

Zum Mechanismus der Cyclodimerisation von Butadien mit Nickel-Ligand-Katalysatoren

Von P. W. Jolly, Igor Tkatchenko und Günther Wilke^[1]

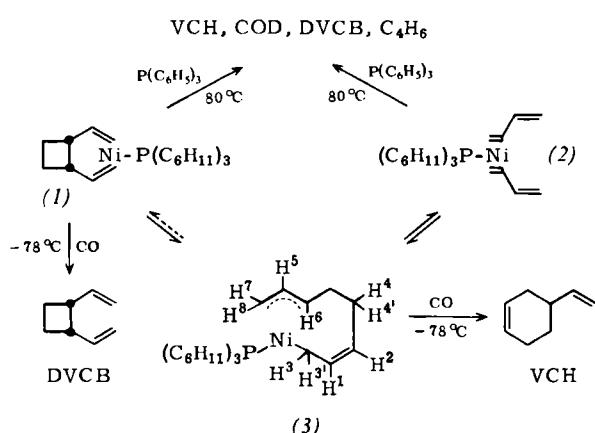
Es ist mehrfach postuliert worden, daß durch Übergangsmetalle katalysierte Cyclooligomerisationen von Acetylenen, 1,3-Dienen und Olefinen sowie auch die Dismutierung der Olefine als synchrone Reaktionen verlaufen^[1]. Insbesondere die Dimerisation von Butadien an Nickel(0)-Katalysatoren zum Divinylcyclobutan (DVCB) wurde als synchron ablaufend formuliert^[2]. Diese Vorstellungen stehen jedoch nicht mit der Stereochemie der bei der Cyclodimerisation von substituierten Butadienen erhaltenen Isomeren in Einklang^[3]. Von unserer Seite wurde bereits vor längerem ein mehrstufiger Mechanismus vorgeschlagen, nach dem die Dimerisation u.a. die Stufe eines Nickel-Ligand-Systems mit α,ω -Bisallyl-C₈-Kette durchläuft^[4].

Die Isolierung von $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni \cdot DVCB$ (1) und $(C_6H_{11})_3PNi(C_4H_6)_2$ (2)^[5] hat die Möglichkeit eröffnet, diese Frage experimentell zu klären und exakt nachzuweisen, daß Mehrstufen-Prozesse ablaufen.

Bis(butadien)tricyclohexylphosphannickel(0) (2), eine thermisch relativ stabile, gelbe Verbindung, entwickelt mit überschüssigem Triphenylphosphan bei 80°C nur 65% des zu erwartenden Butadiens, der Rest wird dimerisiert. Im Gegensatz dazu ergibt die Reaktion mit CO in Lösung bei -78°C ausschließlich Vinylcyclohexen (VCH).

(1) reagiert bei -78°C mit CO unter Ablösung von DVCB. Führt man aber die gleiche Reaktion mit einer Probe durch, die zunächst in Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde, so erhält man lediglich VCH. (2) läßt sich aus einer Toluollösung unverändert zurückgewinnen; (1) wird dagegen unter vergleichbaren Bedingungen teilweise in (2) umgewandelt.

Diese Beobachtung führte zu dem Schluß, daß sich (1) und (2) in Lösung in ein gemeinsames Zwischenprodukt umlagern. Den Beweis hierfür liefern die ¹H-NMR-Spektren von Lösungen von (1) sowie (2) in Cyclohexan, denn man erhält identische Spektren, die mit einer π -Allyl- σ -Allyl-Struktur (3) in Einklang sind [NMR: $\tau = 4.35$ (H 1/2 Triplets, $J_{1,2} = 9$ Hz; $J_{1,3} = J_{1,3'} = 9$ Hz); 5.28 (H 2/2 Triplets, $J_{1,2} = 9$ Hz; $J_{2,4} = J_{2,4'} = 7$ Hz); 5.88 (H 5/2 Triplets, $J_{5,7} = 8$ Hz; $J_{5,6} = J_{5,8} = 12$ Hz) Verhältnis 1:1:1].



