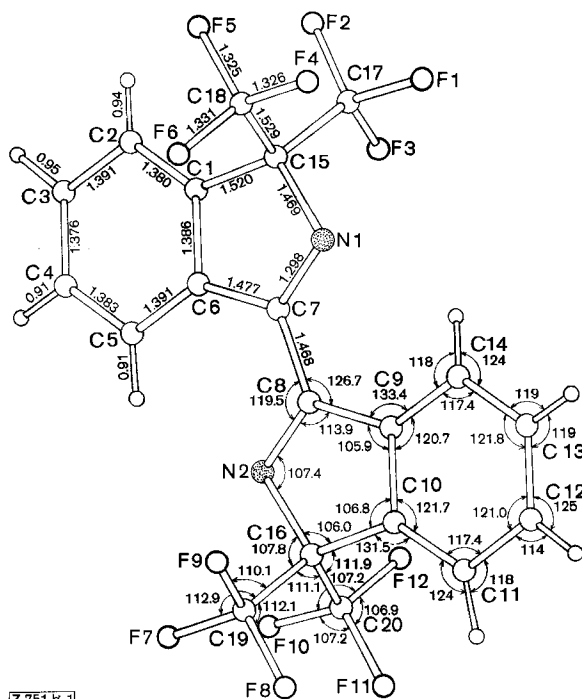
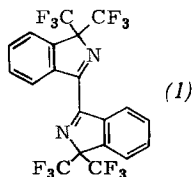


Danach wurden die in einer Differenz-Fourier-Synthese gefundenen H-Atome mit in die Verfeinerung einbezogen. Gegen Ende der Verfeinerung wurden alle Daten nach einem experimentellen Verfahren<sup>[3]</sup> absorptionskorrigiert. Strukturfaktoren mit  $|\Delta F| > 5$  (im letzten Zyklus 43) wurden nicht mehr zur Shiftberechnung herangezogen. Bei  $R=6.2\%$  trat Konvergenz ein ( $R$ -Wert ohne 28 Reflexe mit  $\Delta F < -10:4.7\%$ ).



[Z 751 b.1]

Abb. 1. Molekülstruktur von 1,1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi(1H-indol) (1). Die Abstände und Winkel wurden gemäß einer 2/m-Symmetrie gemittelt. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel (ohne Mittelbildung gemäß 2/m) betragen im Mittel 0.014 Å bzw. 0.9° (ohne C—H: 0.12 Å bzw. C—C—H: 8°).

Das Molekül (1) (Abb. 1) besitzt in erster Näherung 2/m-Symmetrie. Bindungsabstände und -winkel weichen nicht signifikant von dieser Symmetrie ab.

Die beiden Isoindolringe sind eben und nur geringfügig um C 7—C 8 gegeneinander vertwistet (Winkel zwischen den besten Ebenen: 2.9°). Die praktisch ebene, zentrosymmetrische Konformation des 1,4-Diaza-1,3-butadiensystems erklärt auch das Fehlen der IR-Bande bei 1628 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=N}$ )<sup>[1]</sup>.

Eingegangen am 3. November 1972 [Z 751 b]

[1] K. Burger, K. Einhellig, G. Süß u. A. Gieren, Angew. Chem. 85, 169 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 2 (1973).

[2] Programm von K. Zechmeister; W. Hoppe, J. Gafmann u. K. Zechmeister in F. R. Ahmed: Crystallographic Computing. Munksgaard, Copenhagen 1970, S. 26.

[3] R. Huber u. G. Kopfmann, Acta Crystallogr., A 25, 143 (1969).

