

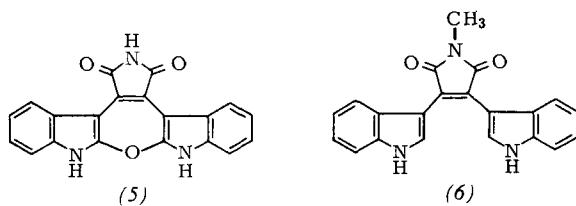
Tabelle 2. Spektroskopische Daten der *Arcyria*-Farbstoffe.

	UV [nm] in CH ₃ OH	IR [cm ⁻¹] in KBr	¹ H-NMR [a] in CD ₃ COCD ₃	¹³ C-NMR [b] in CD ₃ OD
(1)	$\lambda_{\max} = 465$ (log ε 3.77), 392 (sh. 3.57), 281 (3.93)	3440 br. s, 2960 m, 1760 m, 1715 s, 1630 w, 1538 s	6.24 (dd, $J = 8.7 + 2.1$ Hz, 5-H); 6.72 (d, 8.7 Hz, 4-H); 6.85 (d, 2.1 Hz, 7-H); 6.72–7.05 (m, 5', 6', 7'-H); 7.42 (,d", 8 Hz, 4'-H); 7.73 (d, 2.7 Hz, 2-H); 7.82 (d, 2.9 Hz, 2'-H); 9.63 (br. s, 10-NH); 10.52 (br. s, 1'-NH); 10.78 (br. s, 1-NH)	97.7 (C-7); 107.7 (C-3/3'); 110.8 (C-5); 112.3 (C-7'); 120.7 (CH); 120.9 (C-3a); 122.7 (CH); 123.0 (CH); 123.2 (C-4); 127.3 (C-3a'); 128.9 (C-2/8'); 129.7 (C-2'); 129.9 (C-8); 137.8 (C-7a'); 138.9 (C-7a); 154.5 (C-6); 175.3 (C-9/9').
(2)	$\lambda_{\max} = 474$ (log ε 3.76), 283 (3.93)	3430 br. s, 1755 w, 1705 s, 1625 m, 1535 s	6.27 (dd, $J = 8.4 + 2.2$ Hz, 5,5'-H); 6.79 (d, 8.4 Hz, 4,4'-H); 6.85 (d, 2.2 Hz, 7,7'-H); 7.66 (d, 2.5 Hz, 2,2'-H); 9.51 (br. s, 10-NH); 10.42 (br. s, 1,1'-H)	97.7 (C-7); 107.8 (C-3); 110.9 (C-5); 121.0 (C-3a); 123.3 (C-4); 128.7 ($J = 190$ Hz, C-2); 129.2 (C-8); 138.8 (C-7a); 154.4 (C-6); 175.3 (C-9)
(3)	$\lambda_{\max} = 414$ (log ε 3.19), 323 (4.11), 280 (3.75), 271 (3.70), 2.29 (4.07)	3420 br. s, 2955 s, 2880 m, 1750 w, 1705 s, 1620 br. m	6.93 (dd, $J = 8.6 + 2.1$ Hz, 5-H); 7.16 (d, 2.1 Hz, 7-H); 7.24–7.80 (m, 5', 6', 7'-H); 8.96 (d, 8.6 Hz, 4-H); 9.15 (verbr. d, 7.9 Hz, 4'-H); 9.64 (br. s, 10-NH); 11.65 (br. s, 1,1'-NH)	92* (C-3); 112.4 (CH); 116.1 (CH); 123*; 124.5*; 125.9 (CH); 133*, 143.2 (C-7a); 153.2* (C-2); 177.0 (C-9)
(4)	$\lambda_{\max} = 422$ (log ε 3.34), 330.5 (4.29), 318 (sh. 4.09); 280 (3.70); 270 (3.66); 255 (sh. 3.77); 229 (4.14)	3420 br. s, 2960 s, 2880 m, 1740 w, 1710 s, 1635 br. s	6.89 (dd, $J = 8.4 + 2.2$ Hz, 5,5'-H); 7.13 (d, 2.2 Hz, 7,7'-H); 8.93 (d, 8.4 Hz, 4,4'-H); 9.56 (br. s, 10-NH); 11.92 (br. s, 1,1'-NH)	
(5)	$\lambda_{\max} = 471$ (log ε 3.68); 362 (3.51), 283 (sh. 3.83), 273 (3.82), 226 (4.44)	3420 br. s, 1760 w, 1710 vs, 1625 w, 1510 m, 735 s	7.0–7.40 (m), 9.82 (br. s, 1,1'-NH); 11.22 (sehr br. s, 10-NH)	

