

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorfristliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

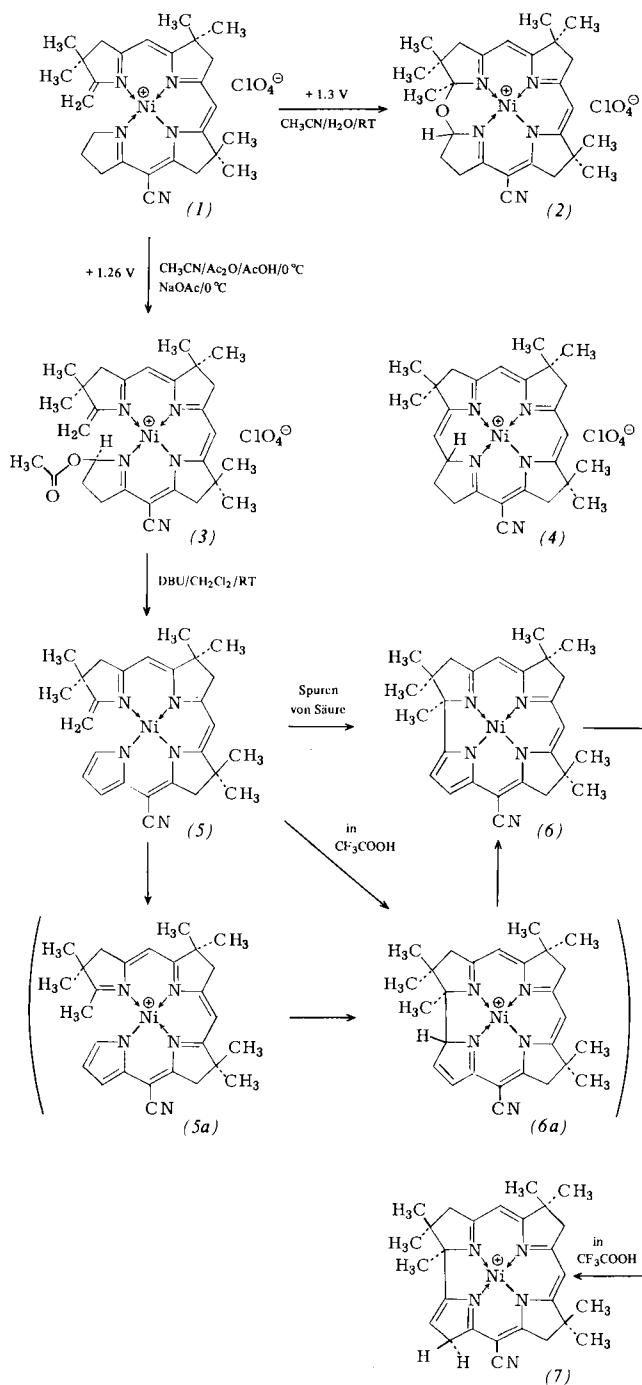
(A→D)-Ringschluß eines Nickel(II)- Δ^{18} -dehydro-1-methyliden-1,19-secocorrinats^[]**

Von Vittorio Rasetti, Bernhard Kräutler, Andreas Pfaltz und Albert Eschenmoser^[*]

Die Direktverknüpfung der Ringe A und D in der Corrinstruktur bedeutet für die Entstehung dieses Ligandsystems keineswegs einen Engpaß, wie man zu Beginn der synthetischen Arbeiten über Corrine^[1] geglaubt hatte. Tatsächlich führen die bislang einfachsten synthetischen Zugänge zu Corrinoiden und Corrinen über abschließende (A→D)-Ringschlüsse^[2].

Wir berichten hier über einen außerordentlich leicht erfolgenden, bei Raumtemperatur durch Spuren von Säuren induzierten (A→D)-Ringschluß in der Reihe der Δ^{18} -Dehydro-1-methyliden-1,19-secocorrine [vgl. (5)→(6) im Reaktionsschema]. Auf diesen Ringschlußtyp hat bereits A. I. Scott^[3] im spekulativen Teil seiner Arbeiten über die Biosynthese von Vitamin B₁₂ hingewiesen.

