

Versuche, auch substituierte Piperidine derart umzulagern - wobei jedoch beide stereoisomere Olefine erhalten werden veranlaßt uns bereits jetzt zur Bekanntgabe unserer Resultate, die die hohe Stereoselektivität der Reaktion an polycyclischen Systemen erkennen lassen.

Das Enamin aus Tryptamin und tert.-Butylacetessigester (4) ergibt durch Erwärmen mit Acrolein und anschließendes Stehen in Eisessig das vinyloge Urethan (5)^[7]. Durch Reduktion mit NaBH_4 in Eisessig^[6] erhält man glatt und mit hoher Stereoselektivität (7a). Die Konfiguration geht aus den spektalen Daten und aus der Überführbarkeit in (6a) beim Behandeln mit Kalium-tert.-butanolat hervor. (6a) und (7a) liefern über das *N*-Oxid, Polonovski-Reaktion zum tetrasubstituierten Imoniumsalz und anschließende Reduktion mit NaBH_4 die Epimeren (8a) bzw. (9a). Alle vier Verbindungen können durch Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur unter Erhaltung der Konfiguration zu den Säuren (6b) bis (9b) gespalten werden (Rückveresterung ergibt die konfigurativer unveränderten Ausgangsester).

Beim Erwärmen mit Acetanhydrid gehen die vier Säuren mit guter Ausbeute ausschließlich in das gleiche, ungesättigte Lactam (10), $\text{R}' = \text{H}$ über. Die Konfiguration der Doppelbindung folgt aus den NMR-Daten (τ -Werte, s. Formel) speziell dann, wenn man sie mit den Werten des aus der Mutterlauge in winziger Menge gewinnbaren isomeren Lactams vergleicht (Vinyl-11: $\tau = 4.14$; Methyl-11: $\tau = 7.96$).

Die Reduktion des ungesättigten Lactams mit Diisobutylaluminiumhydrid in Monoglym liefert die Base (1), $\text{R} = \text{H}$. Die Übertragbarkeit auch auf trisubstituierte Verbindungen geht aus der Überführung des mit Crotonaldehyd darstellbaren Enamins vom Typ (5) in das ungesättigte Lactam (10), $\text{R}' = \text{CH}_3$ hervor.

Im Zuge der Umlagerung scheinen also die Vorstufen in allen Fällen zur thermodynamisch stabilen *trans*-Konfiguration zu isomerisieren. Die ungesättigten Lactame (10), $\text{R}' = \text{H}$ und (10), $\text{R}' = \text{CH}_3$ sind unter den Bedingungen der Reaktion konstitutionell und konfigurativer stabil.

Ein eingegangen am 31. Mai 1974 | Z. 59]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 52225-68-0 (5): 52225-69-1 (6a): 52225-45-3
(6b): 52225-46-4 (7a): 52248-68-7 (7b): 52248-69-8

(8a): 52248-70-1 (8b): 52248-71-2 (9a): 52248-72-3
(9b): 52248-73-4 (10) ($\text{R} = \text{H}$): 52225-47-5 (10) ($\text{R} = \text{Me}$): 52225-70-4

[1] Reaktionen an Indolderivaten. 23. Mitteilung 22. Mitteilung: *J. D. Wilcock u. E. Winterfeldt, Chem. Ber.* 107, 975 (1974).
 [2] M. Hesse: Indolalkaloide in Tabellen. Springer Verlag, Berlin 1964.
 [3] M. Ferles, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29, 2323 (1964).
 [4] C. Tang u. H. Rapoport, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8615 (1972).
 [5] D. L. Lee, C. J. Morrow u. H. Rapoport, *J. Org. Chem.* 39, 893 (1974).
 [6] C. Djerassi, H. J. Monteiro, A. Walser u. L. J. Durham, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1792 (1966).
 [7] Alle Substanzen wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie korrekte Elementaranalysen belegt.

Hexamanganato(VII)-mangan(IV)-säure: eine „Pseudopermangansäure“^[**]

Von *Bernt Krebs und Klaus-Dieter Hasse*^[*]

Engt man eine wäßrige, durch Umsetzung von $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ mit H_2SO_4 im stöchiometrischen Verhältnis hergestellte Permangansäure-Lösung bei verminderter Druck ein, so erhält man in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen verschiedene Produkte: Dimanganheptoxid, Wasser und unter Abgabe von Sauerstoff Braunsteinphasen sowie eine neue kristalline Verbindung, die bisher nicht genau identifiziert werden konnte^[1]. Entsprechend dem Ergebnis ihrer chemischen Analyse und ihrem Redoxäquivalent wurde angenommen, daß es sich um eine „feste Permangansäure“ der Konstitution $\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handele^[1]. Diese tiefviolette Verbindung ist thermisch sehr empfindlich und zersetzt sich oberhalb -4°C hauptsächlich zu Mn_2O_7 , Mangandioxiden und Wasser, reagiert heftig mit oxidierbaren Substanzen, läßt sich aber unter optimalen Reaktionsbedingungen (Destillation bei -40°C , 10^{-3} Torr) rein in großen bipyramidalen Kristallen isolieren (vgl. ^[1]).

Die Röntgen-Strukturanalyse bei -120°C hat nun ergeben, daß eine komplexe Hexamanganato(VII)-mangan(IV)-säure vorliegt; das der exakten Formel $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1) entsprechende Redoxäquivalent pro Mn (6.57) kommt dem einer „echten“ Permangansäure nahe.

Das Anion $[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6]^{2-}$ ist ein oktaedrisch von Brücken-Sauerstoffatomen umgebenes Mn^{IV} -Atom mit sechs $\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4$ -Tetraedern – unter trigonal-prismatischer Anordnung der Mn^{VII} relativ zum zentralen Mn^{IV} koordiniert; das gesamte Anion hat in guter Näherung C_2S -Symmetrie. Die mittleren Bindungslängen betragen: $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{O}(\text{Brücke})$ 1.90 (Einzelwerte zwischen 1.85 und 1.94), $\text{Mn}^{\text{VII}}-\text{O}(\text{Brücke})$ 1.74 (1.69 bis 1.75), $\text{Mn}^{\text{VII}}-\text{O}(\text{Endständig})$ 1.60 Å (1.55 bis 1.66 Å).

Das Hexamanganato(VII)-manganat(IV)-Ion (Abb. 1) repräsentiert einen neuen Typ eines „Heteropolyanions“, in dem beide Komponenten vom gleichen Element in verschiedener Oxidationsstufe stammen. Die chemischen Eigenschaften werden weitgehend von dem in der Überzahl vorhandenen Mn^{VII} bestimmt.

Die überschüssigen Protonen liegen eindeutig als H_3O^+ -Ionen vor, die über ein Wasserstoffbrückensystem mit den übrigen H_2O -Molekülen des Gitters verknüpft sind ($\text{O}(\text{II})\cdots\text{O}$ -Abstände in den von H_3O^+ ausgehenden Brücken zwischen 2.48 und 2.60 Å). Kristalldaten (vgl. ^[1]) der Verbindung (1): orthorhombisch, C_{2h}^{10} -Fdd2; $a = 17.77(2)$, $b = 63.97(8)$, $c = 10.48(2)$ Å

[*] Prof. Dr. B. Krebs und Dipl.-Chem. K.-D. Hasse
Institut für Anorganische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

Neue Anschrift:
Fakultät für Chemie der Universität
48 Bielefeld, Postfach 8640

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

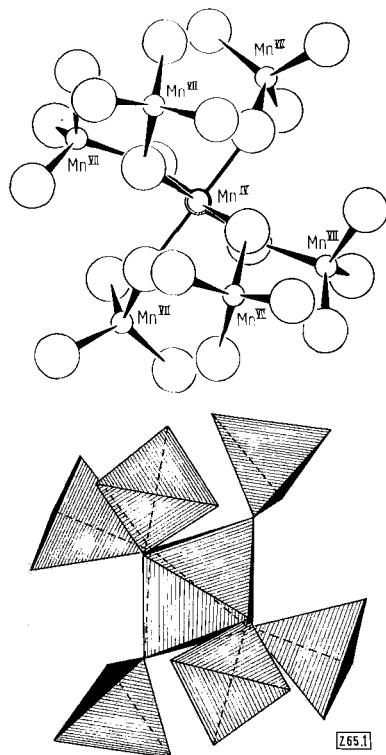


Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6]^{3-}$ in fester Hexamanganato(VII)-mangan(IV)-säure ($\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1).

