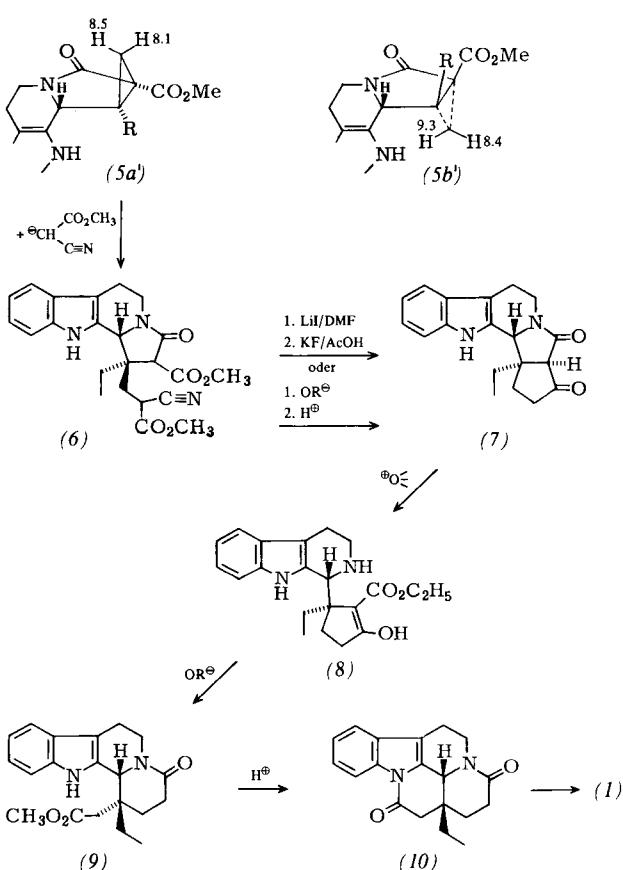


In allen Fällen greift bei der Cyclisierung also der Indolrest von der dem Cyclopropansystem abgewandten Seite ein. Die Konfigurationszuweisung gelingt für $R = H$ leicht anhand der Kopplungskonstanten der entscheidenden Wasserstoffatome (*trans*-Kopplung $J = 0$ Hz, *cis*-Kopplung $J = 5.5$ Hz^[4]) 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 Cyanessigsäuremethylesters 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:

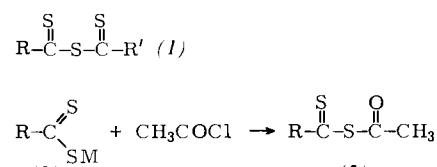
(1): 2580-88-3 / (2): 61-54-1 / (3a): 55502-70-0 / (3b): 64585-90-6 / (4a): 64625-58-7 / (4b): 64585-89-3 / (5a): 64625-57-6 / (5b): 64585-88-2 / (6): 64585-87-1 / (7): 64585-86-0 / (8): 64585-85-9 / (9): 64585-84-8 / (10): 64585-83-7 / Cyanessigsäuremethylester, Li-Salz: 64585-82-6.

- [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. Lavielle, 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) ($R = C_2H_5$) 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.



$M = Na, C_5H_{12}N$
 $R = Alkyl, Aryl$

[*] 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.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Acyl(thioacyl)sulfide vom Typ $RC(S)-S-C(O)R'$.

	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [b] vC=O [cm ⁻¹] vC=S	UV, VIS [c] λ_{\max} [nm]	¹ H-NMR (CCl ₄) δ
(2a)	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	95	>0	1738 1710	1240 578	2.38 (s, 3H, CH ₃), 2.48 (s, 3H, <i>p</i> -CH ₃) 7.2–8.0 (q, 4H, C ₆ H ₄)
(2b)	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	94	>0	1740 1710	1245 578	2.43 (s, 3H, CH ₃), 3.80 (s, 3H, CH ₃ O) 6.75–8.00 (q, 4H, C ₆ H ₄)
(2c)	C ₆ H ₅	CH ₃	93	Öl	1740 1710	1230 577	2.42 (s, 3H, CH ₃), 7.1–8.0 (m, 5H, C ₆ H ₅)
(2d)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃	90	>0	1740 1710	1240 581	2.46 (s, 3H, CH ₃), 7.3–8.0 (q, 4H, C ₆ H ₄)
(2e) [a]	<i>i</i> -Pr	CH ₃	79	Öl	1723 1712	1198	302, 519 3.95 (m, 1H, CH)

[a] Höchst unangenehm riechend. [b] Ohne Lösungsmittel. [c] In Cyclohexan.

Wir berichten hier über die Isolierung und Charakterisierung der Acyl(thioacyl)sulfide (2a) bis (2e) (siehe Tabelle 1). Ihre Synthese gelang durch Umsetzung der Natrium- oder Piperidinium-dithiocarboxylate (3) mit Acetylchlorid bei 0°C. Die Strukturen wurden UV-, IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie durch die Elementaranalyse bewiesen. Die UV-Absorption bei 310 bis 350 nm entspricht dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, diejenige bei 570 bis 585 nm dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Thiocarbonyl-Gruppe. Letzterer ist sehr viel stärker bathochrom verschoben als bei den Bis(thioacyl)sulfiden^[1]. Die Acyl(thioacyl)sulfide sind empfindlicher gegen Feuchtigkeit als die Bis(thioacyl)sulfide.

