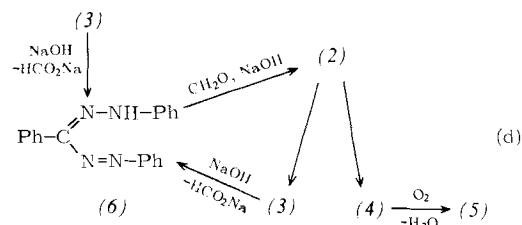


schuß reagiert (3) schließlich zum Radikal (5) unter intermiedärer Bildung von (6), (2) und (4).



Die Leukoverbindung (4) wird durch Luftsauerstoff zu (5) dehydriert^[1]; in alkalischer Lösung verläuft diese Reaktion schnell^[3]. Die Gültigkeit des hier vorgeschlagenen Schemas (d) wird dadurch bestätigt, daß (3) und (6) im N₂-Strom zu (4), im O₂-Strom jedoch zu (5) reagieren. (1) kann beim Vermischen mit CH₂O und NaOH nicht direkt vom Formaldehyd zu (4) reduziert werden, wie es angenommen worden ist^[1], denn in diesem Fall bildet sich das Radikal (5) sowohl im N₂- als auch im O₂-Strom. – Auch die Formiatbildung läßt sich durch Schema (d) erklären.

Eingegangen am 24. März 1975 [Z 211]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 51940-11-5 / (3): 17135-56-7 / (4): 22459-57-0 /
(5): 2154-65-6 / (6): 531-52-2 / 5-Phenoxyethyl-1,3,5-triphenyl-formazan: 55162-20-4.

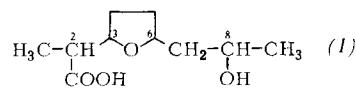
- [1] F. A. Neugebauer, Angew. Chem. 85, 485 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 455 (1973).
- [2] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Monatsh. Chem. 98, 726 (1967).
- [3] O. M. Polubrik, G. F. Dvorko u. O. M. Grischin, Ukr. Khim. Zh. 35, 1046 (1969).

Hoch stereoselektive Synthese der racemischen Nonactinsäure und Synthese der rechtsdrehenden (2S,3S,6R,8R)-Nonactinsäure

Von Hans Zak und Ulrich Schmidt^[*]

Die Makrotetrolide Nonactin, Monactin, Dinactin und Triactin mit spezifischem Komplexbildungsvermögen für Kalium-Ionen enthalten Nonactinsäure (1); der Hauptmetabolit Nonactin ist aus zwei Molekülen rechtsdrehender (2S,3S,6R,8R) und zwei Molekülen linksdrehender (2R,3R,6S,8S) Nonactinsäure aufgebaut^[1]. Eine Synthese des Gemisches der Diastereomerenpaare^[2], zwei Synthesen der racemischen^[3, 4] und eine Synthese der linksdrehenden^[4] Nonactinsäure wurden unlängst mitgeteilt. Alle diese Synthesen verlaufen kaum stereoselektiv und liefern Nonactinsäure und 2-*epi*-Nonactinsäure in annähernd gleicher Konzentration wie 8-*epi*-Nonactinsäure und 2,8-Di-*epi*-Nonactinsäure.

Durch praktisch vollständige Waldensche Umkehr an C-8 gelang es uns, die von uns entwickelte Synthese der racemischen Nonactinsäure^[4] hoch stereoselektiv zu gestalten. Nach dem gleichen Prinzip ließ sich die bei der Herstellung der linksdrehenden Nonactinsäure^[4] aus (–)-Propylenoxid anfallende 8-*epi*-Nonactinsäure in (+)-(2S,3S,6R,8R)-Nonactinsäure „umkehren“.



[*] Dr. H. Zak und Prof. Dr. U. Schmidt [+] Organisch-Chemisches Institut der Universität A-1090 Wien 9, Währinger Straße 38

[+] Korrespondenzautor.

