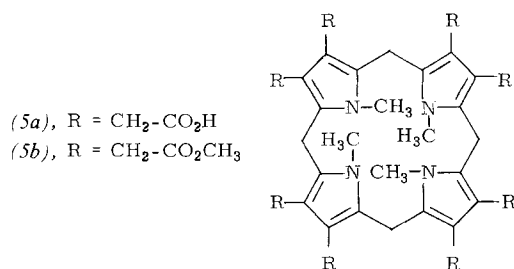
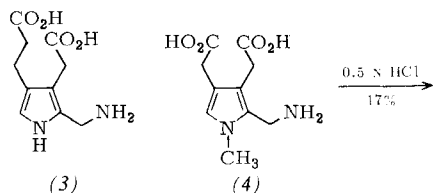
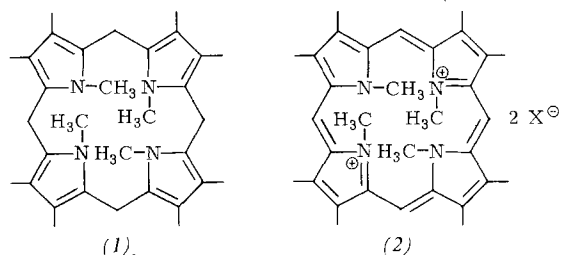


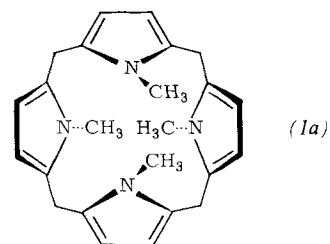
Von den beiden Wegen, die vornehmlich zur Gewinnung *N*-methylierter Porphyrinogene und Porphyrine in Betracht kommen – Methylierung am fertigen Grundgerüst^[3] und Cyclotetramerisierung von *N*-Methylpyrrolen^[4] – ermöglichte bisher nur der erste partielle *N*-Methylierungen. Für die Synthese



auf dem zweiten Weg wurde jetzt das *N*-Methyl-norprophobilinogen (4) dargestellt und in Analogie zur biogeneseähnlichen Uroporphyrinogen-Synthese aus Porphobilinogen (3)^[5] der säurekatalysierten Kondensation (0.5 N HCl, 100°C, 30 min) unterworfen. Das beim Abkühlen mit 17% Ausbeute auskristallisierende *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl-porphyrinogen (5a), Fp=233°C, wurde mit Methanol/HCl in den kristallisierten Octamethylester (5b) übergeführt; Fp=218°C; Ehrlich-Reaktion negativ; FD-MS (8 kV)^[6]: m/e=948±1 (Basissignal, M⁺); UV (Methylacetat): λ_{max}=252 nm; ¹H-NMR (D₆-Aceton): δ=3.80 (s, 8H, CH₂-Brücken), 3.50 (s, 16H, CH₂ der Seitenketten), 3.57 (s, 24H, 8CH₃O), 2.60 (s, 12H, 4CH₃N). Die Octacarbonsäure (5a) zeigt im hochaufgelösten Massenspektrum das Basissignal bei m/e=484.3569 (M⁺ - 8 CO₂, ber. für C₃₂H₄₄N₄: 484.3566); ¹³C-NMR (NaOD): δ (Multiplizität im Off-Resonance-Spektrum, Zuordnung) 182.7 (s, CO₂H), 127.9 (s, Pyrrol-α-C), 114.6 (s, Pyrrol-β-C), 34.6 (t, CH₂ der Seitenketten), 31.1 (q, CH₃N), 22.3 (t, CH₂-Brücken).

