

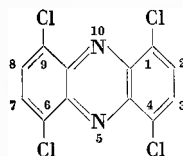
KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Kristallographische Untersuchungen über Chlorverbindungen von Phenazin*

2. Mitteilung

Über die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Chlorverbindungen des Phenazinkerns wurde schon ausführlich berichtet^{1, 2, 3}. Besonders durch Chlorierung des Phenazins in chlorwasserstoffsäurem Milieu wurden verschiedene α -Substitutionsprodukte hergestellt, d. h. 1-Chlorphenazin, 1,4-Dichlorphenazin, 1,4,6-Trichlorphenazin und 1,4,6,9-Tetrachlorphenazin. Die Strukturformeln dieser Verbindungen wurden mit Hilfe synthetischer Methoden (das heißt Wohl-Auesche Reaktion⁴) zugeschrieben. Durch Chlorierung des Diacetyldihydrophenazins wurde dagegen ein anderes Tetrachlorphenazin hergestellt, welchem wir durch eine röntgenographische Strukturbestimmung die dem 2,3,7,8-Tetrachlorphenazin entsprechende Formel endgültig zugewiesen haben⁵. Zum Vergleich mit dieser Verbindung haben wir eine röntgenographische Strukturbestimmung des isomeren α -tetrasubstituierten Produkt $C_{12}H_4N_2Cl_4$ unternommen. Die Strukturformel des 1,4,6,9-Tetrachlorphenazins:



wurde schon durch eine Wohl-Auesche Kondensation zwischen 2,5-Dichlornitrobenzol und 2,5-Dichloranilin ermittelt.

Herstellung von 1,4,6,9-Tetrachlorphenazin
nach S. Maffei und Mitarbeitern

Durch Wohl-Auesche Kondensation zwischen 2,5-Dichlornitrobenzol und 2,5-Dichloranilin erhält man nach Entfernung der dampfflüchtigen Produkte (in Wasserdampfstrom) eine braune Masse, die zuerst öfters mit Äthylalkohol und danach mit wenig siedendem Eisessig ausgewaschen wird. Der Rückstand wird aus siedendem Eisessig kristallisiert, wobei in essigsaurem Milieu mit wenig Zink reduziert und die grünliche Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure wieder oxidiert wird.

* Eingegangen am 9. März 1964.

¹ S. MAFFEI, S. PIETRA und A. CATTANEO, *Gazz. Chim. Ital.* 83 (1953) 327.

² S. MAFFEI, S. PIETRA und A. CATTANEO, *Gazz. Chim. Ital.* 83 (1953) 812.

³ S. MAFFEI, S. PIETRA und A. CATTANEO, *Gazz. Chim. Ital.* 84 (1954) 746.

⁴ A. WOHL und W. AUE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 34 (1901) 2442.

⁵ B. BOVIO, R. CURTI, S. LOCCHI und V. RIGANTI, *Chimia* 18 (1964) 22.

Genügend gut gestaltete Kristalle haben wir durch langsame Abkühlung aus Chloroform erhalten: gelbe prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 333°C. Das für die Identifizierung der Verbindung charakteristische Infrarotspektrum ist in Abb. 1 wiedergegeben.

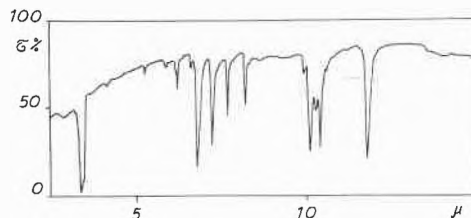


Abb. 1. Infrarotspektrum von 1,4,6,9-Tetrachlorphenazin, in Nujol

Röntgendaten

Die Kristalle erwiesen sich als monoklin und ergaben folgende Gitterkonstanten:

$$a = 3,95 \text{ \AA} \quad b = 14,06 \text{ \AA} \quad c = 10,80 \text{ \AA} \quad \beta = 94^\circ 37'$$

$$\text{Volumen der Elementarzelle: } 598 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Dichte (durch Flotation): } 1,75 \text{ gcm}^{-3}$$

