

- a) $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = >CHOH$
 b) $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = >CO$
 c) $R_1 = \text{Vinyl}$; $R_2 = >CO$; Propionsäure frei
 d) $R_1 = \text{CHOH-CH}_3$; $R_2 = >CHOH$
 e) $R_1 = \text{CHOH-CH}_3$; $R_2 = >CO$
 f) wie e), jedoch Doppelbdg. zwischen 7 u. 8

Bei der Synthese von Phäophorbid a (IIe), dem Grundkörper von Chlorophyll a, bot sich [2-Desvinyl]-2-acetyl-isochlorin e₄ als Ausgangsmaterial an (Ib). Diese Verbindung ist durch Abbau²⁾ oder auch synthetisch zugänglich: Synthese von 2-Desäthyl-phyllolophyrin (Ic)³⁾, Übergang zu 2-Desvinyl-phyllolchlorin (Id) und mehrstufige Überführung in 2-Desvinyl-isochlorin e₄ (Ie)⁴⁾, Einführung von zwei Acetyl-Resten in 2- und 6-Stellung und Abspaltung des 6-Substituenten⁵⁾. Damit wurde die Teilsynthese von Ib²⁾ zur Totalsynthese ergänzt.

Von der Stufe des 2-Desvinyl-phyllolchlorins (Id) ab wurde die Synthese mit optisch-aktivem Material ausgeführt, das durch Abbau von natürlichem Chlorophyll gewonnen wurde.

Mit NaBH_4 konnten wir Ib in guter Ausbeute in das Carbinol If überführen. Dessen Fe-Komplex läßt sich mit asymm. Dichlormethyläthyläther unter Ringbildung zwischen der γ -Eissigsäure und 6-Stellung umsetzen. In noch unbekannter aber reversibler Weise reagiert der Äther außerdem mit der CHOH-CH_3 -Gruppe in 2-Stellung. Versetzt man das Reaktionsprodukt alkalisch, und verestert mit Diazomethan, so entsteht 2. α -Hydroxy-meso-9-hydroxy-(desoxo)-methylphäophorbid a (IId), das wir auch durch Reduktion der CO-Gruppe des 2. α -Hydroxy-mesomethylphäophorbrids a (IIe) mit NaBH_4 erhielten. Prismen, $Fp = 211^\circ\text{C}$. Die aus Ib und IIe dargestellten Verbindungen IId waren bezüglich ihrer Spektren, ihrer Salzsäurezahl und ihres Verhaltens gegen Jodwasserstoff/Eisessig identisch. Beide lassen sich mit PtO_2/O_2 in Eisessig in 2. α -Hydroxy-mesomethylphäophorbid a (IIe) überführen. Dessen Behandlung mit Jodwasserstoff/Eisessig liefert nach Oxydation der zunächst gebildeten Leukoverbindung 2. α -Hydroxy-phäophorpyrin a₆ (IIIf), das ein charakteristisches Spektrum besitzt. Seine Verseifung führt zu 2. α -Hydroxy-chlorophorpyrin e₆, das ebenfalls spektroskopisch mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurde.

Il läßt sich mit Salzsäure partiell verscifern (freie Propionsäure). Die Wasserabspaltung an der Hydroxyäthylgruppe in 2-Stellung führt zum Phäophorbid a (IIc)⁶. Die Einführung von Phytol und Magnesium am Phäophorbid a ist bereits früher gelungen⁷⁾, so daß die hier beschriebene Teilsynthese des Phäophorbrids a, abgesehen von der Racemspaltung, zugleich die Totalsynthese des Chlorophyll a darstellt.

Eingegangen am 10. Februar 1960 [Z 876]

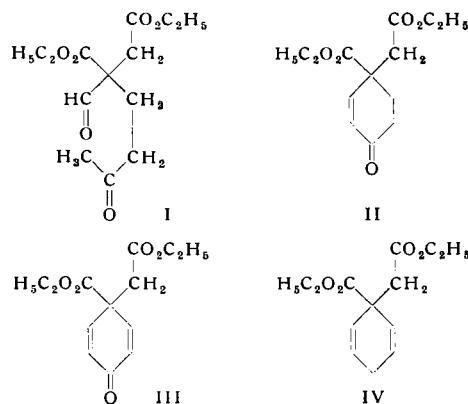
- 1) H. Fischer u. F. Gerner, Liebigs Ann. Chem. 559, 77 [1947]. — 2) H. Fischer u. J. Ortiz-Velez, ebenda 540, 228 [1939]. — 3) A. Treibs u. R. Schmidt, ebenda 577, 105 [1952]. — 4) M. Strell u. A. Kalofanoff, ebenda 577, 97 [1952]; Angew. Chem. 66, 445 [1954]. — 5) H. Fischer, F. Gerner, W. Schmelz u. F. Balaz, Liebigs Ann. Chem. 557, 134 [1944]. — 6) H. Fischer, H. Mittenzwei u. D. B. Hevér, ebenda 545, 154 [1940]. — 7) R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, J. Springer, Berlin 1913; H. Fischer u. W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 519, 250 [1935]; H. Fischer u. G. Spielberger, ebenda 510, 163 [1934].