## Röntgen-Strukturanalyse von 6,6,12,12-Tetrakis-(trifluormethyl)-6,12-dihydro-dibenzo [c,h] [1,5]-naphthyridin

Von Alfred Gieren<sup>[\*]</sup> sowie Klaus Burger und Kurt Einhellig<sup>[\*\*]</sup>

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse von 6,6,12,12-Tetrakis(trifluormethyl)-6,12-dihydro-dibenzo [c,h] [1,5]-naphthyridin (1) durchgeführt, um seine Struktur und seine Bildung über eine neuartige Dimerisierung von Nitril-yliden zu sichern<sup>[1]</sup>.

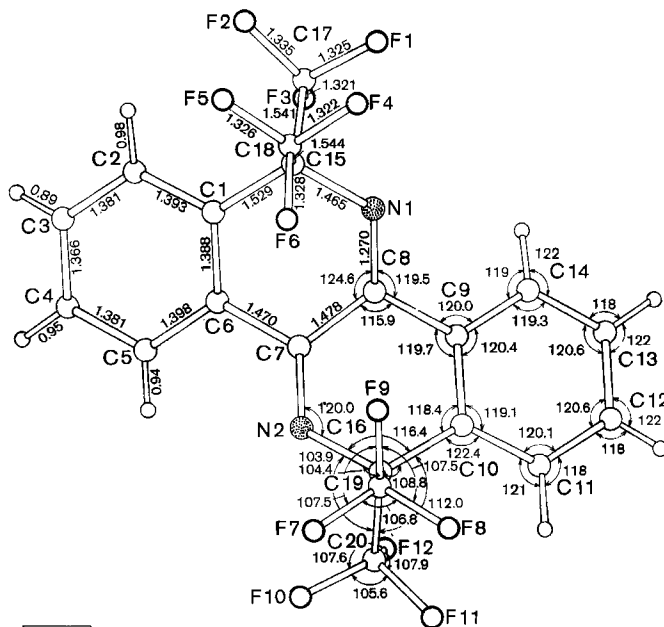
Die aus Methanol erhaltenen Einkristalle sind monoklin. Raumgruppe P2<sub>1</sub>/b;  $a=13.42_9$ ,  $b=13.03_8$ ,  $c=11.10_5$  Å,  $\gamma=103.2_9^\circ$ ;  $d_{\text{exp}}=1.75$  g·cm<sup>-3</sup>; 1 Molekül/asymm. Einheit ( $d_{\text{ber}}=1.77$  g·cm<sup>-3</sup>). Auf einem Siemens-Diffraktometer wurden mit Cu<sub>K</sub>α-Strahlung 3586 unabhängige Reflexe (400 nicht beobachtet,  $I \leq 2\sigma_i$ ;  $\theta \leq 70^\circ$ ,  $\theta/2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung) gemessen.

In einer mit 298 – über direkte Methoden phasierten<sup>[2]</sup> – Struktur faktoren berechneten E-Fourier-Synthese konn-



Winkel [°]:

C 16 – C 19 – F 7: 112.9	C 16 – C 20 – F 10: 112.5
C 16 – C 19 – F 8: 112.1	C 16 – C 20 – F 11: 112.6
C 16 – C 19 – F 9: 109.8	C 16 – C 20 – F 12: 110.2
C 17 – C 15 – C 18: 111.1	



[Z 751 c.1]

Abb. 1. Molekülstruktur von 6,6,12,12-Tetrakis(trifluormethyl)-6,12-dihydro-dibenzo [c,h] [1,5]naphthyridin (1). Die Abstände und Winkel wurden gemäß einer zweizähligen Molekülsymmetrie gemittelt. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel (ohne Mittelbildung aufgrund der zweizähligen Symmetrieachse) betragen im Mittel: 0.014 Å bzw. 0.9° (ohne C—H: 0.11 Å bzw. C—C—H: 6°).