[*] Dr. P. W. Jolly, Dr. I. Tkatchenko und Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Unter dem Einfluß eines beschleunigenden Liganden (z.B. CO) tritt Ringschluß unter Bildung von VCH ein (vgl. aber die analoge Reaktion des C_{12} -Bis(π -allyl)nickels mit CO^[6]).

Bemerkenswert ist, daß *festes* (1) bei Raumtemperatur in (2) übergeht. Diese Umwandlung läßt sich am Farbumschlag von weiß [(1)] nach gelb [(2)] sowie an der Abnahme der Intensität der Bande bei 1482 cm^{-1} (komplexgebundene $C=C$) und an der Zunahme der Intensität der Bande bei 1600 cm^{-1} (freie $C=C$) (2) beobachten und auch anhand der Produkte der Umsetzung mit Triphenylphosphan bei 80°C nachweisen; frisch dargestelltes und ein zwei Monate altes Produkt [(1a)] bzw. [(1b)] liefern daher unterschiedlich zusammengesetzte, aus dem Kohlenwasserstoff-Anteil stammende, flüchtige Reaktionsprodukte.

(1a): $\sum C_8 = 74\%$, DVCB:VCH:COD = 3.6:1.8:1 sowie 26% C_4H_6

(1b): $\sum C_8 = 62\%$, DVCB:VCH:COD = 4.7:4.3:1 sowie 38% C_4H_6

Diese Befunde stimmen mit der Beobachtung von *Heimbach* und *Hey* überein, daß im Zuge der katalytischen Umlagerung von DVCB zu COD oder VCH auch Butadien freigesetzt wird^[7].

Eingegangen am 15. Februar 1971 [Z 368b]

[1] a) G. N. Schrauzer, *Adv. Catalysis* 18, 373 (1968); b) F. D. Mango, *ibid.* 20, 291 (1969).

[2] F. D. Mango, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4813.

[3] P. Heimbach u. H. Hey, *Angew. Chem.* 82, 550 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 528 (1970).

[4] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 161 (1969).

[5] P. W. Jolly, I. Tkatchenko u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 83, 328 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Heft 5 (1971).

[6] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann u. J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 143 (1969).

[7] H. Hey, *Dissertation*, Universität Bochum 1969; P. Heimbach, *Modern Chemistry and Industry*, IUPAC-Symposium, Eastbourne 1968, S. 223.

Stereospezifische Synthese optisch reiner Chinasäure und Shikimisäure aus D-Arabinose