$$\text{Berechnete Dichte: } 1,76 \text{ gcm}^{-3}$$

$$Z = 2$$

Die Nadelachse des Kristalls wurde als a -Achse gewählt. Der Kristall wurde für die Weissenberg-Aufnahmen um die a -Achse gedreht, was die $0kl$ -, $1kl$ - und $2kl$ -Reflexe ergab. Die integrierten Intensitäten wurden nach der Multipelfilmtechnik registriert. Mit dem gleichen Kristall wurden die $hk0$ - und $h0l$ -Reflexe auf der Präzessionskamera nach BUEGER aufgenommen. Die Intensitäten wurden visuell und photometrisch bestimmt. Es wurde keine Absorptionskorrektur angebracht, dagegen wurden die Intensitäten für die a_1 - a_2 -Aufspaltung korrigiert. Es erfolgten Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsfaktor und zuletzt wurden die $|F_0|$ -Werte mit Hilfe der Methode von WILSON auf absolute Basis gebracht: diese Skala wurde durch den Vergleich der beobachteten Struktur Faktoren mit den berechneten später verbessert. Aus den systematischen Auslöschungen erfolgt eindeutig die Raumgruppe $P2_1/n-C_{2h}^5$.

Strukturbestimmung

Es wurde zuerst auf einem Von-Eller-Photosummator die Patterson-Projektion entlang der a -Achse angefertigt. Diese Projektion ergab eine Gruppe starker Patterson-Cl-Cl-Vektoren, die der ungefähren Lage der Chloratome in der yz -Ebene entsprechen. Ein schematisches Molekülmodell auf Grund der Lage der Chloratome, mit sinnvollen Bindungslängen und Valenzwinkeln gebaut, erlaubte die Berechnung der Struktur Faktoren, mit deren Vorzeichen eine Fourier-Synthese entlang der a -Achse durchgeführt wurde. Aus dieser konnten die Atomparameter y und z aller Atome mit hinreichender Genauig-

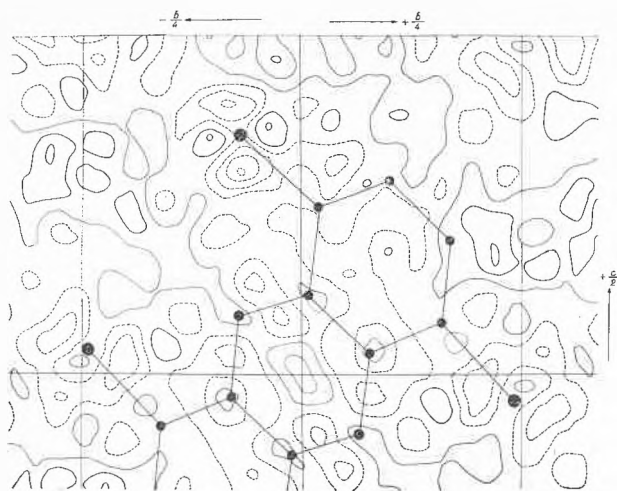


Abb. 2. Differenzsynthese ($F_0 - F_c$) auf der yz -Ebene. Die Null-Linie ist ausgelassen. Negative Hörschichtlinien sind gestrichelt, positive Hörschichtlinien sind ausgezogen. Die Äquidistanz beträgt $0,4 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-2}$

keit bestimmt werden, mit denen der gewonnene Zuverlässigkeitsfaktor für die $0kl$ -Reflexe 0,38 betrug. Die weitere Verfeinerung der Struktur wurde mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese entlang der a -Achse ausgeführt, wobei der R -Wert für die $0kl$ -Reflexe auf 0,13 fiel. Der Temperaturfaktor wurde mit $2,20 \text{ Å}^2$ eingesetzt. Nach der Durchführung dieser Verfeinerung wurde die in Abb. 2 wiedergegebene Differenz-Fourier-Synthese erhalten.

Über die dreidimensionale Verfeinerung der Struktur, die gegenwärtig noch im Gange ist, werden wir nach Abschluß der Untersuchungen berichten.

Wir danken Herrn Professor G. F. BETTINETTI für das IR-Spektrum der Verbindung. Die Berechnungen wurden auf der elektronischen Rechenmaschine «Elea 6001» durchgeführt, die sich am «Centro di calcoli numerici» der Universität Pavia befindet.

