

Carbonylverbindung	Deuterid	Katalysator	Weg	Bedingungen (Std./°C)	deuteriertes Carbinol [a]	$\nu_{C-D}$ (cm <sup>-1</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHO	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnD	Ni	(a)	20/140	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHD-OD	2108
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnD	Pt	(a)	15/0-20	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHD-OD	2142
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnD	Ni	(a)	4/40 (in Cyclohexan)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CDOD-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnD	Pt	(b)	2/40 (in Äther)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CDOH-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2143
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnD <sub>2</sub>	Pt	(c)	2/40 (in Äther)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CDOD) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (meso)	2130

[a] Die Produkte haben keine meßbare optische Aktivität.

Alkyl-chloride, -bromide und -jodide, Aryljodide und Säurechloride konnten bereits ohne Katalysator deuteriert werden. Carbonyl-, Nitro- oder Nitrilgruppen, die durch die bisher gebräuchlichen Deuterierungsmittel oft angegriffen werden, bleiben dabei unverändert. Aus Säurechloriden entstehen die

[10] Für [1-D]-Benzaldehyd wurde kürzlich eine andere, mehrstufige Synthese angegeben: J. C. Craig u. L. R. Kray, J. org. Chemistry 33, 871 (1968).

[11] H. G. Kuivila u. E. J. Walsh jr., J. Amer. chem. Soc. 88, 571, 576 (1966).

Ausgangsverbindung	Bedingungen (Std./°C)	deuteriertes Produkt, mit (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnD erhalten, wenn nicht anders vermerkt	$\nu_{C-D}$ (cm <sup>-1</sup> )	Reinausb. (%)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> I	0,2/0	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> D	—	99 [a]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-CH <sub>2</sub> Br	9/20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-CH <sub>2</sub> D	2180	98 [a]
CH <sub>3</sub> -CHBr-CN	0,1/70	CH <sub>3</sub> -CHD-CN [b]	2246	71
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	2/110	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> D	2189	79
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br	5/80	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> D	2171	74
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -I	0,5/150	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -D	2268	65
p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-CH <sub>2</sub> Br	2/50 (in Benzol)	p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-CH <sub>2</sub> D	2172	71
CH <sub>3</sub> -COCl	3/0	CH <sub>3</sub> -CDO + CH <sub>3</sub> -CD <sub>2</sub> -OCOCH <sub>3</sub>	—	25 + 63
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COCl	3/60 (in Benzol)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CDO	2101	31 + 53
		+ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CD <sub>2</sub> -OCOCH <sub>3</sub>	2129	
p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COCl	3/70	p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CDO	2125	16 + 54
		+ p-O <sub>2</sub> N-CD <sub>2</sub> -OCO-p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>	—	
p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COCl	24/90	p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CDO	2125	73 [c]
p-NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COCl	24/80	p-NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CDO	2109	47 + 32
	(in Xylol)	+ p-NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CD <sub>2</sub> -OCO-p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CN	—	

[a] Mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnD. — [b] Da das Produkt auf radikalischem Wege entsteht, ist optische Aktivität nicht zu erwarten. —

[c] Mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiD.

[1-D]-Aldehyde<sup>[10]</sup>, daneben die zweifach deuterierten Ester. Das Ausbeuteverhältnis [1-D]-Aldehyd : Ester kann je nach Reaktionsführung und Verdünnung der Partner variiert werden, wie von der analogen Umsetzung mit Hydriden her bekannt [7, 11].

Das Beispiel des p-Nitrobenzoylchlorids zeigt, daß auch das träger reagierende (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiD [aus dem Bromid mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnD und durch Abdestillieren aus dem Gleichgewichtsgemisch leicht rein zu erhalten] bei besonders reaktionsfähigen Ausgangsverbindungen als Deuterierungsmittel wirkt.

Im allgemeinen wird das Deuterid zum vorgelegten Partner getropft. Die entstehenden Produkte wurden durch Schmelz- oder Siedepunkt, Elementaranalysen, NMR-Spektren,  $\nu_{C-D}$  und eventuell  $\nu_{O-D}$  im IR-Spektrum charakterisiert.

Eingegangen am 9. April 1968 [Z 766]

[\*] Dr. K. Kühlein, Prof. Dr. W. P. Neumann und cand. rer. nat. H. Mohring  
Institut für Organische Chemie der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[1] H. Mohring, Examensarbeit, Universität Gießen 1968.

[2] F. Weygand u. H. Simon in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organ. Chemie. Thieme, Stuttgart 1955. Bd. 4/2, S. 539; W. E. Weening, Chem. Weekblad 62, 153 (1966).

[3] H. G. Kuivila, L. W. Menapace u. C. R. Warner, J. Amer. chem. Soc. 84, 3584 (1962); M. Wahren, P. Hädge, H. Hübner u. M. Mülhstädt, Isotopenpraxis 1, 65 (1965).

[4] E. Müller u. U. Trense, Tetrahedron Letters 1967, 4979 sowie persönliche Mitteilung von Prof. Müller.