(bei -120°C); $Z=16$; $d_{\text{ber.}}=2.24\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde aus 1457 Filmdaten bestimmt und bis $R=0.092$ verfeinert. Über das Verhalten wässriger Permangansäure-Lösungen beim Einengen unter verschiedenen Bedingungen soll später berichtet werden. Die Frage nach der Existenz einer reinen „festen Permangansäure“ bleibt weiterhin offen. Allerdings lassen die bisherigen Befunde, das Verhalten von $\text{Mn}_2\text{O}_7^{(3)}$ gegenüber Wasser sowie kristallchemische Überlegungen an der Stabilität einer festen Phase im System $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ (als Hydrat $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{--xH}_2\text{O}$ oder, wie früher postuliert, als HMnO_4 oder als $\text{H}_3\text{O}^+\text{MnO}_4^-$) zweifeln.

Eingegangen am 30. April 1974 [Z 65]

[1] B. Krebs u. K.-D. Hasse, Z. Naturforsch. 28b, 218 (1972). In dieser Arbeit (Anfang 3. Absatz) muß es 0.5M statt 0.5 mM heißen und (Ende 3. Absatz) -180°C statt -18°C .

[2] O. Glemser u. H. Schröder, Z. Anorg. Allg. Chem. 271, 293 (1953).

[3] N. A. Frigerio, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6200 (1969).

Cyclooktaschwefeloxid aus Cyclooktaschwefel^[1]

Von Ralf Steudel und Jörg Latte^[1+]

Cyclooktaschwefelmonoxid wurde zuerst als ein Produkt der Umsetzung von Thionylchlorid mit „Rohsulfan“ H_2S_n isoliert^[2]. Wir haben nun gefunden, daß sich Cyclooktaschwefel mit Trifluorperessigsäure (Molverhältnis 1:1) in einfacher Weise direkt oxidieren läßt:



Das so mit ca. 45% Ausbeute erhältliche S_8O ist in Farbe, Kristallform, Zersetzungspunkt, Löslichkeit, Zusammensetzung und IR-Spektrum^[3] mit dem aus SOCl_2 und H_2S_n dargestellten Produkt identisch. Der neue, ergiebigere Syntheseweg erfordert wesentlich weniger Zeit und experimentellen Aufwand.

Arbeitsvorschrift:

3.76 g (14.7 mmol) S_8 werden in 800 ml CH_2Cl_2 durch Erhitzen am Rückfluß gelöst. Die homogene Lösung wird langsam auf 0°C abgekühlt und mit einem schwarzen Tuch vor Licht geschützt. Unter Rühren tropft man innerhalb 1 h eine – durch Suspendieren von 1 g (14.7 mmol) 50proz. H_2O_2 in 50 ml CH_2Cl_2 von 0°C und rasches Hinzufügen von 5 ml (36 mmol) Trifluorperessigsäureanhydrid frisch bereitete – Lösung von Trifluorperessigsäure zu. Das intensiv gelbe Reaktionsgemisch wird im Vakuum bei 20°C Badtemperatur auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeengt, wobei bereits ein Niederschlag ausfällt. Zur weiteren Kristallisation wird auf -20°C abgekühlt. Der Niederschlag wird auf einer Glasfritte gesammelt, mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so 1.8 g fast reines S_8O , das sich durch Umkristallisieren aus CS_2 analysenrein isolieren läßt.

Eingegangen am 3. Mai 1974 [Z 67]

[*] Prof. Dr. R. Steudel und Dipl.-Chem. J. Latte
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[1] 23. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. Als 22. Mitteilung gilt: H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 933 (1973). 21. Mitteilung: [3].

[2] R. Steudel u. M. Rebsch, Angew. Chem. 84, 344 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 302 (1972); R. Steudel, P. Luger, H. Bradaczek u. M. Rebsch, ibid. 85, 452 (1973) bzw. 12, 423 (1973).

[3] R. Steudel u. M. Rebsch, J. Mol. Spectrosc., 51, 334 (1974).

RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Allylsulfoxide – nützliche Zwischenprodukte in der organischen Synthese – sind das Thema eines Berichts von D. A. Evans und G. C. Andrews. In den Allylsulfoxiden ist die chemische Reaktivität „umgepolt“. Beispielsweise kann das sulfoxid-

stabilisierte Carbanion (1), das aus dem Allylsulfoxid mit Organolithium-Verbindungen zu erhalten ist, als Äquivalent des Carbanions (2) angesehen werden. Ionen vom Typ (1)