Das farblose *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl-porphyrinogen (5a) und sein Ester (5b) erweisen sich somit trotz sterischer Hinderung der *N*-Methylgruppen im Gegensatz zu früheren Vermutungen^[4] als gut zugänglich. (5b) zeigt bemerkenswerte Reaktivitätsunterschiede gegenüber den unmethylierten Verbindungen. Während z. B. normale Porphyrinogene [(1), NH statt N-CH₃] durch Luftsauerstoff oder Jod rasch zu tiefroten, durchgehend konjugierten Porphyrinen dehydriert werden, bleibt (5b) unverändert. Ob es sich unter energischen Bedingungen in das aromatische, bisquartäre Porphyrin vom Typ (2) überführen läßt, wird z. Zt. untersucht. Nach Modellbetrachtungen, die für (1) eine Konformation (1a) mit starker gegenseitiger Verdrehung benachbarter Pyrrolkerne wahr-

scheinlich machen, müßte das vollständig dehydrierte, weitgehend planare Molekül (2) erhebliche Spannung aufweisen.



Eingegangen am 18. Februar 1975 [Z 202b]

CAS-Registry-Nummern:

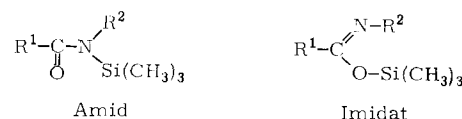
(3): 487-90-1 / (4): 54932-07-9 / (5a): 54932-08-0 / (5b): 54932-09-1.

- [1] Tetrapyrrol-Biosynthese, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: B. Franck u. A. Rowold, *Angew. Chem.* 87, 418 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 6 (1975).
- [2] W. K. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 711 (1946); A. H. Corwin u. W. M. Quattlebaum, *ibid.* 58, 108 (1936); R. C. Ellingson u. A. H. Corwin, *ibid.* 68, 1112 (1946).
- [3] R. Grigg, A. Sweeney, G. R. Dearden, A. H. Jackson u. A. W. Johnson, *Chem. Commun.* 1970, 1273.
- [4] A. H. Jackson u. G. R. Dearden, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 206, 151 (1973).
- [5] G. H. Cookson u. C. Rimington, *Biochem. J.* 57, 476 (1954).
- [6] Für die Felddesorptions-Massenspektren (FD-MS) danken wir Herrn Dr. U. Rapp, Varian MAT, Bremen.

1,3-S,N-Silylwanderung bei silylierten Thioamiden^[**]

Von Wolfgang Walter und Hans-Wolfgang Lücke^[*]

Trimethylsilylamide liegen in der Amidform (*N*-Silylierung), der Imidatform (*O*-Silylierung) oder als Gleichgewichts-gemisch beider Formen vor^[1].



Primäre Thioamide R-CS-NH₂ gehen bei der Silylierung in *N*-Trimethylsilylthioamide über, während einige sekundäre Thioamide mit sterisch anspruchsvollen Resten am Thiocarbonylkohlenstoff- und am Stickstoffatom außerdem auch *S*-Trimethylsilylthioimide ergeben^[2].

Wir haben jetzt *N*-Isopropyl- (1a) und *N*-Neopentylthioacetamid (1b) silyliert (Bedingungen: 1. n-BuLi, 2. (CH₃)₃SiCl, Reaktionen in Hexan); diese sekundären Thioamide tragen nur am Stickstoffatom größere Reste.

In den NMR-Spektren der erhaltenen Silylverbindungen (2a) und (2b) findet man die Signale zweier isomerer Formen; beim Erwärmen (ca. 130°C) tritt Koaleszenz ein. Beim Abkühlen wird das Signal nur des jeweils einen Isomeren unter Durchlaufen eines zweiten Koaleszenzpunktes aufgespalten, so daß schließlich bei ca. -60°C die Signale von drei im Gleichgewicht befindlichen Formen unterschieden werden können (Isomerisierungsparameter ΔG[‡] siehe Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. W. Walter [*] und Dipl.-Chem. H.-W. Lücke
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[¹] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie unterstützt.

