

Tabelle 1. Darstellung von (3), (5a), (5b), (6a) und (6b).

Verb.	Darstellung	¹ H-NMR [a]	Ausb. [%]	Fp [°C]
(3)	aus (2): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoësäure (Molverh. 1:1) in CH ₂ Cl ₂ , 12 h bei -20°C [b]		95	132
(5a)	aus (3): mit Ac ₂ O/Et ₃ N/p-Dimethylamino-pyridin [6], 24 h bei -30°C; aus CH ₂ Cl ₂ bei -20°C mit Petroläther gefällt	3.85	71	72 (Zers.)
(5b)	aus (4a): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoësäure (Molverh. 1:1) in CH ₂ Cl ₂ , 5 h bei -20°C [b] aus (3): mit KOtBu/Methylfluorosulfat in THF, 5 h bei -120°C [c]	4.61	89 86	105
(6a)	aus (4b): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoësäure (Molverh. 1:1) in CH ₂ Cl ₂ , 12 h bei -20°C [c] aus (5a): wie (5b) aus (4b)	3.37	80 85	152
(6b)	aus (4a): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoësäure (Molverh. 1:2) in CH ₂ Cl ₂ , 12 h bei -25°C aus (5b): wie (5b) aus (4b) aus (4b): wie (6a) aus (4a)	3.96	85 70 81	142

[a] 2-H (s); CDCl_3 , τ -Werte in ppm.

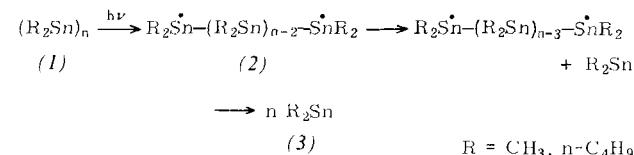
[b] Mit Petroläther gefällt.

[c] Aus Methanol kristallisiert.

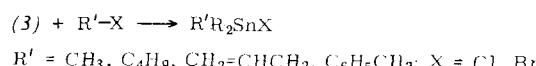
schen Daten^{15) die glatte Weiteroxidation zu den 1-Benzothiophen-1,1-dioxiden (6a) bzw. (6b)¹⁵⁾ sowie die ¹H-NMR-Daten.}

(5a) und (5b) sind thermisch, wie erwartet, instabiler als die zugrundeliegenden 1-Benzothiepine (4a) bzw. (4b). Beim Erwärmen im inerten Lösungsmittel spalten sie glatt SO ab unter Bildung der Naphthaline (7a) bzw. (7b)^[4b], ohne daß man im ¹H-NMR-Spektrum die Entstehung eines zusätzlichen Reaktionsproduktes erkennen kann. Aus dem Vergleich der Halbwertszeiten des thermischen Zerfalls von (5a) und (5b) mit denen von (4a) bzw. (4b) läßt sich abschätzen, daß der Stabilitätsbereich von 1-Benzothiepin-1-oxiden (5) (in unpolaren Lösungsmitteln) um 40–50°C tiefer als derjenige der entsprechenden 1-Benzothiepine (4) liegt. Die Halbwertszeiten betragen: (5a): 155 ± 6 min (10°C, CDCl_3); (5b): 52 ± 2 min (54°C, CDCl_3); (4a): 180 ± 7 min (59°C, CDCl_3)^[7]; (4b): 66 ± 2 min (89°C, CCl_4)^[7].

und sind bisher nur durch Thermolyse von Distannanen $\text{XR}_2\text{Sn}-\text{SnR}_2\text{X}$ erhältlich^[2]. Wir haben nun gefunden, daß sie sich günstiger schon bei Raumtemperatur durch Photolyse von Cyclopolystannanen $(\text{R}_2\text{Sn})_n$ (1)^[3] erzeugen lassen; frühere Versuche zur thermischen Spaltung von (1) waren erfolglos geblieben^[4].

