

(Ausb. bis zu 89%); Sauerstoff hemmt die Photocyclisierung von secocorrinoiden Zink-Komplexen sehr wirksam^[2] und verändert zudem (vermutlich oxidativ) das Produkt^[10].

Die Konstitutionszuordnung für das Belichtungsprodukt (6) stützt sich auf die charakteristischen Unterschiede in den UV/VIS-, IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopischen Daten von Produkt und Edukt, sowie auf die signifikante Entsprechung von spektroskopischen Produktdaten mit jenen strukturanaloger, bereits bekannter Corrin-Komplexe, insbesondere (2c). Das Elektronenspektrum von (6) weist die zu erwartenden hypsochromen Verschiebungen gegenüber dem Eduktsystem auf und entspricht nach Lage der Absorptionsmaxima und der Bandenstruktur dem Spektrum des Chlorozink-corrin-Komplexes (2c)^[11]. Das IR-Spektrum zeigt anstelle der Eduktcarbonylbande eine Bande im $\nu(\text{OH})$ -Bereich^[12], und das Absorptionsmuster im strukturempfindlichen Chromophor-Streckschwingungsbereich zwischen 1650 und 1480 cm^{-1} stimmt mit jenem des Komplexes (2c)^[11] überein. Das ¹H-NMR-Spektrum von (6) beweist durch das triplettoide Einprotonen-Signal bei 3.65 ppm die Präsenz der ring-schlußbedingten tertiären CH-Gruppierung und zeigt ein durch Deuterierung identifiziertes OH-Singulett bei 3.98 ppm. Die Strukturänderung (5) \rightarrow (6) reflektiert sich schließlich in erwarteter Weise auch in den Massenspektren der beiden Verbindungen (vgl. Schema 2).

Die anti-Verknüpfung der Ringe A und D in (6) wird in Analogie zum experimentell mehrfach bewiesenen sterischen Verlauf der Reaktionen (1) \rightarrow (2) angenommen; die Entsprechung der UV/VIS- und IR-spektroskopischen Daten von (6) und (2c) stützt diese Konfigurationszuordnung. Allerdings wird die Entscheidung der Frage, ob der lichtinduzierte Ringschluß (5) \rightarrow (6) nicht nur konstitutionell, sondern auch mechanistisch ein einfaches Oxa-Analogon des Reaktionstyps (1) \rightarrow (2) darstellt, zusätzliche Untersuchungen erfordern.

Eingegangen am 10. Juni 1973 [Z 889b]

[1] a) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Lötliger, R. Keese, K. Müller u. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 81, 301 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 343 (1969); b) A. Eschenmoser, *Pure Appl. Chem.* 20, 1 (1969); *Quart. Rev. Chem. Soc.* 24, 366 (1970).

[2] H.-J. Wild, Dissertation, ETH Zürich 1972.

[3] a) A. Eschenmoser, *Pure Appl. Chem. Suppl.* XXIII IUPAC Congress Boston, Vol. 2, 69 (1971); b) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* 33, 145 (1973); c) W. Fuhrer, P. Schneider, W. Schilling, H.-J. Wild, H. Maaß, N. Obata, A. Holmes, J. Schreiber u. A. Eschenmoser, *Chimia* 26, 320 (1972).

[4] a) G. Kloster, Dissertation, ETH Zürich, voraussichtlich 1974; b) J. Gleason, B. Place u. A. Eschenmoser, unveröffentlichte Arbeiten; vgl. [3a]; c) N. Bühler, Dissertation, ETH Zürich, 1973.

[5] E. Götschi, W. Hunkeler, H.-J. Wild, P. Schneider, W. Fuhrer, J. Gleason u. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 85, 950 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 11 (1973).

[6] Diese Frage ist von E. Götschi aufgeworfen worden (A. E.).

[7] E. Götschi, Dissertation, ETH Zürich 1973.