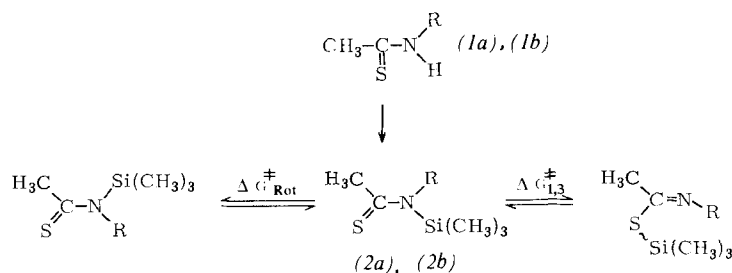


Tabelle 1. Isomerisierungsparameter $\Delta G_{1,3}^\ddagger$ der S,N-Silylwanderung [3] und $\Delta G_{\text{Rot}}^\ddagger$ der Rotation.

Verb.	R	$\Delta G_{1,3}^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta G_{\text{Rot}}^\ddagger$ [kcal/mol]
(2a)	i-C ₃ H ₇	22.6	11.4
(2b)	CH ₂ C(CH ₃) ₃	21.4	13.9
(2c)	CH ₃		16.7
(2d)	C ₂ H ₅		16.7

Aus diesen Beobachtungen und aus den Angaben in Tabelle 1 schließen wir, daß die N-silylierten Formen von (2a) und (2b) beim Abkühlen aufgrund der behinderten Rotation um die partielle Doppelbindung isomerisieren (E/Z-Isomerie); andere silylierte Thioamide verhalten sich ebenso. Für die E/Z-Isomerie spricht auch die Verschiebung der neu aufgetretenen Signalgruppen bei Verdünnung mit Arenen. Die Isomerisierung beim Erwärmen kann dann nur auf 1,3-S,N-Silylwanderung zurückzuführen sein. Beide Vorgänge sind reversibel.

Die im Gleichgewicht auftretenden S-silylierten Derivate scheinen nur in einer Konfiguration zu existieren. Die Fernkopplungskonstante $J_{\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2}=1.4\text{ Hz}$ in (2b) beweist das Vorliegen in der Z-Form.

Eingegangen am 21. Februar 1975 [Z 206]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 5310-11-2 / (1b): 54986-09-3 / N-Silyl-(2a): 54986-10-6 /
S-Silyl-(2a): 54986-11-7 / N-Silyl-(2b): 54986-12-8 /
S-Silyl-(2b): 54986-13-9.

- [1] C. H. Yoder, W. C. Copenhafer u. B. Du Beshter, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4283 (1974); J. Pump u. E. G. Rochow, Chem. Ber. 97, 627 (1964); J. F. Klebe, Accounts Chem. Res. 3, 299 (1970); M. Fukui, K. Itoh u. Y. Ishii, J. C. S. Perkin II 1972, 1043.
[2] W. Walter, H.-W. Lüke u. J. Voß, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
[3] Die freien Enthalpien ΔG^\ddagger der Isomerisierung wurden nach einem Näherungsverfahren bestimmt (H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956)). Der Fehler wird mit $\pm 0.2\text{ kcal/mol}$ angenommen (D. Kost, E. H. Carlson u. M. Raban, Chem. Commun. 1971, 656).

Das Spreitungsalkaloid Stenusin aus dem Kurzflügler *Stenus comma* (Coleoptera: Staphylinidae)^[**]

Von Hermann Schildknecht, Dietlinde Krauß, Jutta Connert, Hans Essenbreis und Nicolas Orfanides^[*]

Stenus comma, ein 2.5 mg schwerer und nur 5 mm großer Kurzflügler, lebt am sandigen Ufer stehender und schwach

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht^[+], Dr. D. Krauß, Dr. J. Connert, Dipl.-Chem. H. Essenbreis und N. Orfanides
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270

[+] Korrespondenzautor.