Synthese von (2a): Zu einer gerührten Suspension von 380 mg (2 mmol) Natrium-4-methyl-dithiobenzoat in 20 ml wasserfreiem *n*-Hexan gibt man bei 0°C und unter Argon als Schutzgas 157 mg (2 mmol) Acetylchlorid und röhrt noch 5 Minuten. Das vorher farblose Gemisch wird tief himmelblau. Man filtriert vom Ungleichen, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum und erhält auf diese Weise (2a) mit nahezu quantitativer Ausbeute.

Eingegangen am 6. Oktober 1977 [Z 855]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 64586-19-2 / (2b): 64586-18-1 / (2c): 64586-17-0 / (2d): 64586-16-9 / (2e): 64586-15-8 / (3a): 53724-36-0 / Acetylchlorid: 75-36-5.

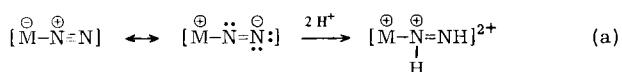
[1] S. Kato, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 88, 844 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 766 (1976); S. Kato, T. Takagi, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 89, 820 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 786 (1977).

[2] J. Houben, K. M. L. Schultz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 2381 (1910).

Erste Reaktion des N₂-Liganden mit Basen: Reduktion von koordiniertem Distickstoff durch nucleophilen Angriff^[1]

Von Dieter Sellmann und Woldemar Weiss^[*]

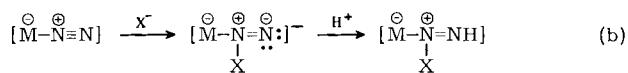
Für die Reduktion von N₂-Liganden in Übergangsmetallkomplexen wird allgemein das in Gleichung (a) vereinfachte Reaktionsschema postuliert^[2]:



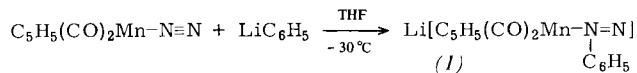
[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. W. Weiss
Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn

In Kombination mit einem Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls M werden Elektronen vom Metall auf den N₂-Liganden übertragen, der sodann mit Elektrophilen – z. B. H⁺ oder Carbokationen – weiterreagiert. Auf diese Weise werden die Reaktionen der Komplexe [M(N₂)₂diphos]₂ (M = Mo, W) mit Säuren, Alkyl- und Acylhalogeniden^[3] sowie die Reduktion von N₂ in Ziegler-Natta-Systemen gedeutet^[4].

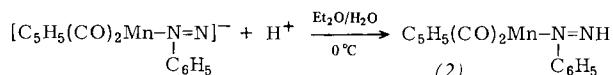
Wir haben nun gefunden, daß sich komplexgebundener Distickstoff auf einem davon prinzipiell verschiedenen und neuen Weg nach Gleichung (b) reduzieren läßt:



Die Oxidationsstufe des Metalls bleibt hierbei erhalten; die Reduktion des N₂-Liganden erfolgt durch externen nucleophilen Angriff von X[⊖] – z. B. einem Carbanion – und Protonierung des so gebildeten Diazideno-Komplexes. Beide Reaktionsschritte lassen sich bei den von uns untersuchten Umsetzungen einzeln beobachten. Die Umsetzung



ergibt das rotbraune Addukt (1). Der Reaktionsablauf ist IR-spektroskopisch am Verschwinden der v_{N₂}-Bande von C₅H₅Mn(CO)₂N₂ bei 2165 cm⁻¹ und dem Auftreten der beiden vco-Banden von (1) bei 1868 und 1760 cm⁻¹ zu verfolgen. Partielle Zersetzung und Nebenreaktionen führen gleichzeitig zu Acylat-Komplexen wie z. B. Li[C₅H₅(CO)₂Mn—C(O)C₆H₅]¹⁵. Gibt man zur Reaktionslösung die stöchiometrische Menge H₂SO₄, so entsteht neben dem Hydroxy(phenyl)-carben-Komplex C₅H₅(CO)₂Mn—C(OH)C₆H₅ [vco(THF/Et₂O): 1954, 1887 cm⁻¹] der tiefrote, ungeladene Phenyldiazen-Komplex (2)



der sich chromatographisch bei -60°C isolieren läßt [vco(CH₂Cl₂, -62°C): 1955, 1885 cm⁻¹; ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂, -62°C, rel. TMS): 14.50 (s, δNH), 7.55 (m, δC₆H₅), 4.65 (s, δC₅H₅); ein Massenspektrum von (2) konnte bisher nicht aufgenommen werden^[7]]. Ohne Isolierung des einkernigen Komplexes (2) erhält man durch Zugabe des Tetrahydrofuran-Addukts C₅H₅(CO)₂Mn(THF) den tiefblauen zweikernigen Phenyldiazen-Komplex (3):