

Hexan (1:2) wird sodann eine schmutzgrüne Fraktion erhalten, die nach Eindampfen und langsamem Umkristallisieren aus Benzol 220 mg (7 %) schwarzes (1), $F_p = 166\text{--}167^\circ\text{C}$ (Zers.), ergibt.

Eingegangen am 8. Juli 1977 [Z 782]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63588-51-2 / $(\text{Co})_3\text{Ni}-\text{PMe}_2\text{H}$: 63548-46-9 / $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$: 12144-85-3.

- [1] B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi, D. T. Thompson, Chem. Commun. 1968, 1506; E. Keller, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 430 (1977); Angew. Chem. 89, 568 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 542 (1977).
 [2] Korrekte Elementaranalyse, ^1H - und ^{31}P -NMR-, IR- sowie Massenspektren liegen vor.
 [3] Monoklin, $P2_1/c$, $Z=4$; $a=9.974(4)$, $b=15.192(2)$, $c=18.981(3)$ Å, $\beta=105.79(3)^\circ$; 3617 absorptionskorrigierte Reflexe, $R=0.041$.
 [4] Vgl. P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, Adv. Organomet. Chem. 14, 285 (1976); H. Vahrenkamp, Struct. Bonding 32, 1 (1977).
 [5] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, B. E. Reichert, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 271.
 [6] K. Jödden, H. G. von Schnering, H. Schäfer, Angew. Chem. 87, 594 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 570 (1975).
 [7] H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, Angew. Chem. 81, 152 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 144 (1969).
 [8] K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1 (1976).
 [9] R. J. Haines, R. Mason, J. A. Zubietta, C. R. Nolte, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 990.

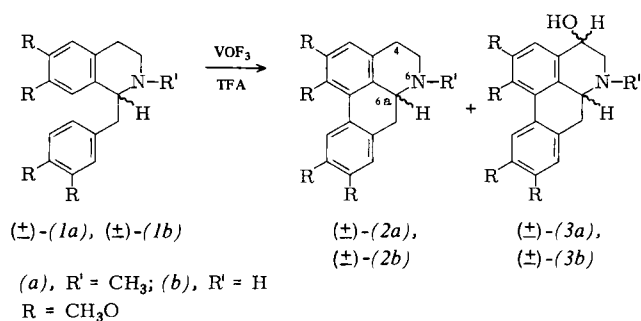
Diastereoselektive Synthese des Aporphin-Alkaloids (+)-Catalin. Hydroxylierungen mit Vanadium(v)-tri-fluorid-oxid^[**]

Von Johannes Hartenstein und Gerhard Satzinger^[*]

Professor Robert B. Woodward zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verwendung von Vanadium(v)-oxid-Verbindungen zur intramolekularen oxidativen Kupplung von Benzylisochinolin- beansprucht in jüngster Zeit erhebliches präparatives Interesse^[1]. Bei der oxidativen Kupplung von (\pm) -Laudanosin (\pm) -(1a) mit VOF_3 (2 Moläquiv.) in Trifluoressigsäure (TFA) bei -15°C haben wir überraschenderweise in ca. 40 % Ausbeute racemisches Catalin (4-Hydroxyglaucin) (\pm) -(3a) erhalten, $F_p = 152\text{--}153^\circ\text{C}$, Hydrobromid: $F_p = 212\text{--}215^\circ\text{C}$ (Zers.)^[2, 3]. Daneben konnten geringe Mengen (\pm) -Glaucin (\pm) -(2a) identifiziert werden^[1].

Die eingehende chromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, daß praktisch nur eines der beiden möglichen diastereomeren Antipodenpaare von (3a) gebildet worden war.