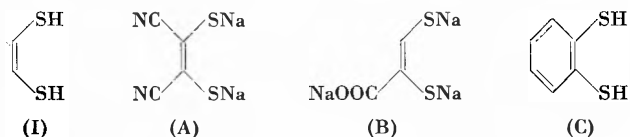
BRUNA BOVIO, RENATO CURTI, STELIO LOCCHI
und VINCENZO RIGANTI

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Pavia (Italia)

cis-Dimercaptoäthylen*

Das *cis*-Dimercaptoäthylen (Äthylendithiol bzw. Dithioreduktion) (I) ist ein bedeutsamer Baustein für Ringschlußsynthesen zu Heterozyklen mit konjugierter Schwefelverknüpfung. Wir benötigten diese Verbindung im Anschluß an unsere Arbeiten über Ringschlußreaktionen von Brenzcatechin¹, *N,N'*-Dimethyl-*o*-phenylen-diamin² und *o*-Dimercaptobenzol³ mit vorzugsweise 1,4-Dihalogenbutenen.

Als bisher bekannte Abkömmlinge von (I) dürfen das Natrium-Dimercaptomaleinsäuredinitril⁴ (A), die (nicht in Substanz isolierte) Natriumdimercaptoacrylsäure⁵ (B) und unter Umständen das *o*-Dimercaptobenzol (C) genannt werden. Die freien Mercaptane von (A) und (B) sind unbekannt. Die Existenz der Salze (A) und (B) berechtigt zu der Frage, inwieweit die Konfigurationsstabilität notwendig an die Gegenwart elektronegativer Substituenten (z. B. CN, COOH) gebunden ist.



* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 16. März 1964.

3. Mitteilung über «Mittlere Heteroringe».

2. Mitteilung Zit.².

¹ W. SCHROTH, J. REINHARDT, K. KRÄNKE und B. STRECKENBACH, *Z. Chem.* 3 (1963) 288.

² W. SCHROTH und B. STRECKENBACH, *Z. Chem.* 3 (1963) 465.

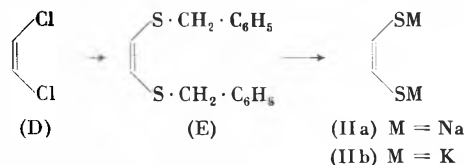
³ W. SCHROTH et al., *Z. Chem.*, in Vorbereitung.

⁴ G. BÄHR und G. SCHLEITZER, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1771; 90 (1957) 438; G. BÄHR, *Angew. Chem.* 68 (1956) 525; H. E. SIMMONS et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4746, 4756, 4772, 4782.

⁵ K.-D. GUNDERMANN und G. PAPE, *Chem. Ber.* 95 (1962) 2076.

Wir fanden, daß das Natriumsalz (IIa) des *cis*-Dimercaptoäthylens einfach durch reduktive Entbenzylierung von *cis*-Dibenzyl-äthylendithioäther⁶ (E) mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten werden kann. Hierbei wurde (IIa) nicht in Substanz gewonnen, sondern sofort in ammoniakalischer oder – nach Verdampfen des Ammoniaks und Entfernen des nebenher (bis 30%) gebildeten Dibenzyls – in alkoholischer Lösung mit Halogeniden umgesetzt. Als wesentlich und präparativ vorteilhafter erwies sich die reduktive Spaltung von (E) mit Natrium in Alkohol, da auf diese Weise das Natriumsalz (IIa) direkt, kristallin und bei entsprechender Reaktionsführung in bis zu 90prozentiger Ausbeute anfällt. (IIa) kann bei Feuchtigkeitsausschluß und zweckmäßig unter Stickstoff gelagert werden.

