

Carbonylverbindung	Deuterid	Katalysator	Weg	Bedingungen (Std./°C)	deuteriertes Carbinol [a]	ν_{C-D} (cm ⁻¹)
C ₆ H ₅ -CHO	(C ₄ H ₉) ₃ SnD	Ni	(a)	20/140	C ₆ H ₅ CHD-OD	2108
CH ₃ -CH=CH-CHO	(C ₄ H ₉) ₃ SnD	Pt	(a)	15/0-20	CH ₃ -CH=CH-CHD-OD	2142
C ₆ H ₅ -CO-C ₆ H ₅	(C ₄ H ₉) ₃ SnD	Ni	(a)	4/40 (in Cyclohexan)	C ₆ H ₅ -CDOD-C ₆ H ₅	-
C ₆ H ₅ -CO-CO-C ₆ H ₅	(C ₄ H ₉) ₃ SnD	Pt	(b)	2/40 (in Äther)	C ₆ H ₅ -CDOH-CO-C ₆ H ₅	2143
C ₆ H ₅ -CO-CO-C ₆ H ₅	2(C ₄ H ₉) ₂ SnD ₂	Pt	(c)	2/40 (in Äther)	C ₆ H ₅ -(CDOD) ₂ -C ₆ H ₅ (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 ₂ H ₅) ₃ SnD erhalten, wenn nicht anders vermerkt	ν_{C-D} (cm ⁻¹)	Reinausb. (%)
CH ₃ -CH ₂ J	0,2/0	CH ₃ -CH ₂ D	-	99 [a]
C ₆ H ₅ -CO-CH ₂ Br	9/20	C ₆ H ₅ -CO-CH ₂ D	2180	98 [a]
CH ₃ -CHBr-CN	0,1/70	CH ₃ -CHD-CN [b]	2246	71
C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl	2/110	C ₆ H ₅ -CH ₂ D	2189	79
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ Br	5/80	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ D	2171	74
C ₆ H ₅ -J	0,5/150	C ₆ H ₅ -D	2268	65
p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -CO-CH ₂ Br	2/50 (in Benzol)	p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -CO-CH ₂ D	2172	71
CH ₃ -COCl	3/0	CH ₃ -CDO + CH ₃ -CD ₂ -OCOCH ₃	-	25 + 63
C ₆ H ₅ -COCl	3/60 (in Benzol)	C ₆ H ₅ -CDO + C ₆ H ₅ -CD ₂ -OCOC ₆ H ₅	2101 2129	31 + 53
p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -COCl	3/70	p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -CDO + p-O ₂ N-CD ₂ -OCO-p-C ₆ H ₄ -NO ₂	2125	16 + 54
p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -COCl	24/90	p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -CDO	2125	73 [c]
p-NC-C ₆ H ₄ -COCl	24/80 (in Xylool)	p-NC-C ₆ H ₄ -CDO + p-NC-C ₆ H ₄ -CD ₂ -OCO-p-C ₆ H ₄ -CN	2109	47 + 32

[a] Mit (C₆H₅)₃SnD. -- [b] Da das Produkt auf radikalischem Wege entsteht, ist optische Aktivität nicht zu erwarten. --

[c] Mit (C₂H₅)₃SiD.

[1-D]-Aldehyde^[10], 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 (C₂H₅)₃SiD [aus dem Bromid mit (C₆H₅)₃SnD 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 getroffen. Die entstehenden Produkte wurden durch Schmelz- oder Siedepunkt, Elementaranalysen, NMR-Spektren, ν_{C-D} und eventuell ν_{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. Härdge, H. Hübner u. M. Mühlstädt, 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

