

Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (6). Wichtigste Parameter: Fe—As = 2.385(1) Å, Co—As = 2.379(1) Å, Co—C(Norbornadien) = 2.09, 2.10, 2.17 und 2.18(1) Å.

$(CO)_4Fe$ -L-Komplexen gegen CO-Substitution schließen diesen Molekülteil von einer Beteiligung am Dimerisierungsprozeß aus. Damit scheint trotz der Verwendung von Zweikernkomplexen der Einkern-Mechanismus über einen Metallacyclus^[5] gegenüber dem π -Komplex-Mehrzentren-Mechanismus^[6] favorisiert zu sein. Entsprechend dimerisiert $Fe(CO)_2(NO)_2$ wie (1) Norbornadien bevorzugt zu (4)^[3], und die Bildung von (5) wird meistens mit cobalthaltigen Katalysatoren erzielt^[6, 7]. Die wesentliche Eigenschaft der Komplexe (1) und (2) ist dann nicht ihre Mehrkernigkeit, sondern die Funktionalität ihrer Metall-Metall-Bindungen.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (6): 930 mg (2.0 mmol) (2) und 2.00 g (22 mmol) Norbornadien werden unter Stickstoff in 15 ml Benzol 48 h bei 55°C gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird in 1 ml Benzol aufgenommen. Tropfenweise Zugabe von 10 ml Hexan fällt 270 mg (27%) braunviolettes, luftempfindliches (6), $F_p = 89$ bis 90°C, das mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Eingegangen am 22. Dezember 1976 [Z 640]

- [1] H. J. Langenbach, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., im Druck.
 - [2] G. N. Schrauzer, Adv. Catal. 18, 373 (1968).
 - [3] P. W. Jolly, F. G. A. Stone, K. MacKenzie, J. Chem. Soc. 1965, 6416; D. R. Arnold, D. J. Trecker, E. B. Whipple, J. Am. Chem. Soc. 87, 2596 (1965).
 - [4] Monoklin, P_2_1/c ; $a = 7.289(2)$, $b = 12.134(1)$, $c = 21.040(3)$ Å, $\beta = 107.78(2)^\circ$. Nonius-CAD4-Diffraktometer, 2650 Reflexe, $R = 0.040$.
 - [5] A. R. Fraser, P. H. Bird, S. A. Bezman, J. R. Shapley, R. White, J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).
 - [6] G. N. Schrauzer, B. N. Bastian, G. A. Fosselius, J. Am. Chem. Soc. 88, 4890 (1966).
 - [7] M. Ennis, A. R. Manning, J. Organomet. Chem. 116, C 31 (1976).

Totalsynthese des Flexirubin-dimethylethers^[**]

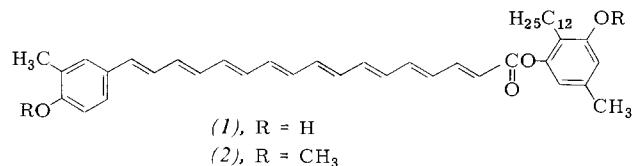
Von Hans Achenbach und Joachim Witzke^[*]

Flexirubin (1), der früher als Carotinoid angesehene Farbstoff des „Gleitenden Bakteriums“ *Flexibacter elegans*, ist der erste Vertreter einer neuen Klasse von Bakterienpigmenten^[1],

[*] Prof. Dr. H. Achenbach, Dipl.-Chem. J. Witzke
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

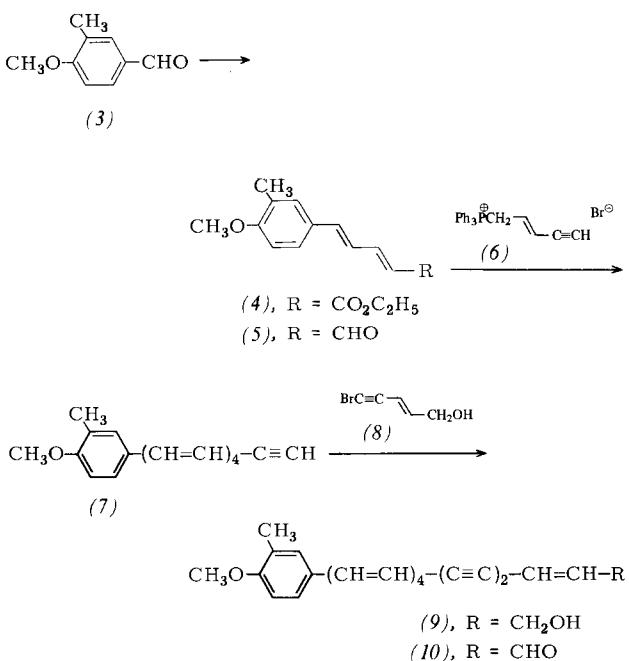
[**] Untersuchungen an Stoffwechselprodukten von Mikroorganismen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: [3c].

die inzwischen auch in der verwandten Gattung *Cytophaga* nachgewiesen wurden^[2]. Die Struktur der Flexirubine ist ausgezeichnet durch nicht-isoprenoide ω -Phenyl-polyencarbonsäuren in Esterbindung mit dialkylierten Resorcinen^[3].

