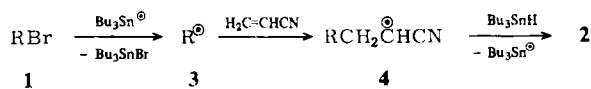


mide **1** Alkyl-Radikale **3** entstehen. Konkurrierend zum H-Einfang^[4b] reagieren diese Radikale mit Acrylonitril^[4c] zu den Addukt-Radikalen **4**. H-Übertragung ergibt die C-Glycoside **2** und das kettenfortpflanzende Trialkylstannyl-Radikal.



Die Bildung der sterisch ungünstigeren α -Anomere **2** weist darauf hin, daß entweder ein anomerer Effekt wirksam wird oder daß σ -Radikale entstehen, die vor der Inversion von Acrylonitril abgefangen werden. Wegen der vielfältigen Möglichkeiten von CC-Bindungsbildungen über radikalische Additionen an Alkene^[5] eröffnet diese diastereoselektive Synthese einen breiten Zugang zu unterschiedlich substituierten C-Glycosiden mit axialer Alkylgruppe an C-1.

Eingegangen am 31. März 1983 [Z 331]

- [1] a) D. T. Connor, R. C. Greenough, M. J. von Strandtmann, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3664; R. E. Moore, G. J. Bartoline, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2491; b) M. L. Shulmann, S. D. Shilyan, A. Y. Khorlin, *Carbohydr. Res.* 33 (1974) 229; M. Chmielewski, J. N. BeMiller, D. P. Cerretti, *ibid.* 97 (1981) C1.
- [2] a) S. Hanessian, H. C. Pernet, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 33 (1976) 111; b) A. P. Kozikowski, K. L. Sorgi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2281; M. D. Lewis, J. K. Cha, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4976; L. A. Reed, Y. Ito, S. Masamune, K. B. Sharpless, *ibid.* 104 (1982) 6468; R. R. Schmidt, M. Hoffmann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 406.
- [3] Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen wurden aus den zum Teil entkoppelten ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) entnommen. Die C-Atome wurden wie bei den Glycosylbromiden numeriert. **2a**: $J_{1,2}=5.2$; $J_{2,3}=J_{3,4}=J_{4,5}=8.5$ Hz. **2b**: $J_{1,2}=4.2$; $J_{2,3}=8.1$; $J_{3,4}=J_{4,5}=3.1$ Hz. **2c**: $J_{1,2}=1.7$; $J_{2,3}=3.2$; $J_{3,4}=6.8$; $J_{4,5}=8.4$ Hz.
- [4] a) H. G. Kuivila, *Synthesis* 1970, 499; b) P. Kocienski, C. Pant, *Carbohydr. Res.* 110 (1982) 330; c) G. Stork, N. H. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2321; S. D. Burke, W. B. Fobare, D. M. Armistead, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3348.
- [5] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2588; B. Giese, J. Meixner, *ibid.* 114 (1981) 2138.

Verpuffung von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat

Von Jürgen Graefe und Roland Rienäcker*

Nachdem bereits von mehreren Arbeitsgruppen^[1-3] auf die Gefährlichkeit von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat verwiesen worden ist, gibt ein Zwischenfall in unserem Laboratorium erneut Anlaß zu dem Hinweis, daß beim Umgang mit dieser Verbindung höchste Vorsicht geboten ist.

Kristallines Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat (ca. 50 g) wurde nach Schäfer et al.^[4] aus Benzyl(triethyl)ammonium-chlorid und Kalium-permanganat hergestellt, jedoch abweichend von der angegebenen Vorschrift nicht bei 40°C im Vakuumtrockenschrank^[5], sondern 36 h bei 20°C im Hochvakuum getrocknet. Dieses Präparat entzündete sich beim Umschütten aus einem Weithals-Erlenmeyer-Kolben in ein anderes Gefäß unter starker Verpuffung und Bildung einer etwa 1 m langen Stichflamme.

Entgegen bisherigen Angaben kann sich also Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat bereits bei Raumtem-

* Dr. R. Rienäcker, Dr. J. Graefe
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

peratur explosionsartig zersetzen, so daß dieses Oxidationsmittel im trockenen Zustand nur unter strengsten Sicherheitsvorkehrungen verwendet werden sollte.