[8] Dargestellt aus dem entsprechenden Lactam mit 1.5 Äquiv. P_2S_5 in Toluol/4-Methylpyridin (20:1), 4 h; ca. 130°C; Ausb. 75%, vgl. [7].

[9] H. Oediger u. F. Möller, *Angew. Chem.* 79, 53 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 76 (1967).

[10] Chlorozink-corrin-Komplexe sind wirksame Sensibilisatoren für Singulett-Sauerstoff-Reaktionen (A. Rüttimann, Dissertation, ETH Zürich 1973).

[11] Vergleichsdaten von (2c) [4b]: $\lambda_{\text{max}} = 261$ (32500), 308 (Sch/33600), 317 (55500), 371 (Sch/2000), 473 (14400), 496 (14200) nm (CH_3OH), $\bar{\nu} = \text{u. a.}$ 1618 s, 1577 st, 1565 st, 1508 st, 1494 m cm^{-1} (CHCl_3).

[12] Lage und verbreiterte Struktur dieser Bande weisen auf eine H-Verbrückung der Hydroxygruppe hin. Bei der (OH/Cl)-cis-Konfiguration scheint eine Wasserstoffbrücke zum Chlorid-Liganden möglich.

Metallfreie Derivate des Corphin-Ligandsystems^[**]

Von Peter M. Müller, Saleem Farooq, Bruno Hardegger, William S. Salmond und Albert Eschenmoser^[*]

Die Darstellung metallfreier Derivate des Corrin-Ligandsystems gelingt über die Synthese von Corrin-Komplexen acidolytisch leicht entfernbarer Metall-Ionen wie Zink-, Cadmium- oder Magnesium-Ionen^[1]. Nach wie vor sind keine präparativen Verfahren bekannt, durch welche die robusten Komplexe des Corrin-Liganden mit Übergangsmetall-Ionen wie Nickel-, Kobalt-, Palladium- oder Platin-Ionen ohne Ligandzerstörung dekomplexiert werden könnten. Gleiches gilt für die erstmals als Palladium-Komplexe^[2] beschriebenen Derivate des Corphin-Ligandsystems^[3]. Wir teilen hier ein Verfahren mit, durch welches nunmehr metallfreie Derivate dieses corrinoid-porphinoiden Strukturtyps zugänglich werden^[4].

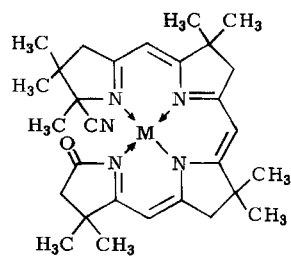
Mit dem Verfahren der Jodenamid-Thiolactam-Kupplung^[5] lassen sich die Komplexe (1a) und (1b) leicht darstellen (vgl. Schema 1). Aus dem Nickel-Komplex (1a) kann man durch Behandlung mit Kalium-tert.-butanolat die Cyanidschutzgruppe in hoher Ausbeute entfernen, womit man zum präcorphinoiden Komplex (2a) gelangt. Unter sorgfältig kontrollierten Reaktionsbedingungen gelingt es, durch Behandlung mit Kaliumcyanid und direkt anschließende Komplexierung mit Zinkperchlorat das Nickel durch Zink zu ersetzen und den instabilen, nicht in reiner Form isolierten Zink-Komplex (2b) durch Alkylierung mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Äthyl-diisopropylamin direkt zum Chlorozink-corphin-Komplex (3a) zu cyclisieren. Die direktere Reaktionsfolge Descyanidierung \rightarrow Cyclisierung ausgehend vom cyanidgeschützten Zink-Komplex (1b) ist zwar ebenfalls realisierbar, doch erwies sich dieser formal kürzere Weg als präparativ heikel und weniger zuverlässig^[4].