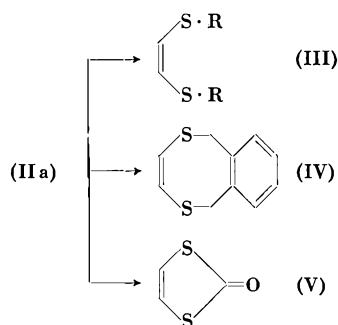
Der als Vorstufe dienende *cis*-Dibenzyl-äthylendithioäther⁶ (E) ist in einem Eintopfverfahren aus Benzylchlorid, Thioharnstoff und *cis*-Dichloräthylen (D) rationell zugänglich. Versuche, durch Umsetzung von (D) mit Na_2S oder Na_2S_2 in flüssigem Ammoniak nach der Verfahrensweise von BRANDSMA und WIJERS⁷ direkt zu (IIa) zu gelangen, brachten nicht den gewünschten Erfolg.



⁶ E. FROMM, H. BENZINGER und F. SCHÄFER, *Liebigs Ann. Chem.* 394 (1912) 325.

⁷ L. BRANDSMA und H. F. WIJERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 68.

Der Konstitutionsbeweis für (IIa) stützt sich einmal auf die Reaktion mit Halogeniden zu *cis*-Äthylendithioäthern des Typs (III): R = C₂H₅, Sdp.₁₂ 103°C, Smp. des Disulfons 90,5°C, identisch mit dem nach Zit.^{6,8} erhaltenen Präparat; R = CH₂C₆H₅ (identisch mit dem Ausgangsmaterial E⁶); R = COC₆H₅ (Smp. 80°C); R = 2,4-Dinitrophenyl (Smp. 217°C). Konstitutionsbeweisend ist ferner die Eignung von (IIa) zu Ringschlußreaktionen mit Dihalogeniden. Angeführt seien die Umsetzung von (IIa) mit *o*-Xylylenbromid zum 1,6-Dihydro-2,5-benzodithiocin (IV) (Smp. 82°C; Cyclopentadien-Addukt des Disulfons, Smp. 297°C) und mit Phosgen zum 1,3-Dithiolon-(2)^{9,10} (V):



Reduktive Spaltung von (IV) (mit Na in flüssigem NH₃ oder Alkohol) und auch Einwirkung von Natriumäthylat auf (V) geben das Natriumsalz des *cis*-Dimercaptoäthylens (IIa) zurück. Da wir (IV) auch durch Umsetzung von *cis*-Dichloräthylen (D) mit *o*-Xylylenmercaptan (in allerdings nur 15prozentiger Ausbeute) erhielten und (V) auf anderen Wegen zugänglich ist^{9,10}, stehen zwei weitere, wenn auch weniger rationelle Verfahren für die Gewinnung von (IIa) zur Verfügung. Einen präparativen Vorzug könnte die alkalische Spaltung substituierter 1,3-Dithiolone-(2)¹⁰ zu jeweilig *substituierten cis*-Dimercaptoäthylenen bieten. Das Natriumsalz (IIa) löst sich gut in Wasser, Methanol, weniger gut bzw. nicht in den höheren Alkoholen. Aus methanolischer Lösung können mit alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz (IIb), aus essigsaurer Lösung ein ziegelrotes Bleisalz und mit Cu^{II}- oder Ni^{II}-Salzen schwarze Komplexe gefällt werden.

Das aus (IIa) unter schonenden Bedingungen freigelegte *cis*-Dimercaptoäthylen oder Dithioreduktion (I) ist eine bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit haltbare, leichtbewegliche Flüssigkeit von widerlichem Geruch und stark schleimhautreizender Wirkung. Die Verbindung di- und polymerisiert sehr leicht in methanolischer Lösung, bei Einwirkung von etwas Alkali augenblicklich und mit starker Wärmetönung. Es konnten zwei verschie-

dene Dimere gefaßt werden: das eine bildet eine bei 106°/0,12 Torr siedende Flüssigkeit (n_D^{20} 1,6795), das andere bei 123° schmelzende Kristalle (Smp. des Dibenzoylderivates 183°). Auf ihre Konstitution soll in anderem Zusammenhang eingegangen werden. Einen Eindruck von der Unbeständigkeit des Dithioreduktion (I) bei 20°C vermittelt der Brechungsindex (n_D^{20}). Er beträgt ursprünglich 1,6118, nach jeweils 30 Minuten 1,6440; 1,6672; 1,6778; 1,6829; 1,6858 und als Grenzwert 1,6880. Beständiger ist (I) in Lösung und relativ stabil bei -70°C.

