

denumordnungsprozeß von (12A) in Richtung auf (12B) wirksam wird^[5]. Eine solche Pseudorotation ist jedoch aus sterischen Gründen außerordentlich erschwert. Die Verbindungen (12A) sind daher bemerkenswert stabil. (12A) wandelt sich beim trockenen Erhitzen über den Schmelzpunkt zu 96 % in das Allen (13a) (IR: $\nu_{C=C} = 1933, \nu_{P=O} = 1198 \text{ cm}^{-1}$) um. Bei mehrstündigem Kochen von (12B) in Toluol isoliert man 76 % des Allens (13b) (IR: $\nu_{C=C} = 1930, \nu_{P=O} = 1197 \text{ cm}^{-1}$) und 8 % Fluoren, das durch Retrocycloaddition entstanden ist.

Verbindungen mit aciden CH₂-Gruppen [(10), R¹ und R² Gruppen mit –I-Effekt] reagieren mit (7) unter Michael-Addition und anschließender Eliminierung von Ethanol^[7] zu den Phosphindolinyliden (14), die sich durch mehrere Grenzstrukturen beschreiben lassen.

Eingegangen am 12. September 1977 [Z 842]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 21882-77-9 / (1), Ylid-Form: 53472-13-2 / (3A): 64627-16-3 / (5): 64627-15-2 / (6): 64627-14-1 / (7): 64627-13-0 / (7), Ylid-Form: 64627-00-5 / (8): 64627-12-9 / (9a): 119-61-9 / (9b): 486-25-9 / (9c): 100-52-7 / (10a): 28652-72-4 / (10b): 67-64-1 / (10c): 75-05-8 / (11): 64627-11-8 / (12a): 64627-10-7 / (12b): 64627-09-4 / (12c): 64627-08-3 / (13a): 64627-07-2 / (13b): 64627-06-1 / (14a): 64627-05-0 / (14a), Ylid-Form: 64627-01-6 / (14b): 64627-04-9 / (14b), Ylid-Form: 64627-02-7 / (14c): 64627-03-8 / (14c), Ylid-Form: 64626-99-9.

[1] Übersicht: H. J. Bestmann, Angew. Chem. 89, 361 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 349 (1977).

[2] Ein cyclisches Phosphaallenylid wurde als Zwischenstufe postuliert: H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russel, D. J. H. Smith, M. Swindles, S. Tripett, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1976, 449.

[3] Vgl. dazu H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Buchner, Chem. Ber. 106, 1238 (1973).

[4] H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).

[5] Vgl. dazu D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, Angew. Chem. 85, 99 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 91 (1973).

[6] G. Chioccola, J. J. Daly, J. Chem. Soc. A 1968, 568. Über die Addukte von Alkylidentriphenylphosphoranen und Ketenen vgl. G. Wittig, A. Haag, Chem. Ber. 96, 1535 (1963).

[7] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, Chem. Ber. 109, 403 (1976); H. J. Bestmann, M. Ettlinger, R. W. Saalfrank, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 276.

Einfache stereoselektive Synthese von Eburnamonin^[**]

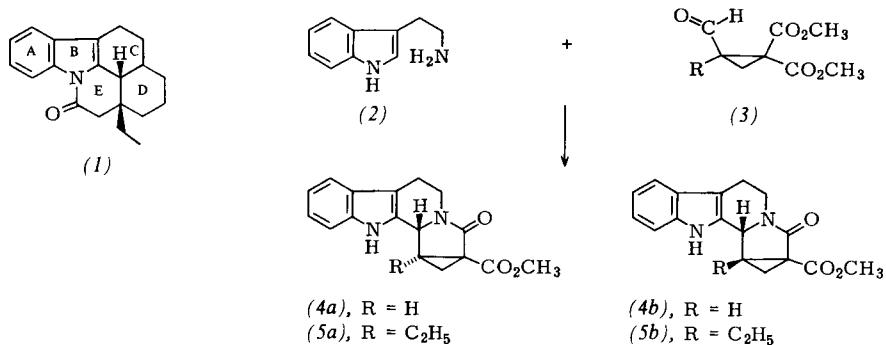
Von Friederike Klatte, Ulrich Rosentreter und Ekkehard Winterfeldt^[*]