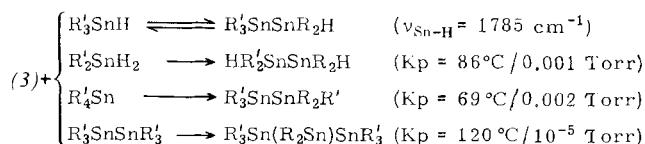


Offenbar zerfällt das α,ω -Polystannan-Diradikal (2) spontan zu n Stannandiolen (3) (Zwischenstufen können recyclisieren), die bei Abwesenheit von Reaktionspartnern hauptsächlich zum Cyclostannan (1) polymerisieren und bei Belichtung erneut verfügbar werden. Mit geeigneten Partnern bildet (3)



hingegen Produkte in zumeist guten Ausbeuten und erweist sich dabei als vielseitiges Reagens. So erhielten wir auch mit primären Alkylbromiden und -chloriden $\geq 80\%$ an Insertionsprodukt (vgl. [2]), im Falle $R' = \text{Isobutyl}$ betragen die Ausbeuten noch 65–67%:

(3) kann sich in Sn—H-, Sn—C- und Sn—Sn-Bindungen einschieben:



$R = n\text{-C}_4\text{H}_9$; $R' = \text{CH}_3$

Ein neuer Weg zu Dialkylstannanylenen (-stannylenen) und deren präparative Anwendung^[1]

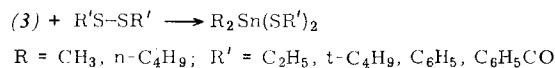
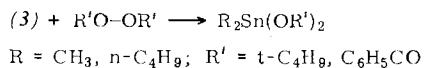
Von *Wilhelm P. Neumann* und *Alois Schwarz* [*]

Carbenanaloge Stannandiyle (Stannylene) R_2Sn mit gesättigten Alkylsubstituenten waren bis vor kurzem unbekannt.

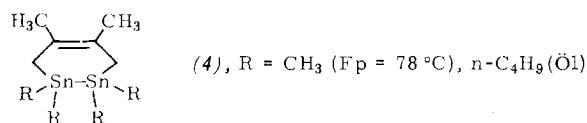
Mit Peroxiden sowie Disulfiden ergibt (3) ebenfalls hohe Ausbeuten (z. B. 84–91 %) an Insertionsprodukt. Bei der Umsetzung mit Dibenzoylperoxid tritt CO_2 nur in Spuren auf, was darauf schließen läßt, daß radikalische Reaktionen höchstens eine Nebenrolle spielen können.

Mit einfachen Alkenen und Alkinen wurde bisher keine Umsetzung beobachtet, mit 2,3-Dimethylbutadien reagierte (3) jedoch in 14 % Ausbeute zu (4), das sich allerdings auch aus dem Diradikal (2) bilden könnte.

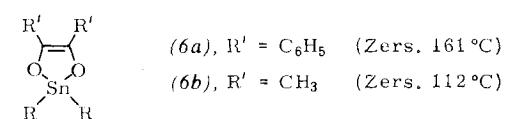
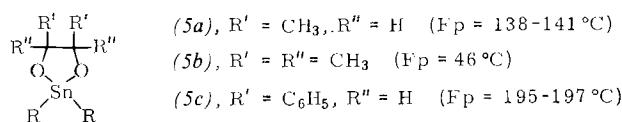
[*] Prof. Dr. W. P. Neumann und Dr. A. Schwarz
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
46 Dortmund 50, Postfach 500 500



Carbonylverbindungen reagieren mit (3) lebhafter als mit Stannylenradikalen. Aus Acet- oder Benzaldehyd^[5] sowie aus



Aceton entsteht dabei das entsprechende 1,3,2-Dioxastannolan (5), aus Benzil oder Biacetyl das entsprechende 1,3,2-Dioxastannolen (6) [R = n-C₄H₉]:



Alle Umsetzungen wurden bei 20–24 °C in Benzol unter Luftausschluß ausgeführt, wobei das Reaktionsgemisch (das als Stannylen-Quelle fungierende Cyclostannan (1) und Substrat) im Duran-Kolben von außen mit Tageslichtlampen belichtet wurde. Die Versuchsdauer, 2–76 h, nimmt bei Innenbelichtung beträchtlich ab. Die Produkte wurden anhand von Vergleichspräparaten, NMR- und IR-Spektroskopie, unbekannte zusätzlich durch Elementaranalyse identifiziert.

Eingegangen am 5. August 1975 [Z 305]

- [1] A. Schwarz, Dissertation, Universität Dortmund 1975.
- [2] U. Schröer u. W. P. Neumann, Angew. Chem. 87, 247 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 246 (1975).
- [3] Zur Darstellung siehe W. P. Neumann: Die Organische Chemie des Zinns. Enke, Stuttgart 1967; The Organic Chemistry of Tin. Wiley, London 1970.
- [4] J. Pedain, Dissertation, Universität Gießen 1965, S. 50.
- [5] Versuche von Th. Holtzmann in unserem Laboratorium.

