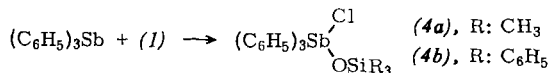


rit^[3] zu β -Chlor-methyläthern (3). Aus 1-Hepten wurde 1-Chlor-2-methoxyheptan und aus Cyclohexen 1-Chlor-2-methoxycyclohexan gewonnen.

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



(4b) (Fp > 200°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. Malinowski u. M. K. Romantsevich, Ž. obšč. Chim. 27, 1873 (1957); Chem. Abstr. 52, 4471 (1958).

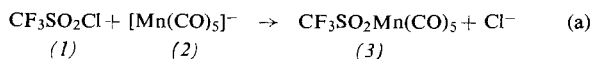
[3] M. Anbar u. D. Ginsburg, Chem. Reviews 54, 925 (1954); C. F. Irwin u. G. F. Hennion, J. Amer. chem. Soc. 63, 858 (1941).

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 orange-gelbe, 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 kurzweilige CO-Absorptionsbanden: 2158(ss) (A_1); 2100(s) (B_1); 2045,2041(ss) (E) und 2028(mst) cm^{-1} (A_1). Durch Symmetrieeinwirkung wird die an sich IR-verbotene B_1 -Schwingung aktiv. Die S–O-Valenzschwingungen sind wegen des elektronenanziehenden 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-Schwefel-Rückgabebindung in (3) genügend d-Elektronen zur Verfügung: $\nu_{\text{as}} = 1217,5(\text{mst})$; $\nu_{\text{s}} = 1089(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht einer weitgehenden Lockerung der $(p_{\pi}-d_{\pi})\text{O}-\text{S}$ -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-

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. Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. 88, 844 (1966).

5'-O-Methylthymidin

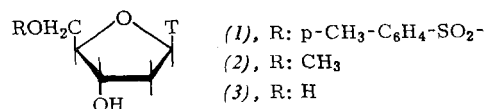
Von Dr. G. Kowollik, Chem.-Ing. K. Gaertner
und Dr. habil. P. Langen

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-methylthymidin analog (1) umgesetzt, so entstehen (2) und (3) in etwa gleicher Menge. (Mesyl = $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-}$)

(2): Fp = 170,5°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); $\text{R}_f = 0,63$ mit n-Butanol/Wasser/konz. wäbr. NH_3 (86:14:15 v/v).

3'-O-Acetyl-(2): Fp = 154°C; $\text{R}_f = 0,75$.

(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).

seco-Anthrachinone nach einem neugefundenen Biosyntheseprinzip^[1]

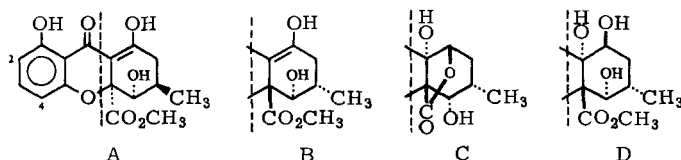
Von Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. F. Hüper
Organisch-Chemisches Institut der Universität Kiel

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 Ergochrome^[1–4], lassen ein neuartiges Biosyntheseprinzip erkennen. Sie bilden eine Naturstoffgruppe von ungewöhnlicher Vollständigkeit, die alle zehn möglichen Dimeren-

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

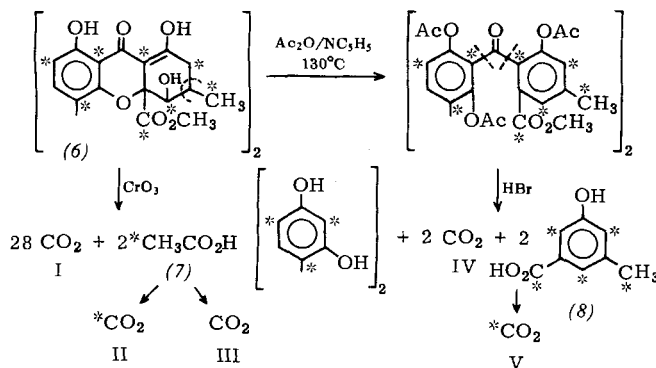
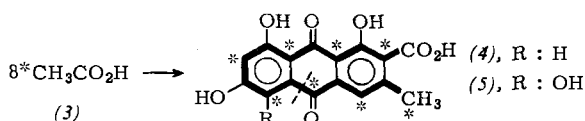
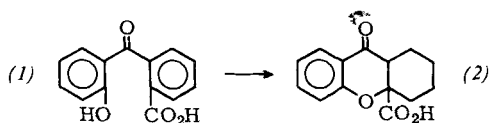


Das gemeinsame Auftreten der Ergochrome^[2,3] mit den Hydroxyanthrachinonen (4) und (5)^[5,6] im Mutterkorn sowie Modellversuche^[7] lassen es als möglich erscheinen, daß die Ergochrome als *seco*-Anthrachinone wie folgt aus Anthrachinonen hervorgehen:

a) Oxidative Spaltung der Anthrachinone zu Benzophenon-carbonsäuren 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 ¹⁴CH₃CO₂Na (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 · 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 weitere C-Atome gruppenweise gemessen. Dabei stimmte die gefundene Anzahl markierter C-Atome mit der nach dem Biosyntheschema zu fordernden innerhalb der Fehlergrenze überein (Tab.). Ebenso entsprach die Aktivitätsverteilung des nach Verfüttern von CH₃¹⁴CO₂Na erhaltenen Ergochroms AB dem Biosyntheschema.

Eingegangen am 22. Juni 1966 [Z 269]

[1] 15. Mittlg. über Mutterkorn-Farbstoffe. — 12.–14. Mittlg.: 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. Gatenbeck, 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 CH₃O-Gruppen unberücksichtigt blieb.

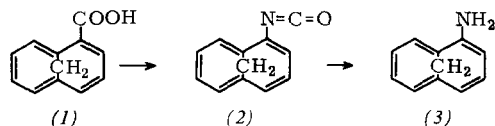
2-Amino- und 2-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen

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-Tetradehydro-[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] (1) mit Thionylchlorid bereitete Säurechlorid (Kp = 97–98 °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 (Kp = 69–72 °C/0,01 Torr; Ausb. 90 %; NMR-Spektrum in CCl₄: Multiplett bei τ = 2,2–3,5 und AB-System mit Zentrum bei τ = 10,6, Protonenverh. 7:2; Methylurethan vom Fp = 145–146 °C).



Behandelt man (2) mit verdünnter NaOH (Bildung des Natrium-carbaminats) und versetzt danach mit der dem Alkali äquivalenten Menge verd. H₂SO₄, so resultiert eine orangefarbene luftempfindliche, basische Substanz [Kp = 97–98 °C/0,07 Torr; Ausb. 85 %; UV-Spektrum in Cyclohexan: λ_{max} = 254 (ε = 32000), 270 (21000) (Sch.), 342 (5500) u. 415 mμ (1100)]. Das NMR-Spektrum der Verbindung in CCl₄ [Multiplett bei τ = 2,5–4,2 (7 Vinyl-Protonen), breites Singulett bei τ = 6,2 (2 Amino-Protonen), AB-System bei τ = 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 —