

1,7:2,6-dicyclo-4 α -tiglian-3-on oder ein 7,8 β ,10,12 α -Tetrahydroxy-14-hydroxymethyl-1,6,6,9-tetramethylhexacyclo-[10.2.1.0^{2,11}.0^{3,14}.0^{4,10}.0^{5,7}]pentadecan-15-on [6].

Eingegangen am 26. August 1968 [Z 869]

[*] Prof. Dr. E. Hecker, Dr. E. Härle, Dr. H. U. Schairer und Dipl.-Chem. P. Jacobi
Biochemisches Institut
am Deutschen Krebsforschungszentrum
69 Heidelberg, Berliner Straße 23
Prof. Dr. W. Hoppe, Dr. J. Gassmann, Dipl.-Chem. M. Röhl und Dipl.-Physiker H. Abel [**]
Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
8 München, Schillerstraße 46

[**] Für finanzielle Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik.

[***] Phorbol entspricht der Formel (1b), aber mit *trans*-verknüpftem fünf- und siebengliedrigem Ring (4 β , 10 α).

[1] E. Hecker, H. Bartsch, H. Bresch, M. Gschwendt, E. Härle, G. Kreibich, H. Kubinyi, H. U. Schairer, Ch. v. Szczepanski u. H. W. Thielmann, Tetrahedron Letters 1967, 3165.

[2] W. Hoppe, F. Brandl, I. Strell, M. Röhl u. J. Gassmann sowie E. Hecker, H. Bartsch, G. Kreibich u. Ch. v. Szczepanski, Angew. Chem. 79, 824 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 809 (1967).

[3] H. Bresch, G. Kreibich, H. Kubinyi, H. U. Schairer, H. W. Thielmann u. E. Hecker, Z. Naturforsch. 23b, 538 (1968).

[4] E. Hecker, Ch. v. Szczepanski, H. Kubinyi, H. Bresch, E. Härle, H. U. Schairer u. H. Bartsch, Z. Naturforsch. 21b, 1204 (1966).

[5] G. Kreibich u. E. Hecker, Z. Naturforsch. 24b, im Druck.

[****] Anmerkung bei der Korrektur (2. Okt. 1968): Die mit anomaler Streuung bestimmte Absolutkonfiguration entspricht dem Spiegelbild der in Abbildung 1 angegebenen Struktur [vgl. (2b)] und ist mit der absoluten Konfiguration des Neophorbol-13,20-diacetat-3-(*p*-brombenzoats) [2] identisch.

[6] Die in Formel (2) eingetragenen Zahlen entsprechen denen in Formel (1), die nach der Phorbol-Nomenklatur numeriert wurde (vgl. [2, 7]). Die Zahlen, die für den nach den IUPAC-Regeln [8] gebildeten Namen gelten, wurden nicht eingezeichnet.

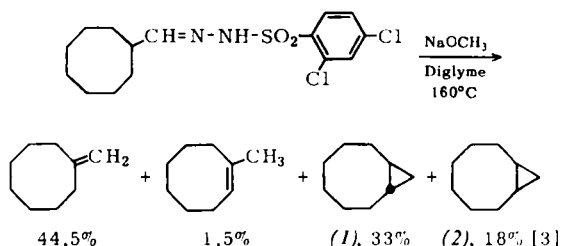
[7] M. Gschwendt u. E. Hecker, Z. Naturforsch. 24b, im Druck.

[8] IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry. Definitive Rules for Section A and Section B. 2. Aufl., Butterworths, London 1966.

trans-Bicyclo[5.1.0]octan

Von W. Kirmse und Ch. Hase[*]

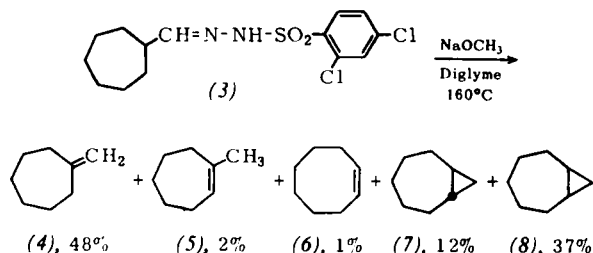
Sek. Alkylcarbene liefern bei ihren intramolekularen Einschleibungsreaktionen mehr *trans*- als *cis*-1,2-Dialkylcyclopropane^[1]. Aus Cyclopentylcarben und Cyclohexylcarben entstehen aus Gründen der Ringspannung nur *cis*-Bicyclo-[n.1.0]alkane (n = 3 bzw. 4)^[1, 2]. Wir fanden, daß schon mit n = 6 wieder das *trans*-Isomere (1) überwiegt.