Der präcorphinoiden Palladium-Komplex (2c) ist bereits früher im Zusammenhang mit der ursprünglichen Synthese des Palladium-corphin-Komplexes (3c) beschrieben worden^[2]. Die Umkomplexierungs-Cyclisierungsstufe (2) \rightarrow (3) gelingt mit diesem Palladium-Komplex (2c) ebenso gut wie mit dem entsprechenden Nickel-Komplex; damit ist die Darstellung des Chlorozink-corphin-Komplexes (3a) auf zwei Wegen möglich. Diese beiden Zugänge unterscheiden sich allerdings darin, daß der alte Weg auf die Synthese zentrosymmetrisch gebauter Corphin-Derivate, z. B. (3), beschränkt ist^[6], während der Weg über die Jodenamid-Thiolactam-Kupplung grundsätzlich auch die Synthese asymmetrisch strukturierter Corphinliganden erlaubt.

Der Chlorozink-corphin-Komplex (3a) wird unter den milden Bedingungen, bei welchen entsprechende Corrin-Komplexe rasch dekomplexiert werden (Trifluoressigsäure in Acetonitril), praktisch unverändert zurückgewonnen. Hingegen gelingt die acidolytische Dekomplexierung anstandslos mit konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur. Das Corphinium-Ion (4) läßt sich als Chlorid, Bromid oder Perchlorat in kristalliner Form isolieren. Die zugeordnete Struktur wird vor allem durch das Protonenre-

[*] P. M. Müller, dipl. Ing.-Chem. ETH-Z, Dr. S. Farooq, B. Hardegger, dipl. Ing.-Chem. ETH-Z, Dr. W. S. Salmond und Prof. Dr. A. Eschenmoser Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstrasse 6

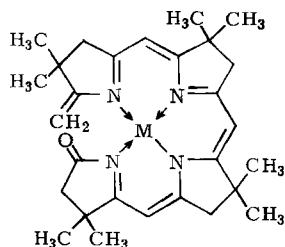
[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.



(1a), M = Ni²⁺(ClO₄)^[-5]

(1b), M = Zn(Cl)^[5]

(1a)

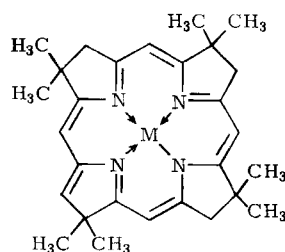


(2a), M = Ni²⁺(ClO₄)^[-]

(2b), M = Zn(Cl)

(2c), M = Pd²⁺[2]

(2a) oder (2c)



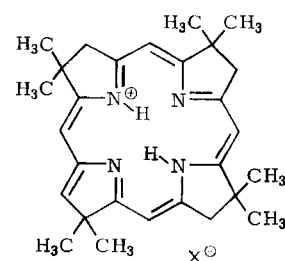
(3a), M = Zn(Cl)

(3b), M = Ni²⁺[4]

(3c), M = Pd²⁺[2]

(3d), M = Co(CN)₂[4]

(3a)



(4a), X = Cl

(4b), X = Br

(4c), X = ClO₄

(4a)-(4c)

in CF₃COOH

(1a), M = Ni²⁺:

Fp = 220°C (Zers.)

275 (18700), 339 (13200), 399 (3300, flach), 492 (10200) nm in C₂H₅OH
u. a. 1747 m, 1628 s, 1602 m, 1558 st, 1510 st etc. cm⁻¹ in CHCl₃
0.99/1.24/1.44/2.15 (4s/je 1 CH₃), 1.27 (s/2 CH₃), 1.49 (s/3 CH₃), 2.2-2.5 (m/8H), 5.88/6.14/6.21 (3s/je 1H) ppm in CDCl₃

u. a. 529 (6%/M⁺ - HClO₄/⁵⁸Ni), 514 (30%/M⁺ - HClO₄ - CH₃), 502 (24%/M⁺ - HClO₄ - HCN), 487 (100%/M⁺ - HClO₄ - HCN - CH₃)

ca. 6 Äquiv. t-BuOK in t-BuOH 1.5 h; ca. 80°C; (N₂) (93%)

(2a), M = Ni²⁺:

Fp = 170-172°C (Zers.)