Eingegangen am 13. Juni 1983 [Z 421]

- [1] H. H. Jäger, J. Lütfolf, M. W. Meyer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 786.
- [2] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 787.
- [3] B. P. Leddy, M. A. McKervey, P. McSweeney, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2261.
- [4] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 68; H.-J. Schmidt, Dissertation, Universität Münster 1980.
- [5] H. J. Schäfer et al. haben in sechs Jahren auch beim Arbeiten mit größeren Mengen (200 g) keine Verpuffung beobachtet, wenn das Reagens im Vakuumtrockenschrank (max. 40°C, ca. 20 Torr) oder im Exsiccator (RT, 15 Torr, Sicapent) getrocknet wurde (persönliche Mitteilung).

Ein neues Phytohormon aus *Mimosa pudica L.***

Von Hermann Schildknecht* und Wolfgang Bender

Neben 4-O-(6-O-Sulfo- β -D-glucopyranosyl)gallussäure **1** (M-LMF4)^[1] enthält der Extrakt von *M. pudica L.* einen weiteren, M-LMF5 genannten Bewegungsfaktor (LMF = „Leaf Movement Factor“). Bereits UV- und ^1H -NMR-spektroskopische Voruntersuchungen an kleinen Mengen zeigten im Aren- und Zuckerteil der beiden Mimosenhormone eine hohe Ähnlichkeit. Deutliche Polaritätsunterschiede und chemische Unterschiede konnten wir jedoch bei DC- und HPLC-Vergleichen feststellen. M-LMF5 mußte demnach im Zuckerteil eine saure Gruppe enthalten, deren pK_s -Wert etwa dem der Essigsäure entspricht. Eine Verbesserung des Trennungsganges machte es möglich, zur Strukturaufklärung ausreichende Mengen zu isolieren.

Das IR-Spektrum von M-LMF5 (KBr-Mikropreßling) zeigt eine ausgeprägte Bande zwischen 1660 und 1730 cm^{-1} , die durch die Überlagerung zweier Carbonylabsorbtionen verursacht wird: die der Gallussäure-CO-Gruppe und die einer aliphatischen CO-Gruppe. Die Säuregruppen des Moleküls geben die ^{13}C -Resonanzen bei $\delta = -175.7$ (C-6') und -172.3 (C-7). Beide mußten frei vorliegen, da im Dikaliumsalz starke Tieffeldverschiebungen auftraten. Die Signale zwischen $\delta = -110$ und -160 konnten wir den Ringatomen der Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoësäure) zuordnen. Das Singulett von H-2,6 bei $\delta = 7.07$ im ^1H -NMR-Spektrum weist auf eine symmetrische Substitution am Aglykon hin. Das ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = -106.8$ ist für C-1' einer β -D-*O*-glucosidisch gebundenen Pyranose charakteristisch. Die im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete große Kopplungskonstante von $J_{1,2}=7.5$ Hz im Anomerendublett bestätigt die β -Pyranoseform, die chemische Verschiebung von H-1' ($\delta = 5.08$) die 1'-*O*-glucosidische Bindung. Abgesetzt vom Multiplett dreier Protonen ($\delta = 3.69$) erscheint bei $\delta = 3.97$ das für Hexuronsäuren typische Dublett von H-5' ($J_{4,5}=8.5$ Hz). Da auch dieses Signal durch diaxiale Kopplung aufgespalten wird, mußte in M-LMF5 die β -D-Glucopyranuronsäure 1'-*O*-glucosidisch mit der 4-OH-Gruppe der Gallussäure verknüpft sein.

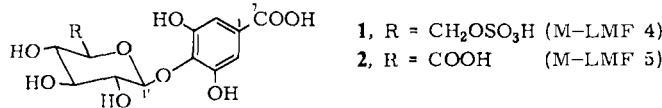
Die Strukturen von Zucker und Aglykon des Phytohormons konnten nach saurer Hydrolyse und Silylierung GC-

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht, W. Bender
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Pflanzenabwehrstoffe, 19. Mitteilung; 18. Mitteilung: [1]. Über die biologische Chemie der Mimosaceae, 10. Mitteilung; 9. Mitteilung: [1].

und GC/MS-analytisch bestätigt werden. Alle Massenspektren (EI und CI) waren mit denen der authentischen Vergleichssubstanzen 3,4,5-Tris(trimethylsiloxy)benzoësäure-trimethylsilylester und Tris(trimethylsilyl)- α , β -glucuron-3,6-lacton identisch. Auch die massenspektrometrische Untersuchung des unhydrolysierten Moleküls unterstützte den Strukturvorschlag. Die niederauflösende FAB-Messung zeigt im Spektrum der negativen Ionen m/z 345 für $M-1$. Bei der hochauflösenden MS von persilyliertem M-LMF5 haben wir als höchste Masse $M-CH_3$ (m/z 835.3065, $C_{33}H_{67}O_{11}Si$, Fehler 0.3 mmu) erhalten.