Die regioselektive Ringöffnung definiert konfigurierter Cyclopropanlderivate kann zum stereoselektiven Aufbau sp³-hybridisierter Zentren benutzt werden^[1]. Als erstes Ziel bei der Untersuchung ihres Synthesepotentials auf dem intensiv bearbeiteten Vincamin-Gebiet^[2] wählten wir das Eburnamonin (1), bei dem die cis-D,C-Verknüpfung das entscheidende stereochemische Problem in dieser Serie repräsentiert.

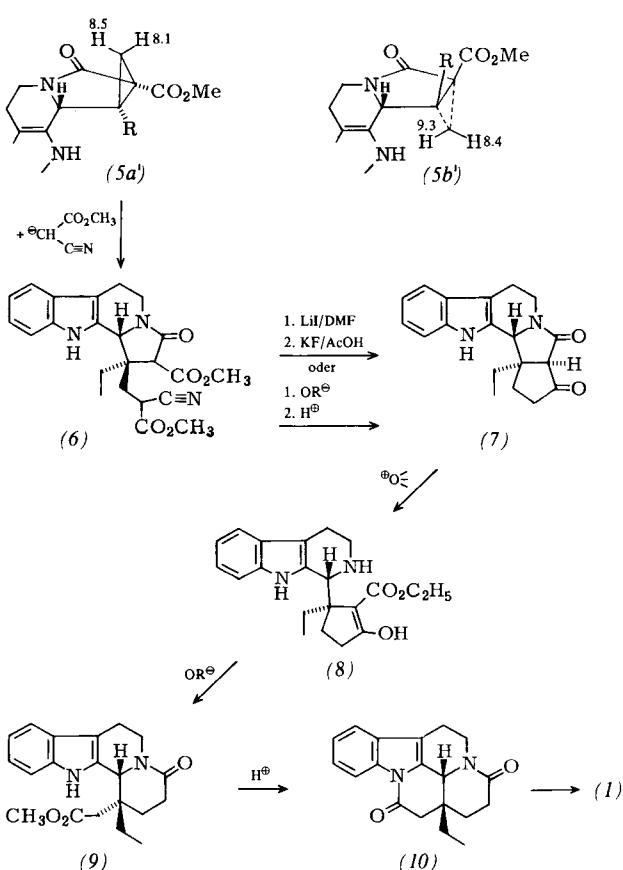
Hohe Stereoselektivität fanden wir bei der Kondensation der Cyclopropanaldehyde (3)^[3] mit Tryptamin (2). Im Falle R = H wird als kinetisches Produkt ausschließlich (4a) (*trans*-Isomer) isoliert, aber auch für R = C₂H₅ ist (5a) mit 85 % das Hauptprodukt, während (5b) nur zu 15 % gebildet wird.

[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt, F. Klatte, Dipl.-Chem. U. Rosentreter
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

[**] Reaktionen an Indolderivaten, 36. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt (U. R. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium). – 35. Mitteilung: J. Müller, E. Winterfeldt, Chem. Ber., im Druck.



In allen Fällen greift bei der Cyclisierung also der Indolrest von der dem Cyclopropansystem abgewandten Seite ein. Die Konfigurationszuweisung gelingt für R = H leicht anhand der Kopplungskonstanten der entscheidenden Wasserstoffatome (*trans*-Kopplung J = 0 Hz, *cis*-Kopplung J = 5.5 Hz^[4]) und wird durch die ungewöhnlich starke chemische Verschiebung eines Cyclopropanprotons in (4b) (erhältlich durch Baseneinwirkung auf (4a)^[5]) bestätigt, das durch den *cis*-ständigen Indolaromatens abgeschirmt wird. Ringöffnungsreaktionen an (5a) verlaufen mit ausgezeichneter Regioselektivität, mit dem Li-Salz des Cyanessigsäuremethylester wird (6) als einziges Reaktionsprodukt erhalten. (6) kann auf zwei verschiedenen Wegen (s. Formelschema) in das Lactam-Keton (7) umgewandelt werden, das mit Triethyloxonium-hexafluorophosphat und anschließender Hydrolyse den β -Ketoester (8) ergibt.



