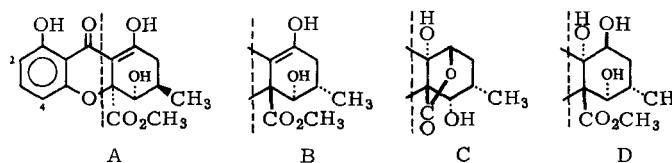


Kombinationen der vier monomeren Xanthone A bis D enthalten; die Monomeren sind dabei in 4,4'- oder 2,2'-Stellung verknüpft.

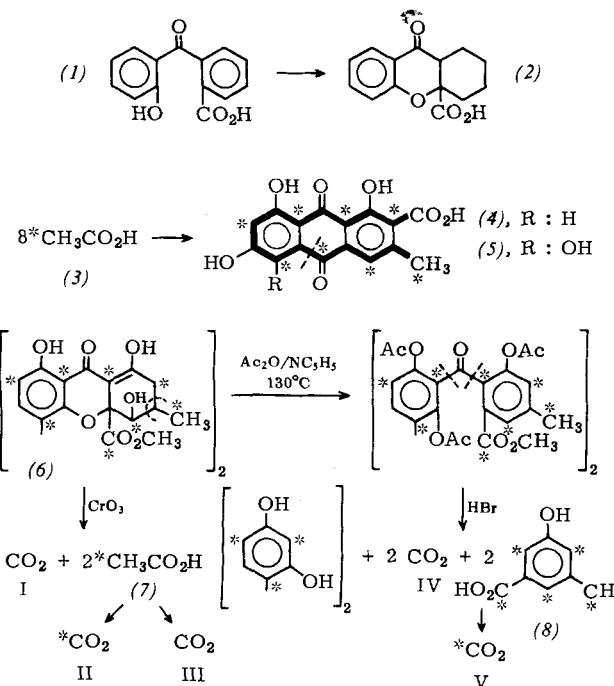


Das gemeinsame Auftreten der Ergochromen [2,3] mit den Hydroxyanthrachinonen (4) und (5) [5,6] im Mutterkorn sowie Modellversuche [7] lassen es als möglich erscheinen, daß die Ergochrome als *seco*-Anthrachinone wie folgt aus Anthrachinonen hervorgehen:

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. Mittgl. über Mutterkorn-Farbstoffe. — 12.—14. Mittgl.: 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.

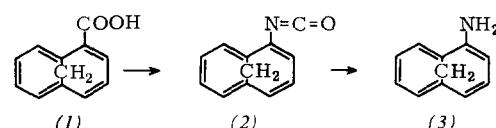
2-Amino- und 2-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen

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.

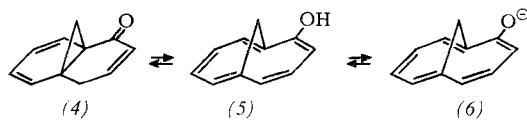
Das aus 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure [11] (1) mit Thionylchlorid bereitete Säurechlorid ($K_p = 97-98^\circ\text{C}/0,02$ Torr; Ausb. 92 %) liefert bei der Reaktion mit Natriumazid in siedendem Toluol das durch Curtius-Abbau entstandene Isocyanat (2) als hellgelbe Flüssigkeit ($K_p = 69-72^\circ\text{C}/0,01$ 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 orangefarbene 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 $J_{\text{AB}} = 9,5$ Hz (CH_2 -Protonen)] zeigt, daß 2-Amino-1,6-methano-[10]annulen (3) — frei von Imino-Tautomeren —

vorliegt. Versuche, das als Hydrochlorid und Acetyl derivat ($F_p = 204^\circ\text{C}$) 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 kristallisiert lässt ($F_p = 26^\circ\text{C}$). 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 μm (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.

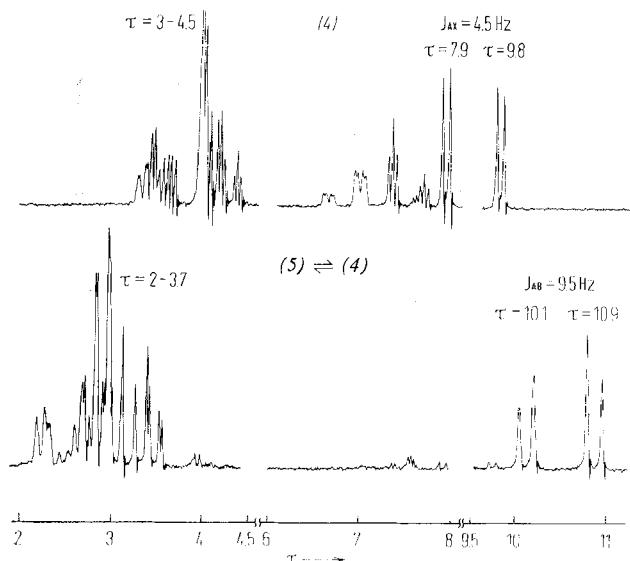


Abb. 1. NMR-Spektren (60 MHz; in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) der reinen Ketoverbindung (4) und des Enol-Keton-Gemisches (97:3) nach der Gleichgewichtseinstellung durch katalytische Mengen Trimethylamin (OH-Absorption bei $\tau = 0,1$).

(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 $J_{AB} = 9\text{ Hz}$) 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. Gaoni 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).

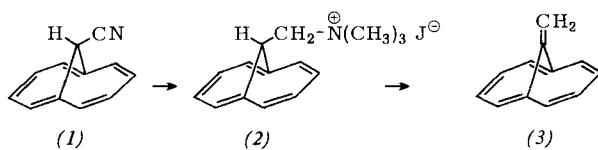
11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen und 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen

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 Zehnrings 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] ($F_p = 100-101^\circ\text{C}$; 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 ($K_p = 87-90^\circ\text{C}/0,08$ Torr; Ausb. 82%); Benzoylderivat: $F_p = 163-164^\circ\text{C}$, das mit CH_3J das Jodmethylat (2) ergibt ($F_p = 224-226^\circ\text{C}$; 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 Triplet 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 $^\circ\text{C}$; 0,1–1 Torr) in etwa 75-proz. Ausbeute ein Gemisch (Gew.-Verh. 4:1) von Naphthalin und einem blaßgelben Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ($F_p = 85-86^\circ\text{C}$), 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 μm (6700), Bande mit 7 Maxima von 360 bis 410 μm (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