256 (18500), 276 (21300), 346 (18700), 493 (9900) nm in C₂H₅OH

u. a. 1746 m, 1628 m, 1603 st, 1550 st, 1510 st etc. cm⁻¹

1.15/1.18/1.30/1.33/1.40/1.45 (6s/je 1 CH₃), 1.50 (s/2 CH₃), 2.43/2.83 (d/J = 2 Hz)/3.14/3.34 (4 CH₂), 4.76/5.10 (2d/J = 3.5 Hz/je 1H), 5.93/6.25/6.33 (3s/je 1H) ppm in CDCl₃

u. a. 502 (21%/M⁺ - HClO₄/⁵⁸Ni), 487 (100%/M⁺ - HClO₄ - CH₃)

30 Äquiv. KCN in CH₃OH, 10 min. Raumtemp., → + 30 Äquiv. Zn(ClO₄)₂·6H₂O, → (2c) aufgearbeitet → 15 (C₂H₅)₃O⁺BF₄⁻ + 5 Äthyl-diisopropylamin, CH₂Cl₂, 19 h, Raumtemp. (33%)

(3a), M = Zn(Cl):

Fp ca. 260°C (Zers.)

227 (13400), 248-256 (13200), 263 (13400), 294 (Sch/38000), 302 (47600), 343 (Sch/39600), 353 (48200), 384 (Sch/7100), 410 (4900), 462 (Sch/6800), 531/547 (breites Doppelmax./9900/9700) nm in C₂H₅OH

u. a. 1661 s, 1634 m, 1611 st, 1569 s, 1537 st, 1502 st etc. cm⁻¹ in CHCl₃

1.35 (s, br./24H), 2.88/2.92 (m/6H), 5.49 (s/2H), 5.72/5.78/6.00 (3s/je 1H) ppm in CDCl₃

u. a. 526 (11%/M⁺ /⁶⁴Zn/³⁵Cl), 491 (100%/M⁺ - Cl/⁶⁴Zn), 490 (47%), 476 (85%/M⁺ - Cl - CH₃/⁶⁴Zn), 475 (46%) etc.

a) 36-proz. HCl/H₂O/Raumtemp./1 h → (4a) (80%); b) Aufarbeitung mit HBr-haltiger, gesättigter KBr-Lösung → (4b) (73%)

(4b), X = Br:

Fp = 234°C (Zers.) aus CH₂Cl₂ - C₆H₆

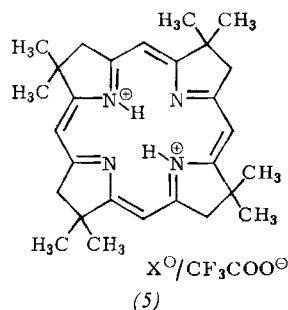
295 (46100), 321 (Sch/39000), 332 (42000), 346 (38500), 381 (Sch/7000), 404 (4500), 530 (16500) nm in C₂H₅OH + 1 Tropfen CF₃COOH pro 25 ml (Spektrum in CHCl₃ sehr ähnlich)

u. a. 3300 s (br.), 2445 s (br.), 1666 st, 1644 m, 1616 st, 1565 st, 1502 st etc. cm⁻¹ in CHCl₃

1.37/1.47/1.48/1.50 (4s/je 2 CH₃), 3.06/3.17/3.27 (3s/je 1 CH₂), 5.86/5.90/6.10/6.24/6.29 (5s/je 1H), 10.1 (s, br./ca. 2H) ppm in CDCl₃

u. a. 429 (20%), 428 (55%/M⁺ - HBr), 413 (100%/M⁺ - HBr - CH₃) etc.

pK_{as} [7] = 7.3; Äquiv.-Gew. gef. 513 (ber. 509).