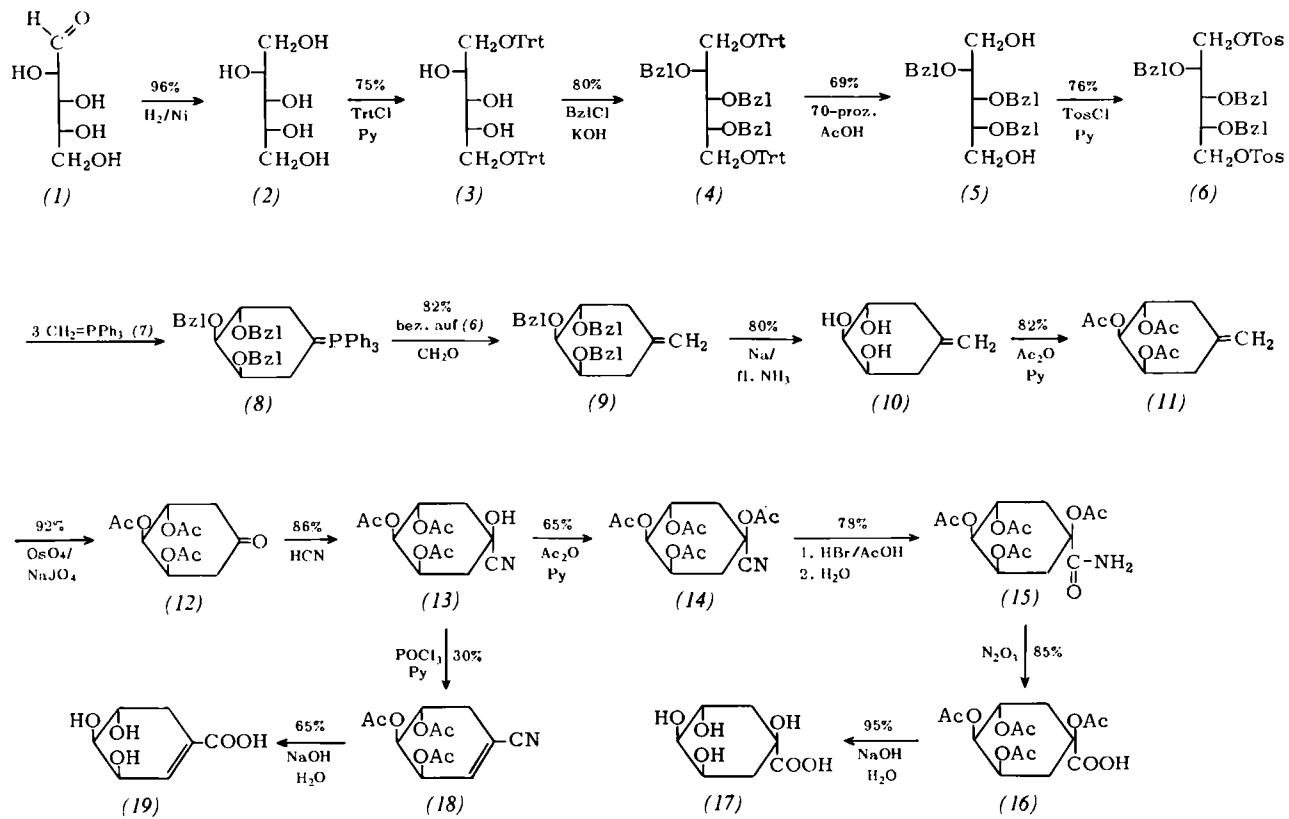
Von Hans Jürgen Bestmann und Hans August Heid^[1]

Rudolf Grewe zum Gedächtnis

Totalsynthesen racemischer Chinasäure^[1] und Shikimisäure^[2] sind bekannt. Trotz vieler Versuche in den verschiedensten Arbeitskreisen war es bisher nicht gelungen, ausgehend von einem Zucker optisch reine Chinasäure (17) und Shikimisäure (19) darzustellen. Wir beschreiben im Folgenden eine solche Synthese (Schema 1).

D-Arabinose (1) wird katalytisch mit Raney-Nickel zum Arabit (2) reduziert^[3] und dieser mit Tritylchlorid in das 1,5-Ditrityllderivat (3) überführt^[4], das sich mit wasserfreiem KOH in Benzylchlorid zu (4) benzylieren läßt. (4) wird mit 70-proz. Essigsäure zum D-2,3,4-Tri-O-benzylarabitol (5) detrityliert, den man mit Tosylchlorid in Pyridin zu (6) ditosyliert^[5].

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dr. H. A. Heid
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42



Schema 1. Abkürzungen: Ac = Acetyl, Trt = Trityl, Ry = Pyridin, Bzl = Benzyl, Tos = Tosyl, Ph = Phenyl.

Aus (6) erhält man nach einer früher von uns beschriebenen Methode^[6] mit Methylentriphenylphosphoran (7) (Molverhältnis 1:3) das cyclische Ylid (8). Dabei wird das dritte Äquivalent (7) zur Bildung von (8) aus dem zunächst entstehenden korrespondierenden Phosphoniumtosylat durch Umylidierung^[7] benötigt. Durch Wittig-Reaktion von (8) mit Formaldehyd kommt man zur Methylenverbindung (9) (siedet im rotierenden Kugelrohr bei einer Badtemperatur von 180–186 °C und 0.05 Torr; $[\alpha]_D^{20} = -36.4^\circ$, $c = 7.3$ in CCl_4), die mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum kristallinen ($3R, 4S, 5R$)-Trihydroxy-1-methylen-cyclohexan (10) ($F_p = 147^\circ C$, $[\alpha]_D^{20} = -19.5^\circ$, $c = 6.6$ in Wasser nach 48 Std.) debenzyliert wird. Die Acetylierung von (10) mit Essigsäureanhydrid liefert das ölige Triacetat (11) ($K_p = 120^\circ C/0.2$ Torr, $[\alpha]_D^{20} = -63.8^\circ$, $c = 3.5$ in CCl_4), dessen Oxidation mit $NaJO_4/OsO_4$ ^[8] das Keton (12) ergibt, das von Grawe aus natürlich vorkommender Chinasäure dargestellt wurde^[9].