Kürzlich beschrieben wir^[4], daß das Nickel(II)-1-methyliden-1,19-secocorrinat-perchlorat (1) durch elektrochemische Oxidation in feuchtem Acetonitril unter sigmatroper 1,16-Wasserstoffverschiebung und Einlagerung des Sauerstoffs vom Wasser praktisch quantitativ in das 1,19-Oxido-Derivat (2) übergeht. Führt man diese elektrochemische Oxidation^[5] im wasserfreien Medium Acetonitril-Acetanhydrid-Essigsäure (30:3:1) bei 0°C durch und versetzt das Gemisch unmittelbar nach Abschluß des Stromflusses (beica. 1.2 F) mit 2 Moläquivalenten Natriumacetat, so läßt sich neben Ausgangsmaterial (ca. 35 %) und Nebenprodukt (4)^[6] (ca. 5 %) mit bis zu 40 % Ausbeute das kristalline Nickel(II)-19-acetoxy-1-methyliden-1,19-secocorrinat-perchlorat (3) (Tabelle 1) isolieren. Kontakt von (3) in Methylenchlorid mit 8 Moläquivalenten DBU^[7] bei Raumtemperatur unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff liefert augenblicklich das Nickel(II)-secocorrinat (5). Es erwies sich als schwierig, diese Verbindung vor der äußerst leicht eintretenden Cyclisierung zu (6) zu bewahren. Die Kristallisa-



tion spektroskopisch und analytisch einheitlicher Proben gelang mit 50 bis 65 % Ausbeute durch Arbeiten in alkalierten Glasgefäßen und durch rasches Chromatographieren des Rohprodukts bei 0°C unter Luftausschluß an Kieselgel^[8], welches mit Triethylamin (in entgastem Eluiergemisch Benzol-Methylacetat-Methylenchlorid 1:1:1) vorbehandelt worden war. Normales Chromatographieren führte zu Gemischen von (5) und (6), ebenso das Hantieren mit Lösungen von (5) in Lösungsmitteln wie Chloroform, Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff von üblichem Reinheitsgrad. Ein ¹H-NMR-Spektrum von reinem (5) (Tabelle 1) wurde nur bei Verwendung von unmittelbar vor Gebrauch mit basischem Aluminiumoxid vorbehandeltem Deuteriochloroform erhalten; die viel längere (d. h. ca. 65 Std.) dauernde Aufnahme des ¹³C-Spektrums in gleich vorbehandeltem Deuteriochloroform

[*] Dipl. sc. nat. V. Rasetti, Dr. B. Kräutler, dipl. sc. nat. A. Pfaltz, Prof. Dr. A. Eschenmoser
Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich
Universitätstraße 16, CH-8006 Zürich (Schweiz)

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

Tabelle 1. Spektroskopische Eigenschaften von (3) und (5) [13].

(3): $F_p = 185^\circ\text{C}$ (Zers.); λ_{\max} (Ethanol) = 267 ($\log \epsilon = 4.24$), 286 (Schulter/4.20), 321 (Schulter/4.28), 331 (4.33), 393 (Schulter/3.66), 424 (Schulter/3.86), 470 (4.09) nm; $\lambda_{\min} = 258$ (4.22), 298 (4.13), 368 (3.52) nm. IR (CHCl_3): 2200 (CN), 1740 (Acetat), 1575/1507 (Chromophor) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23/1.32/1.43/1.45/1.46/1.51$ (6s/6 CH_3); 2.16 (s/ CH_3COO), 1.9–2.6 (m/ CH_2), 2.86/2.98 (AB-System/J = 19 Hz/ CH_2), 3.17 (s/ CH_2), 3.32 (s/ CH_2), 3.0–3.5 (m/ CH_2), 4.82/5.22 (AX-System/J = 2 Hz/ $=\text{CH}_2$), 5.87 (m/CH), 6.02/6.40 (2s/ $=\text{CH}=$) ppm. MS (130°C): m/e = 483 (71%/ $\text{M}^+ - \text{HCIO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$), 481 (68%/ $\text{M}^+ - \text{HCIO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2$), 468 (100%/ $\text{M}^+ - \text{HCIO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3$).
(5): $F_p > 250^\circ\text{C}$; λ_{\max} (Ethanol) = 268 (Schulter/ $\log \epsilon = 4.19$), 282 (4.23), 307 (flach/4.16), 320 (Schulter/4.15), 372 (4.17), 477 (3.68), 578 (3.74) nm; $\lambda_{\min} = 337$ (4.06), 440 (3.62), 514 (3.62) nm. IR (CHCl_3): 2210 (CN), 1625, 1610, 1575, 1555 (stark), 1500 (stark) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10/1.15/1.19/1.33/1.35/1.42$ (6s/6 CH_3), 2.56/2.78 (AB-System/J = 18 Hz/ CH_2), 2.80 (s/ CH_2), 3.14 (s/ CH_2), 4.40/4.95 (AX-System/J = 2 Hz/ $=\text{CH}_2$), 5.56 (s/2/ $=\text{CH}=$), 6.05/6.26/6.38 (3m/Pyrrol-CH) ppm. MS ($< 160^\circ\text{C}$): m/e = 483 (45%/ M^+ mit ^{58}Ni), 468 (100%/ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ mit ^{58}Ni).
UV/VIS von (5) [oder (6a)] in CF_3COOH : $\lambda_{\max} = 315$ (4.26), 330 (4.26), 408 (Schulter/3.89), 438 (Schulter/4.06), 452 (4.19) nm; $\lambda_{\min} = 284$ (3.95), 324 (4.25), 360 (3.47) nm. $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH): $\delta = 1.05$ (s/ CH_3), 1.39 (s/ CH_3), 1.44 (s/ CH_3), 1.49 (s/3 CH_3), 1.57 (s/ CH_3), 3.02/3.40 (AB-System/J = 18 Hz/ CH_2), 3.32 (s/ CH_2), 3.46 (s/ CH_2), 4.91 (s breit/H an C-19), 6.16/6.46 (2s/2/ $=\text{CH}=$), 7.25/7.61 (AB-System/J = 6 Hz/ $=\text{CH}=$ an C-17 und C-18) ppm.