Als Beweis für das Vorliegen der Verbindung (I) kann u. a. die gefundene Summenformel C₂H₄S₂ und die Benzoylierung zu dem auch aus (IIa) erhaltenen Dibenzoylderivat (III) (R = COC₆H₅) gezählt werden. Im IR-Spektrum^{11,13} erscheint unmittelbar nach Auftragen von (I) auf die Küvettenfenster (bei Zimmertemperatur) die relativ starke CH-Valenzschwingung der *cis*-HC=CH-Gruppierung bei 3040 cm⁻¹, dagegen nur andeutungsweise die CH-Valenzschwingung einer CH₂-Gruppierung bei 2920 cm⁻¹. Im Verlaufe von etwa 20 Minuten (bei laufender Betriebsdauer) erlischt die 3040-cm⁻¹-Bande, während die 2920-cm⁻¹-Bande zu voller Intensität gelangt. Im gleichen Maße verschwindet eine Bande bei 660 cm⁻¹, möglicherweise die der *cis*-CH-Wagging-Schwingung. Auch das NMR-Spektrum^{12,13} (in CCl₄ mit Tetramethylsilan als Referenzsubstanz) vom AA'X-Typ steht in voller Übereinstimmung mit Konstitution (I). Die chemischen Verschiebungen betragen: $\tau_{SH} = 6,80$ p.p.m., $\tau_{CH} = 3,62$ p.p.m. (Kopplungskonstanten: $I_{AX} = 6,57$ Hz, $I_{A'X} = 1,92$ Hz). Im Gegensatz zu Äthandithiol vermag (frisch aus der wäßrigen Lösung des Salzes abgeschiedenes) (I) Methylorange relativ rasch zu entfärben. Die gleiche Wirksamkeit hat *o*-Dimercaptobenzol, so daß dieses Verhalten wohl eher dem erhöhten Reduktionsvermögen der C=C-SH-Gruppe und weniger einem spezifischen «Reduktion-Charakter»¹⁴ zuzuschreiben ist.

Wir teilen im folgenden einige in unserem Laboratorium bewährte Arbeitsvorschriften mit:

Isomerisierung von *trans*- zu *cis*-Dichloräthylen

2250 g kommerzielles *trans*-Dichloräthylen und 100 g Brom werden 8 Stunden unter Bestrahlung (500-W- oder UV-Lampe) rückfließend gekocht. Danach destilliert man über eine 1m-Raschig-Kolonnen und fängt das *cis*-Dichloräthylen ab 59°C auf. Der ab etwa 48°C übergehende Vorlauf wird erneut der Isomerisierung zugeführt. Insgesamt können 1600 g *cis*-Form rein erhalten werden.

¹¹ Aufgenommen mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiß, Jena.

¹² Aufgenommen mit dem KIS 25 von Trüb, Täuber, Zürich (nach dem Seitenbandverfahren)

¹³ Für die Diskussion der IR-Spektren sei Herrn Dr. R. BORSCH vom Institut für Organische Chemie, für die Interpretation der NMR-Spektren Herrn A. ZSCHUNKE vom Physikalischen Institut der hiesigen Universität gedankt.

¹⁴ Vgl. auch H. v. EULER und B. EISTERT, *Chemie und Biochemie der Reduktionen und Reduktonate*, Stuttgart 1957.

⁶ H. J. BOONSTRA und J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 866.

⁹ F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH und R. EMMOTT, *J. Chem. Soc. (London)* 1953, 292.

¹⁰ Vgl. D. LEAVER, W. A. H. ROBERTSON und D. M. MCKINNON, *J. Chem. Soc. (London)* 1962, 5104; *Proc. Chem. Soc. (London)* 1960, 252.

cis-Dibenzyl-äthylendithioäther⁶ (E)