[5] A. J. Leusink, Dissertation, Universität Utrecht, 1966.

[6] W. P. Neumann u. R. Sommer, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 547 (1963).

[7] Übersicht: W. P. Neumann: Die organische Chemie des Zinns. Enke, Stuttgart 1967.

[8] F. Kleiner, Diplomarbeit, Universität Gießen 1963, ref. unter [7].

[9] W. P. Neumann u. E. Heymann, Angew. Chem. 75, 166 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 100 (1963); Liebigs Ann. Chem. 683, 11 (1965).

## Ein neuer Weg zu 1,1-disubstituierten Cyclopropanen

Von J. Gosselck und G. Schmidt[\*]

Herrn Professor F. Kröhnke zum 65. Geburtstag gewidmet

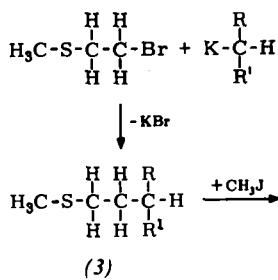
Die Umsetzung substituierter Dimethyl-vinylsulfoniumsalze mit Na-Salzen CH-acider Verbindungen in wasserfreiem Äthanol führt stereospezifisch zu H<sup>1</sup>-H<sup>2</sup>-trans-Cyclopropanen<sup>[1]</sup>. Als Zwischenstufe hatten wir ein 1,4-Sulfoniumbetain postuliert, das in einer S<sub>N</sub>i-Reaktion unter Dimethylsulfid-Abspaltung den Dreiring schließt. Zur Prüfung dieser Annahme synthetisierten wir die Sulfoniumsalze (1) und setzten sie in wasserfreier äthanolischer Lösung oder Suspension mit der äquivalenten Menge Na-Äthylat um. Bereits bei 20 °C erfolgte Abspaltung von Dimethylsulfid. Nach 2-15 Std. Rühren wurde die Hauptmenge des Äthanol im Vakuum entfernt, der Ansatz mit Eis/verd. Schwefelsäure versetzt, in Äther aufgenommen und durch Destillation [(2a)-(2d)] oder Umkristallisation [(2f)] aufgearbeitet.

Erwartungsgemäß wurden die 1,1-disubstituierten Cyclopropane (2) erhalten. Sie wurden durch Analyse ihrer NMR-Spektren, gaschromatographische Untersuchung und Vergleich mit Literaturdaten identifiziert.

Das 1,1-Dibenzoylcyclopropan (2f) war bisher unbekannt. Es kristallisiert aus 4 Teilen Äthanol bei -50 °C in Form blaßgelber Kristalle vom Fp = 56-58 °C.

Aus (1d) (R=R<sup>1</sup>=CN) erhält man infolge Alkoholyse einer Nitrilgruppe nicht (2d), sondern (2c) (R=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup>=CN). Um (2d) zu erhalten, muß man (1d) in wasserfreiem Äther suspendieren und 24 Std. mit der äquivalenten Menge N-Äthyl-diisopropylamin zum Sieden erhitzen.

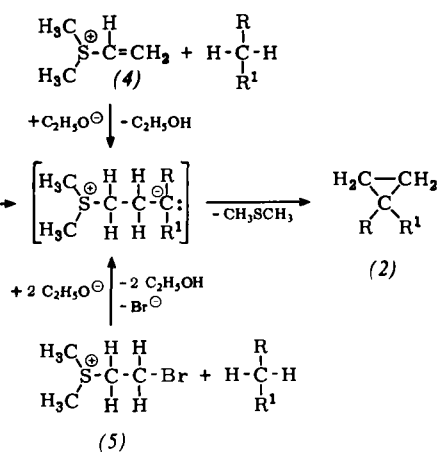
Zur Darstellung der Sulfoniumsalze (1) synthetisierten wir zunächst die β-substituierten Äthyl-methylsulfide (3) durch Zutropfen von 2-Methylthio-äthylbromid<sup>[5]</sup> zur Suspension der K-Salze CH-acider Verbindungen in tert.-Butanol<sup>[6]</sup>.



	R	R'	Rkt.-dauer (Std.)	Ausb. (%) [a]	Lit.
(2a)	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5	56	
(2b)	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	15	47	
(2c)	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	2	30	
(2d)	C≡N	C≡N	[b]	48	[2]
(2e)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	76 [c]	[3, 4]
(2f)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	5	29	

[a] Bezogen auf (3). — [b] Abgeändertes Verfahren (siehe Text). — [c] Kristallisiert nach Zugabe von Eiswasser zum Reaktionsgemisch und wird aus 20 Teilen 65-proz. Äthanol umkristallisiert.

Das Gemisch wurde bis zur neutralen Reaktion zum Sieden erhitzt (1–3 Std.). Nach Entfernen des tert.-Butanols im Vakuum wurde mit Eis/verd. Schwefelsäure versetzt, in Äther aufgenommen und rektifiziert.



