

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^[3] 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 $\Delta F \leq -10$: 5.4%).

Das Molekül (1) (Abb. 1) besitzt eine zweizählige Symmetriechse senkrecht zur zentralen C7–C8-Bindung. Die Benzolringe sind eben, die Heterocyclen des Naphthyridin-Systems wattenförmig, was unter anderem für die betreffenden π -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^{-1} [11].

Ein gegangen 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. Gammann 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 (±)-Dihydronalustraminsäure

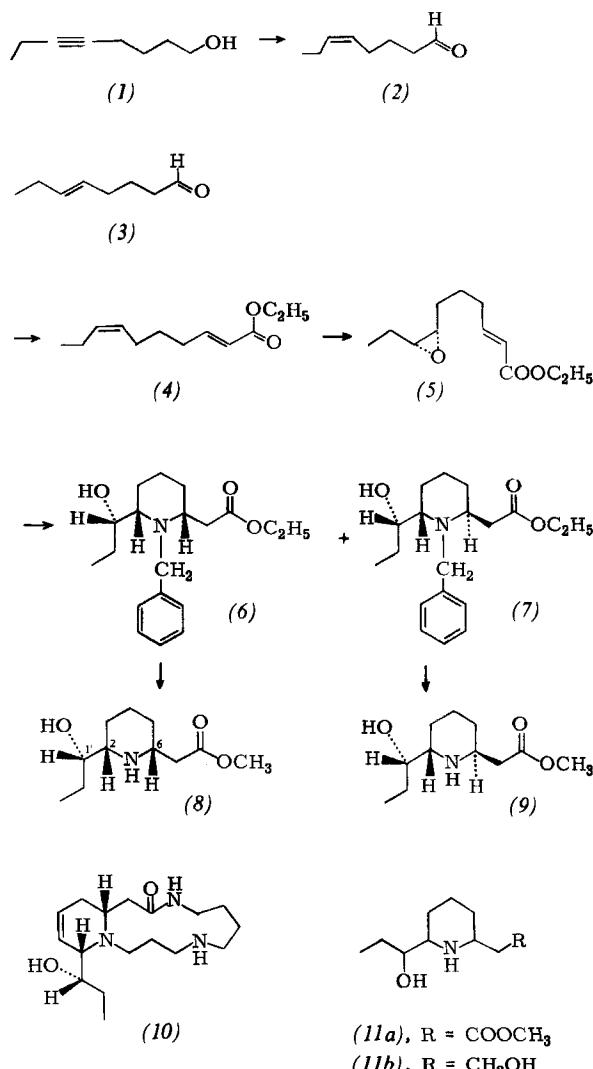
Von Peter Wälchli und Conrad Hans Euaster^[*]

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

5-Hexin-1-ol^[3] wurde über den Pyranyläther mit Äthylbromid (NaNH₂/NH₃, Äther) äthiliert, das erhaltene 5-Octin-1-ol (1) katalytisch reduziert und nach Collins^[4] 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.^[5]) sowie aus Lactonisierungsexperimenten^[6]. Der synthetische (\pm)-*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 Stereomeren unterscheiden sich von (8) in NMR- und IR-Spektren signifikant.

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

Ein eingegangen am 14. September 1972 [Z 755]

- [1] W. Diet sche u. C. H. Eugster, *Chimia* **14**, 353 (1960).
 - [2] C. Mayer, W. Trueb, 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