Im 4-Liter-Dreihalskolben (ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter usw.) werden 228 g Benzylchlorid, 152 g Thioharnstoff und 400 ml Alkohol 6 Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach Zugabe von 2000 ml Alkohol und 570 g KOH (am folgenden Morgen) läßt man weitere 4 Stunden kochen. Zu der siedenden Lösung tropft man innerhalb einer Stunde 120 g *cis*-Dichloräthylen. (Durch ein auf den Kühler aufgesetztes T-Stück streicht ein N₂-Strom. In einem Fall, bei dem ohne N₂-Schutz gearbeitet wurde, kam es zu einer sehr heftigen Explosion durch das selbstentzündliche, intermediär auftretende Chloracetylen¹⁵). Nach dem Zutropfen läßt man noch 5 bis 6 Stunden kochen und saugt anschließend durch eine vorgewärmte Fritte, spült mit heißem Alkohol nach und kristallisiert das (über Nacht) ausgeschiedene Rohprodukt aus (mindestens 2,5 l) Alkohol um. Weiße glänzende Blättchen oder Nadeln. Smp. 61°. Ausbeute etwa 160 g (65% bezogen auf eingesetztes Benzylchlorid).

Dinatrium-*cis*-Dimercaptoäthylen (IIa)

In einem (mit kräftigem Rührer und Rückflußkühler versehenen) 4-Liter-Dreihalskolben werden 163 g *cis*-Dibenzyl-äthylendithioäther in 600 ml Alkohol vorgelegt. Bei einer Badtemperatur von 105°C gibt man sukzessive, anfangs sehr langsam 120 g Natrium (Dauer etwa 30 Minuten). Zunächst wird nur gelegentlich, nach Beginn der Ausscheidung von (IIa) heftig gerührt; schließlich resultiert ein zäher Substanzbrei, in dem geschmolzenes Natrium fein verteilt vorliegt. Man läßt anschließend 1 Liter Alkohol bei kräftigem Rühren und Steigen der Badtemperatur auf 120°C (während etwa 20 Minuten) zufließen und hält noch 45 bis 60 Minuten bei 130°C. Nach Abnahme des Heizbades fügt man 1 Liter Toluol und 0,5 Liter Alkohol

¹⁵ Vgl. W. E. TRUCE, M. M. BOUDAKIAN, R. F. HEINE und R. J. M. McMANIMIE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2743.

hinzu, kühlt (unter N₂-Schutz) auf Zimmertemperatur, saugt (auf einer möglichst großen G3-Fritte) ab, wäscht mit 1 Liter Äther nach und trocknet über P₄O₁₀ am Wasserstrahlvakuum. Ausbeute etwa 75 g (91% der Theorie). Mikroskopisch kurze Nadeln. Das Präparat ist nicht völlig analysenrein, genügt aber für weitere Umsetzungen (C₂H₂S₂Na₂) (136,15); ber. S 47,09, gef. S 45,88). Das durch Umfällung mit alkoholischer Kalilauge erhaltliche *Kaliumsalz IIb* (kurze Stäbchen) kann aus Methanol umkristallisiert werden (C₂H₂S₂K₂ (168,37); ber. S 38,08 gef. S 37,83; nach Trocknen über P₄O₁₀ bei 1 Torr). Sowohl (IIa) als (IIb) sind hygroscopisch.

***cis*-Dimercaptoäthylen (I)**

50 g (IIa) werden in 60 ml Wasser (unter Kühlung) gelöst und (in einem gestreckten 1-Liter-Kolben) mit 300 ml Äther überschichtet. Unter zeitweiligem Kühlen im Methanol/CO₂-Bad und kräftigem Schütteln gibt man in kleinen Anteilen zunächst 100 ml 2-*n* Salzsäure, dann 25prozentige Salzsäure (etwa 90 ml) bis zur schwach sauren Reaktion. Durch Zugabe von etwas 2-*n* Natronlauge soll eine ganz schwach alkalische Reaktion erreicht werden. Nach Zugabe weiterer 100 ml Äther wird die (laufend kühl gehaltene) Ätherphase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 100 ml erneut ausgezogen. Die vereinigten und mit Na₂SO₄ getrockneten Ätherauszüge werden sofort am Wasserstrahlvakuum¹⁶ abgezogen. Den Rückstand (50 g) destilliert man bei 0,2 Torr¹⁶. (I) geht bei 25–26°C über. Nach Redestillation erhält man 20 g (I) (59% der Theorie) (C₂H₄S₂ (92,18); ber. C 26,05, H 4,37, S 69,57; gef. C 26,38, H 4,28, S 69,54; Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: gef. 93,0; 94,5).