ergab das Spektrum des Cyclisierungsprodukts (6). Präparativ erzielte man die Cyclisierung (5) → (6) an einem mit Methylacetat-Essigsäure (100:1) vorbehandelten Aluminiumoxid^[9] in Methylacetat-Methylenchlorid (1:1) bei Raumtemperatur^[10]; das dabei mit über 90 % Ausbeute isolierte, kristalline Produkt war in seinen spektroskopischen Eigenschaften identisch mit dem früher beschriebenen^[4a, 11], durch Pyrolyse des Chlorids von (2) erhaltenen Nickel(II)-dehydorcorinat (6)^[12].

Die Reaktion (5) → (6) wird zweifellos durch Protonierung der exocyclischen Methylidengruppe am Ring A eingeleitet, woran die eigentliche Cyclisierungsstufe (5a) → (6a) sich anschließt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Edukts (5) in Trifluoressigsäure entspricht der Konstitution des Zwischenprodukts (6a); es ist deutlich verschieden vom $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (6) in Trifluoressigsäure, welches der Konstitution (7) entspricht^[4]. Es liegt hier der bemerkenswerte Fall vor, daß sich zwei Protonierungsformen eines Pyrrolderivates separat beobachten lassen; von den vier möglichen C-Protonierungen des Pyrrolkerns in (6) dürfte jene zu (7) die kinetisch und thermodynamisch bevorzugte sein.

Eingegangen am 28. März 1977 [Z 706]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60502-84-3 / (2): 62447-47-6 / (3): 62415-59-2 / (4): 62448-23-1 / (5): 62415-57-0 / (6): 62415-27-4 / (6a): 62415-56-9 / (7): 62448-21-9.

- [1] R. Bonnett, V. M. Clark, A. Gidley, A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1959, 2087; A. W. Johnson in: Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor; 2. Europäisches Symposium über Vitamin B₁₂. Enke-Verlag, Stuttgart 1962, S. 1; A. Eschenmoser, Pure Appl. Chem. 7, 297 (1963); R. B. Woodward, ibid. 17, 519 (1968).
- [2] A. W. Johnson, Chem. Br. 3, 253 (1967); Pure Appl. Chem. 28, 195 (1971); Chem. Soc. Rev. 4, 1 (1975); Phil. Trans. Roy. Soc. B 273, 319 (1976); A. Eschenmoser, Pure Appl. Chem. 20, 1 (1969); Q. Rev. Chem. Soc. 24, 366 (1970); Pure Appl. Chem. Suppl. IUPAC Congress Boston 2, 69 (1971); Naturwissenschaften 61, 513 (1974); Chem. Soc. Rev. 5, 377 (1976).
- [3] a) A. I. Scott, Tetrahedron 31, 2639 (1975); b) Heterocycles 2, 125 (1974); Science 184, 760 (1974).
- [4] a) B. Kräutler, A. Pfaltz, R. Nordmann, K. O. Hodgson, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 59, 924 (1976); b) B. Kräutler, Dissertation, ETH Zürich 1977 („Eine elektrochemische Redox-Simulation der lichtinduzierten A/D-Secocorrin→Corrin-Cycloisomerisierung“). Juiris-Verlag, Zürich 1977.
- [5] 1.26 ± 0.2 V, Pt-Elektrode, 0.1 N Kalomel-Bezugselektrode, LiClO_4 , in Acetonitril-Acetanhydrid-Essigsäure (30:3:1) unter Argon. Einzelheiten siehe [4b], S. 224.