[a] 90-MHz; δ-Werte, TMS int. [b] Die mit einem Stern bezeichneten Signale sind durch Koaleszenz verbreitert; Zuordnung der Signale aus gekoppelten Spektren durch Selektiventkopplung und Inkrementrechnung.

tigt, die bereits beim kurzen Erwärmen in konz. Schwefelsäure eintritt. Arcyriastavolin B (3) besitzt nur eine OH-Gruppe, so daß im ¹H-NMR-Spektrum ein zusätzliches Tieffeldsignal bei δ=9.15 zu sehen ist.

Besonders interessant ist das dritte rote Pigment, C₂₀H₁₁N₃O₃, das auf DC-Platten über NH₃-Dämpfen einen reversiblen Farbumschlag nach Violett zeigt. Es enthält nach dem IR-Spektrum das Maleinimid-System und ist symmetrisch gebaut. Das Absorptionsspektrum ähnelt stark dem der Vergleichsverbindung (6), die durch Kondensation von Indolylmagnesiumiodid mit 1-Methyl-3,4-dibrommaleinimid in Benzol unter Zusatz von etwas Hexamethylphosphorsäuretriamid bei 25 °C in 60% Ausbeute zugänglich ist^[5]. Im 400MHz-¹H-NMR-Spektrum des Pigments sind drei Protonen des Benzolringes deutlich zu erkennen [$\delta = 7.18$ (,,t", $J = 8$ Hz); 7.32 (br. „d“, 8 Hz); 7.38 (,,d", 8 Hz)], während Signalform und -lage des vierten außerordentlich stark von den Aufnahmebedingungen abhängen^[6]. Da die Indol-NH-Protonen an einem Singulett bei δ=9.82 zu erkennen sind, ein Signal für die 2,2'-H jedoch fehlt, kann das dritte Sauerstoffatom nur die beiden Indolringe verbinden, so daß sich für das von uns Arcyroxepin A genannte Pigment die Formel (5) ergibt.



Die Arcyriastavoline sind mit Staurosporin strukturell verwandt, einem Antibioticum und Antihypertensivum, das kürzlich aus *Streptomyces staurosporeus* isoliert worden ist^[7]. Im Plattendiffusionstest zeigen (1), (2) und (5) eine mittlere Hemmwirkung gegen *Bacillus brevis* und *B. subtilis*^[8].

Eingegangen am 26. März 1980 [Z 464]

[1] Vgl. K. Mägdefrau in E. Strasburger: Lehrbuch der Botanik. 31. Aufl. Gustav Fischer, Stuttgart 1979, S. 596.

[2] Carotinoide in *Lycogala epidendron*: S. Liaaen Jensen, Phytochemistry 4, 925 (1965).

[3] Vgl. 3-Methylmaleinimid: δ(CO)=173.2, δ(C-3)=128.2; M.-T. Chenon, R. J. Pugmire, D. M. Grant, R. P. Panzica, L. B. Townsend, J. Heterocycl. Chem. 10, 427 (1973).

[4] Vgl. z. B. M. Shamma, D. M. Hindenlang: Carbon-13 NMR Shift Assignments of Amines and Alkaloids. Plenum Press, New York 1979.

