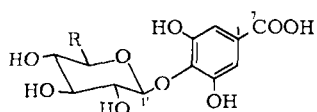


und GC/MS-analytisch bestätigt werden. Alle Massenspektren (EI und CI) waren mit denen der authentischen Vergleichssubstanzen 3,4,5-Tris(trimethylsiloxy)benzoesäure-trimethylsilylester und Tris(trimethylsilyl)- α,β -glucuron-3,6-lacton identisch. Auch die massenspektrometrische Untersuchung des unhydrolysierten 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, $C_{33}H_{67}O_{11}Si_7$, 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.



1, R = CH_2OSO_3H (M-LMF 4)
2, R = COOH (M-LMF 5)

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 Blattbewegungstoffe 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 Arylcarbonyloxyalkyliden-phosphorane**

Von Ernst Anders* und Thomas Gaßner

Wie wir kürzlich berichteten^[1], entstehen aus Aren-carbonsäurechloriden **1**, Aldehyden **2** und Triphenylphosphan **4** die 1-(Arylcarbonyloxy)alkyl-triphenylphosphoniumsalze **5**^[2], die sich mit starken Basen [Natriumbis(trimethylsilyl)amid **6a**^[3a], Lithiumdiisopropylamid **6b**^[3b]] in die korrespondierenden 1-(Arylcarbonyloxy)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 Triphenylphosphan **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 intermolekularer 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.

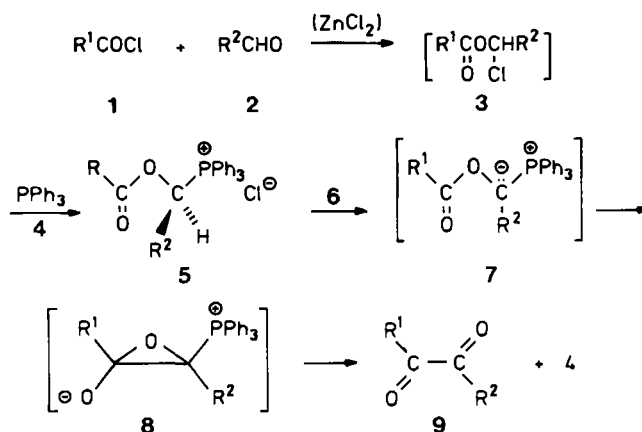


Tabelle 1. 1,2-Diketone **9** aus **5**.

9	R ¹	R ²	Ausb. [%][a]	Fp [°C]
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	51, 50 [b]	92 (95–96 [6a])
b	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	35	99–100 (102 [6a])
c	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	39, 53 [c]	31–32 (31 [6b])
d	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	34	116–117 —
e	C ₆ H ₅	1-Naphthyl	31, 51 [c]	97–98 (102.5–103 [6c])
f	C ₆ H 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 N₂-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 dispergiert (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 1 N Salzsäure aufgenommen. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wird die etherische Phase nacheinander mit 60 mL 1 N Salzsäure, 100 mL Wasser und 100 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ 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 **9e** 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 N₂). 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.