Seco-anthrachinone aus Emodin^[1] [**]

Von Burchard Franck und Bernd Berger-Lohr^[*]

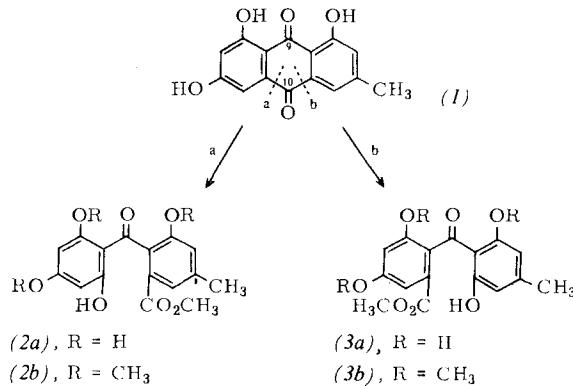
Emodin (1) – seinerseits aus acht Molekülen Essigsäure gebildet – ist eine Schlüsselverbindung für die Biosynthese zahlreicher, biologisch aktiver Stoffwechselprodukte aus Schimmelpilzen^[2, 3]. Einige dieser Pilzinhaltstoffe entstehen

[*] Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. B. Berger-Lohr
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

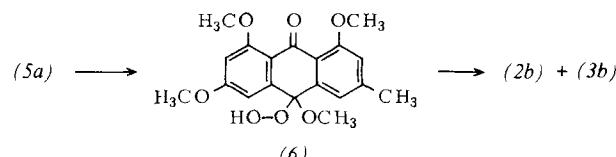
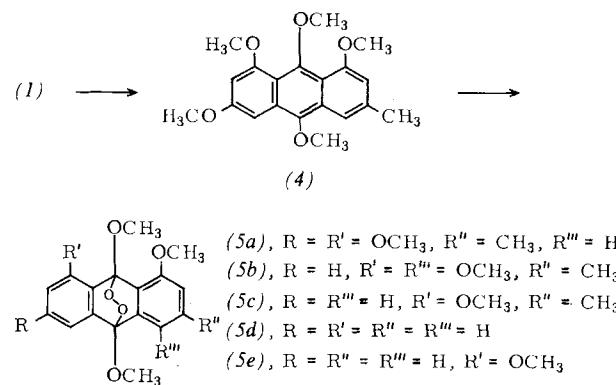
durch oxidative Ringöffnung des Anthrachinon-Grundgerüsts^[1, 3, 4]. In Anlehnung an diese Biosynthesereaktion konnten wir Emodin (1) jetzt in vitro mit hohen Ausbeuten in „Seco-anthrachinone“ vom Typ (2) und (3)^[3] überführen.

In vivo werden bei der „Oxygenolyse“^[1] des Emodins (1) die Bindungen a und b beiderseits C-10 gespalten. Von den dabei gebildeten Benzophenonen (2a) und (3a) ergibt (2a) durch intramolekulare Phenoloxidation und anschließende Umwandlungen die Mycotoxine der Ergochromgruppe, z. B.



Secalonsäure A^[3], während (3a) durch Methylierung und Chlorierung in die Naturstoffe Sulochrin^[4] und Dihydrogeodin^[1] sowie durch oxidative Kondensation in das Antibiotikum Geodin^[1] übergeht.

[4+2]-Cycloaddition des aus Emodin (1) erhältlichen, zugleich als Sensibilisator dienenden hellgelben Leukopentamethyläthers (4)^[5] (Fp = 126 °C) mit Singulettssauerstoff (O₂, $\lambda > 350$ nm, +10 °C in Äther, 25 min) führte mit 73 % Ausbeute zum Endoperoxid (5a)^[5]; farblose Prismen vom Fp = 174 °C (Zers.); MS: m/e = 374 (1.3 %, M⁺), 342 (100 %, M⁺–O₂); UV (Äther): $\lambda_{\text{max}} = 297, 281, 231$ nm. Aus (5a) ließ sich das



Hydroperoxid (6)^[5], das Ausgangsmaterial für die ringöffnende, säurekatalysierte Umlagerung, durch partielle Ketahydrolyse (0.2 N wäbr. HCl/Dioxan 1:4, 2 h, 20 °C) mit 88 % Ausbeute gewinnen; hellgelbe Prismen vom Fp = 182 °C (Zers.); MS: m/e = 360 (5 %, M⁺), 327 (18, M⁺–OOH); UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 343, 293$ nm; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.70$ (s, 1 H, OOH).