- [6] Der Dihydrocorphin-Komplex (4) wird zum Hauptprodukt, wenn man (1) bei Raumtemperatur (statt 0°C) oxidiert (vgl. [4b], S. 230). UV/VIS von (4) in CH_3OH : $\lambda_{\max} = 269$ ($\log \epsilon = 4.27$), 333 (4.53), 395 (3.81), 421 (3.79), 506 (4.00) nm [4b].
- [7] DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (vgl. H. Oediger, F. Möller, K. Eiter, Synthesis 1972, 591). Behandlung von (3) in Pyridin bei Raumtemperatur ergab hauptsächlich das Dihydrocorphin-Derivat (4).
- [8] Kieselgel 60, Merck.
- [9] Aluminiumoxid Woelm, zur Chromatographie, sauer, Aktivität III.
- [10] Vgl. V. Rasetti, Dissertation, ETH Zürich, in Vorbereitung.
- [11] Vgl. A. Pfaltz, Dissertation, ETH Zürich, in Vorbereitung.
- [12] Die Konstitution von (6) ist von Prof. K. Hodgson (Stanford University) durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden.
- [13] Die spektroskopischen Eigenschaften von (6) und (7) finden sich in [4a], jene von (4) in [4b]. Von den Verbindungen (3), (4), (5) und (6) sind stimmende Analysenwerte erhalten worden.

Difluorooxobrom(v)-Ion, BrOF_2^{+} [**]

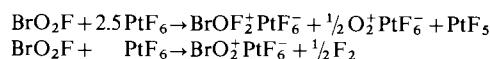
Von Manfred Adelhelm und Eberhard Jacob^[*]

Durch Umsetzung von Chlorylfluorid ClO_2F mit Platinhexafluorid ist Christe^[1] erstmals die Synthese des Kations $\text{ClO}_2\text{F}_2^{+}$ mit Chlor(VII) gelungen. Nachdem auch die Oxidationsstufe + VII des Broms gefunden wurde^[2] und das wenig stabile Bromylfluorid BrO_2F durch Cokondensation mit SbF_5 zu einem Fluoroantimonat von BrO_2^{+} umgesetzt werden konnte^[3], haben wir versucht, BrO_2F mit PtF_6 zum unbekannten $\text{BrO}_2\text{F}_2^{+}$ zu oxidieren.

Bromylfluorid und Platinhexafluorid wurden im Vakuum bei -196°C in einer Tieftemperatur-Infrarotküvette cokondensiert und durch Erwärmung auf -120°C zur Reaktion gebracht. Der bei Raumtemperatur rotbraune Film zeigte neben den Absorptionen von PtF_6^- und PtF_5 weitere vier Bänder^[4]: 1052 (1002) sst, 930 (890) m, 365 (355) sst, 315 (304) m. Beim langsamem Erhitzen auf 110°C änderte sich die Farbe nach senfgelb; die Absorptionsbande bei 930 (890) cm^{-1} – die der stärksten Bande von BrO_2^{+} ^[3] zuzuordnen ist – verschwand. In Reaktionsgefäß aus Teflon PFA oder Edelstahl konnte im präparativen Maßstab gearbeitet werden^[5]. Wir erhielten ein bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit stabiles, braunes bis gelb-braunes Produkt. Sein IR-Spektrum war mit dem der dünnen Filme identisch.

Durch Umsetzung des feingepulverten Produkts mit überschüssigem Nitrylfluorid bei -78°C und anschließendes Abpumpen lassen sich die Oxidfluoride BrOF_3 und BrO_2F gewinnen, die IR-spektroskopisch identifiziert wurden^[6]. Durch Cokondensation der Oxidfluoride mit Arsenpentafluorid in der IR-Tieftemperaturküvette wurden Spektren erhalten, die die vier oben genannten Banden des $\text{BrO}_2\text{F}/\text{PtF}_6^-$ -Reaktionsprodukts enthielten. Hauptprodukt der Umsetzung von BrO_2F mit PtF_6 ist daher das neue BrOF_2^{+} -Ion^[7].

Offenbar laufen folgende Reaktionen ab:



Die Nebenreaktion unter Bildung von BrO_2^{+} kann durch überschüssiges PtF_6 stark zurückgedrängt werden.

[*] Dr. M. Adelhelm
Abteilung Chemie der Pädagogischen Hochschule
Reutetallee 46, D-7140 Ludwigsburg
Dr. E. Jacob
M.A.N., Neue Technologie
Dachauer Straße 667, D-8000 München

[**] Tieftemperaturcokondensation von Fluorverbindungen, 3. Mitteilung.
– 2. Mitteilung: E. Jacob, R. Opferkuch, Angew. Chem. 88, 190 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 158 (1976).