

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

### *Arbeitsvorschrift:*

Man löst in 5 ml Methylchlorid 6,6 g ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P (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%),  $K_p = 55\text{ }^\circ\text{C}/17\text{ Torr}$ , und 4,0 g Zimtsäure-äthylester (91%),  $K_p = 142\text{--}144\text{ }^\circ\text{C}/17\text{ Torr}$ , übergehen. Der Destillationsrückstand erstarrt zu 6,75 g Triphenylphosphinoxid (97%),  $F_p = 150\text{ }^\circ\text{C}$ .

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**

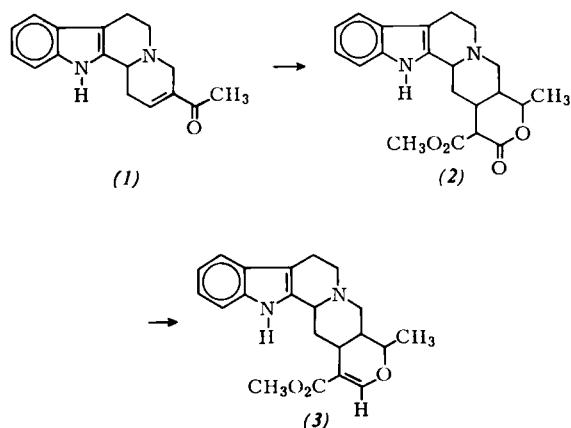
## Synthese und Konfiguration heterocyclischer Indol- verbindungen. Die stereoselektive Totalsynthese von DL-Akuammigin und DL-Tetrahydralstonin

Von E. Winterfeldt [\*]

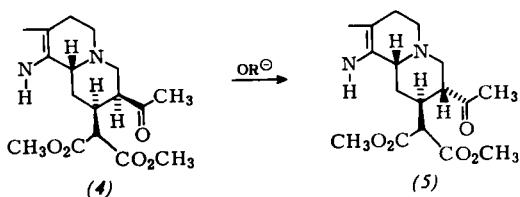
Zur Synthese heterocyclischer Indolalkaloide vom Typ (3) eignet sich das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton (1). Über eine Michael-Addition mit Malonester und anschließende Reduktion mit  $\text{BH}_4^-$  erhält man die Lactone vom Typ (2), die nach Reduktion und Wasserabspaltung in (3) überführbar sind<sup>[1]</sup>.

Bei thermodynamischer Lenkung erhält man also stereospezifisch (5).

Auch die Reduktion der Ketogruppe lässt sich stereoselektiv durchführen. So liefert (4) mit  $\text{BH}_4^-$  ausschließlich (6), während (5) mit  $\text{BH}_4^-$  in der Kälte vorwiegend (7), mit  $\text{Li}[\text{AlH}_2(\text{OR})_2]$  in Tetrahydrofuran überwiegend (8) ergibt. Die Konfigurationen folgen aus den IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

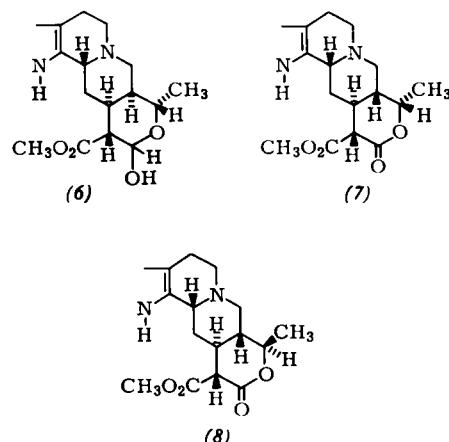


Bei der stereoselektiven Darstellung von (2) läuft die Michael-Addition an (1) unter gleichzeitiger Ausbildung eines *cis*-Chinolizidin-Systems ab. Als kinetisch kontrolliertes Produkt wird (4) mit axialer Acetyl-Gruppe erhalten, das unter Einwirkung von Alkali (5) – das thermodynamisch bevorzugte Produkt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



Aus den sterisch einheitlichen Lactonen entstehen durch Reduktion und Dehydratisierung Verbindungen vom Typ (3) mit *cis*-Chinolizidin-System, die durch Dehydrierung ( $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ) und anschließende  $\text{BH}_3$ -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