[\*] Dr. A. Gieren  
Max-Planck-Institut für Biochemie,  
Abteilung Strukturforschung I  
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

[\*\*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. K. Einhellig  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

ten alle Atomlagen (außer H) gefunden werden. Nach Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate – zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren – waren bei einem R-Wert von 10.1% alle H-Atome in einer Differenz-Fourier-Synthese auffindbar. Unter Einbeziehung der H-Atome wurde die Verfeinerung fortgesetzt; gegen Ende wurde noch eine experimentelle Absorptionskorrektur<sup>[3]</sup> durchgeführt. Strukturfaktoren mit  $|\Delta F| > 5$  (im letzten Zyklus 34) wurden nicht mehr zur Shiftberechnung herangezogen. Die Verfeinerung konvergierte bei R = 6.8% (R-Wert ohne 20 Reflexe  $\Delta F < -10:5.4\%$ ).

Das Molekül (1) (Abb. 1) besitzt eine zweizählige Symmetrieachse senkrecht zur zentralen C7–C8-Bindung. Die Benzolringe sind eben, die Heterocyclen des Naphthyridinsystems wannenförmig, was unter anderem für die betreffenden  $\pi$ -Orbitale an C 6, C 7 und C 8 zu einem Twist um C 7–C 8 (N 2–C 7–C 8–N 1: 164.7°) und C 6–C 7 (C 5–C 6–C 7–N 2: 14.3°) führt. Der Twist um C 7–C 8 erklärt auch das Auftreten der IR-Schwingungsbande bei 1628 cm<sup>-1</sup><sup>[1]</sup>.

Eingegangen am 3. November 1972 [Z 751 c]

[1] a) K. Burger, K. Einhellig, G. Süß u. A. Gieren, Angew. Chem. 85, 169 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 2 (1973); b) A. Gieren, K. Burger u. K. Einhellig, Angew. Chem. 85, 170 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 2 (1973).

[2] Programm von K. Zechmeister; W. Hoppe, J. Gaumann u. K. Zechmeister in F. R. Ahmed: Crystallographic Computing. Munksgaard, Copenhagen 1970, S. 26.

[3] R. Huber u. G. Kopfmann, Acta Crystallogr., A 25, 143 (1969).

## Synthese der (±)-Dihydropalustraminsäure

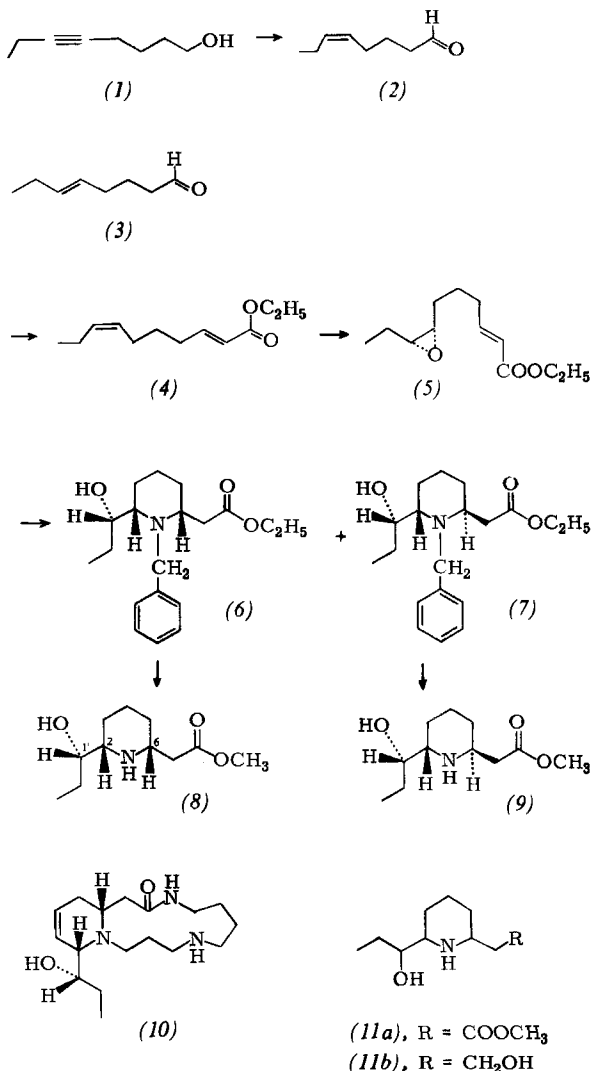
Von Peter Wälchli und Conrad Hans Eugster<sup>[\*]</sup>