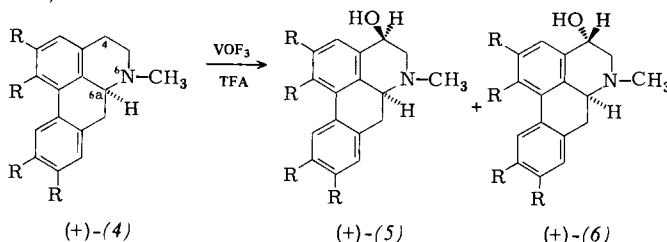


Ähnlich erhielten wir bei der Reaktion von (\pm) -Tetrahydropapaverin (\pm) -(1b) mit VOF_3 in Trifluoressigsäure nach Chromatographie des Reaktionsprodukts an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit Chloroform/Triethylamin

(99/1, v/v) als Eluens neben (\pm) -Norglaucin (\pm) -(2b) [Ausbeute ca. 30 %, Hydrobromid: $F_p = 252\text{--}253^\circ\text{C}$ (Zers.)] (\pm) -N-Norcatalin (\pm) -(3b)^[2] [$F_p = 93\text{--}95/152\text{--}160^\circ\text{C}$ (Ether), Ausbeute 38 %, Trifluoracetat: $F_p = 200\text{--}205^\circ\text{C}$ (Zers.); *O,N*-Diacetyl- (\pm) -(3b): $F_p = 194\text{--}196^\circ\text{C}$ (Ether)].

Bei Verwendung von optisch aktivem $(-)$ -Tetrahydropapaverin $(-)$ -(1b)^[4] entstanden $(+)$ -N-Norglaucin $(+)$ -(2b) und $(+)$ -N-Norcatalin $(+)$ -(3b) (siehe Tabelle 1).

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Bildungsweise der 4-Hydroxyaporphine vom Typ (3) unter den genannten Reaktionsbedingungen haben wir $(+)$ -Glaucin $(+)$ -(4) und $(-)$ -Glaucin in Trifluoressigsäure mit VOF_3 (2 Moläquiv.) bei -15°C bis Raumtemperatur umgesetzt und dabei in ebenfalls regio- und stereoselektiver Reaktion $(+)$ -Catalin $(+)$ -(5) bzw. $(-)$ -Catalin in ca. 50 bis 60 % Ausbeute erhalten; $[\alpha]_D^{22} = +139.7$ bzw. -147.7° ($c=1$, CHCl_3) (siehe Tabelle 1).



6a-H: α -Position

$\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$

Daneben konnten durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) noch geringe Mengen ($<2\%$ Ausbeute) des jeweiligen diastereomeren *cis*-4-Hydroxyaporphins $(+)$ -(6) und seines Antipoden isoliert bzw. nachgewiesen werden (siehe Tabelle 1).

Im Gegensatz zur glatten 4-Hydroxylierung mit VOF_3 führt die Umsetzung von Glaucin mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Eisessig bei Raumtemperatur^[6] hauptsächlich zum Oxoaporphin *O*-Methylatherolin.

Tabelle 1. Einige Daten der Verbindungen $(+)$ -(2b), $(+)$ -(3b), $(+)$ -(5) und $(+)$ -(6) sowie ihrer Derivate.

$(+)$ -(6aS)-(2b), NMR (CDCl_3): $\delta = 6.66$ (8-H, s), 6.80 (3-H, s), 8.19 (11-H, s); Hydrobromid: $F_p = 246\text{--}248^\circ\text{C}$ ($248\text{--}250^\circ\text{C}$ [5a]), $[\alpha]_D^{22} = +97.3^\circ$ ($c=1$, MeOH) ($+99^\circ$ ($c=1$, MeOH) [5a]); <i>N</i> -Acetyl- $(+)$ -(2b): $F_p = 185\text{--}186^\circ\text{C}$ ($173\text{--}174^\circ\text{C}$ [5b]), $[\alpha]_D^{22} = +356.3^\circ$ ($[\alpha]_D = 367^\circ$ ($c=0.5$, EtOH) [5b])
$(+)$ -(4S,6aS)-(3b), NMR (CDCl_3): $\delta = 4.52$ (4-H, m, unaufgelöst), 6.73 (8-H, s), 6.89 (3-H, s), 8.10 (11-H, s); $F_p = 160\text{--}162^\circ\text{C}$ (EtOH), $[\alpha]_D^{22} = +106.7^\circ$ ($c=1$, CHCl_3); <i>O,N</i> -Diacetyl- $(+)$ -(3b): $F_p = 235\text{--}236^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{22} = +286.3^\circ$ ($c=1$, CHCl_3)
$(+)$ -(4S,6aS)-(5), NMR (CDCl_3): $\delta = 2.60$ (N-CH ₃ , s), 4.47 (4-H, dd, unaufgelöst, X-Teil eines AMX-Systems), 6.72 (8-H, s), 6.92 (3-H, s), 8.03 (11-H, s), $F_p = 180\text{--}182^\circ\text{C}$
$(+)$ -(4R,6aS)-(6), NMR (CDCl_3): $\delta = 2.43$ (N-CH ₃ , s), 4.80 (4-H, dd, aufgelöst, AMX-System mit $J_{AM} = 10.7$, $J_{AX} = 6.2$, $J_{MX} = 9.5$ Hz), 6.68 (8-H, s), 7.04 (3-H, s), 8.03 (11-H, s), $F_p = 188\text{--}189^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{22} = +97.3^\circ$ ($c=1$, CHCl_3)

