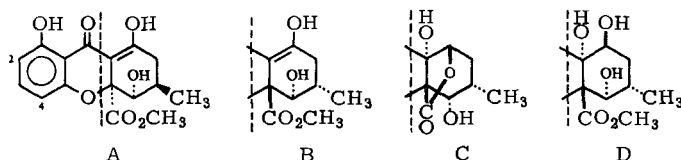


Kombinationen der vier monomeren Xanthone A bis D enthält; die Monomeren sind dabei in 4,4'- oder 2,2'-Stellung verknüpft.

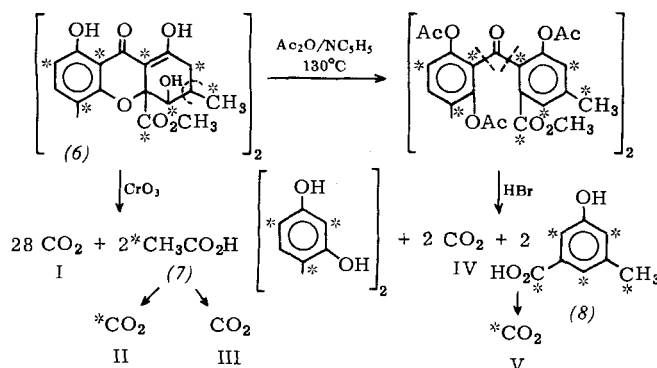
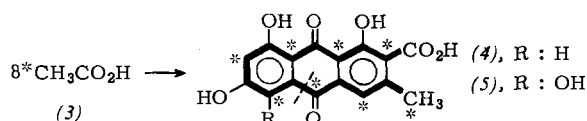
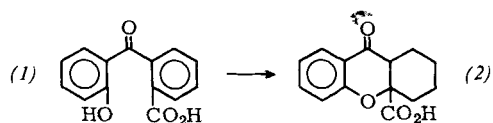


Das gemeinsame Auftreten der Ergochrome^[2,3] mit den Hydroxyanthrachinonen (4) und (5)^[5,6] im Mutterkorn sowie Modellversuche^[7] lassen es als möglich erscheinen, daß die Ergochrome als *seco*-Anthrachinone wie folgt aus Anthrachinonen hervorgehen:

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.

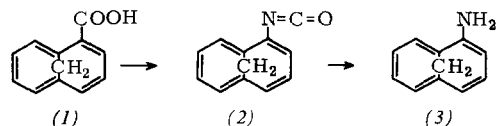
2-Amino- und 2-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen

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.

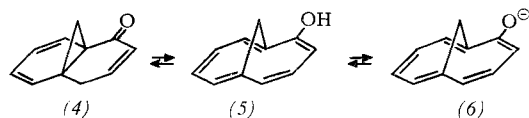
Das aus 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure^[1] (1) mit Thionylchlorid bereitete Säurechlorid (Kp = 97–98 °C/0,02 Torr; Ausb. 92 %) liefert bei der Reaktion mit Natriumazid in siedendem Toluol das durch Curtius-Abbau entstandene Isocyanat (2) als hellgelbe Flüssigkeit (Kp = 69–72 °C/0,01 Torr; Ausb. 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 —

vorliegt. Versuche, das als Hydrochlorid und Acetylderivat (Fp = 204 °C) charakterisierte Amin zu diazotieren, führten noch zu keinen klaren Ergebnissen.

Beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung des Hydrochlorids von (3) in Gegenwart von Toluol entsteht ein Enol-Keton-Gemisch, aus dem sich die Ketoverbindung kristallisieren läßt (Fp = 26 °C). Aus dem NMR-Spektrum des Ketons (Abb. 1) zu schließen, hat bei der Verseifung nicht nur eine Tautomerisierung, sondern außerdem eine Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenzisomerisierung stattgefunden, denn das AX-System bei $\tau = 7,9$ und $\tau = 9,8$ mit einer Kopplung von 4,5 Hz



ist eindeutig CH_2 -Protonen in einem Cyclopropanring zuzuordnen^[5]. Berücksichtigt man ferner, daß das UV-Spektrum (in Cyclohexan) mit $\lambda_{\text{max}} = 215$ ($\epsilon = 11\,600$), 274 (2600) und 320 m μ (180) als Überlagerung der Absorptionen eines Norcaradiensystems^[6] und einer α,β -ungesättigten Carbonylgruppe (CO-IR-Bande bei 1660 cm^{-1}) aufgefaßt werden kann, so muß dem Keton die Struktur des Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,7,9-trien-2-ons (4) zukommen.

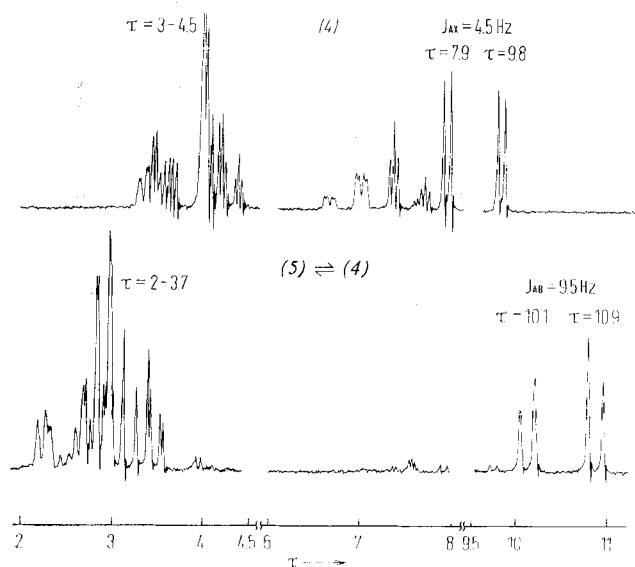


Abb. 1. NMR-Spektren (60 MHz; in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) der reinen Ketoverbindung (4) und des Enol-Keton-Gemisches (97:3) nach der Gleichgewichtseinstellung durch katalytische Mengen Trimethylamin (OH-Absorption bei $\tau = 0,1$).