[5] (6): Fp=276–278 °C; UV (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 465$ (log ε = 3.90), 371 (3.74), 284 (sh. 4.10), 276 (4.14), 248 (sh. 4.23); IR (KBr): 3460 m, 3320 m, 1760 w, 1690 vs, 1615 w, 1535 s, 755 vs, 745 vs; ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ=3.10 (s, CH₃); 6.64 (,t", $J = 8$ Hz); 6.94 (,,d", 8 Hz); 7.00 (,,t", 8 Hz); 7.42 (,,d", 8 Hz); 7.87 (d, 2.8 Hz), 10.80 (br. s); ¹³C-NMR (CD₃OD): δ=107.3 (C-3), 111.9 (C-7), 120.2 (CH), 122.2 (CH), 122.5 (CH), 126.6 (C-3a), 128.3 (C-8), 129.5 (C-2), 137.2 (C-7a), 173.6 (C-9).

[6] Wir danken Dr. W. E. Hull, Fa. Bruker, Karlsruhe, für die Aufnahme der Spektren.

[7] A. Furusaki, N. Hashiba, T. Matsumoto, A. Hirano, Y. Iwai, S. Ōmura, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 800.

[8] T. Anke, unveröffentlicht.

Eintopfsynthese für substituierte Semibullvalene

Von Dörte Paske, Richard Ringshandl, Ingeborg Sellner, Heinz Sichert und Jürgen Sauer^[1]

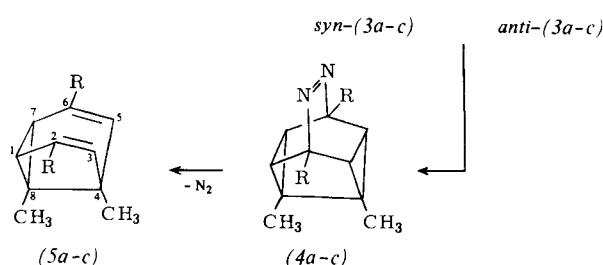
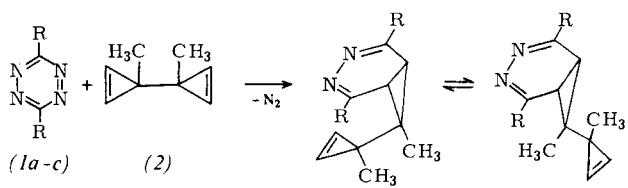
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der ersten Synthese eines Moleküls mit „fluktuerender“ Struktur durch Doering und Roth^[11] sind diese Verbindungen immer wieder untersucht worden^[2]. Wir berichten über eine Eintopfsynthese für 2,4,6,8-tetrasubstituierte Semibullvalene (5), die über Diazasoutene (4) verläuft.

Die hohe Reaktivität von 1,2,4,5-Tetrazinen gegenüber Cyclopropenen macht 3,4-Diazanorcaradiene leicht zugänglich^[3]. Wir konnten die Ausbeute der Synthese von (2)^[4] verbessern, so daß es im g-Maßstab erhältlich ist.

Setzt man (2) mit symmetrischen Tetrazinen (1) um, so kann man Semibullvalene (5) isolieren (siehe Tabelle 1). Bei der Umsetzung von (1b) und (1c) lassen sich NMR-spektroskopisch die Diazanorcaradiene (3) nachweisen; sie wandeln

[*] Prof. Dr. J. Sauer, D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner,
Dipl.-Chem. H. Sichert
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg



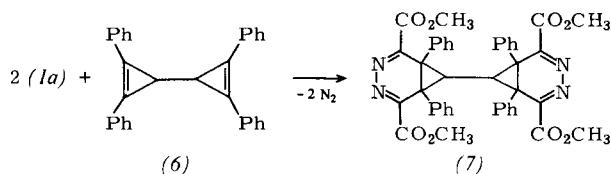
(a), R = CO₂CH₃; (b), R = C₆H₅; (c), R = CH₃