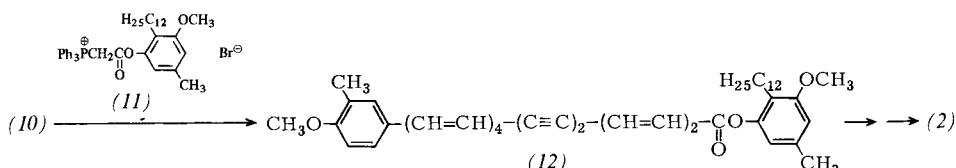


Besonders die Tatsache, daß strukturell ähnliche ω -phenyl-analoge Polyensäuren der Vitamin-A-Reihe Antitumorwirkungen zeigen^[4], hat uns zur Totalsynthese des Flexirubin-dimethylethers (2) veranlaßt.

Ausgehend von 4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd^[5] (3) wurde durch Wittig-Reaktion mit dem aus γ -Bromcrotonsäureethylester^[6] hergestellten Phosphoniumsalz zunächst der Pentadiensäureester (4) [Fp = 92–94°C; Lit. ^[5] Fp = 91–93 °C] synthetisiert und durch Reduktion (LiAlH₄) sowie Oxidation (MnO₂) in den Aldehyd (5) [Fp = 69–70°C; λ_{max} 354 nm (EtOH)] umgewandelt. Eine zweite Wittig-Reaktion mit dem Phosphoniumsalz (6) von 1-Brom-2-penten-4-in (aus 2-Penten-4-in-1-ol^[7] mit Ph₃PBr₂) macht das Decatetraen-in (7) [Fp = 76–79°C; M⁺ 250.1365; λ_{max} 370 nm (Hexan)] zugänglich, das wir in einer Chodkiewicz-Kopplung mit (8) (aus 2-Penten-4-in-1-ol und NaOBr) zum Diin (9) [Fp = 158–163°C; M⁺ 330.1617; λ_{max} 397 nm (Hexan); ¹H-NMR (180 MHz): δ = 2.22 ppm (3H, s), 3.83 (3H, s), 4.2 (2H, br), 5.5–7.5 (13H, m)] umgesetzt haben.



Durch Wittig-Reaktion des Aldehyds (10) [M^+ 328.1451; λ_{max} 419 nm (Hexan)] (aus (9) mit MnO_2) mit dem Phosphoniumsalz (11) wurde (12) [Isomerengemisch: M^+ 658.4032; λ_{max} 411 nm (Hexan)] erhalten und damit das im Flexirubin vorliegende Kohlenstoffgerüst komplettiert. (11) ist durch Veresterung von Bromessigsäure mit dem Natriumsalz des bereits früher beschriebenen 2-Dodecyl-3-methoxy-5-methylphenols^[3b] und anschließende Umsetzung mit Triphenylphosphan zugänglich. Katalytische Hydrierung von (12) am Lindlar-Katalysator und Isomerisierung mit Iod führte zu (2)^[3b]



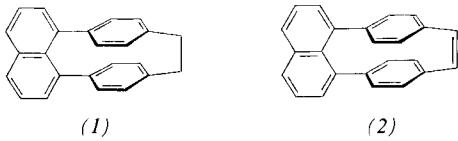
Eingegangen am 11. Januar 1977 [Z 647]

- [1] H. Reichenbach, H. Kleinig, H. Achenbach, Arch. Microbiol. 101, 131 (1974).
- [2] H. Achenbach, W. Kohl, H. Reichenbach, Arch. Microbiol., im Druck.
- [3] a) H. Achenbach, W. Kohl, H. Reichenbach, Tetrahedron Lett. 1974, 2555; b) Chem. Ber. 109, 2490 (1976); c) Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 1.
- [4] W. Bollag, H. Ruegg, G. Ryser, DOS 2.414.619; Chem. Abstr. 82, 111778 (1975).
- [5] A. Burns, N. Gerber, J. Org. Chem. 26, 4540 (1961).
- [6] F. Bohlmann, Chem. Ber. 90, 1519 (1957).
- [7] L. J. Haynes, I. Heilbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc. 1947, 1583.

Synthese und Stereochemie gespannter Naphthalinophane^[**]

Von Wolfgang Bieber und Fritz Vögtle^[*]

Deformierte Benzolringe und transannulare elektronische Effekte zwischen räumlich sich durchdringenden π -Elektronenwolken können vor allem an Helicenen und Phanen untersucht werden. Während zahlreiche Arbeiten sich mit dem extremen [2.2]Paracyclophan-System befassen^[1a], sind die kaum weniger gespannten Naphthalino-paracyclophane (1) und (2) noch nicht bekannt. Dem [3.2]Paracyclophan-System verwandt, jedoch zusätzlich versteift, sind sie wegen der Sonderstellung der sterischen Wechselwirkungen in der *peri*-Position des Naphthalinsystems^[2] und wegen der zugleich vorhandenen Parallelität und Orthogonalität der π -Systeme lohnende Synthesenziele. Sie bieten auch die Chance, durch die Verklammerung zusätzlich hervorgerufene Effekte isoliert zu untersuchen, da die beiden Phenlenringe schon im offenkettigen Edukt (3) „face to face“^[3] ausgerichtet sind.