In Palustrin (10), dem giftigen Hauptalkaloid aus Duwock (Sumpfschachtelhalm; *Equisetum palustre* L.) hatten wir 1960 den ersten Vertreter der Spermidinalkaloide erkannt<sup>[1]</sup>. Schlüsselsubstanz für die Strukturaufklärung war die durch Hofmannschen Abbau hergestellte Dihydropalustraminsäure (11a)<sup>[2]</sup>. Die nachstehend beschriebene Synthese bestätigt die vorgeschlagene Konstitutionsformel und klärt zugleich die sterischen Verhältnisse:

5-Hexin-1-ol<sup>[3]</sup> wurde über den Pyranyläther mit Äthylbromid (NaNH<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-Äther) äthyliert, das erhaltene 5-Octin-1-ol (1) katalytisch reduziert und nach Collins<sup>[4]</sup> zum *cis*-5-Octen-1-al (2) oxidiert. Der bei der Olefinierung mit dem Anion des Diäthylphosphino-essigsäure-äthylesters (NaH-Benzol) entstandene Ester (4) wurde an der nicht konjugierten Doppelbindung zu (5) epoxidiert. Mit Benzylamin trat Epoxidöffnung (*threo*-Aminoalkohol) und Ringschluß zu den *cis*- und *trans*-Piperidinen (6) bzw. (7) ein. Ihre präparative Trennung gelang durch Chromatographie der *O*-Acetate an Alox. Durch Hydrogenolyse und Umesterung erhielten wir die Verbindungen (8) bzw. (9). Ihre Stereochemie ergab sich aus NMR-Messungen (vgl.<sup>[5]</sup>) sowie aus Lactonisierungsexperimenten<sup>[6]</sup>. Der synthetische (±)-*threo*-*cis*-Methylester (8) [Fp (Hydrochlorid) = 176.4–177°C] war mit dem durch Abbau erhaltenen (–)-Methylester [Fp (Hydrochlorid) = 185°C] in

spektroskopischer und chromatographischer Hinsicht identisch.

Analoge Reaktionen an *trans*-5-Octenal (3) haben zur Synthese der *erythro*-*cis*- und *erythro*-*trans*-Verbindungen



(11a) geführt. Die Stereoisomere unterscheiden sich von (8) in NMR- und IR-Spektren signifikant.

Aus chiroptischen Daten von (–)-(8) und (–)-*cis*-(11b)<sup>[7]</sup>, verbunden mit der nun sichergestellten *threo*-Konfiguration, folgt die (2*S*,6*R*,1'*S*)-Konfiguration für (–)-(8). Somit hat Palustrin Struktur (10).

Eingegangen am 14. September 1972 [Z 755]

[1] W. Dietsche u. C. H. Eugster, Chimia 14, 353 (1960).

[2] C. Mayer, W. Trüb, J. Wilson u. C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 51, 661 (1968).

[3] G. Eglinton, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 2873.

[4] J. C. Collins, Tetrahedron Lett. 1968, 3363.

[5] J. B. Lambert, R. G. Keske, R. E. Carhart u. A. P. Jovanovich, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3761 (1967); E. Fujita u. K. Fuji, J. Chem. Soc. C 1971, 1651.

[6] C. L. Green, unveröffentlichte Versuche 1968.

[7] G. Mukherjee, Diplomarbeit, Universität Zürich 1970.

[\*] Dipl.-Chem. P. Wälchli und Prof. Dr. C. H. Eugster  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
CH-8001 Zürich (Schweiz), Rämistrasse 76