(5), X = ClO₄:

290 (14 000/Sch), 308 (35 000/Sch), 321 (75 000/Max.), 332 (43 600/Min.), 340 (51 500/Sch), 353 (90 500/Max.), 375 (36 600/Min.), 376 (36 700/Max.), 387 (28 800/Min.), 393 (30 600/Max.), ca. 450 (ca. 750/flaches Min.), ca. 500 (ca. 1000/flaches Max.) nm in CF₃COOH

1.34/2.79/5.47 (3s/im Int.-Verh. 6:2:1); zusätzliches m um 1.6 ppm (ca. 10% Fremdkomponente) in CF₃COOH

Schema 1. Das Schema gibt von den spektroskopischen Daten der Reihe nach λ_{\max} -Werte (ϵ in Klammern), ausgewählte Banden des IR-Spektrums, die Signale des Protonenresonanzspektrums (δ -Werte bezogen auf $\delta(\text{TMS}) = 0$ ppm) und ausgewählte Signale des Massenspektrums. Mit Ausnahme von (2b) und (5) sind alle formulierten Verbindungen in einheitlicher kristalliner Form mit korrekten Analysenwerten isoliert worden. Eine detaillierte Beschreibung der Experimente findet sich in [4].

sonanzspektrum durchsichtig illustriert, in welchem sich vier Prototypen als Singulets im Intensitätsverhältnis 2:5:6:24 kundtun. Bei der Hintertitration mit Tetramethylammoniumhydroxid in Methylcellosolve-Wasser (4:1 w/w) verhält sich das Corphinium-Ion (4) entsprechend einem scheinbaren pK_{MCS} -Wert^[7] von ca. 7.3 ungefähr einer Carbonsäure vergleichbar^[8]. Behandlung von (4a) mit Nickelacetat in siedendem Acetonitril führt zu dem als Perchlorat kristallisierbaren Nickel-Komplex (3b), und mit Kobalt(III)-chlorid^[9] in Gegenwart von Natriumacetat in Methanol bei 50°C läßt sich nach Aufarbeitung im Kontakt mit Luft und Cyanid-Ionen der Dicyano-kobalt(III)-corphin-Komplex (3d) gewinnen^[10].

Die Komplexe (3a) und (3c) sowie das metallfreie Corphinium-Ion (4) liegen in Trifluoressigsäure als *N,N'*-diprotonierte Derivate des höhersymmetrischen (*trans-cis*)-4-1,5,9,13-Tetra-aza-[16]annulensystems (5) vor; dies zeigen die in Trifluoressigsäure zu drei Singulets degenerierten Protonenresonanzspektren^[11] im Verein mit den entsprechenden Elektronenspektren, welche eindeutig das Vorliegen eines nichtcorrinoiden Chromophors in Trifluoressigsäure beweisen [vgl. Daten von (5) im Schema 1]. Die Signale der Vinyl- und Methylenprotonen des *doppelt* positiv geladenen Tetra-azaannulensystems (5) liegen bei deutlich *höherem* Feld als die entsprechenden Signalgruppen des *einfach* positiv geladenen Corphinium-Ions (4)^[12]; die Interpretation dieser Erscheinung als Effekt eines paramagnetischen Ringstroms^[13] im pericyclisch-konjugierten 4n- π -System (5) bedeutet eine spezifische Stütze für die vorgenommene Konstitutionszuordnung.

Neue experimentelle Befunde^[14] zum Problem der Biosynthese von Vitamin B₁₂ lassen heute die früher^[2] in Betracht gezogene Möglichkeit einer biosynthetischen Rolle des Corphin-Ligandensystems als wenig wahrscheinlich erscheinen. Dagegen interessiert der hier erstmals beschriebene, aus Corphin-Derivaten zugängliche Verbindungstyp (5) als porphinoide Vertreter der Reihe der Heteroanaloge von carbocyclischen Annulensystemen^[15].

Eingegangen am 10. Juli 1973 [Z 889c]

[1] A. Fischli u. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79, 865 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 866 (1967); A. Eschenmoser, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 24, 366 (1970); H.-J. Wild, Dissertation, ETH Zürich 1972.