Die von uns in einer modifizierten Koenigs-Knorr-Reaktion synthetisierte 4- O -(β -D-glucopyranuronyl)gallussäure 2 ist in allen chromatographischen und spektroskopischen Eigenschaften mit dem natürlichen M-LMF5 identisch. Die in der Mimose nur in hormonellen Mengen vorkommende Verbindung löst die spezifische Reizreaktion noch in einer Konzentration von 3×10^{-6} mol/L aus und ist ein weiteres niedermolekulares Phytohormon.



Dieser neue „Leaf Movement Factor“ der Mimose (M-LMF5, 2) ist den bekannten Faktoren wie 1^[1,13] nur scheinbar ähnlich, da sein chemisches und biologisches Verhalten durch die Carboxygruppe im Zuckerteil geprägt wird, die wesentlich schwächer sauer als die Schwefelsäureestergruppe ist. Man darf gespannt sein, ob diese zweite natürliche Strukturvariation der Blattbewegungsstoffe auch in anderen Pflanzen vorkommt oder auf *M. pudica L.* beschränkt ist.

Eingegangen am 23. März 1983 [Z 318]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 818-834

[1] H. Schildknecht, W. Bender, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 111.
[13] H. Schildknecht, K. Schumacher, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2501.

Dephosphorylierende „Ylid-Diketon“-Umlagerung der Arylcaryloxyalkyliden-phosphorane**

Von Ernst Anders* und Thomas Gaßner

Wie wir kürzlich berichteten^[1], entstehen aus Arenkarbonsäurechloriden 1, Aldehyden 2 und Triphenylphosphphan 4 die 1-(Arylcaryloxy)alkyl-triphenylphosphoniumsalze 5^[2], die sich mit starken Basen [Natriumbis(trimethylsilyl)amid 6a^[3a], Lithiumdiisopropylamid 6b^[3b]] in die korrespondierenden 1-(Arylcaryloxy)alkyliden-triphenylphosphorane 7 umwandeln lassen. Die hochreaktiven Ylide 7 (Wittig-Reaktion mit Aldehyden bereits bei -50°C) haben überraschende Eigenschaften: Wird ihre Lösung von -60°C auf Raumtemperatur erwärmt, erhält man die unsymmetrisch substituierten 1,2-Diketone 9 und Triphenylphosphoran 4.

Wir nehmen an, daß primär das carbanionische Zentrum mit dem Acylteil in 7 die Zwitterionen 8 bildet, die unter Abspaltung von 4 zu den Diketonen 9 zerfallen (Ylid-Diketon-Umlagerung). Für die Entstehung von 8

und damit für den *intramolekularen* Verlauf dieser Reaktion sprechen die Resultate eines Kreuzungsexperiments: Eine äquimolare Mischung der Salze 5a und 5b (Tabelle 1) ergibt nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift für 9^[4] die Diketone 9a und 9b. Der Anteil des bei intermolekulärer Reaktion zu erwartenden Kreuzungsprodukts 9c beträgt maximal 1%^[5]. Da die Salze 5 bei großer Variationsbreite der aromatischen Reste R^1 und R^2 in guten Ausbeuten erhältlich sind^[1], handelt es sich bei dem hier vorgestellten Syntheseweg um ein neues Verfahren zur Herstellung unsymmetrisch substituierter 1,2-Diketone.