¹⁶ Die Vorlage befindet sich im Methanol/CO₂-Bad.

W. SCHROTH und J. PESCHEL

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Zur Struktur von Vobasin-methojodid*

Die vor kurzem¹ aufgestellte Strukturformel des Vobasins wurde durch röntgenographische Untersuchung des Methojodids bestätigt. Vobasin-methojodid kristallisiert als Hydrat in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ mit *a* = 10,25, *b* = 12,67 und *c* = 18,04 Å. Mit Hilfe der Schweratommethode gelang es, die Lage aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome zu bestimmen.

Wie aus dem sich ergebenden Modell (vgl. Abb. 1) zu ersehen ist, liegen der Indolkern, die Ketogruppe und die Kohlenstoffatome 6 und 14 beinahe in einer Ebene. Die 5 Kohlenstoffatome 6, 5, 16, 15 und 14 sind in einer zweiten Ebene fast senkrecht dazu. Bezüglich letzterer Ebene steht der Piperidinring *trans* zum Indolkern, und zwar annähernd parallel zu diesem mit einem Abstand der beiden Ringebenen von etwa 1,5 Å. Der Piperidinring liegt in der Sesselform vor. Die Geometrie der Äthy-

lidengruppe ist derart, daß C-18 und C-15 *cis*-ständig sind. Der Methylkohlenstoff der Estergruppe liegt in kleinem Abstand (etwa 4 Å) über dem Pyrrolring, was mit den aus NMR-Spektren gezogenen Schlüssen übereinstimmt^{1,2}. Es ist daher zu erwarten, daß die freie Drehbarkeit der Estergruppe durch die räumlich be-

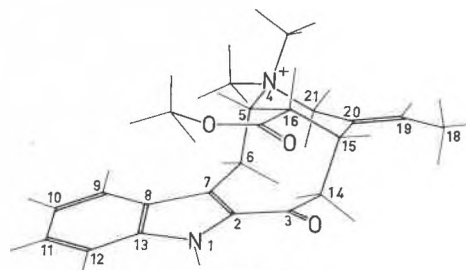


Abb. 1

* Eingegangen am 23. März 1964.

¹ U. RENNER, D. A. PRINS, A. L. BURLINGAME und K. BIEMANN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2186.

² M. P. CAVA, S. K. TALAPATRA, J. A. WEISBACH, B. DOUGLAS und G. O. DUDEK, *Tetrahedron Letters* 1963, Nr. 2, S. 53.

nachbarte Ketogruppe und C-2 stark behindert ist. Der Abstand zwischen N-4 und C-3 im starren bicyklischen Ringsystem beträgt etwa 5 Å, was erklärt, daß zwischen diesen Atomen keine transannuläre Wechselwirkung auftritt. Es ist daher verständlich, daß der Ringschluß zu einem β -Carbolinderivat vom Typus des Macusin B bis jetzt experimentell nicht durchgeführt werden konnte¹.

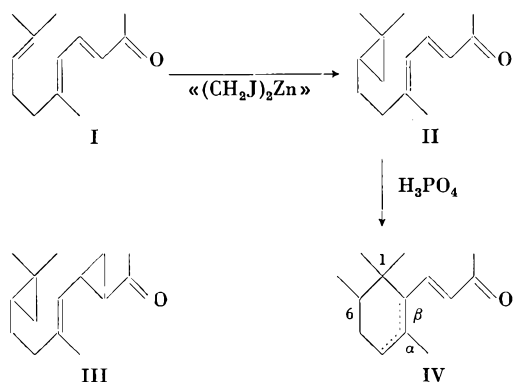
Die weitere Verfeinerung der Struktur ist im Gange. Darüber sowie über den kristallographischen Teil der Strukturbestimmung wird an anderer Stelle berichtet.