Das bei unserer Synthese der racemischen Nonactinsäure^[4] gebildete Gemisch der vier Diastereomerenpaare wurde zum Gemisch der 8-Ketosäure und 2-*epi*-8-Ketosäure oxidiert^[5]. Katalytische Hydrierung der Ketogruppe mit Raney-Nickel ergab praktisch ausschließlich ein Gemisch von 8-*epi*-Nonactinsäure mit 2,8-Di-*epi*-Nonactinsäure. Mit sehr guter Ausbeute verlief die Umsetzung zu den 8-Tosylestern und deren Reaktion mit Kaliumacetat in Dimethylsulfoxid. Dabei trat vollkommene Waldensche Umkehr ein. Nach vollständiger Verseifung und Veresterung mit Diazomethan bestand das Reaktionsprodukt ausschließlich aus einem Gemisch von Nonactinsäureester und 2-*epi*-Nonactinsäureester (1:5:1), das leicht getrennt werden konnte. 2-*epi*-Nonactinsäureester läßt sich mit Na-Methanolat zu einem Gemisch von Nonactinsäureester und 2-*epi*-Nonactinsäureester äquilibrieren (1:5:1); das in^[3] beschriebene Verhältnis 4:1 konnten wir nicht bestätigen.

Mit (–)-Propylenoxid (aus (+)-Milchsäureester) erhielten wir bei unserer Synthese^[4] eine Mischung, aus der 25% (–)-(2R,3R,6S,8S)-Nonactinsäuremethylester durch Säulenchromatographie abgetrennt wurde. Die Mischung der anderen drei Diastereomeren – (2S,3R,6S,8S), (2R,3S,6R,8S) und (2S,3S,6R,8S) – wurde durch Waldensche Umkehr an C-8 in ein Gemisch umgewandelt, aus dem (+)-(2S,3S,6R,8R)-Nonactinsäureester in etwa gleich großer Menge wie der (–)-Antipode durch Chromatographie an Kieselgel abgetrennt wurde. – Die beiden im Naturstoff enthaltenen links- und rechtsdrehenden Nonactinsäuren sind so durch asymmetrische Synthese aus einem optisch aktiven Ausgangsmaterial zugänglich.

Eingegangen am 1. April 1975 [Z 212]

CAS-Registry-Nummern:

(±)-(1): 55220-86-5 / (+)-(1): 16221-10-6.

- [1] W. Keller-Schierlein u. H. Gerlach, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 26, 161 (1968).
- [2] G. Beck u. E. Henselein, Chem. Ber. 104, 21 (1971).
- [3] H. Gerlach u. H. Wetter, Helv. Chim. Acta 57, 250 (1974).
- [4] J. Gombos, E. Haslinger, H. Zak u. U. Schmidt, Monatsh. Chem. 106, 219 (1975).
- [5] Diese Verbindungen werden in [3] mit NaBH₄ nicht stereoselektiv und mit Lithium-tris(1-methylpropyl)hydridoborat vorwiegend zu den 8-*epi*-Alkoholen reduziert.

Arsiniden-Komplexe: Stabilisierung von Phenylarsandiy, C₆H₅As, in C₆H₅As[Cr(CO)₅]₂^[**]

Von Gottfried Huttner und Hans-Georg Schmid^[*]

Über Phosphinidene, R—P, und Arsinidene, R—As, ist im Gegensatz zur Chemie ihrer niedrigeren Homologen, der Nitrene, R—N, wenig bekannt. Das Auftreten von Phosphiniden wurde immerhin durch einige organische Abfangreaktionen wahrscheinlich gemacht^[1], während solche Nachweise für Arsinidene fehlen. Es wird vermutet, daß sie bei der Bildung von Cyclooligoarsanen, (RAs)_n, als Zwischenstufe fungieren^[2]. Mit der Synthese von C₆H₅As[Cr(CO)₅]₂ (1) ist es uns erstmals gelungen, das „Arsiniden“ Phenylarsandiy in einem Metallkomplex zu stabilisieren.

Der hellgelbe Komplex (OC)₅CrAs(C₆H₅)H₂ (2)^[3] läßt sich mit n-Butyllithium zu orangefarbenem (OC)₅CrAs(C₆H₅)Li₂ metallieren, das durch Umsetzung mit N,N-Dichlorcyclohexylamin und chromatographische Aufarbeitung in (1) übergeführt werden kann.

[*] Doz. Dr. G. Huttner und H.-G. Schmid
Anorganisch-chemisches Laboratorium
Fachbereich Chemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

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