Synthese: Umsetzung des Di-*p*-tolyl-lithiumcuprates mit 1,8-Diodinaphthalin führt zum 1,8-Di-*p*-tolylnaphthalin (3)^[4], das bei NBS-Bromierung in CH_2Cl_2 ^[5] mit 80 % Ausbeute (4) ergibt. Der intramolekulare Ringschluß zum Phan (1) gelingt – durch die starre Struktur begünstigt – mit Phenyllithium in THF mit 65 % Ausbeute.

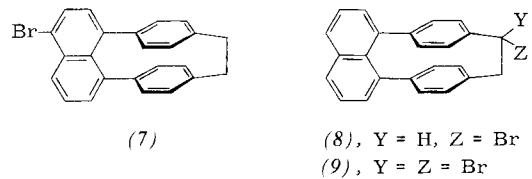
Die Geometrie der 1,8-Diarylnaphthaline erleichtert auch die alternative Synthese von (1) via Entschwefelung des Sulfids (5), das durch Umsetzung von (4) mit Na_2S in *tert*-Butanol/Benzol erhalten wird. Dessen Sulfon (6) (H_2O_2 -Oxidation



[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. W. Bieber
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

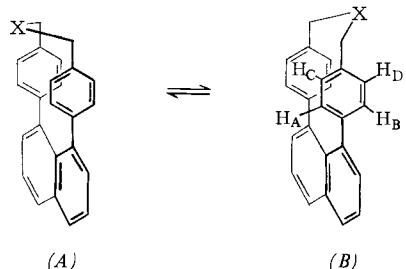
von (5) in Eisessig/Benzol) wandelt sich oberhalb des Schmelzpunkts (317°C) unter SO_2 -Abspaltung spontan und praktisch quantitativ in den Kohlenwasserstoff (1) um^[6].

Die NBS-Bromierung von (1) ist bemerkenswert lösungsmittelabhängig: in CH_2Cl_2 erhält man ausschließlich das kernbromierte Phan (7), während in CCl_4 das zur Darstellung von (2) erwünschte Monobromid (8) neben dem *gem*-Dibromid (9) entsteht. HBr-Eliminierung von (8) mit *tert*-Butanolat in THF führt in 55 % Ausbeute zu (2).



Stereochemie: Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen (Tabelle 1) zeigt, daß beim Übergang vom offenkettigen (3) zum verklammerten (1) eine charakteristische *Hochfeldverschiebung* von 0.2 ppm eintritt, die auf eine Verstärkung der Anisotropieeffekte durch die erzwungene Annäherung der *p*-Phenlenringe zurückzuführen ist.

Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz; in CD_2Cl_2 : $[\text{D}_6]\text{-Aceton} : \text{CFCl}_3 = 1 : 5 : 5$) zeigen, daß den 14gliedrigen Ringen des Sulfids (5) und des Sulfons (6) eine – nach Modellbetrachtungen hauptsächlich durch Ringspannung gehinderte – konformativ Beweglichkeit zukommt, die an die Ringtopomerisierung im Cyclohexan-System erinnert:



Die Konformationen (A) und (B) wandeln sich bei Raumtemperatur rasch im Sinne der NMR-Zeitskala ineinander um; die *p*-Phenlenprotonen erscheinen gemäßt als AA'BB'-System. Unterhalb der Koaleszenzpunkte bei -75°C bzw. -65°C beobachtet man für Sulfid und Sulfon ein ABCD-System ($A \approx B$). Das Singulett der Brücken- CH_2 -Protonen spaltet beim Sulfon zum AB-System auf ($T_C = -65^\circ\text{C}$), beim Sulfid beobachtet man bis -140°C lediglich eine Verbreiterung des Methylen singulets. ΔG_C^\ddagger für die Ringinversion beträgt näherungsweise bei (5) 9.6 (40.2) und bei (6) 10.0 kcal/mol (41.9 kJ/mol).

Während die NMR-Daten zusätzliche transannulare π -Wechselwirkungen der Phenlenringe für (1) erkennen lassen, erschwert die, trotz der annähernden Orthogonalität der Naphthalin- und Phenlenringe zum Ausdruck kommende, Konjugation^[7] die Interpretation der UV-Absorptionen (Abb. 1). Auffallend ist die Rotverschiebung des kürzerwelligen Maximums beim Übergang von den Cyclen zum offenen System (3); dies kann mit der größeren Beweglichkeit der nicht verklammerten Phenlenringe gedeutet werden, welche die Kon-