[2] A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher u. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 80, 622 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 623 (1968).

[3] Ein Zink(II)-octaäthyl-phenyl-hexahydroxy-corphin-Derivat ist von H. H. Inhoffen und N. Müller (Tetrahedron Lett. 1969, 3209) beschrieben worden.

[4] Vgl. P. M. Müller, Dissertation, ETH Zürich 1973.

[5] E. Görschi, W. Hunkeler, H. J. Wild, P. Schneider, W. Fuhrer, J. Gleason u. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 85, 950 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 11 (1973).

[6] Die Ausbeuten an den in [2] als (6) und (8) bezeichneten Palladiumkomplexen sind seither wesentlich verbessert worden; (8) ist aus dem *trans*-Vorläuferkomplex (6) in rund 60% Ausbeute zugänglich, und (6) läßt sich in 85% Ausb. durch lichtinduzierte Isomerisierung des entsprechenden *cis*-Komplexes [(5) in [2]] gewinnen; Details vgl. [4].

[7] Vgl. W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 41, 1835 (1958).

[8] Die Deprotonierung führt nach dem UV-Spektrum vermutlich zu einem Gemisch von peripher CH-deprotonierten, sehr schwer löslichen und deshalb nicht weiter untersuchten Neutralprodukten.

[9] Vgl. R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* 25, 283 (1971).

[10] Die Eigenschaften der Komplexe (3b) und (3d) sind in [4] detailliert beschrieben.

[11] Über den völligen Austausch der Methylenprotonen durch Deuterium in Deuteriotrifluoressigsäure beim Palladiumkomplex (3c) vgl. [2].

[12] Gleiches gilt für die Komplexe (3a) [4] und (3c) [2] in CF₃COOH. Das System (5) ist in reiner Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur zumindest während Stunden stabil; bei Zugabe von stärkeren Säuren wie Schwefelsäure oder Perchlorsäure tritt jedoch eine Umwandlung (vermutlich Tautomerisierung) ein, deren Interpretation weiterer Untersuchungen bedarf.

[13] J. A. Pople u. K. G. Untch, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4811 (1966); vgl. F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.* 5, 81 (1972); J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6259.

[14] C. E. Brown, J. J. Katz u. D. Shemin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69, 2585 (1972); A. I. Scott, C. A. Townsend, K. Okada, M. Kajiwaru, P. J. Whitman u. R. J. Cushley, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8267, 8269 (1972).

[15] Ein porphinoide Hexa-aza-Analogon des [16]Annulens haben R. Scheffold und J. Löliger dargestellt (persönliche Mitteilung R. Scheffold; vgl. P. Löliger, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1971).

Stereochemie der Synthese von 2-Oxazolinen aus β -Aminoalkoholen und Nitrilen

Von Ronald A. Wohl^[*]

Witte und Seeliger teilten kürzlich eine bequeme Synthese von 2-Oxazolinen aus β -Aminoalkoholen und Nitrilen in Gegenwart einer Lewisäure wie Zinkacetat oder Zinkchlorid als Katalysator mit^[1,2]. Wir interessierten uns im Zusammenhang mit anderen Arbeiten über 2-Oxazoline^[3] für die Stereochemie dieser Reaktion.

erythro-3-Amino-2-butanol (1) ergab mit Acetonitril (3a) oder Benzonitril (3b) in Gegenwart von ZnCl₂ ausschließlich die *cis*-2-Oxazoline (4a) bzw. (4b). *threo*-3-Amino-2-butanol setzte sich entsprechend ausschließlich zu den *trans*-2-Oxazolin (5a) bzw. (5b) um. Die Reinheit der Produkte wurde durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren sowie ihrer Gaschromatogramme mit denen authentischer Verbindungen ermittelt^[3]. Der Reaktionsverlauf läßt

[*] Dr. R. A. Wohl
School of Chemistry, Rutgers University
New Brunswick, N. J. 08903 (USA)