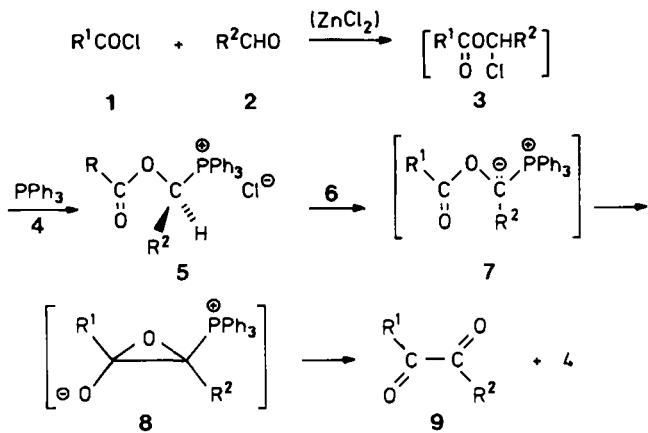


Tabelle 1. 1,2-Diketone 9 aus 5.

| 9 | R^1 | R^2 | Ausb. [%][a] | Fp [°C] |
|---|-----------------------|-----------------------|--------------|------------------------|
| a | C_6H_5 | C_6H_5 | 51, 50 [b] | 92 (95-96 [6a]) |
| b | $p\text{-CH}_2C_6H_4$ | $p\text{-CH}_2C_6H_4$ | 35 | 99-100 (102 [6a]) |
| c | C_6H_5 | $p\text{-CH}_2C_6H_4$ | 39, 53 [c] | 31-32 (31 [6b]) |
| d | $p\text{-CH}_2C_6H_4$ | $p\text{-ClC}_6H_4$ | 34 | 116-117 — |
| e | C_6H_5 | 1-Naphthyl | 31, 51 [c] | 97-98 (102.5-103 [6c]) |
| f | C_6H_5 | 1-Thienyl | 34 | 57-58 (59-60 [6d]) |

[a] Die Ausbeuten wurden nicht optimiert; alle Verbindungen 9 ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] Umsetzung mit 6b. [c] Ergebnis beim Arbeiten in größerer Verdünnung (hier: 500 mL THF/13.5 mmol 5 [4], sonst: 200 mL THF/40 mmol 5, vgl. [1]) nach 6 h bei -30°C .

Eingegangen am 5. April, ergänzt am 16. Mai 1983 [Z 332]

[1] E. Anders, T. Gaßner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 289; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 675.
[2] Die Isolierung des Zwischenprodukts 3 (vgl. P. Bigler, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2381) ist nicht erforderlich.
[3] a) H.-J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1694; b) K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig, G. Wehner, *ibid.* 112 (1979) 2045.
[4] Unter N_2 -Schutz werden bei -60°C zur Lösung von 2.76 g (15 mmol) 6a in 500 mL Tetrahydrofuran (THF) 13.5 mmol 5 gegeben. Die Mischung wird 15-30 min dispersiert (20000 Upm, vgl. [1]) und anschließend 6 h bei -30°C gerührt (5000 Upm). Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und der Rückstand in einer Mischung von 200 mL Ether und 60 mL 1N Salzsäure aufgenommen. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die etherische Phase nacheinander mit 60 mL 1N Salzsäure, 100 mL Wasser und 100 mL gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Der Ether wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (20 cm \times 1.8 cm, Kieselgel 60 (Merck) 70-230 mesh; Benzol/Cyclohexan 1:1) gereinigt. Nach Abtrennen des Vorlaufs (4) werden 9c und 9a analysenrein eluiert, 9a, 9b und 9d werden aus Ethanol, 9f wird aus Petrolether umkristallisiert.
[5] Ergebnis der gaschromatographischen Analyse des Rohprodukts nach Abtrennung von 4 (Packard 472, Trennsäule: 1.8 m \times 3 mm, Diatoport s; 4% OV 17%, 175°C, 0.9 kp/cm² N_2). Die Komponenten wurden anhand der Retentionszeiten von authentischem Material identifiziert. Enthalten sind 9a ($t_R = 25$ min) und 9b ($t_R = 73$ min); der Anteil an 9c ($t_R = 43$ min) ist $< 1\%$ (bezogen auf 9a + 9b).
[6] a) B. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 1474; b) H. H. Hatt, A. Pilgrim, W. J. Hurran, *J. Chem. Soc.* 1936, 93; c) A. McKenzie, A. Kellman, *J. Chem. Soc.* 1934, 412; d) J. H. Biel, E. P. Sprengeler, H. A. Leiser, J. Horner, A. Drukker, H. L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2250.

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Anders, T. Gaßner

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.