Arbeitsvorschrift

$(+)$ -Catalin $(+)$ -(5): 1 g $(+)$ -(4) wird in 10 ml Trifluoressigsäure (TFA) bei -15°C tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0.7 g VOF_3 in 25 ml TFA versetzt (tiefblaue bis rotviolette Färbung). Man läßt das Gemisch 2 h bei -15 bis -10°C rühren, nach Entfernen des Kältebads noch 1 h bei Raumtemperatur. Danach wird die TFA bei $20^\circ\text{C}/70$ Torr abgezogen und der Rückstand nach Behandeln mit kalter wäßriger NH_3 -Lösung dreimal mit CHCl_3 extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Ether auf, filtriert und erhält durch Kristallisation 646 mg (61 %) $(+)$ -(5).

Eingegangen am 23. Juni 1977 [Z 784]

[*] Dr. J. Hartenstein [*, Dr. G. Satzinger
 Gödecke Forschungsinstitut, Chemische Forschung und Entwicklung
 Postfach 569, D-7800 Freiburg

[*] Korrespondenzautor.

[**] Wir danken Herrn G. Pohlmann für sorgfältige experimentelle Mitarbeit.

CAS-Registry-Nummern:

(±)-(1a): 7699-51-0 / (±)-(1b): 26642-09-1 / (±)-(1c): 4747-98-2 /
(±)-(2a): 5630-11-5 / (±)-(2b): 39945-40-9 / (±)-(2b)·HBr: 63569-46-0 /
(+)-(2b): 21848-62-4 / (+)-(2b)·HBr: 63599-49-5 /
(+)-(2b)-N-Acetylderivat: 14787-63-4 / (±)-(3a): 57236-98-3 /
(±)-(3a)·HBr: 63569-47-1 / (±)-(3a)-Acetat: 63598-88-9 /
(±)-(3b): 63569-48-2 / (±)-(3b)·HBr: 63569-49-3 /
(±)-(3b)-Trifluoracetat: 63569-50-6 /
(±)-(3b)-O,N-Diacetylderivat: 63569-51-7 / (+)-(3b): 63598-89-0 /
(+)-(3b)-O,N-Diacetylderivat: 63598-90-3 / (+)-(4): 475-81-0 /
(-)-(4): 38325-02-9 / (+)-(5): 38764-84-0 / (+)-(5)-Acetat: 38726-63-5 /
(-)-(5): 63598-91-4 / (+)-(6): 63598-92-5 / VOF₃: 13709-31-4.