Tabelle 1. Einige Daten der Semibullvalene (5).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR [b] H-1,3,5,7 CH ₃	C-1,3,5,7	C-4,8	¹³ C-NMR [b] C-2,6 CH ₃
(5a)	48	99–100	4.79 (s) 1.13 (s)	93.7 (d)	60.6 (s)	127.2 (s) 14.9 (q)
(5b) [6]	45	180/0.01 [a]	4.36 (s) 1.13 (s)	88.7 (d) 88.7 (d)	58.5 (s)	133.3 oder 137.3 (s) 15.8 (q)
(5c) [6]	38	40/0.01 [a]	3.74 (s) 0.98 (s)	90.9 (d)	59.0 (s)	128.4 (s) 15.8 oder 16.3 (q)

[a] Kugelrohrdestillation. [b] In CDCl₃, TMS int., δ-Werte; Mittelwertspektren bei Raumtemperatur.

sich erst beim Erwärmen in die Semibullvalene (5b) bzw. (5c) um. Ob ein Gleichgewicht *syn*-(3) ⇌ *anti*-(3) vorliegt, kann nicht entschieden werden. Bei der Reaktion von (1a) mit (2) haben wir (3a) noch nicht nachweisen können; die intramolekulare Addition zu (4a) verläuft offenbar sehr rasch. In keinem Fall konnten Anhaltspunkte für meßbare Konzentrationen von (4) erhalten werden, da (4), durch die beiden *anti*-ständigen Cyclopropanringe begünstigt, rasch N₂ abspaltet und (5) bildet (vgl. [2a]).



Die analoge Reaktion mit dem Cyclopropen-Derivat (6)^[5] gelang noch nicht. Auch unter Anwendung des Verdünnungsprinzips erhielten wir mit (1a) immer nur das 1:2-Addukt (7).

Die von uns erhaltenen Semibullvalene (5) zeigen bei Raumtemperatur bereits die Mittelwertspektren mit ¹H-NMR-Signalen für die Methylprotonen von δ = 1–1.2, für die Ringprotonen von δ = 3.7–4.8. Die analogen ¹³C-NMR-Mittelwertsignale finden sich für die Methyl-C-Atome um δ = 15, für C-4/C-8 bei δ = 60 und für C-1, C-3, C-5, C-7 von δ = 89–94 (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 3. April 1980 [Z 465]

[1] W. v. E. Doering, W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

[2] a) Reichhaltige Literatur findet sich z. B. bei L. A. Paquette et al., J. Am. Chem. Soc. 96, 7465, 7474 (1974); 97, 2910 (1975); b) R. Askani, R. Kirsten, B. Dugall, Tetrahedron Lett. 1976, 3891.

[3] G. Heinrichs, H. Krapf, B. Schröder, A. Steigel, T. Troll, J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1970, 1617; H. D. Fühlhuber, J. Sauer, ibid. 1977, 4393; H. D. Fühlhuber, C. Goussetis, T. Troll, J. Sauer, ibid. 1978, 3903.

[4] W. H. De Wolf, F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 150 (1971); W. H. De Wolf, W. Stol, I. J. Landheer, F. Bickelhaupt, ibid. 90, 405 (1971);

W. H. De Wolf, I. J. Landheer, F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1975, 179; J. Sauer, I. Sellner, H. Sichert, noch unveröffentlicht.

[5] R. Weiss, H. Kölbl, J. Am. Chem. Soc. 97, 3222 (1975) und frühere Arbeiten.

[6] H. E. Zimmerman, H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. 92, 2015 (1970); R. Askani, Tetrahedron Lett. 1971, 447.