H. JAGGI und U. RENNER

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy AG, Basel

Eine zweistufige Synthese der Irone aus «Pseudojonon»*

Der betont elektrophile Charakter des Methylenierungsreagens der Simmons-Wittigschen Cyclopropan-synthese¹ legte den Versuch einer selektiven Methylenierung der isolierten Doppelbindung des «Pseudojonons» nahe, denn vom entsprechenden Monomethylenierungsprodukt durfte erwartet werden, daß es sich durch säurekatalysierte Zyklisierung direkt in das Isomerengemisch der riechstofftechnisch wertvollen Irone überführen läßt². Wir berichten hier über die bisherigen Ergebnisse der in dieser Richtung angestellten Versuche.



II und 5 bis 15% des «Bis-methylen-pseudojonons» III enthält. Die beiden gaschromatographisch isolierten Methylenierungsprodukte II und III sind durch die folgenden Daten charakterisiert.

	II	III
GC (I_{190}^A/I_{190}^P) ⁵	1597/1964	1552/1855
n_D^{20}	1,5210	1,4808
d_{20}	0,898	0,899
C/H gef.	81,41/10,92%	81,76/10,98%
ber.	81,50/10,75%	81,56/10,97%
MS: m/e (M)	206 (C ₁₄ H ₂₂ O)	220 (C ₁₅ H ₂₄ O)
UV: λ_{max} (ϵ) in C ₂ H ₅ OH	294 m μ (24400)	231 m μ (6500) 280 m μ (620/Schulter)
IR: (C=O/C=C)-Region (ohne Lsm.)	1687, 1666, 1632, 1588 cm ⁻¹	1698 cm ⁻¹
NMR: Vinyl- und Cyclopropan-Region (δ -Werte in p.p.m.; Varian A-60; CCl ₄)	7,50 → 7,06 (m/1 H) 6,08 → 5,79 (m/2 H) 0,5 → -0,18 (m/3 H)	4,54 (d/J ~ 8/1 H) 0,50 → -0,20 (m/3 H) + 4 zusätzliche Protonen im Bereich 2,2 bis 0,5 p.p.m.

«trans-Pseudojonon» I liefert bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Bisjodmethylzink³ in 0,6 bis 0,7 molarer ätherischer Lösung⁴ in 70 bis 80% Ausbeute ein Reaktionsgemisch (Siedintervall 0,1 Torr ~ 90 bis 110°), das durchschnittlich neben 10 bis 20% Ausgangsmaterial, 60 bis 80% des «trans-Methylen-pseudojonons»

Die Zyklisierung des Monomethylenierungsproduktes II mit 84prozentiger Phosphorsäure bei -10°C während 20 Minuten ergibt in etwa 70% Ausbeute ein Irongemisch, das auf Grund der gaschromatographischen Analyse aus etwa 55% (\pm)-2,6-trans- α -Iron, etwa 30% (\pm)-2,6-cis- α -Iron und etwa 10% β -Iron (vgl. IV²) besteht. In einem der Versuche wurden diese Komponenten durch präparative Gaschromatographie isoliert und durch Verbrennungsanalysen, Retentionsindizes, UV- und IR-Spektren⁶ identifiziert.

* Eingegangen am 11. April 1964.

¹ a) H. E. SIMMONS und R. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4256; 80 (1958) 5323.

b) G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH, *Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 1.

c) G. WITTIG und F. WINGLER, *Liebigs Ann. Chem.* 656 (1962) 18.
² Über bisher bekanntgewordene Ironsynthesen vgl. die Zusammenstellungen von H. SCHINZ in L. ZECHMEISTER, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Band 8 (1951) S. 146; D. MERKEL in E. GILDEMEISTER und F. HOFFMANN, *Die ätherischen Öle*, Band IIIc (1963) S. 395.

³ Hergestellt nach G. WITTIG und F. WINGLER, *loc. cit.* 1c.

⁴ Siedetemperatur während 2 Stunden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit; die Reaktionsbedingungen sind kritisch.

⁵ E. sz. KOVÁTS, *Z. anal. Chem.* 181 (1961) 351; *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1915.

⁶ Ebenso durch das NMR-Spektrum im Falle des (\pm)-2,6-trans- α -Irons.

⁷ Firmenich & Cie., Laboratoires de Recherches, Genève.

DOROTHEE FELIX, M. STOLL⁷ und A. ESCHENMOSER
Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich