

rührt. Man extrahierte einmal mit Ether, der verworfen wurde, zog das Solvens im Vakuum ab, löste den Rückstand in wenig Wasser, überschichtete mit Ether und versetzte unter kräftigem Schütteln mit conc. Ammoniaklösung bis pH=8–10. Nun trennte man die Etherphase ab, extrahierte die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen über MgSO_4 , zog den Ether im Vakuum ab und destillierte (Kugelrohrdestillation); Ausbeute 0.11 g (89%), $K_p=90\text{--}100^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$, $[\alpha]_D^{20}=-18.7$ ($c=0.9$, EtOH), *e.e.* >95%. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war auch nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ nur ein OCH_3 -Signal erkennbar^[5].

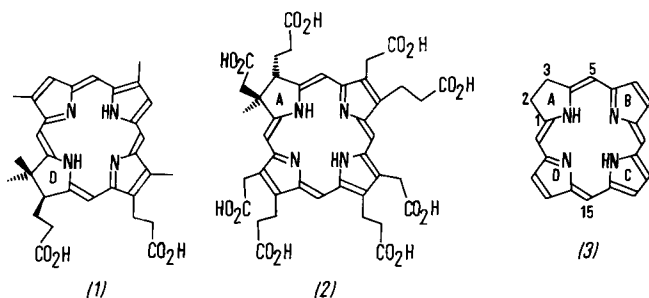
Eingegangen am 20. Januar 1981 [Z 815]

- [1] Zur Definition: Wir verwenden die Bezeichnung „enantioselektiv“, wenn am Ende einer Reaktionssequenz nach Abtrennen des chiralen Hilfsstoffs ein Enantiomer im Überschuß zurückbleibt. – (R)-Aminosäuren gehören der D-Reihe an.
- [2] a) U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, Angew. Chem. 91, 922 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 863 (1979); b) *ibid.* 92, 205 (1980) bzw. 19, 212 (1980); c) U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, K.-O. Westfalen, Liebigs Ann. Chem. 1981, 696.
- [3] (10e): A. C. A. Jansen, R. J. M. Weustink, K. E. T. Kerling, E. Havinga, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 819 (1969); O. Leukart, M. Caviezel, A. Eberle, E. Escher, A. Tun-kyi, R. Schwyzer, Helv. Chim. Acta 59, 2181 (1976); (10f): S. M. Birnbaum, S. J. Fu, J. P. Greenstein, J. Biol. Chem. 203, 333 (1953); (10g): L. Ghosez, persönliche Mitteilung.
- [4] $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ ist billiger als $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ und reagiert außerdem schneller, weil es sich in CH_2Cl_2 löst. Für die Anwendung der Methode empfehlen wir den Bisethylactimether (6), OEt statt OMe. Wir benutzten den Bismethylactimether (6), weil seine $^1\text{H-NMR}$ -Spektren übersichtlicher sind.
- [5] >95% d.e. oder e.e. geben wir an, wenn im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Diastereomer bzw. Enantiomer erkennbar ist.

Ein gezielter Aufbau des Chlorinsystems^[**]

Von Franz-Peter Montforts^[*]

Bonellin (1) und der sogenannte Faktor I (2) sind strukturell neuartige, porphinoide Pigmente vom Typ der Chlorophyllen bekannt. Bonellin (1), das geschlechtsdifferenzierende Pheromon von *Bonellia viridis*, einem im Mittelmeer verbreiteten, zum Stamm der Echiuroiden zählenden Meerestier, hat wegen seiner ungewöhnlichen physiologischen Eigenschaften die Aufmerksamkeit von Biologen und Chemikern erregt^[1]. 1978 konnten Pelter et al.^[1h] durch Röntgen-Strukturanalyse die Konstitution des bereits 1939^[1d] in reiner Form isolierten Naturstoffes klären, offen blieb jedoch die Frage nach der absoluten Konfiguration des einzigen Chiralitätszentrums.

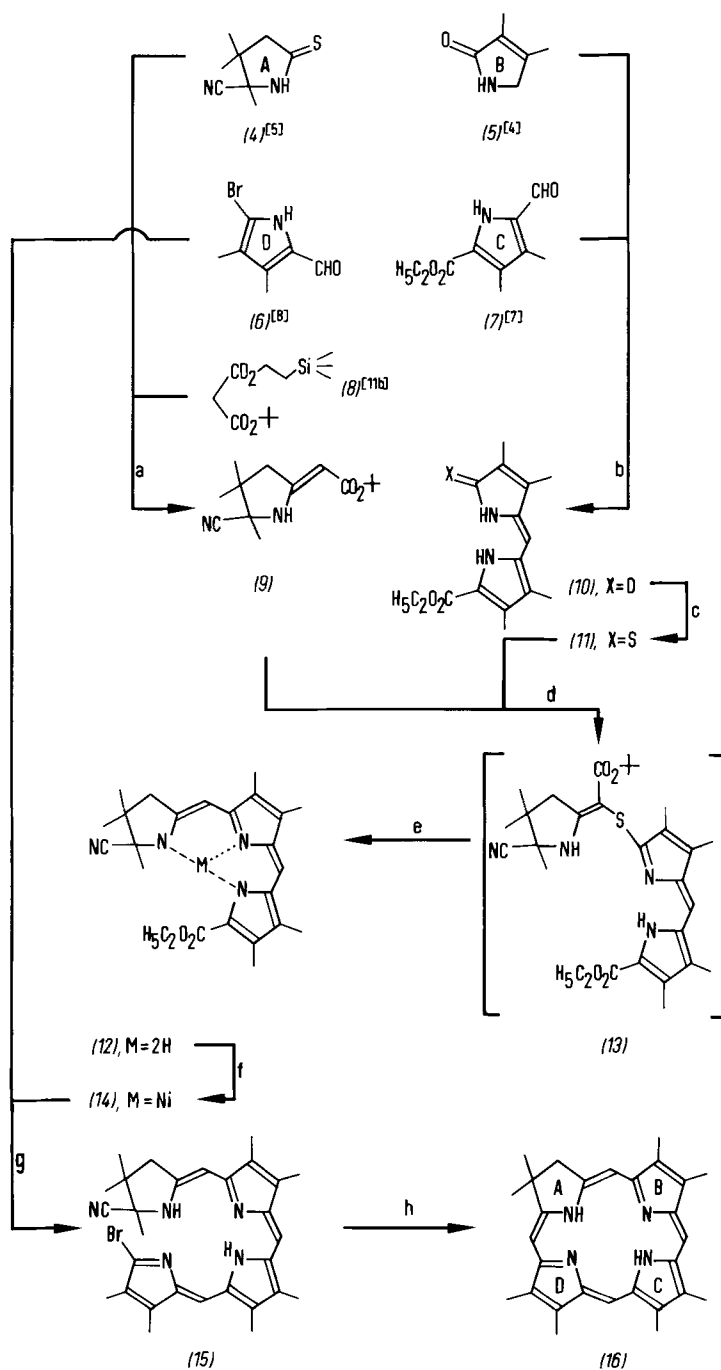


[*] Dr. F.-P. Montforts

Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt. Prof. Dr. A. Eschenmoser und Prof. Dr. G. Quinkert danke ich für Diskussionen und Überlassung von Substanzen.

Der Faktor I (2) wurde von Müller et al. und Arigoni et al.^[2] in Vitamin B_{12} -produzierenden Mikroorganismen gefunden und die reduzierte Form als Biosynthesevorläufer



Schema 1. Reaktionsbedingungen: a: 1) (4) + 1.2 Äquiv. (8)/1.1 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2/3.7 \text{ K}_2\text{CO}_3$ in CH_3CN $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemperatur (RT)}$, roh weiterverarbeitet. 2) 80°C in $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, roh weiterverarbeitet. 3) 1.07 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$ in Tetrahydrofuran (THF), Rückfluß. 4) 2N $\text{HCl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Ausschütteln, Trennung durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (47% krist.). b: 2 Diazabicycloundecen (DBU)/Molekularsieb 3 Å in THF, Rückfluß (67% krist.). c: 1 $\text{P}_2\text{S}_5/6 \text{ NaHCO}_3$ in THF, RT (85% krist.). d: 1) (9) + 1 N-Bromsuccinimid in CH_2Cl_2 , RT. 2) 0.95 (11)/4 DBU in CH_3CN , RT (85% dünn-schichtchromatographisch rein). e: 8 $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHCl}_3$ (1:10), Rückfluß (41% bez. auf (11), 49% bez. auf (13), krist.). f: 2.6 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}/50 \text{ CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ in $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{THF}$ (2:1), RT (86% krist.). g: 1) (14) in THF + 100 KOH in $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (9:1), Rückfluß, unter Argon (Verseifung des Ethylesters), roh weiterverarbeitet. 2) + 2 (6)/6p-Toluolsulfonsäure in CHCl_3 , Rückfluß unter Argon (63% krist.). h: 1) 4 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}/90 \text{ KOtBu}$ in *tert*-Butylalkohol (entgast), 70°C , unter Argon. 2) 25proz. $\text{HCl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Ausschütteln, (72% dünn-schichtchromatographisch rein, 57% krist.). Mit Ausnahme von (13) wurden alle Verbindungen von (4)–(16) durch Elementaranalyse und UV/VIS-, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - sowie massenspektroskopisch charakterisiert.

der Sirohydrochlorine und des Vitamins B₁₂ nachgewiesen.

Zwar sind Chlorinsynthesen bekannt^[3], doch fehlen selektive Wege^[3f], auf denen insbesondere das charakteristische Strukturelement mit den geminalen Dialkylgruppen der partiell gesättigten Ringe D bzw. A in den Naturstoffen (1) und (2) zugänglich wäre.

Zentrale Stellung in unserer Synthese kommt dem 2-Pyrrolinon (5)^[4] zu. Durch corrinchemische Methoden läßt sich seine Lactamfunktion mit einem geminal dimethylierten A-Baustein (4)^[5] verknüpfen, während in 5-Position nach Prinzipien der Gallenfarbstoffsynthese^[6] die Kondensation mit dem Pyrrolaldehyd (7)^[7] möglich ist. Die Einführung des Ringes D (6)^[8] wird auf klassischem porphyrinchemischen Wege erreicht.

Das Pyrrolinon (5) und der Aldehyd (7) reagieren basekatalysiert zum bicyclischen Lactam (10), das mit P₂S₅/NaHCO₃^[9] in sein Thioanalogon (11)^[10] umgewandelt wird.

Das Thiolactam (4) wird mit dem selektiv spaltbaren Malonester (8)^[11] via Sulfidkontraktion (oxidative Variante)^[5] zum vinylogenen Urethan (9) umgesetzt.

Durch „bromierende Kupplung“^[15b] wird aus (9) und (11) das tricyclische Sulfid (13) erhalten, das durch Sulfidkontraktion in einer Variante nach Rasetti^[11b] in den CC-verknüpften Tricyclus (12) umgewandelt wird. Direkte Hydrolyse der Esterfunktion in (12) war präparativ nutzlos, da in erheblichem Maße auch Decyanidierung eintrat. Die Überwindung des Engpasses gelingt mit dem leicht zugänglichen Nickelkomplex (14), in dem das Metallatom die Esterfunktion durch Beteiligung an der Komplexbildung^[12] aktiviert, so daß eine rasche, selektive Verseifung möglich wird.

Das Rohprodukt der Esterhydrolyse kondensiert direkt säurekatalysiert unter Decarboxylierung und Dekomplexierung mit dem Brom-pyrrolaldehyd (6) zum Tetracyclus (15). Mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Gegenwart von Zink(II)^[13], das einen Templateffekt ausübt und sich leicht acidolytisch aus dem entstehenden Ligandsystem entfernen läßt, wird der offene Tetracyclus (15) schließlich zum Chlorin (16)^[14] cyclisiert.

Eingegangen am 27. April 1981 [Z 833]

- [1] a) F. Baltzer, Handb. Zool. 2, 62 (1931); b) R. F. Nigrelli, M. F. Stempieri, G. D. Ruggieri, V. R. Liguori, J. T. Cecil, Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol. 26, 1197 (1967); c) L. Cariello, M. DeNicola Giudici, L. Zanetti, G. Prota, Experientia 34, 1427 (1978); d) E. Lederer, C. R. Acad. Sci. 209, 528 (1939); e) A. Pelter, J. A. Ballantine, V. Ferrito, V. Jaccarini, A. F. Psaila, P. J. Schembri, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 999; f) L. Agius, J. A. Ballantine, V. Ferrito, J. Jaccarini, P. Murray-Rust, A. Pelter, A. F. Psaila, P. J. Schembri, Pure Appl. Chem. 51, 1847 (1979); g) J. I. Mathews, S. E. Braslavsky, P. Camilleri, Photochem. Photobiol. 32, 733 (1980); h) J. A. Ballantine, A. F. Psaila, A. Pelter, P. Murray-Rust, V. Ferrito, P. Schembri, V. Jaccarini, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1980, 1080.
- [2] a) R. Deeg, H.-P. Kriemler, K.-H. Bergmann, G. Müller, Z. Physiol. Chem. 358, 339 (1977); b) G. Müller, R. Deeg, K. D. Gneuß, G. Gunzer in B. Zagalak, W. Friedrich: Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor; 3rd Eur. Symp., Zürich, de Gruyter, Berlin 1979, S. 279; c) M. Imfeld, D. Arigoni, ibid., S. 315.
- [3] a) H. Fischer, H. Helberger, Justus Liebig's Ann. Chem. 471, 285 (1929); b) U. Eisner, A. Lichtarowicz, R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1957, 733; c) H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, R. Thomas, Tetrahedron Lett. 1969, 1141; d) H. W. Whitlock Jr., R. Hanauer, M. Y. Oester, R. K. Bower, J. Am. Chem. Soc. 91, 7485 (1969); e) R. Bonnett, M. J. Dimsdale, G. F. Stephenson, J. Chem. Soc. C 1969, 564; f) eine Ausnahme bildet Woodward's Chlorophyllsynthese; vgl. R. B. Woodward, Angew. Chem. 72, 651 (1960).
- [4] J. H. Atkinson, R. S. Atkinson, A. W. Johnson, J. Chem. Soc. 1964, 5999.
- [5] a) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 81, 301 (1969); Angew.

Chem. Int. Ed. Engl. 8, 343 (1969); b) E. Götschi, W. Hunkeler, H. J. Wild, P. Schneider, W. Fuhrer, J. Gleason, A. Eschenmoser, ibid. 85, 950 (1973) bzw. 12, 910 (1973).

- [6] Vgl. z. B. H. Pleninger, J. Ruppert, Justus Liebig's Ann. Chem. 736, 43 (1970).
- [7] D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson, I. T. Kay, J. Chem. Soc. C 1966, 30.
- [8] P. S. Clezy, A. J. Liepa, Aust. J. Chem. 24, 1933 (1971); H. Fischer, M. Hoefelmann, Justus Liebig's Ann. Chem. 533, 216 (1938).
- [9] J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms, R. J. F. Nivard, Synthesis 1973, 149. NaHCO₃-Zusatz war für das Gelingen der Reaktion ausschlaggebend.
- [10] Ähnliche Thiolactame sind durch saure Thiololyse von α -Bromdipyrromethenen erhalten worden. Vgl. [11b].
- [11] a) H. Gerlach, Helv. Chim. Acta 60, 3039 (1977); b) S. Ofner, V. Rasetti, B. Zehnder, A. Eschenmoser, ibid., im Druck; V. Rasetti, Dissertation ETH Nr. 6462, Juris Verlag, Zürich 1979.
- [12] Die Komplexbildung der Esterfunktion in (14) zeigte sich im IR-Spektrum. Die bei 1675 cm⁻¹ erscheinende Carbonylabsorption des freien Liganden (12) fehlt im Spektrum des Nickelkomplexes (14).
- [13] F. P. Montforts, S. Ofner, V. Rasetti, A. Eschenmoser, W. D. Woggon, K. Jones, A. R. Battersby, Angew. Chem. 91, 752 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 675 (1979).
- [14] Anmerkung bei der Korrektur: Nach Abschluß der eigenen Arbeiten wurde über zwei neue Chlorinsynthesen berichtet, die Ausbeuten von 7.4 und 6.8% im letzten Schritt ergaben: R. J. Snow, C. J. R. Fookes, A. R. Battersby, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 524.

[(η^5 -CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂Hg]₄, eine Verbindung mit einem Mn₄Hg₄-Achtring und zusätzlichen Hg—Hg-Bindungen

Von Wolfgang Gäde und Erwin Weiss^[*]

Zahlreiche Beispiele von Quecksilber-Übergangsmetall-Verbindungen mit linearen M—Hg—M-Brücken sind bekannt. Wir berichten hier über die Umsetzung von K[(η^5 -CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂GeH₃]^[1] mit Hg²⁺-Ionen in wäßrigem Medium, die unerwartet die Ge-freie Verbindung [(η^5 -CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂Hg]₄ (1) (55%) ergibt; daneben entsteht die Hg-freie Verbindung [(η^5 -CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂Ge]₃ (2) (1%), die eine GeMn-Doppelbindung sowie zwei GeMn-Einfachbindungen enthält^[2]. Der Ablauf der Reaktion ist noch unbekannt, die beobachtete Abscheidung von elementarem Quecksilber belegt die oxidierende Wirkung der Hg²⁺-Ionen.

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse^[3] liegt in der Hg-haltigen Verbindung (1) ein neuartiges Ringsystem mit einem Mn₄Hg₄-Achtring vor. Das Molekül hat eine vierzählige Drehsymmetrie. Die vier Hg-Atome sind fast koplanar (Abweichungen von der Ebene 0.4 pm) angeordnet, die Mn-Atome zeigen hingegen eine größere Abweichung (35.9 pm) (Abb. 1).

Ein ähnliches Achtringssystem findet sich in [CdFe(CO)₄]₄·2 Aceton^[4], jedoch liegt hier ein stark verzerrter Achtring vor, da zwei der vier Cd-Atome durch Aceton-Moleküle koordiniert sind. Im Gegensatz hierzu muß im Hg₄-Ring von (1) aufgrund der kurzen Hg—Hg-Abstände (288.8 pm) eine Metall-Metall-Wechselwirkung angenommen werden. Zum Vergleich: Hg—Hg-Abstand in Hg₂X₂ (X = F, Cl, Br, I, NO₃) 243–269 pm, in Hg-Metall 299 (α -Form bei 78 K), 282.5 und 316 pm (β -Form bei 77 K)^[5]. Für die Wechselwirkung spricht auch die Nichtlinearität der Mn—Hg—Mn-Gruppen mit einem bemerkenswert kleinen Winkel am Hg-Atom (157.2°). Der Mn—Hg-Abstand (264.0 pm) ist nur geringfügig länger als in Hg[Mn(CO)₅]₂ (261.0 pm)^[6] und entspricht einer Einfachbindung.

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. W. Gäde

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13