Zusammenhang zwischen Orbitalcharakter und Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Benzvalen und Homobenzvalen mit Thiophenol^[**]

Von Manfred Christl, Reinhard Lang, Rainer Herbert und Gertrud Freitag*

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Sowohl Olefine^[1] als auch Bicyclo[1.1.0]butane^[2] addieren Thiole in Radikalkettenreaktionen. Um zu prüfen, welche Funktion der aktivere Partner für das Thiol ist, setzten wir Benzvalen (1) und Homobenzvalen (8), die diese beiden Funktionen enthalten, mit Thiophenol um. Das 1:2-Ge-

mis aus (1) und Thiophenol ergab nach 24 h bei 20 °C vier Produkte: 3-Phenylthiobicyclo[3.1.0]hex-2-en (2), *exo*- und *endo*-4-Phenylthiobicyclo[3.1.0]hex-2-en (6) (6:1) und 2-*exo*,5-*endo*-Bis(phenylthio)bicyclo[2.1.1]hexan (3). Konstitution und Stereochemie folgen aus den NMR-Spektren (Tabelle 1).

Tabelle 1. NMR-Daten der neuen Verbindungen (in CDCl₃, δ-Werte, J in Hz).

(2): ¹ H-NMR: 1.22 (dd, 4-H _{cis} , J _{3,4} = 3.1, J _{4,4} = 11.7), 1.83 (dd, 4-H _{trans} , J _{3,4} = 8.2), 1.86–1.96 (m, 1-H, 5-H, 6-H), 2.19 (m, 2-H), 3.31 (dd, 3-H), 6.88–7.48 (m, C ₆ H ₅); ¹³ C-NMR: 3.4 (d, C-1), 5.8 (d, C-6), 32.9 (d, C-5), 35.5 (t, C-4), 39.3 (d, C-2), 46.3 (d, C-3); C ₆ H ₅ : 125.4 (d), 128.6 (d), 129.3 (d), 137.5 (s)
(3): ¹ H-NMR: 1.42–1.66 (m, 6-H _{endo} , 3-H _{exo}), 1.58 (d, 6-H _{endo} , J _{6,6} = 7.6), 2.50 (dd, 3-H _{endo} , J _{2,3} = 8.2, J _{3,3} = 12.2), 2.74 (m, 1-H, 4-H), 3.53 (q, 5-H, J _{1,5} = J _{3,exo} , J _{4,5} = 2.4), 3.96 (m, 2-H), 6.95–7.45 (m, C ₆ H ₅)
<i>exo</i> -(6): ¹ H-NMR [a]: -0.10 (q, 6-H _{endo} , J _{1,6} = J _{5,6} = J _{6,6} = 3.9), 0.69 (dt, 6-H _{endo} , J _{1,6} = J _{5,6} = 7.6), 1.40–2.10 (m, 1-H, 5-H), 4.00 (m, 4-H), 5.44 (m, 3-H, J _{3,3} = 5.5), 6.10 (m, 2-H); C ₆ H ₅ : 7.15–7.50 (m, 3H) und 7.50–7.85 (m, 2H); ¹³ C-NMR: 19.5 (t, C-6), 23.4 (d) (C-1 und C-5), 54.3 (d, C-4), 126.7 (d, C-3), 137.4 (d, C-2); C ₆ H ₅ : 126.3 (d), 128.5 (d), 131.2 (d), 135.1 (s)
(9): ¹ H-NMR: 1.53 (d, 7-H _{endo} , J _{7,7} = 8.2), 2.00 (dt, 7-H _{anti} , J _{1,7} = J _{5,7} = 5.4), 2.15 und 2.75 (br. AB-System, 4-H _{endo} und 4-H _{exo} , J _{4,4} = 18.3), 2.65–2.90 (m, 1-H, 5-H, 3.76 (t, 6-H, J _{1,6} = J _{5,6} = 5.2), 5.69 (m) und 6.08 (m) (2-H, 3-H, J _{2,3} = 9.0), 6.90–7.50 (m, C ₆ H ₅)

[a] In C₆D₆.

Eine mechanistische Studie legt eine Radikalkettenreaktion nahe, wobei sich das Phenylthioradikal, wohl durch Luftsauerstoffoxidation aus Thiophenol entstanden, an die Doppelbindung in (1) addiert. Dem resultierenden Radikal (4) stehen zwei Wege offen: Wasserstoffabstraktion aus

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. R. Lang, R. Herbert, G. Freitag
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1979 in Darmstadt. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.