aluminium-Atom ist durch die es kugelförmig umgebenden Gruppen unzugänglich. Trotzdem spaltet Wasser in exothermer Reaktion die Aluminium-Stickstoff- vor der Silicium-Stickstoff-Bindung.

Eingegangen am 11. März 1963 [Z 463]

- [1] 30. Mitteilg. über Si-N-Verbindungen.
- [2] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
- [3] H. Schmidbaur u. Max Schmidt, Angew. Chem. 74, 328 (1962).
- [4] H. Schmidbaur u. Max Schmidt, Angew. Chem. 74, 589 (1962).
- [5] U. Wannagat u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 75, 95 (1963).

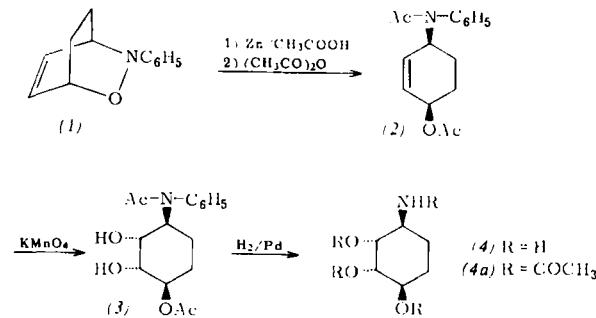
Polyhydroxyamine via Dien-Synthese mit Nitroso-Verbindungen

Von Prof. Dr. G. Kresze, Dr. Gerhard Schulz
und Dipl.-Ing. J. Firle

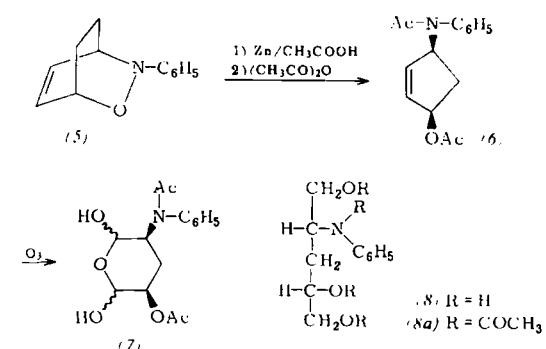
Organisch-chemisches Institut der TH München

Wir haben gezeigt [1], daß über Dien-Synthese mit NO-Dienophilen stereospezifisch 1-Aminobuten-(2)-ol-(4)-Derivate dargestellt werden können, bei denen sich NH₂- und OH-Gruppe in erythro-Stellung zueinander befinden und die Substituenten an der C=C-Doppelbindung cis-ständig sind. Man kann über solche Verbindungen zu Polyhydroxyamino-Verbindungen bekannter Stereochemie kommen, die z. B. als Aminozucker- oder Inosamin-Derivate interessant sind (vgl. auch [2]). Wir haben hier folgende Möglichkeiten untersucht:

1. Cyclohexadien-Derivate geben Inosamin-Derivate. Wir haben als Modell die Verbindungen (1) bis (4a) dargestellt.

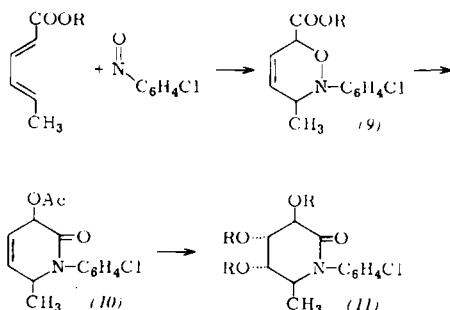


Nitrosobenzol + Cyclohexadien \rightarrow 3-Phenyl-2-oxa-3-aza-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) (Fp = 65–66 °C) \rightarrow cis-1-[N-Acetyl-anilino]-4-acetoxy-cyclohexen-(2) (Fp = 56–57 °C) \rightarrow 1-[N-Acetyl-anilino]-2-trans. 3-trans-dihydroxy-4-cis-acetoxy-cyclohexan ((3); Tetraacetyl-derivat Fp = 130–131 °C; Stereochemie bezogen auf die Acetanilidogruppe) \rightarrow „Didesoxyinos-amin“, 1-Aminocyclohexantriol-(2-trans. 3-trans. 4-cis) ((4); (4a) Fp = 93–95 °C).



2. Verwendung von cyclischen Dienen und Ringspaltung an der Stelle der Doppelbindung führt zu Aminohydroxysubstituierten ω,ω' -Dialdehyden, die zu Aminopolyolen reduziert werden können.

Das Addukt (5) aus Cyclopentadien und Nitrosobenzol ($F_p = 32-34^\circ C$) lässt sich zu *cis*-1-[N-Acetylaniino]-4-acetoxy-cyclopenten-(2) (6) ($F_p = 102-103^\circ C$) reduzieren, das bei Ozonisierung oder auch Oxydation zum Glykol und Perjodat-spaltung den erythro-2-[N-Acetylaniino]-4-acetoxyglutardi-aldehyd liefert, der als inneres Halbacetal des Monohydrats (7) vorliegt. (7) gibt bei $NaBH_4$ -Reduktion das N-Phenyl-derivat des 2,3-Dideoxy-2-aminoerythrins (8), Tetraacetyl-derivat (8a).



3. Hexosederivate sind bei Verwendung geeigneter Diene (z. B. von Sorbinsäurederivaten) zugänglich. (Belleau und A. Young [2]). Wir haben bisher folgende Reaktionen durchgeführt: 2-[*p*-Chlorphenyl]-3-methyl-6-äthoxycarbonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazin (9) ($F_p = 63^\circ\text{C}$) \rightarrow N-[*p*-Chlorphenyl]-2-acetoxy-5-aminohexen-(3)-säurelactam (10) ($F_p = 120^\circ\text{C}$) \rightarrow N-[*p*-Chlorphenyl]-5,6-didesoxy-5-amino-DL-allonsäurelactam (11) ($F_p = 166^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 8. März 1963 [Z 462]

[1] G. Kresze u. G. Schulz, *Tetrahedron* 12, 7 (1961).
 [2] B. Belleau u. Yum-Kin Au-Young, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 69 (1963).

Darstellung und Eigenschaften von Oxothenaten(VI) und (VII)

Von Prof. Dr. R. Scholder [1], Dr. K. L. Huppert [2] und
Dr. P. P. Pfeiffer [3]

Institut für Anorganische Chemie der TH Karlsruhe

Alkali- und Erdalkalioxorhenate(VII) und (VI) erhält man durch thermische Reaktion geeigneter Gemische im festen Zustand. Sie wurden durch quantitative Analyse, die röntgenographische Untersuchung (soweit möglich mit Bestimmung der Gitterparameter) und in einigen Fällen auch durch die Bestimmung der Löslichkeit in absolutem Methanol sicher differenziert.

Außer den Tetraoxorhenaten(VII) vom Typ $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ und $\text{Me}^{\text{II}}\text{(ReO}_4)_2$ konnten nun auch Penta- und Hexaoxorhenate mit 7-wertigem Re durch thermische Umsetzung der entspr. Tetraoxorhenate(VII) mit den Oxyden bzw. Carbonaten des Li, Na, Ba, Sr und Ca dargestellt werden; im Falle des K_3ReO_5 wurde als basische Komponente KOH verwendet. Pentaoxorhenate des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_5$ bzw. $\text{Me}^{\text{II}}\text{(ReO}_5)_2$ wurden mit Na und K als Me^{I} sowie mit Ba und Sr als Me^{II} erhalten. Na_3ReO_5 und K_3ReO_5 sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) [4]; es wurde ferner die mit K_3ReO_5 isotyp Verbindung K_3JO_5 erstmalig dargestellt. $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$ existiert in zwei Modifikationen. Die Hexaoxorhenate des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_6$ bzw. $\text{Me}^{\text{II}}\text{(ReO}_6)_2$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li, Na}; \text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba, Sr, Ca}$) sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) (l. c.) und Jodaten(VII). Li_5ReO_6 konnte hexagonal indiziert werden (Gitterkonstanten: $a_0 = 5,053 \text{ \AA}$, $c_0 = 14,21 \text{ \AA}$, $c/a = 2,81$). Auffallend ist, daß die Oxorhenate(VII) höherer Sauerstoffkoordination im Gegensatz zu den farblosen Tetraoxorhenaten