Die isomeren Bicyclo[6.1.0]nonane (1) und (2) sind auch durch Methylenübertragung auf *cis*- und *trans*-Cycloocten darstellbar^[4, 5] und wurden durch Vergleich identifiziert.

Analog konnten wir über Cycloheptylcarben das stark gespannte^[6], auf anderem Weg nicht zugängliche *trans*-Bicyclo-[5.1.0]octan (7) erhalten.

Alle Produkte außer (7) wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Nach Entfernung der Olefine



(4)–(6) durch Ozonolyse wurden (7) und (8) durch präparative Gaschromatographie getrennt. (7) erwies sich durch sein NMR-Spektrum (2 H bei 0,08 ppm) und sein IR-Spektrum (1013, 1037 cm⁻¹) als Cyclopropanderivat.

Einen Hinweis auf die erhöhte Ringspannung von (7) gab die katalytische Hydrierung zu Methylcycloheptan (Eisessig-Pentan 2:1, PtO₂, 1 atm H₂, 22 Std.). Bei quantitativer Hydrierung von (7) blieb (8) zu 90% erhalten. Thermisch isomerisierte (7) nur langsam: unter den Bedingungen seiner Bildung (Diglyme, NaOCH₃, 160°C) waren nach 40 min 11,5% Methylcycloheptan (5), 9,5% Methylencycloheptan (4) und 1% (8) entstanden; 78% (7) blieben unverändert.

trans-Bicyclo[5.1.0]octan (7):

Aus Cycloheptancarbaldehyd^[7] und 2,4-Dichlorbenzolsulfonsäurehydrazid (Zers.-P. 108–110°C) wurde in methanolischer Salzsäure das Sulfonylhydrazon (3) (Zers.-P. 107°C) dargestellt (Ausbeute 43%). 11,2 g des Sulfonylhydrazons in 30 ml Diglyme wurden in 6 min zu einer Suspension von 8,9 g Natriummethanolat in 150 ml siedendem Diglyme getropft (85% Gesamtausbeute, gaschromatographisch mit Cyclooctan als Standard bestimmt). Das Gemisch wurde durch Verdünnen mit Wasser, Extraktion mit *n*-Pentan, Ozonolyse in Methanol bei –70°C, Spaltung der Ozonide mit wäßriger Na₂SO₃/NaHSO₃-Lösung und Extraktion mit *n*-Pentan aufgearbeitet. Durch präparative Gaschromatographie (Säule 300 × 1 cm, 20% Trikesylphosphat auf Kieselgur, 90°C, 220 ccm H₂/min) erhielten wir ca. 180 mg (7).

Eingegangen am 30. Juli 1968 [Z 873]

[*] Prof. Dr. W. Kirmse und Dipl.-Chem. Ch. Hase
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] W. Kirmse u. G. Wächtershäuser, Tetrahedron 22, 63 (1966).

[2] H. G. Richey jr. u. E. A. Hill, J. org. Chemistry 29, 421 (1964).

[3] 3% nicht identifizierte Produkte, Gesamtausbeute 95% (gaschromatographisch).

[4] M. Santelli, M. Bertrand u. M. Ronco, Bull. Soc. chim. France 1964, 3273; H. E. Simmons, E. P. Blanchard u. H. D. Hartzler, J. org. Chemistry 31, 295 (1966).

[5] A. C. Cope u. J. K. Hecht, J. Amer. chem. Soc. 85, 1780 (1963).

[6] P. G. Gassman, Chem. Commun. 1967, 793, erwartet bei Bicyclo[n.1.0]alkanen mit n < 6 zusätzliche Spannung durch Torsion der Cyclopropan-C–C-Bindung.

[7] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948); dargestellt aus Cycloheptylmethyltosylat und Dimethylsulfoxid analog der Vorschrift von N. Kornblum, W. J. Jones u. G. J. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 81, 4113 (1959).

Synthese von Titanyl- und Vanadyl-mesoporphyrin-IX-dimethylester

Von M. Tsutsui, R. A. Velapoldi, K. Suzuki und T. Koyano[*]

Die Anwesenheit titanhaltiger Porphyrine im Erdöl ist zwar vermutet, aber nicht bewiesen worden; Vanadylporphyrine konnten dagegen nachgewiesen werden^[1]. Titanporphyrine wurden noch nicht synthetisiert, während Vanadylporphyrine auf einem schwierigen Weg zugänglich sind^[2]. Die üblichen Methoden zur Einführung von Metallatomen und die Reaktionen mit Metallcarbonylen eignen sich nicht zur Synthese von Titanporphyrinen^[3].