(4) setzt sich mit katalytischen Mengen Säure oder Base mit dem Enol ins Gleichgewicht, das durch sein NMR-Spektrum (Abb. 1) als 2-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen (5) ausgewiesen wird. Das Gleichgewicht liegt in Benzol auf der Seite des Ketons (4) ($\approx 80\%$), in Dimethylsulfoxid auf der Seite des Enols (5) (97%). Methanol bewirkt in Gegenwart katalytischer Mengen HCl rasche Verätherung zum 2-Methoxy-1,6-methano-[10]annulen.

Keton und Enol werden durch Alkali in das intensiv gelbe, gegen Sauerstoff empfindliche Anion (6) (NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: Multiplett bei $\tau = 2,3-4,5$ und AB-System bei $\tau = 9,35$ und 11,05 mit $J_{\text{AB}} = 9 \text{ Hz}$) umgewandelt, aus dem sich durch Ansäuern ein Gemisch der Tautomeren regenerieren läßt^[7].

Eingegangen am 15. Juni 1966 [Z 267a]

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Letters 1966, 1569.

[2] F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964); E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).
[3] Y. Goni u. F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 86, 521 (1964).
[4] V. Boekelheide u. J. B. Phillips, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 550 (1964).
[5] D. J. Patel, M. E. H. Howden u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 85, 3218 (1963).
[6] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.
[7] (4) und (5) entstehen auch bei säurekatalysierter Ätherspaltung von 2-tert.-Butoxy-1,6-methano-[10]annulen. — W. A. Böll, Angew. Chem. 78, 755 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 8 (1966).

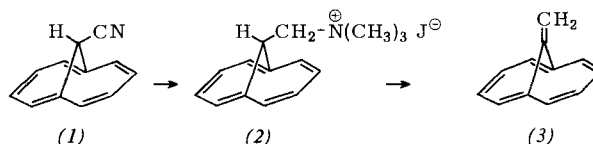
11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen und 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. F. Weyres, Dipl.-Chem. H. Lepper und Dr. V. Rautenstrauch

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Möglichkeit, daß 1,6-überbrückte [10]Annulene mit einem trigonalen C-Atom in 11-Stellung einen im Vergleich zu 1,6-Methano-[10]annulen^[1] noch stärker eingeebneten C_{10} -Perimeter besitzen^[2], weckte unser Interesse an 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen (3) und 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (5). Die Geometrie dieser Verbindungen läßt eine normale Konjugation der π -Elektronensysteme im peripheren Zehnring und in der Brücke nicht zu (orthogonal angeordnete p_z -Orbitale an C^{11} und C^1 bzw. C^6). Ob sich die beiden Chromophore andersartig beeinflussen, bleibt offen.

Zur Synthese von (3) ging man aus von 11-Cyan-1,6-methano-[10]annulen (1)^[3] (Fp = 100–101 °C; NMR-Spektrum in CCl_4 : Multiplett bei $\tau = 2,4-3,0$ und Singulett bei $\tau = 9,4$ (Protonenverh. 8:1)). (1) liefert mit LiAlH_4 11-Aminomethyl-1,6-methano-[10]annulen (Kp = 87–90 °C/0,08 Torr; Ausb. 82 %; Benzoylderivat: Fp = 163–164 °C), das mit CH_3J das Jodmethylat (2) ergibt (Fp = 224–226 °C; Ausb. 70 %; NMR-Spektrum in DCCl_3 : Multiplett bei $\tau = 2,3-3,1$, Singulett bei $\tau = 7,0$, Dublett bei $\tau = 7,8$ mit $J = 6 \text{ Hz}$ und breites Triplett bei $\tau = 10,2$ mit $J = 6 \text{ Hz}$ (8:9:2:1)).



Während (2) mit Kaliumamid^[4] Fragmentierung in Naphthalin, Acetylen und Trimethylamin erfährt, entsteht bei der Pyrolyse der (2) entsprechenden Ammoniumbase (100 bis 140 °C; 0,1–1 Torr) in etwa 75-proz. Ausbeute ein Gemisch (Gew.-Verh. 4:1) von Naphthalin und einem blaßgelben Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (Fp = 85–86 °C), das durch Säulenchromatographie getrennt wird.

Die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ zeigt im NMR-Spektrum lediglich ein bei $\tau = 2,8$ zentriertes A_2B_2 -System (als zwei identische A_2B_2 -Systeme aufzufassen) sowie ein scharfes Singulett bei $\tau = 6,8$ (8:2); es liegt demnach 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen (3) vor. Die Absorption der olefinischen Brückenprotonen bei ungewöhnlich hohem Feld ist für (3) zu erwarten, denn diese Protonen sollten durch das 10π -Elektronensystem stark abgeschirmt sein. (3) besitzt ein mit dem des 1,6-Methano-[10]annulens fast deckungsgleiches UV-Spektrum (λ_{max} in Cyclohexan = 258 ($\epsilon = 67\,500$), 300 m μ (6700), Bande mit 7 Maxima von 360 bis 410 m μ (ϵ zwischen 130 und 190)), woraus hervorgeht, daß die C_{10} -Perimeter der beiden Verbindungen sich geometrisch nicht wesentlich unterscheiden und bei (3) keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen in Perimeter und Brücke existiert. (5) sollte durch Umwandlung von 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen^[5] in den Alkohol (4) und dessen anschließende