Der weitere Weg unserer Synthese ist durch die grundlegenden Arbeiten von Grawe vorgezeichnet. Durch Cyanhydrinsynthese erhält man aus (12) in stereoselektiver Reaktion das Triacetylchinasäurenitril (13), das zum Tetraacetyl-derivat (14) acetyliert wird^[9] und das in allen physikalischen sowie spektroskopischen Daten mit einem nach H. O. L. Fischer^[10] dargestellten Vergleichsmaterial übereinstimmt. Das Nitril (14) lässt sich mit HBr in Eisessig zum Säureamid (15) verseifen, aus dem mit flüssigem N_2O_3 die bekannte Tetraacetyl-chinasäure (16) entsteht. Verseifung von (16) mit wässriger Natronlauge und anschließende Behandlung mit einem sauren Ionenaustauscher liefert die freie Chinasäure (17) vom $F_p = 161^\circ C$ und

$[\alpha]_D = -43.8$ ($c = 6$ in Wasser), die mit dem Naturprodukt identisch ist.

Zur Shikimisäure führt folgender Weg: Das Cyanhydrin (13) wird nach Grawe^[9] mit $POCl_3$ in Pyridin stereospezifisch zum Triacetylshikimisäurenitril (18) dehydratisiert. Nach dessen Verseifung konnten wir die freie Shikimisäure (19) vom $F_p = 189^\circ C$ und $[\alpha]_D = -179.7^\circ$ ($c = 4$ in Wasser) isolieren, die ebenfalls mit dem Naturprodukt identisch war.

Die Verbindungen (15), (16) und (18) stimmen in allen spektralen Daten und physikalischen Eigenschaften mit authentischem Material überein, das aus natürlichem (17) und (19) gewonnen wurde^[9–11].

Die beschriebene Synthese gestattet es, optisch reine China- und Shikimisäuren darzustellen, die in verschiedenen Positionen mit ^{14}C oder Tritium markiert sind.

Ein eingegangen am 26. Februar 1971 [Z 374]

[1] R. Grawe, W. Lorenzen u. L. Vinig, Chem. Ber. 87, 793 (1954); E. E. Smissman u. M. A. Oxman, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2184 (1963); R. Wolinsky, R. Novak u. R. Vasileff, J. Org. Chem. 29, 3596 (1964).

[2] E. E. Smissman, J. T. Suh, M. Oxman u. R. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2909 (1959); 84, 1040 (1962); R. McGrindle, K. Overton u. R. Raphael, J. Chem. Soc. 1960, 1560; R. Grawe u. I. Hinrichs, Chem. Ber. 97, 443 (1964); M. M. Doshi, Dissertation Abstr. 24, 3998 (1964).

[3] R. Prince u. T. Reichstein, Helv. Chim. Acta 20, 101 (1937).

[4] F. Valentín, Collect. Czech. Chem. Commun. 3, 499 (1931); Chem. Zbl. 44, 2160 (1932).

[5] Die Verbindungen (4), (5) und (6) wurden von G. R. Gray, F. C. Hartmann u. R. Barker auf ähnlichem Wege erhalten; J. Org. Chem. 30, 2020 (1965).

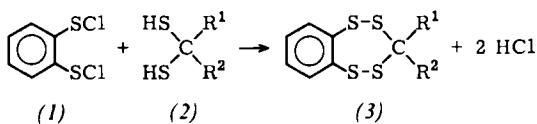
[6] H. J. Bestmann u. E. Kranz, Chem. Ber. 102, 1802 (1969).