Zur Darstellung in 4-Stellung carbäthoxy-substituierter Cyclohexa-dienone

Von Doz. Dr. H. PLIENINGER und Dipl.-Chem. G. EGE
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Formylbernsteinsäure-diäthylester gibt mit Methylvinylketon in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat das Michael-Addukt I ($Kp = 135-138^\circ\text{C}/0,15\text{ mm}$, $n_D^{20} = 1,4517$, Ausb. 75 % d. Th., Bissemicarbazone $Fp = 198^\circ\text{C}$). Cyclisierung von I in Benzol in Gegenwart von Piperidinacetat ergibt II in 65-70 % Ausbeute (2,4-Dinitrophenylhydrazone, $Fp = 130^\circ\text{C}$); nach Reinigung über das Semicarbazone ($Fp = 169-170^\circ\text{C}$): $Kp = 131^\circ\text{C}/0,12\text{ mm}$, $n_D^{20} = 1,4805$, $\lambda_{\text{max}} = 220\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,08$. Dehydrierung von II mit Selendioxyd in tert.-Butylalkohol¹⁾ ergibt ein Öl, das nach Destillation bei

0,2 mm eine UV-Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 237\text{ m}\mu$ mit $\log \epsilon = 4,15$ aufweist; Semicarbazone $Fp = 144-145^\circ\text{C}$; Dinitrophenylhydrazone $Fp = 125-127^\circ\text{C}$. Die Analysen stimmen gut auf die Formulierung III.



Die gleiche Verbindung erhält man bei der Oxydation des Dien I mit tert. Butylchromat²⁾. (Identität der Semicarbazone und 2,4-Dinitrophenylhydrazone).

Die Umsetzungen haben Bedeutung im Zusammenhang mit Syntheseversuchen für die Prephensäure⁴⁾.

Eingegangen am 15. Februar 1960 [Z 879]

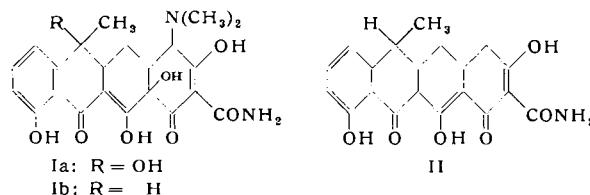
- 1) C. Meystre, H. Frey, W. Voser u. A. Wetstein, Helv. chim. Acta 39, 734 [1956]; S. A. Szpilfogel, T. A. P. Posthumus, M. S. de Winter u. D. A. van Dorp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 475 [1956]; H. J. Ringold, G. Rosenkranz u. F. Sondeimer, J. org. Chem. 21, 239 [1956]; — 2) H. Plieninger u. G. Ege, Angew. Chem. 70, 505 [1958]. — 3) R. V. Oppenauer u. H. Oberrauch, Anales Asoc. quim. Argentina 37, 246 [1949]; C. A. 44, 3871 [1950]; K. Heusler u. A. Wetstein, Helv. chim. Acta 35, 284 [1952]. — 4) U. Weiss, C. Gilvarg, E. S. Mingoli u. B. D. Davis, Science [Washington] 119, 774 [1954].

Aufbau des β -Tetracarbonyl-Systems der Tetracycline

Von Doz. Dr. H. MUXFELDT, Dipl.-Chem. W. ROGALSKI und Dr. K. STRIEGLER

Institut für Organische Chemie der T. H. Braunschweig

Tetracyclin (Ia) kann durch katalytische Hydrierung in das biologisch hochaktive 6-Desoxy-tetracyclin (Ib) übergeführt werden¹⁾, aus dem sich durch Behandlung mit Zink in Eisessig²⁾ Desdimethylamino-6,12a-bisdesoxy-tetracyclin (II) darstellen läßt.



Zur Synthese von Verbindungen der 6-Desoxy-tetracyclin-Reihe haben wir wie folgt das tetracyclische VII aufgebaut:

