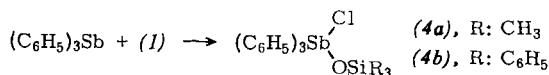


rit^[3] zu β -Chlor-methyläthern (3). Aus 1-Hepten wurde 1-Chlor-2-methoxyheptan und aus Cyclohexen 1-Chlor-2-methoxycyclohexan gewonnen.

(1a) und (1b) machen aus Jodidlösungen die äquivalente Jodmenge frei. Als Nachweisreaktion für die Hypochlorit ist besonders die schon unter 0 °C sehr schnell und mit guter Ausbeute ablaufende elektrophile Addition an Triorganodervative der Elemente der 5. Hauptgruppe geeignet. So werden aus (1a) und (1b) mit $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ die Stibino-heterosiloxane (4a) ($\text{Fp} = 89\text{--}90^\circ\text{C}$, aus Pentan; Ausb. 70%) und



(4b) ($\text{Fp} > 200^\circ\text{C}$ (Zers.), aus Benzol/Pentan, Ausb. 84%) erhalten. Mit Triphenylarsen bilden sich die (4) analogen Arsen-Verbindungen.

Eingegangen am 20. Juni 1966 [Z 265]

[1] K. L. Berry, US-Pat. 2692887 (1952), Chem. Abstr. 49, 13290 (1955).

[2] M. S. Malinovski u. M. K. Romantsevich, Ž. obšč. Chim. 27, 1873 (1957); Chem. Abstr. 52, 4471 (1958).

[3] M. Anbar u. D. Ginsburg, Chem. Reviews 54, 925 (1954); C. F. Irwin u. G. F. Hennion, J. Amer. chem. Soc. 63, 858 (1941).

geordnet werden (fest in KBr). Im UV-Spektrum zeigt (3) bei 280 m μ ein intensives Absorptionsmaximum.

Eingegangen am 21. Juni 1966 [Z 266]

[1] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1955, 2901.

[2] F. A. Hartman u. A. Wojciecki, J. Amer. chem. Soc. 88, 844 (1966).

5'-O-Methylthymidin

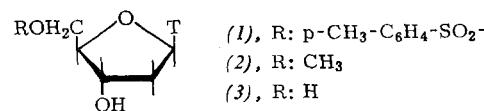
Von Dr. G. Kowollik, Chem.-Ing. K. Gaertner und Dr. habil. P. Langen

Institut für Biochemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch

Der direkte nucleophile Ersatz einer primären Sulfonyloxygruppe durch Methoxyl ist bisher nur bei wenigen Pentose^[1] und Hexose-Derivaten^[2] gelungen. Wir haben die Methoden (Umsatz des Sulfonyl-Derivates mit konz. $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ unter Rückfluß oder im geschlossenen Gefäß bei 100 °C) auf ein Desoxyribonucleosid übertragen.

Aus 5'-O-Tosylthymidin (1) entstehen unter diesen Bedingungen 5'-O-Methylthymidin (2) (Ausb. 60%) und Thymidin (3) im Molverhältnis 7:3 bis 8:2. (2) kann von (3) durch

T: 1-Thyminyl



Verteilungschromatographie an Hyflo Super-Cel^[3] mit Äthylacetat/Isopropanol/Wasser (12:1:6 v/v) als Laufmittel getrennt und durch Umkristallisation aus 96-proz. Äthanol analysenrein erhalten werden. Wird 3'-O-Acetyl-5'-O-mesylthymidin analog (1) umgesetzt, so entstehen (2) und (3) in etwa gleicher Menge. (Mesyl = $\text{CH}_3\text{-SO}_2^-$).

(2): $\text{Fp} = 170,5^\circ\text{C}$; UV-Spektrum (H_2O): $\lambda_{\text{max}} = 265,5 \text{ m}\mu$, $\lambda_{\text{min}} = 234,5 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\text{max}} = 9500$; IR-Spektrum (KBr): 1090 cm^{-1} (OCH_3); $R_f = 0,63$ mit n-Butanol/Wasser/konz. wäsr. NH_3 (86:14:15 v/v).

3'-O-Acetyl-(2): $\text{Fp} = 154^\circ\text{C}$; $R_f = 0,75$.

(2) wird im Unterschied zu (3) durch Uridin-Desoxyuridin-Phosphorylase (EC 2.4.2.3.) oder Thymidin-Phosphorylase (EC 2.4.2.4.) nicht gespalten und hemmt die Spaltung von (3) durch diese Enzyme nicht.

Eingegangen am 22. Juni 1966 [Z 270]

[1] P. A. Levene u. A. L. Raymond, J. biol. Chemistry 102, 331 (1933); S. C. Williams u. J. K. N. Jones, Canad. J. Chem. 43, 3440 (1965).

[2] P. A. Levene u. A. L. Raymond, J. biol. Chemistry 97, 751 (1932); A. K. Mitra, D. H. Ball u. L. Long, J. org. Chemistry 27, 160 (1962).

[3] Produkt der Firma Johns-Manville Corporation. — Zur Arbeitstechnik siehe G. Etzold u. P. Langen, Chem. Ber. 98, 1988 (1965).

sec-O-Anthrachinone nach einem neugefundenen Biosyntheseprinzip^[1]

Von Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. F. Hüper
Organisch-Chemisches Institut der Universität Kiel

und Doz. Dr. D. Gröger und Dr. D. Erge

Deutsche Akademie der Wissenschaften
Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle/Saale

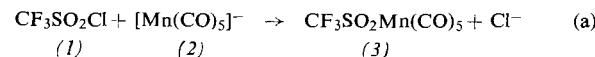
Die zehn kürzlich aufgeklärten Farbstoffe aus Mutterkorn, die Ergochromes^[1-4], lassen ein neuartiges Biosyntheseprinzip erkennen. Sie bilden eine Naturstoffgruppe von ungewöhnlicher Vollständigkeit, die alle zehn möglichen Dimeren-

Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-mangan

Von Dr. E. Lindner und cand. chem. H. Weber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Aus Trifluormethansulfonyl-chlorid (1)^[1] und der starken Lewis-Base $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ (2) (Molverh. 1:1) entsteht bei -60°C in Tetrahydrofuran in etwa 40-proz. Ausbeute gemäß Gl. (a) eine tief orangegelbe, luftbeständige, praktisch in allen

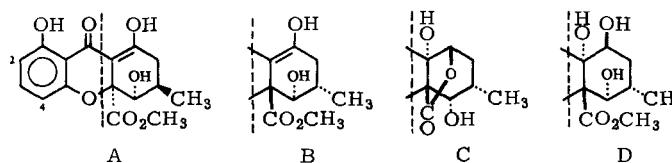


organischen Lösungsmitteln lösliche, zwischen 50 und 53 °C schmelzende diamagnetische Verbindung. Auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums handelt es sich um das Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-mangan (3). Als Nebenprodukt erhält man stets $\text{ClMn}(\text{CO})_5$, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit in Diäthyläther von (3) getrennt werden kann.

Verwendet man FSO_2Cl an Stelle von (1), mit dem im Vergleich zur CF_3 -Gruppe noch elektronegativeren Fluor, so kommt es in Gegenwart von (2) zur Spaltung in SO_2 , F^- und Cl^+ ; Cl^+ gibt mit (2) quantitativ $\text{ClMn}(\text{CO})_5$.

Das IR-Spektrum von (3) (in CH_2Cl_2) zeigt gemäß einer „Pseudo-C_{4v}-Symmetrie“ vier sehr kurzwellige CO-Absorptionsbanden: 2158(ss) (A₁); 2100(s) (B₁); 2045,2041(sst) (E) und 2028(mst) (A₁). Durch Symmetrieein niedrigung wird die an sich IR-verbotene B₁-Schwingung aktiv. Die S—O-Valenzschwingungen sind wegen des elektronen-anziehenden CF_3 -Restes im Gegensatz zu denjenigen von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ ^[2] nach kurzen, im Vergleich zu (1) indessen ganz erheblich nach langen Wellen verschoben, denn das Mn-Atom stellt für die Metall-Schwerel-Rückgabebindung in (3) genügend d-Elektronen zur Verfügung: $\nu_{\text{as}} = 1217,5\text{(mst)}$; $\nu_s = 1089\text{(m)} \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht einer weitgehenden Lockerung der (p_π-d_π)O—S-Bindung und einer gleichzeitigen Bindungsfestigung der endständigen CO-Gruppen. Die C—F-Frequenzen erscheinen bei 1204(m) und 1154(m) cm^{-1} . Die schwache Absorption bei 807 cm^{-1} kann der symmetrischen Valenzschwingung der C—S-Bindung zu-

Kombinationen der vier monomeren Xanthone A bis D enthalten; die Monomeren sind dabei in 4,4'- oder 2,2'-Stellung verknüpft.

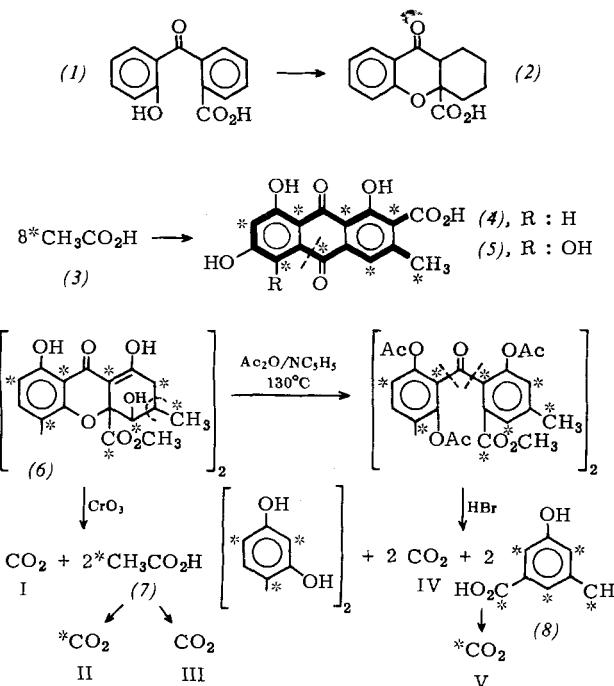


Das gemeinsame Auftreten der Ergochromen [2,3] mit den Hydroxyanthrachinonen (4) und (5) [5,6] im Mutterkorn sowie Modellversuche [7] lassen es als möglich erscheinen, daß die Ergochrome als *seco*-Anthrachinone wie folgt aus Anthrachinonen hervorgehen:

a) Oxidative Spaltung der Anthrachinone zu Benzophenoncarbonsäuren des Typs (1) nach Art der Baeyer-Villiger-Oxidation.

b) Ringschluß zu Xanthon-Derivaten (2) [7].

In Übereinstimmung mit dieser Hypothese fanden wir, daß Ergochrom AB (6) ebenso wie die Anthrachinone [8] aus Essigsäure-Einheiten gebildet wird, wobei die C-Atome der Essigsäure im Ergochrom dem Biosyntheseweg (3) → (4) → (6) entsprechend angeordnet sind. Für die Untersuchung des Biosyntheseweges ist bemerkenswert, daß der Mutterkorn-



pilz *Claviceps purpurea* in Flüssigkeitskulturen dieselben Anthrachinone [9] und Ergochrome bildet wie auf der Roggenpflanze. Bei den Mutterkorn-Alkaloiden ist das meist nicht der Fall.

An zehn 17 Tage alte 0,2 l-Flüssigkeitskulturen des Pilzes wurden insgesamt 29 mg $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (spez. Aktivität 1,41

Aktivitätsmessungen an den Abbauprodukten des Ergochroms AB (6).

Substanz	Spez. Aktivität (mCi/mmol) · 10 ⁶	markierte C-Atome pro Molekül	
		theoret.	gef. [10]
(6)	2500	16	16,0
I	72,5	0,5	0,47
II	132	1	0,85
(7)	132	1	0,85
III	0,1	0	0,01
IV	12,7	0	0,08
V	96,0	1	0,62
(8)	680	5	4,4

mCi/mmol) verfüttert. Das nach weiteren 17 Tagen geerntete Mycel ergab 200 mg Ergochrom AB (6) [3] der spez. Aktivität $2,495 \cdot 10^{-3}$ mCi/mmol nach Verdünnen mit inaktivem Ergochrom AB. Mit Hilfe der im Formelschema angegebenen Abbaureaktionen wurde die Aktivität der besonders interessierenden C-Atome aus der Kuhn-Roth-Essigsäure (7) sowie aus der Carbonyl- und der Carboxylgruppe von (6) einzeln, die weiterer C-Atome gruppenweise gemessen. Dabei stimmte die gefundene Anzahl markierter C-Atome mit der nach dem Biosyntheseschema zu fordern innerhalb der Fehlergrenze überein (Tab.). Ebenso entsprach die Aktivitätsverteilung des nach Verfütterung von $\text{CH}_3^{14}\text{CO}_2\text{Na}$ erhaltenen Ergochroms AB dem Biosyntheseschema.

Eingegangen am 22. Juni 1966 [Z 269]

- [1] 15. Mittg. über Mutterkorn-Farbstoffe. — 12.—14. Mittg.: B. Franck, G. Baumann, E. M. Gottschalk, U. Ohnsorge u. F. Hüper, Chem. Ber., im Druck.
- [2] B. Franck, E. M. Gottschalk, U. Ohnsorge u. G. Baumann, Angew. Chem. 76, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 441 (1964); Angew. Chem. 76, 864 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 763 (1964).
- [3] B. Franck, G. Baumann u. U. Ohnsorge, Tetrahedron Letters 1965, 2031.
- [4] J. W. Apsimon, J. A. Corran, N. G. Creasey, K. Y. Sim u. W. B. Whalley, J. chem. Soc. (London) 1965, 4130.
- [5] B. Franck u. T. Reschke, Chem. Ber. 93, 347 (1960).
- [6] B. Franck u. I. Zimmer, Chem. Ber. 98, 1514 (1965).
- [7] U. Zeidler, Diplomarbeit, Universität Kiel, 1966.
- [8] S. Gatzenbeck, Acta chem. scand. 12, 1211 (1958).
- [9] D. Gröger, Planta med. 8, 430 (1960).
- [10] Die gefundenen Werte wurden auf die Aktivität des Ergochroms AB (6) mit 16 radioaktiven C-Atomen bezogen, wobei eine mögliche Radioaktivität der CH_3O -Gruppen unberücksichtigt blieb.

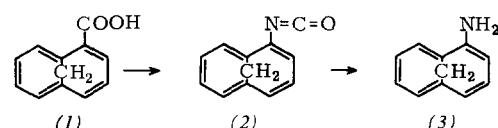
2-Amino- und 2-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. W. Schröck und Dr. W. A. Böll

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Vom 1,6-Methano-[11] und 1,6-Oxido-[10]annulen [2] sowie 1,2,8,7-Tetrahydro-[14]annulen [3] und trans-15,16-Dimethyl-dihydropyren [4] wurden bislang keine Amino- oder Hydroxyverbindungen beschrieben.

Das aus 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure [1] mit Thionylchlorid bereitete Säurechlorid ($K_p = 97-98^\circ\text{C}/0,02$ Torr; Ausb. 92 %) liefert bei der Reaktion mit Natriumazid in siedendem Toluol das durch Curtius-Abbau entstandene Isocyanat (2) als hellgelbe Flüssigkeit ($K_p = 69-72^\circ\text{C}/0,01$ Torr; Ausb. 90 %; NMR-Spektrum in CCl_4 : Multiplett bei $\tau = 2,2-3,5$ und AB-System mit Zentrum bei $\tau = 10,6$, Protonenverh. 7:2; Methylurethan vom $F_p = 145-146^\circ\text{C}$).



Behandelt man (2) mit verdünnter NaOH (Bildung des Natrium-carbaminats) und versetzt danach mit der dem Alkali äquivalenten Menge verd. H_2SO_4 , so resultiert eine orangegelbe luftempfindliche, basische Substanz [$K_p = 97-98^\circ\text{C}/0,07$ Torr; Ausb. 85 %; UV-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{\text{max}} = 254$ ($\epsilon = 32000$), 270 (21000) (Sch.), 342 (5500) u. 415 μm (1100)]. Das NMR-Spektrum der Verbindung in CCl_4 [Multiplett bei $\tau = 2,5-4,2$ (7 Vinyl-Protonen), breites Singulett bei $\tau = 6,2$ (2 Amino-Protonen), AB-System bei $\tau = 10,0$ und 10,85 mit $J_{AB} = 9,5$ Hz (CH₂-Protonen)] zeigt, daß 2-Amino-1,6-methano-[10]annulen (3) — frei von Imino-Tautomeren —