- [7] *H. J. Bestmann*, Chem. Ber. 95, 58 (1962).
 - [8] *R. Pappo, D.S. Allen, R.U. Lemieux u. W.S. Johnson*, J. Org. Chem. 21, 478 (1956).
 - [9] *R. Grewe u. E. Vangermain*, Chem. Ber. 98, 104 (1965).
 - [10] *H.O.L. Fischer u. G. Dangschat*, Ber. dtch. chem. Ges. 65, 1009 (1932).
 - [11] *R. Grewe u. H. Haendler*, Liebigs Ann. Chem. 658, 113 (1962).

Synthese von Benzo-1,2,4,5-tetrathiepinen^[1]

Von Franz Fehér, Franz Malcharek und Klaus Glinka^[1]

1,2-Bis(chlorsulfanyl)benzol (1)^[2] eignet sich vorzüglich zu cyclisierenden Kondensationen mit geminalen Dithiolen (2).



Unter Anwendung des Verdünnungsprinzips haben wir durch Umsetzung von (1) mit Methandithiol (2a) ($R^1=R^2=H$)¹³, 1,1-Äthandithiol (2b) ($R^1=H, R^2=CH_3$)¹⁴ und 2,2-Propandithiol (2c) ($R^1=R^2=CH_3$)¹⁵ die Benzol-1,2,4,5-tetraethiopine (3a), (3b) bzw. (3c) erhalten. Sie fallen nach dem Umkristallisieren als farblose kristalline Substanzen in guter Ausbeute an. Zusammensetzung und Struktur der bislang unbekannten Stoffe (2b) und (3a)-(3c) werden durch Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektrum bewiesen. Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der 1H -NMR-Spektren von (3a) bis (3c) sind im Gange.

Benzo-1,2,4,5-tetrathiepine (3)

Aus 0.01 mol (1)^[2] und 0.01 mol eines geminalen Dithiols (2) werden je 100 ml einer Lösung in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff bzw. Diäthyläther hergestellt. Die Lösungen lässt man aus zwei Feindosiertrichtern innerhalb von 6–8 Stunden bei Raumtemperatur gleichzeitig in 1.8 Liter wasserfreien Äther eintropfen. Dabei wird heftig gerührt und ein schwacher Strom von trockenem Stickstoff durch die Reaktionslösung gepert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit warmem Äthanol behandelt. Aus der filtrierten äthanolischen Lösung scheiden sich in der Kälte farblose Kristalle ab. (3a), Ausbeute 55%, $F_p = 92\text{--}93^\circ\text{C}$; NMR: $\tau = 6.020$ u. 5.555 (CH); $J = 14.3\text{ Hz}$ ^[6]; (3b), Ausbeute 42%, $F_p = 106^\circ\text{C}$; NMR: $\tau = 7.884$ u. 8.546 (CH_3); 6.120 u. 5.495 (CH); $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} = 6.7\text{ Hz}$ bzw. 7.5 Hz ; (3c), Ausbeute 45%, $F_p = 132^\circ\text{C}$; NMR: $\tau = 7.937$, 8.470 u. 8.274 (CH_3).

Eingegangen am 12. Februar 1971 [Z 370]

[*] Prof. Dr. F. Fehér, Dipl.-Chem. F. Malcharek und Dr. K. Glinka
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[1] Chemie des Schwefels, 105. Mitteilung. – 104. Mitteilung: *F. Fehér*
u. *M. Langer*, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

[2] *F. Fehér, F. Malcharek u. K. Glinka, Z. Naturforsch. 26 b, 67 (1971).*
 [3] *T.L. Cairns, G.L. Evans, A.W. Larchar u. B.C. McKusick, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3982 (1952)*

[4] Dargestellt in Anlehnung an [3] aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff. Ausbeute 15.5%. $K_p = 80^\circ\text{C}/85\text{ Torr}$.