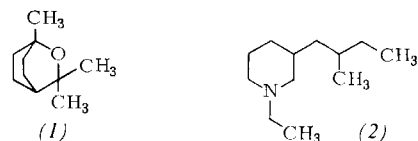
[**] 60. Mitteilung über Arthropodenabwehrstoffe. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn V. Puthz (Schlitz/Hessen) für die Bestimmung des Spreitungsschwimmers sowie Prof. Dr. H. Kuhn und Dr. D. Möbius (Göttingen) für die Ermittlung von Schub-Zeitdiagrammen. – 59. Mitteilung: H. Schildknecht, H. Holtkotte, D. Krauß u. H. Tächeci, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

fließender Gewässer. Bei der Jagd nach Springschwänzen fällt er manchmal ins Wasser und müßte ertrinken, könnte er nicht – wie auf Wasserskiern – mit einer Geschwindigkeit von 40 bis 75 cm/s über das Wasser hin zum rettenden Ufer flitzen. Dabei gebraucht er seine Beine nicht – er taucht nur kurz seine Abdomenspitze ins Wasser und sondert dabei ein winziges Sekrettröpfchen aus zwei paarigen Pygidialwehrblasen ab.

Aus den kleinen Reservoirs der Pygidialwehldrüsen isolierten wir neben 6-Methyl-5-hepten-2-on und einem Isopiperitenol das Eucalyptol (1) (auch 1,8-Cineol genannt)^[1]. Wir hätten schon mit diesem Ergebnis das Spreitungsphänomen als gelöst betrachten können – (1) wurde nämlich schon sehr früh als Flotationshilfsmittel erkannt –, wäre nicht noch die gaschromatographische Hauptfraktion des Spreitungssekretes gewesen: 6 mg eines aus den 0.4 mm großen Sammelblasen von tausend Käfern isolierten Öles, das wir Stenusin nannten.

Bei der Strukturaufklärung des Stenusins als ein N-Äthyl-3-(2-methylbutyl)piperidin (2) war vor allem die massenspektrometrische Analyse – und hier wieder das Studium der metastabilen Übergänge nach der DADI-Technik^[2] – richtungweisend. Wir erkannten ein Molekülion bei $m/e=183$ (C₁₂H₂₅N) und die Schlüsselbruchstücke $m/e=30, 44, 58, 72$ und 113. Das 220-MHz-¹H-NMR-Spektrum zeigte die einer N-Äthylgruppe entsprechende Absorption bei $\delta=2.3\text{ ppm}$ (q, $J=7\text{ Hz}$, CH₂) und bei 1.05 ppm (t, $J=7\text{ Hz}$, CH₃), sowie eine Absorption bei 2.76 ppm für zwei Protonen in α -Stellung zum Stickstoff. Entscheidend für den Strukturvorschlag (2) war, daß nur im Massenspektrum des Naturstoffes – verglichen mit den Spektren synthetischer Piperidine und Perhydroazepine der Summenformel C₁₂H₂₅N – das Ion bei $m/e=113$ mit merklicher Intensität auftritt. Dieses ungeradzahlige Ion kann direkt aus dem Molekülion von (2) durch Abspaltung einer Pentenylgruppe in 3-Stellung und Wasserstoffwanderung entstehen. Die Pentylseitenkette mußte außerdem so verzweigt sein, daß ein Propylfragment nicht abgespalten ist.

Wir haben (2) totalsynthetisch hergestellt; die IR-, ¹H-NMR- und MS-Spektren waren praktisch mit denen des Stenusins identisch; die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ des Synthesepro-



duktes^[3] lag bei $5.4 \pm 0.3^\circ$ ($c=3\text{ mg/ml}$ Äthanol) und die des Naturstoffes bei $5.8 \pm 0.3^\circ$ ($c=1.15\text{ mg/ml}$ Äthanol). Die absolute Konfiguration des Insektenalkaloids Stenusin wird derzeit bestimmt.

Das Verhältnis der Hauptkomponenten des Sekretes der Pygidialwehrblasen – 1,8-Cineol (1) und Stenusin (2) – liegt bei 1 : 14. Wir dürfen also annehmen, daß *St. comma* hauptsächlich mit den Eigenschaften des Stenusins überlebt. Die hervorragendste Eigenschaft des Stenusins aber ist seine enorm hohe Spreitwirkung. Nimmt man mit einer von Hans Kuhn (Göttingen)