Erwartungsgemäß entstanden 1,1-disubstituierte Cyclopropane (2) auch bei der Umsetzung von Dimethyl-vinylsulfoniumbromid (4) mit den Na-Salzen CH-acider Verbindungen in wasserfreier äthanolischer Lösung. Die Reaktion von 2-Bromäthyl-dimethyl-sulfoniumbromid (5) mit einem Äquivalent CH-acider Verbindung und zwei Äquivalenten Na-Äthylat oder N-Äthyl-diisopropylamin als Protonenacceptor führt ebenfalls zu Cyclopropanen (2). Die Ausbeuten sind bei diesen beiden Verfahren allerdings niedriger.

Eingegangen am 4. April 1968 [Z 767]

[\*] Doz. Dr. J. Gosselck und Dipl.-Chem. G. Schmidt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21

- [1] J. Gosselck, H. Ahlbrecht, F. Dost, H. Schenk u. G. Schmidt, *Tetrahedron Letters* 1968, 995.  
[2] J. M. Stewart u. H. Westberg, *J. org. Chemistry* 30, 1951 (1965).  
[3] S. C. Bunce u. J. B. Cloke, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 2244 (1954).  
[4] G. W. Griffin u. R. B. Hager, *J. org. Chemistry* 28, 599 (1963).  
[5] E. Schneider, *Chem. Ber.* 84, 911 (1951).  
[6] Vgl. W. B. Renfrow u. A. Renfrow, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 1801 (1946).  
[7] N. M. Vinokurova and A. M. Khaletskii, *Ž. obšč. Chim.* 31, 1085 (1961).  
[8] R. Riemschneider u. A. Kluge, *Mh. Chem.* 84, 522 (1953).  
[9] P. E. Gagnon, K. Savard, R. Gaudry u. E. M. Richardson, *Canad. J. Res.* 25 B, 28 (1947).  
[10] S. Kanao u. S. Kagami, *J. Pharm. Soc. Japan* 64, 144 (1944).  
[11] W. v. E. Doering u. K. C. Schreiber, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 514 (1955).

## Synthese eines Puromycin-Analogons [1]

Von F. W. Lichtenthaler und H. P. Albrecht [2]

Herrn Professor F. Kröhnke zum 65. Geburtstag gewidmet

Untersuchungen mit dem Ziel, die pharmakologischen Eigenschaften des Nucleosid-Antibiotikums Puromycin (1) [2] zu verbessern, führten zur Synthese analoger Verbindungen [3], wobei fast durchweg am Prinzip, daß die biologische Aktivität an das Vorhandensein einer Aminopentofuranose-Einheit geknüpft ist [4], festgehalten wurde.

Das von der 3-Amino-3-desoxy-D-glucopyranose abgeleitete Puromycin-Analogon (2), dessen Synthese wir im folgenden beschreiben, besitzt zwar gegenüber *E. coli* und *S. faecalis* keine dem Puromycin vergleichbare Aktivität, vermag jedoch mit der Übertragung von <sup>14</sup>C-Phenylalanin von der

	R	R'	Rkt.-dauer (Std.)	Kp (°C/10 <sup>-3</sup> Torr)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Ausb. (%)	Lit.
(3a)	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	83–89	1,4622	57 [a]	[7]
(3b)	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	3	88–100	1,4723	32 [a]	[8]
(3c)	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	1,5	76–90	1,4750	33	[9]
(3d)	C≡N	C≡N	1	81–91	1,4912	39	
(3e)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	136–143	1,6035	70	[10]
(3f)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	2	166–176	1,6320	23	
(3g)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	150–158	1,5530	56	
(3h)	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	1	90–100	1,5055	49	

[a] Mit Na-Äthylat in wasserfreiem Äthanol.

Die Sulfide (3) wurden mit der berechneten Menge Methyljodid versetzt und 1–8 Tage bei 0 °C stehen gelassen. Dabei entstanden die Sulfoniumsalze (1) mit nahezu quantitativer Ausbeute. Sie wurden durch Waschen mit wasserfreiem Äther gereinigt und als Jodide, Pikrylsulfonate oder Tetraphenylborate analysiert.

	R	R'	Rkt.-dauer (Tage)	Fp (°C) [b]
(1a)	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8	152 (P) [a], 129 (T)
(1b)	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	3	146 (P)
(1c)	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	8	144 (P), 170 (T)
(1d)	C≡N	C≡N	2	142–144 (P), 108 (J)
(1e)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	151–153 (P), 130–131 (J)
(1f)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	1	123–124 (P)
(1g)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	127 (P)
(1h)	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	2	165 (P), 125–126 (J)

[a] Fp für das Pikrylsulfonat nach [11]: 168–169 °C. — [b] Es bedeuten: P = Pikrylsulfonat, T = Tetraphenylborat, J = Jodid.

Das hier beschriebene Verfahren hat gegenüber der Synthese von 1,1-disubstituierten Cyclopropanen aus CH-aciden Verbindungen und Äthylendibromid den Vorteil, daß die Produkte wesentlich reiner anfallen. Darüber hinaus verläuft die Reaktion unter sehr schonenden Bedingungen.