- [1] S. M. Kupchan, Om P. Dhingra, Chang-Kyu Kim, J. Org. Chem. 41, 4049 (1976); zit. Lit.
[2] Alle synthetisierten Verbindungen wurden durch IR, NMR, MS und teilweise durch Elementaranalysen charakterisiert. Ausbeuten beziehen sich auf kristallisierte Produkte.
[3] a) (+)-Catalin (+)-(5) wurde aus *Glaucium Flavum* Cr. var. *Vestitum* isoliert; I. Ribas, J. Sueiras, L. Castedo, Tetrahedron Lett. 1972, 2033. b) Unsere Catalin-Synthese wurde Anfang 1974 durchgeführt; J. Hartenstein, G. Satzinger, DOS 2625 116.1 (1976), Gödecke AG; c) D. Hoshino, H. Hara, M. Ogawa, B. Umezawa haben einen anderen synthetischen Zugang zu (±)-Catalin mitgeteilt; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 306; Chem. Pharm. Bull. (Japan) 23, 2578 (1975); d) Acetylierung lieferte das Acetat vom Fp=169–170°C. Für (+)-Catalinacetat wurde Fp=91–92°C angegeben [3a].
[4] H. Corradi, E. Hardegger, Helv. Chim. Acta 39, 889 (1956).
[5] a) M. Tomita, S.-T. Lu, S.-J. Wang, C.-H. Lee, H.-T. Shih, Yakugaku Zasshi 88, 1143 (1968); Chem. Abstr. 70, 48850b (1969); b) C. Casagrande, G. Ferrari, Farmaco 25, 442 (1970).
[6] L. Castedo, R. Suan, A. Mourino, Heterocycles 3, 449 (1975).

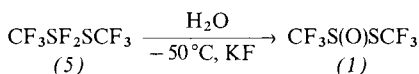
Bis(trifluormethyl)disulfanoxid, CF₃S(O)SCF₃ [**]

Von Willy Gombler^[*]

Organyldisulfanoxide (-thiosulfinate) des Typs RS(O)SR sind in großer Vielfalt bekannt^[1], und seit der Entdeckung und Charakterisierung von Allicin (R=Allyl), dem antibakteriell wirkenden Inhaltsstoff des Knoblauchs, wurden auch von Dialkyldisulfanoxiden biologische Aktivitäten nachgewiesen^[1]. Alle bisher synthetisierten Disulfanoxide (und Trisulfanoxide^[2]) disproportionieren bei Raumtemperatur:



Disulfanoxide mit Perhalogenalkylgruppen konnten bis jetzt noch nicht synthetisiert werden. So ergab die Umsetzung von Hg(SCF₃)₂ mit CF₃S(O)Cl nicht die erwünschte Verbindung CF₃S(O)SCF₃ (1), sondern CF₃SSCF₃ (2) und CF₃S(O)₂SCF₃ (3)^[3]. Zum gleichen Ergebnis führten die Hydrolyse von CF₃SCl (4)^[4] und die Reaktion von (4) mit Ag₂O oder Ag₂CO₃^[5]. Auch neueste Versuche, Verbindungen mit der CF₃S(O)S-Gruppe darzustellen, blieben erfolglos^[6]. Es gelang nun, (1) durch Hydrolyse von CF₃SF₂SCF₃ (5)^[7] bei tiefer Temperatur in Gegenwart von KF als HF-Fänger mit 65 % Ausbeute zu erhalten.



Das Produkt (1) ist bei Raumtemperatur unerwartet stabil (nach 3 Monaten in einem abgeschmolzenen Glasröhrchen unverändert!), eine farblose Flüssigkeit, die bei –138°C erstarrt und deren Dampfdrucke durch log p [Torr]=7.5462

[*] Dr. W. Gombler
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[**] Die experimentellen Arbeiten wurden an den Universitäten in Saarbrücken und Bochum durchgeführt.

–1605.98/T wiedergegeben werden (extrapolierter Siedepunkt 71.1°C, ΔH_v=30.8 kJ/mol, ΔS_v(Kp)=89.2 J/mol·K). (1) disproportioniert in Gegenwart von HF innerhalb von 1–2 Tagen, bei Anwesenheit von (4) innerhalb von etwa 3 Wochen vollständig in (2) und (3). Mit der Kenntnis von (1) konnte nun NMR-spektroskopisch festgestellt werden, daß auch die Hydrolyse von (4) sowie die Reaktion von (4) mit Ag₂CO₃ über (1) verlaufen. (1) wurde spektroskopisch (Tabellen 1 und 2) und durch Molekulargewichtsbestimmung charakterisiert. Die Spektren wurden mit denen von (3) verglichen.

