

darüberhinaus, daß Äthylenoxid auch starke Basen wie Li-Alkyle – sie werden zur Bildung der Phosphorane aus Phosphoniumsalzen verwendet^[5] – ersetzen kann.

Arbeitsvorschrift:

Man löst in 5 ml Methylenchlorid 6,6 g $(C_6H_5)_3P$ (0,025 mol), 2,6 g Benzaldehyd (0,025 mol), 2,5 ml Äthylenoxid (0,05 mol) und – unter Kühlung – 4,2 g Bromessigsäure-äthylester (0,025 mol). Die Lösung wird bei Raumtemperatur aufbewahrt und am nächsten Tag destilliert, wobei 2,45 g 2-Brom-

[*] Dr. J. Buddrus

Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie
der Technischen Universität
1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni, Nr. 135

äthanol (78%), $K_p = 55^\circ C/17$ Torr, und 4,0 g Zimtsäure-äthylester (91%), $K_p = 142-144^\circ C/17$ Torr, übergehen. Der Destillationsrückstand erstarrt zu 6,75 g Triphenylphosphinoxid (97%), $F_p = 150^\circ C$.

Eingegangen am 17. April 1968 [Z 776]

[1] J. Buddrus u. F. Nerdel, DBP. 1198355 (7. Jan. 1963); Chem. Zbl. 137, 18-2333 (1966).

[2] F. Nerdel u. J. Buddrus, Tetrahedron Letters 1965, 3585.

[3] Nachr. Chem. Techn. 15, 79 (1967).

[4] D. Klamann, M. Fligge, P. Weyerstahl, K. Ulm u. F. Nerdel, Chemie-Ing.-Techn. 39, 1024 (1967).

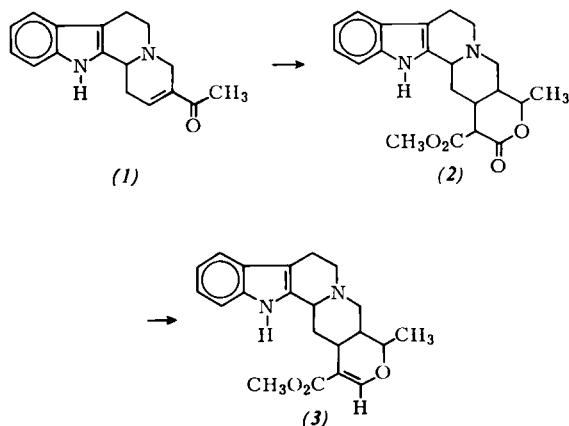
[5] Zusammenfassung s. A. Maerker, Org. Reactions 14, 270 (1965).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

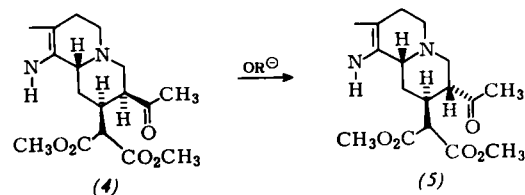
Synthese und Konfiguration heterocyclischer Indolverbindungen. Die stereoselektive Totalsynthese von DL-Akuammigin und DL-Tetrahydroalstonin

Von E. Winterfeldt^[*]

Zur Synthese heterocyclischer Indolalkaloide vom Typ (3) eignet sich das α,β -ungesättigte Keton (1). Über eine Michael-Addition mit Malonester und anschließende Reduktion mit BH_4^- erhält man die Lactone vom Typ (2), die nach Reduktion und Wasserabspaltung in (3) überführbar sind^[1].



Bei der stereoselektiven Darstellung von (2) läuft die Michael-Addition an (1) unter gleichzeitiger Ausbildung eines *cis*-Chinolizidin-Systems ab. Als kinetisch kontrolliertes Produkt wird (4) mit axialer Acetyl-Gruppe erhalten, das unter Einwirkung von Alkali (5) – das thermodynamisch bevorzugte Produkt mit äquatorialen Substituenten – liefert.



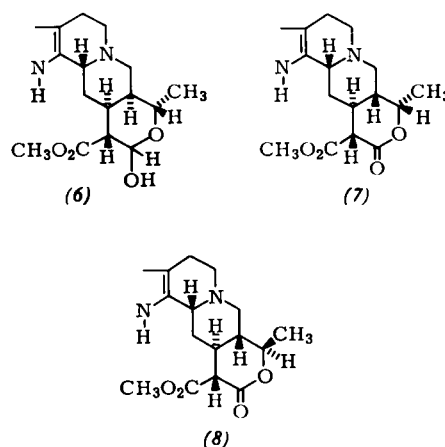
[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

[1] Vgl. E. Winterfeldt u. H. Radunz, Angew. Chem. 79, 1023 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1003 (1967).

Bei thermodynamischer Lenkung erhält man also stereospezifisch (5).

Auch die Reduktion der Ketogruppe läßt sich stereoselektiv durchführen. So liefert (4) mit BH_4^- ausschließlich (6), während (5) mit BH_4^- in der Kälte vorwiegend (7), mit $Li[AlH_2(OR)_2]$ in Tetrahydrofuran überwiegend (8) ergibt. Die Konfigurationen folgen aus den IR- und 1H -NMR-Daten.



Aus den sterisch einheitlichen Lactonen entstehen durch Reduktion und Dehydratisierung Verbindungen vom Typ (3) mit *cis*-Chinolizidin-System, die durch Dehydrierung $(Pb(OAc)_4)$ und anschließende BH_4^- -Reduktion in die *trans*-Chinolizidine überführbar sind. So gibt (4) stereospezifisch DL-Akuammigin und nach Konfigurationsumkehr an C-3 DL-Tetrahydroalstonin.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 12. Februar 1968]
[VB 153]

Untersuchungen über die chemischen Ursachen biologischer Strahlenschäden

Von E. Fahr^[*]

Bei der Einwirkung von UV-Strahlung auf Nucleinsäuren und deren Bestandteile laufen im wesentlichen zwei photochemische Reaktionen ab: Die Bildung sogenannter „reversibler Bestrahlungsprodukte“ und die Dimerisation von Pyrimidin-Basen zu „dimeren Pyrimidinen“.

[*] Prof. Dr. E. Fahr

Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11