Methanolatbehandlung und Nachveresterung erzeugen aus (8) mit hoher Selektivität den Lactamester (9), der in Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur das Dilactam (10) bildet. Selektive Reduktion nach Borch^[6] führt schließlich in guter Ausbeute zu Eburnamonin (1), das in allen Eigenschaften Identität mit einer authentischen Probe zeigt^[7].

Eingegangen am 13. September 1977 [Z 840]

CAS-Registry-Nummern:

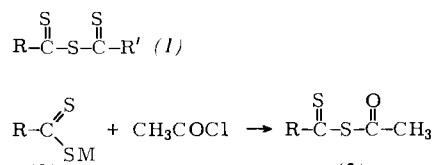
(1): 2580-88-3 / (2): 61-54-1 / (3a): 55502-70-0 / (3b): 64585-90-6 / (4a): 64625-58-7 / (4b): 64585-89-3 / (5a): 64625-57-6 / (5b): 64585-88-2 / (6): 64585-87-1 / (7): 64585-86-0 / (8): 64585-85-9 / (9): 64585-84-8 / (10): 64585-83-7 / Cyanessigsäuremethylester, Li-Salz: 64585-82-6.

- [1] Vgl. S. Danishefsky, R. K. Singh, J. Am. Chem. Soc. 97, 3239 (1975); S. Danishefsky, G. Rovnyak, J. Org. Chem. 40, 114 (1975); R. K. Singh, S. Danishefsky, ibid. 41, 1668 (1976); S. Danishefsky, R. Doehner, Tetrahedron Lett. 1977, 3031; K. Kondo, E. Hiro, D. Tunemoto, ibid. 1976, 4489; K. Kondo, T. Umemoto, Y. Takahatake, D. Tunemoto, ibid. 1977, 113; D. Tunemoto, N. Araki, K. Kondo, ibid. 1977, 109; J. F. Ruppert, J. D. White, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 976.
- [2] Vgl. P. Pfäffli, W. Oppolzer, R. Wenger, H. Hauth, Helv. Chim. Acta 58, 1131 (1975); J. L. Herrmann, G. R. Kieczykowski, S. E. Normandin, R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1976, 801; A. Buzas, C. Herrison, G. Laville, C. R. Acad. Sci. C 283, 763 (1976); D. Cartier, J. Levy, J. LeMen, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 1961; K. H. Gibson, J. E. Saxton, Tetrahedron 33, 833 (1977); zit. Lit.
- [3] Zur Darstellung von (3a) (R = H) und (3b) (R = C₂H₅) verwendeten wir ein modifiziertes Verfahren nach D. T. Warner, J. Org. Chem. 24, 1536 (1959).
- [4] K. L. Williamson, J. Am. Chem. Soc. 85, 516 (1963).
- [5] Einzelheiten zur Stereoisomerenverteilung unter thermodynamischem Reaktionsabschluß bleiben einer späteren Publikation vorbehalten.
- [6] R. F. Borch, Tetrahedron Lett. 1968, 61.
- [7] Für die Vergleichsprüfung Eburnamonin danken wir Dr. H. Hauth (Sandoz AG, Basel). – Alle angeführten Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und wurden spektroskopisch charakterisiert.

Isolierung von Acyl(thioacyl)sulfiden

Von Shinzi Kato, Katsumi Sugino, Masatoshi Yamada, Tomonori Katada und Masateru Mizuta^[1]

Bis(thioacyl)sulfide (1) sind bekannt^[11]. Dagegen gelang es bisher nicht, Acyl(thioacyl)sulfide (2) zu isolieren, obwohl Houben und Schultz^[2] schon 1910 versucht hatten, diese Verbindungen zu synthetisieren.



M = Na, C₅H₁₂N
R = Alkyl, Aryl

[*] Prof. Dr. S. Kato [+], K. Sugino, M. Yamada, T. Katada, Prof. Dr. M. Mizuta
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.