Tabelle 1. ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Daten von (1), (2) und (3).

	313.7	336.9	311.3	327.1	314.9
	C F ₃ S S C F ₃	C F ₃ S(O) S C F ₃	C F ₃ S(O) ₂ S C F ₃		
	1.5		5 [a]		
δ(¹⁹ F)	–46.6	–69.5	–34.2	–76.8 [a]	–36.3 [a]
δ(¹³ C)	128.5	125.6	129.7	116.0	122.9

Positive δ-Werte: Tieffeldverschiebung gegen CFCl₃ bzw. TMS, J in Hz.
[a] R. A. De Marco, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 12, 1896 (1973).

Tabelle 2. IR-, Raman- und massenspektroskopische Daten von (1).

IR (cm^{–1}, rel. Int.): 1220 vs, 1180 vs, 1105 vs, 758 m, 454 m.
Raman (cm^{–1}, rel. Int.): 1190–1250 br (3), 1173 (22), 1117 (12), 765 (59), 752 (28), 579 (6), 562 (5), 548 (1), 485 (36), 460 (30), 364 (18), 329 (14), 262 (65), 250 (100), 207 (10), 148 (32), 119 (5).
MS (m/e, rel. Int.): 218 (2), 202 (4), 149 (24), 133 (3), 117 (7), 114 (2), 101 (2), 98 (2), 82 (100), 76 (14), 69 (92), 64 (16), 63 (21), 60 (12), 50 (6), 48 (10), 44 (10), 31 (6).

Arbeitsvorschrift

In einer Hochvakuumapparatur wird zunächst (5) frisch präpariert. Dazu werden 8 g (59 mmol) (4) mit 50 g (210 mmol) wasserfreiem HgF₂ umgesetzt^[7]. Das Rohprodukt wird bei –78°C von (4) und (2) durch Abpumpen weitgehend befreit, bis es fast farblos ist (NMR-spektroskopische Identifizierung von (5) bei –50°C!). Die Ausbeute an (5) mit nichtstörender Verunreinigung von restlichem (2) beträgt ca. 5.8 g (24 mmol). Nun wird (5), das nicht wärmer als –30°C werden darf, mittels flüssigen Stickstoffs in ein Kondensationsgefäß [K] aus Glas kondensiert, in dem sich 6 g (103 mmol) fein gemahltes KF und 0.6 g (33 mmol) H₂O befinden. [K] wird 24 h bei –50°C gehalten und gelegentlich leicht geschüttelt. Dann wird mitentstandenes SiF₄ bei –78°C abgepumpt, [K] wieder auf –50°C erwärmt und das Produkt bis auf den Überschuß an H₂O in ein Vorratsgefäß (–196°C) kondensiert. Die weitgehende Abtrennung von leichter flüchtigem (2) gelingt durch diskontinuierliches Abziehen der Gasphase, die sich bei –50°C mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht befindet (Partialdrücke bei –50°C: (2) 10.7, (1) 0.2 Torr).

Ausbeute an (1) 3.4 g (65 %), Verunreinigung an (2) 5 %. Molekulargewichtsbestimmung nach Regnault: 217.5 (ber. 218.1).

Eingegangen am 11. Juli 1977 [Z 785]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63548-94-7 / (2): 372-64-5 / (3): 358-15-6 / (4): 421-17-0 / (5): 26391-89-9.

- [1] Vgl. E. Block, J. O'Connor, J. Am. Chem. Soc. 96, 3921 (1974); zit. Lit.
[2] R. Steudel, J. Latte, Chem. Ber. 110, 423 (1977).
[3] D. T. Sauer, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 10, 358 (1971).
[4] R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, J. Chem. Soc. 1955, 2901.
[5] A. Haas, M. E. Peach, Z. Anorg. Allg. Chem. 338, 299 (1965).
[6] C. A. Burton, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 16, 1039 (1977).
[7] F. Seel, W. Gombler, Angew. Chem. 81, 789 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 773 (1969); W. Gombler, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.