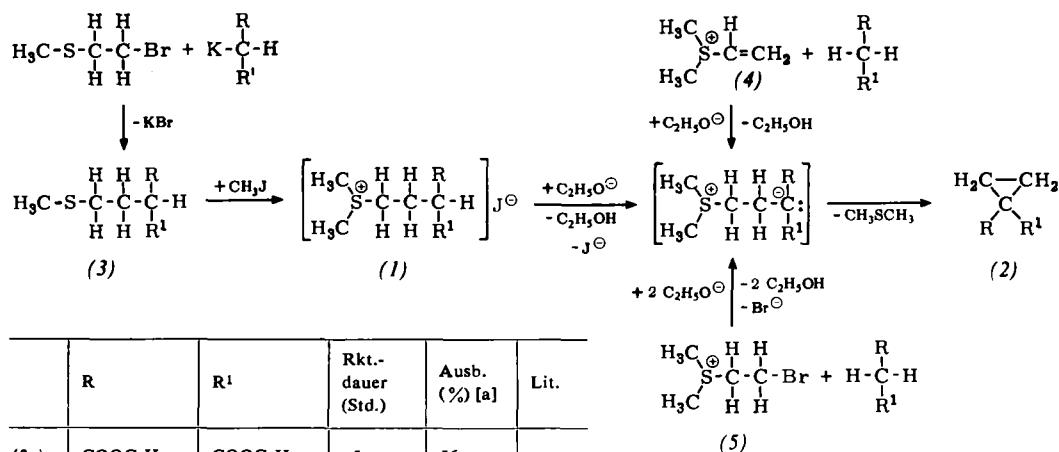
Die Umsetzung substituierter Dimethyl-vinylsulfoniumsalze mit Na-Salzen CH-acider Verbindungen in wasserfreiem Äthanol führt stereospezifisch zu H¹-H²-trans-Cyclopropanen^[1]. Als Zwischenstufe hatten wir ein 1,4-Sulfoniumbetain postuliert, das in einer S_{Ni}-Reaktion unter Dimethylsulfid-Abspaltung 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. Röhren 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=R¹=CN) erhält man infolge Alkoholyse einer Nitrilgruppe nicht (2d), sondern (2c) (R=COOC₂H₅, R¹=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^[5] zur Suspension der K-Salze CH-acider Verbindungen in tert.-Butanol^[6].



R	R ¹	Rkt.-dauer (Std.)	Ausb. (%) [a]	Lit.
(2a)	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	5	56
(2b)	COOC ₂ H ₅	COCH ₃	15	47
(2c)	COOC ₂ H ₅	C≡N	2	30
(2d)	C≡N	C≡N	[b]	48
(2e)	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	3	76 [c]
(2f)	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ 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]

R	R ¹	Rkt.-dauer (Std.)	Kp (°C/10 ⁻³ Torr)	n _D ²⁰	Ausb. (%)	Lit.
(3a)	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	2	83–89	1,4622	57 [a] [7]
(3b)	COOC ₂ H ₅	COCH ₃	3	88–100	1,4723	32 [a] [8]
(3c)	COOC ₂ H ₅	C≡N	1,5	76–90	1,4750	33 [9]
(3d)	C≡N	C≡N	1	81–91	1,4912	39
(3e)	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	2	136–143	1,6035	70 [10]
(3f)	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ CO	2	166–176	1,6320	23
(3g)	C ₆ H ₅ CO	COOC ₂ H ₅	2	150–158	1,5530	56
(3h)	COCH ₃	COCH ₃	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 ¹	Rkt.-dauer (Tage)	Fp (°C) [b]	
(1a)	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	8	152 (P) [a], 129 (T)
(1b)	COOC ₂ H ₅	COCH ₃	3	146 (P)
(1c)	COOC ₂ H ₅	C≡N	8	144 (P), 170 (T)
(1d)	C≡N	C≡N	2	142–144 (P), 108 (J)
(1e)	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	2	151–153 (P), 130–131 (J)
(1f)	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ CO	1	123–124 (P)
(1g)	C ₆ H ₅ CO	COOC ₂ H ₅	4	127 (P)
(1h)	CH ₃ CO	CH ₃ 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.

- [*] 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. 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-Analogons¹¹

Von *F. W. Lichtenhaller* und *H. P. Albrecht* [*]

Herrn Professor F. Kröhnke zum 65. Geburtstag gewidmet

Untersuchungen mit dem Ziel, die pharmakologischen Eigen-schaften 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 ¹⁴C-Phenylalanin von der