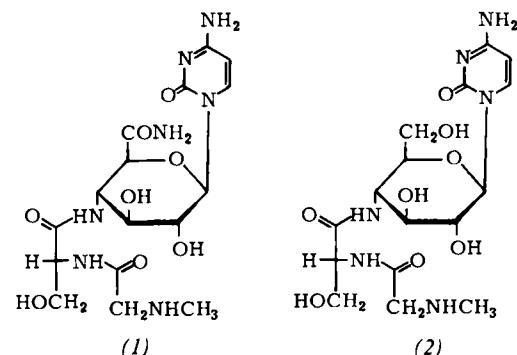
[5] R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke u. J. Jentsch, *Angew. Chem.* 75, 1021 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 370 (1963).

[6] KIS 2, Spectrospin A.G., 90 MHz, 24°C: (3a) – (3c) gesättigt in CS₂

Synthese eines biologisch aktiven Gougerotin-Analogons^{[1][**]}

Von *Frieder W. Lichtenthaler, Günter Trummlitz,
Gerd Bambach und Ivan Rychlik¹⁾*

In Fortsetzung unserer Arbeiten mit dem Ziel, Zusammenhänge zwischen biologischer Aktivität von Antibiotika des Gougerotin- (1) und Puromycin-Typs und der Struktur der einzelnen Bauteile dieser Aminoacyl-aminozucker-Nucleoside nachzuspüren^[2, 3], gelang uns nunmehr die Synthese des ersten biologisch aktiven Gougerotin-Analogons (2), einem 5'-Hydroxymethyl-5'-descarbamoyl-gougerotin^[5].



4-Acetamino-1,2,3,6-tetra-*O*-acetyl-4-desoxy-*D*-glucopyranose (3)^[6] geht bei Behandlung mit 40% HBr/Eisessig (3 Std., 25 °C) und anschließender Umsetzung mit 2,4-Diäthoxy-pyrimidin in das Nucleosid-tetraacetat (4) über, Fp = 118–120 °C (nach Sintern um 110 °C), $[\alpha]_D^{23} = +46^\circ$ (c = 1, CH₃OH), 36% Ausbeute. Die Konstitution (4) stützt sich neben IR-Daten (NH bei 3310 cm⁻¹) auf das NMR-Spektrum in [D₆]-DMSO (9 Hz-Dublett bei τ = 2.10, Acetyl-Resonanzen bei τ = 7.99, 8.03, 8.14 und 8.20^[7]), wodurch Alternativ-Strukturen, die sich von der Pyrrolidinose-Form des Aminozuckers ableiten, auszuschließen sind.

Methanolische HCl überführt (4) unter Hydrolyse der *O*-Äthyl- und *O*-Acetyl-Gruppen in 1-(4-Acetamino-4-desoxy- β -D-glucopyranosyl)uracil (5), Sirup, $[\alpha]_D^{23} = +8^\circ$ ($c = 1, \text{CH}_3\text{OH}$), während mit methanolischem Ammoniak (22 Std., 95°C) 1-(4-Acetamino-4-desoxy- β -D-glucopyranosyl)cytosin (7), Zers.-P. = $290 - 292^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{23} = +34^\circ$ ($c = 1, \text{H}_2\text{O}$)^[8] in 66% Ausbeute erhalten wird. Zur eindeutigen Charakterisierung dieser Verbindungen eignen sich die bei Acetylierung mit Pyridin/Acetanhydrid glatt entstehenden, gut kristallisierten Acetate (6), Fp = 255 bis 260°C (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = +11^\circ$ ($c = 1, \text{CH}_3\text{OH}$), bzw. (8), Fp = $294 - 295^\circ\text{C}$ (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +28^\circ$ ($c = 1, \text{DMF}$)^[8], die sowohl in CDCl_3 , als auch in $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ gut interpretierbare NMR-Spektren liefern.

Abspaltung der *N*-Acetyl-Gruppe in (7) mit 4 N HCl (3 Std., 100°C) und anschließende Entionisierung führt zum freien Aminozucker-Nucleosid (9), das *in situ* mit *N*-tert.-Butoxycarbonyl-sarkosyl-*D*-serin-azid^[2 b] in DMF

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dipl.-Chem. G. Trummlitz und
Dipl.-Chem. G. Bambach
Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2
Dr. I. Rychlik,
Institut für Organische Chemie und Biochemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften
Prag 6 (Tschechoslowakei)

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