

Schlüsselverbindung unserer Synthese ist das tiefrote **2** (aus **1**<sup>[3]</sup> mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran hergestellt<sup>[4]</sup>), das mit Aldehyden und Ketonen glatt zu 1,3,6-Cycloheptatrienyl-alkenen reagiert. Mit Tropon setzt sich **2** schon bei -50 bis -25 °C quantitativ um, jedoch konnten weder das thermolabile **3** noch **7**,  $n=0$ <sup>[2b]</sup>, isoliert werden. Aus **4a–4c** sollten sich dagegen die kationischen Polymethine **7a–7c** synthetisieren lassen, ohne daß neutrale Heptafulven-Zwischenstufen durchlaufen werden.

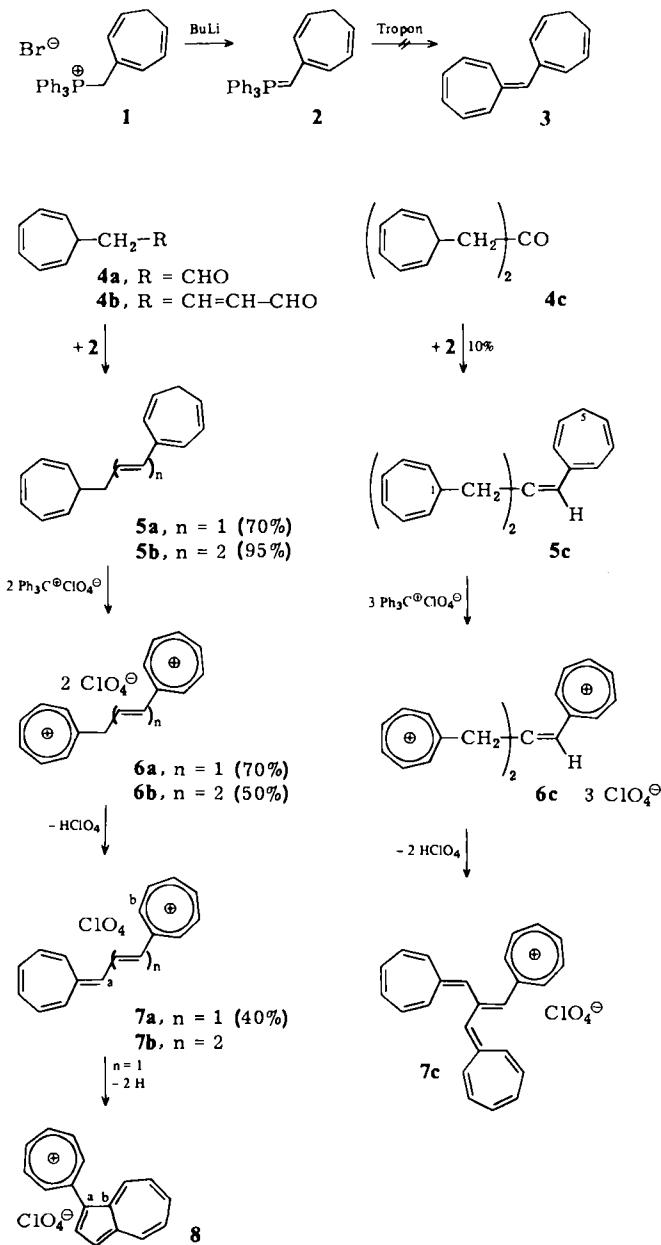
Das aus **4a** erhaltene kristalline Dikationsalz **6a** [ $\lambda_{\max} = 348$  nm ( $\lg \epsilon = 4.20$ ), in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ] bildet in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (95:5) quantitativ das tiefblaue Trimethin **7a**. Chromatographie ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1) an desaktivierte Silicagel führt zu **7a** [dunkelblaue Kristalle,  $Z_p > 250^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_{\max} = 713$  nm ( $\lg \epsilon = 4.88$ ), in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 6.48$  (2 H, d,  $J = 13.2$  Hz), 7.2–7.8 (m, 12 H), 8.26 (1 H, t,  $J = 13.2$  Hz);  $pK_{\text{R}\cdot}$  (in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1)) = 6.90; zum Vergleich: Tropylumperchlorat:  $pK_{\text{R}\cdot} = 4.01$ ]. In Lösung cyclisiert **7a** zu einem violetten Carbokation [ $\lambda_{\max} = 554$  nm ( $\lg \epsilon = 4.38$ ), in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ], das

als kristallines Perchlorat **8** isoliert wurde<sup>[5]</sup>. Die früher<sup>[6]</sup> beschriebene Synthese von **7a** führt zu anderen Produkten.

Analog **6a** wurde **6b** gewonnen; es bildet in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  olivgrünes, nicht isolierbares **7b** [ $\lambda_{\max} = 817$  nm ( $\lg \epsilon > 4.5$ ),  $pK_{\text{R}\cdot} = 4.9$ ]. In Trifluoressigsäure werden sowohl **7a** als auch **7b** quantitativ in **6a** bzw. **6b** umgewandelt.

Die Synthese von **7c** scheiterte am Schritt **5c** (aus **4c**) → **6c** [**5c**: Öl, MS:  $m/z$  326 ( $M^+$ ),  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.77$  (m, 2 H-1) und 2.26 (t, 2 H-5)], jedoch scheiterten alle Versuche zur Hydridübertragung zum Trikationsalz **6c**. Da die Hydridabstraktion aus C-7-substituierten Cycloheptatrienen schwierig ist, wurde **5c** 30 min auf 200 °C erhitzt, wodurch sich ein Isomerengemisch mit fast verdoppeltem Anteil C-3-substituierter Siebenringe (d. h. 1,3,6-Cycloheptatrienylgruppen) bildete. Nach Hydridübertragung mit Tritielperchlorat in Dichlormethan ließ sich mit Ether ein Gemisch von Perchloraten fällen, das sich in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  mit blauer Farbe löst ( $\lambda_{\max} = 690$  nm); diesen Befund werten wir als erstes Indiz für die partielle Bildung von **7c**.

Eingegangen am 4. Februar,  
ergänzt am 19. Juli 1981 [Z 954]



- [1] R. Kuhn, H. Fischer, *Angew. Chem.* 73 (1961) 435; Ch. Jutz, H. Amschler, *ibid.* 73 (1961) 806; R. Kuhn, H. Fischer, D. Rewicki, H. Fischer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 689 (1965) 1, zit. Lit.
- [2] a) Ch. Jutz, *Angew. Chem.* 71 (1959) 380; E. C. Kirby, D. H. Reid, *J. Chem. Soc.* 1960, 494; K. Hafner, H. Peister, J. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 62; K. Komatsu, K. Masumoto, K. Okamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 232; b) Y. Kayama, M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* 1973, 1169.
- [3] Aus 3-Brommethylcycloheptatrien [M. Oda, Y. Kitahara, *Angew. Chem.* 85 (1973) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 76] und Triphenylphosphoran,  $F_p = 244\text{--}245^\circ\text{C}$ . Das Tetrafluoroborat wurde von G. Caviechio, G. Gaudiano, P. P. Ponti, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2333, auf anderem Wege hergestellt.
- [4] Von allen neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und passende  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten.
- [5] K. Hafner, A. Stephan, C. Bernhard, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 42, hatten **8** möglicherweise bereits in Händen.
- [6] K. Hafner, H. W. Riedel, M. Danielisz, *Angew. Chem.* 75 (1963) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 215.

### Stereokontrollierte Synthese von (+)-Sarracenin durch photochemische Cycloaddition\*\*

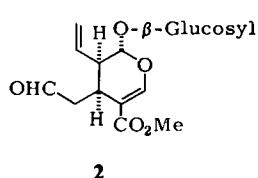
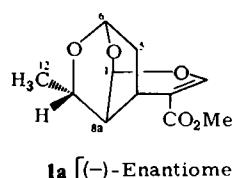
Von Lutz-F. Tietze\*, Karl-Heinz Glüsenkamp,  
Masami Nakane und C. Richard Hutchinson

Sarracenin **1a** ist ein tricyclisches Monoterpen, das aus Wurzeln und Blättern der fleischfressenden Pflanze *Sarracenia flava* isoliert wurde<sup>[1]</sup>. **1a** ist biogenetisch eng verwandt mit dem Secoiridoidglykosid Secologanin **2** und enthält als charakteristisches Strukturelement eine Dihydropyranylether-Gruppe. Wir beschreiben die Synthese von enantiomerenreinem (unnatürlichem) (+)-Sarracenin **1b**<sup>[4]</sup>. Schlüsselschritt ist die photochemische Cycloaddition des aus Galaktose in vier Stufen mit 31% Ausbeute erhältlichen chiralen Olefins **3**<sup>[6]</sup> an Diformylessigsäuremethylester **4**<sup>[7]</sup>.

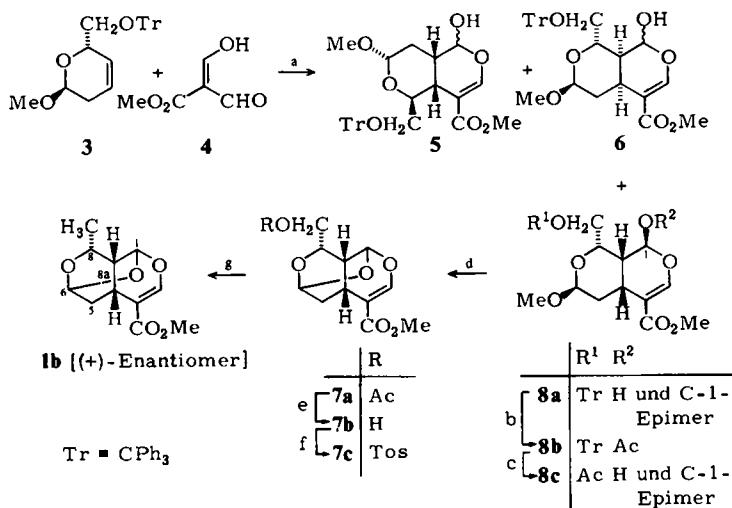
[\*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen  
Prof. Dr. C. R. Hutchinson, Dr. M. Nakane  
School of Pharmacy, University of Wisconsin  
Madison, Wisconsin 53706 (USA)

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

Bestrahlung von 3 und 4 ergab als Hauptprodukte die Isomere 5 (25%), 6 (5%) und 8a (32%)<sup>[9]</sup>. Als Zwischenstufen können  $\pi_2 + \pi_2$ -Cycloaddukte angenommen werden, die in einer Retroaldol-Spaltung zu 1,5-Dialdehyden geöff-



net werden und anschließend zu 5, 6 und 8a recyclisieren. Die weiteren Schritte der Synthese von (+)-Sarracenin 1b<sup>[11]</sup> ausgehend von 8a zeigt Schema 1.



Schema 1. a: 500 Watt-Hg-Hochdrucklampe, Pyrex, 3:4 = 20:1 in Cyclohexan, 9 h, 20°C; SC (Silicagel); Diisopropylether/Cyclohexan = 3:1; 8a:  $R_1 = 0.21$  (32%),  $[\alpha]_D^{25} +42$  ( $c = 1$  in MeOH); 6:  $R_1 = 0.17$  (5%); 5:  $R_1 = 0.15$  (25%),  $F_p = 215^\circ\text{C}$ . - b: AcCl/Pyridin/Toluol, 5 h, 20°C, 86%; 8b,  $F_p = 209^\circ\text{C}$ . - c: IR 120 ( $\text{H}_2\text{O}$ )/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 35 h, 20°C, 84%; 8c. - d: HOAc/HClO<sub>4</sub>, 8 min, 50°C, 77%; 7a,  $F_p = 89^\circ\text{C}$ . - e: MeOH/NaOMe, 30 min, 20°C, 94%; 7b,  $F_p = 98^\circ\text{C}$ . - f: TosCl/Pyridin, 1 h, 20°C, 80%; 7c,  $F_p = 143^\circ\text{C}$ . - g: NaBH<sub>4</sub>/DMSO, 90 min, 90°C, 61%; 7d,  $F_p = 125^\circ\text{C}$ .

Die beschriebene Reaktionsfolge ist auch für die Synthese von Secoiridoiden geeignet, die an C-12 funktionalisiert sind.

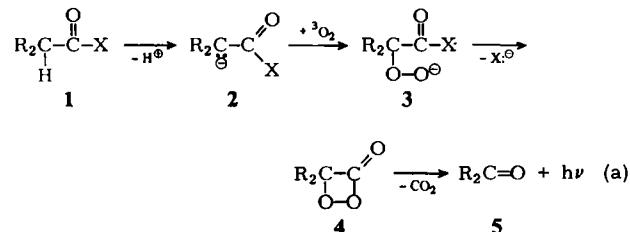
Eingegangen am 21. Mai 1981 [Z 957]  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 126

- [1] D. H. Miles, U. Kokpol, J. Bhattacharyya, J. L. Atwood, K. E. Stone, T. A. Bryson, C. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1569.
- [2] Das natürliche (-)-Sarracenin wird bei Verwendung der käuflichen, wenngleich teuren, L-Galaktose erhalten.
- [3] C. R. Hutchinson, N. Nakane, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] G. Büchi, J. A. Carlson, J. E. Powell, Jr., L.-F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2165; 95 (1973) 540.
- [5] 8a: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.15-2.20$  (m; 3H, CH<sub>2</sub>, 8a-H), 3.15 (mc; 1H, 4a-H), 3.40 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.45 (mc; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.65 (m; 0.3 H,  $\alpha$ -OH), 3.72 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.10 (d,  $J = 8$  Hz; 0.7 H,  $\beta$ -OH), 4.25 (mc; 1H, 8-H), 4.74 (d,  $J = 3.6$  Hz; 0.7 H, 6-H), 4.82 (d,  $J = 3.6$  Hz; 0.3 H, 6-H), 5.48 (t,  $J = 8$  Hz; 0.7 H, 1-H); nach H/D-Austausch: 5.48 (d,  $J = 8$  Hz; 0.7 H, 1a-H), 5.45 (m; 0.3 H, 1 $\beta$ -H), 7.35 (mc; 16H, 15 arom. H, 3-H).
- [6] Die Zuordnung von fünf <sup>1</sup>H-NMR-Signalen von 1a in [1] muß aufgrund von Doppelresonanz-Experimenten geändert werden: 1-H:  $\delta = 5.81$  (t,  $J = 2$  Hz; 1H); 6-H:  $\delta = 5.02$  (d,  $J = 3$  Hz; 1H); 5-H:  $\delta = 2.36$  (br. dd,  $J = 14, 11$  Hz; 1H); 5-H<sub>2</sub> und 8a-H:  $\delta = 1.71$  (m; 2H).

## Bildung von $^1\text{O}_2$ bei der reversiblen Autoxidation von Carbonsäuredianionen\*\*

Von Waldemar Adam\*, Omar Cueto und Hector Rebollo

Die oxidative Decarboxylierung von Carbonsäuren durch Dioxygenasen führt zum nächstniedrigen Homologen<sup>[1]</sup>. Im letzten Schritt des vorgeschlagenen allgemeinen Mechanismus<sup>[2]</sup> dieser Reaktion [Gl. (a)] zerfällt ein energiereiches Peroxylacton unter Lichtemission (4→5)<sup>[3]</sup>.



Über die jetzt untersuchte Teilreaktion 2→3 ergaben Modellstudien an Diphenylessigsäure 1a ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{OH}$ ) und Isobuttersäure 1b ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{OH}$ ) folgende Befunde:

- 1) Die Oxygenierung von Carbonsäuredianionen 2 ( $\text{X} = \text{O}^\ominus$ ) mit  $^3\text{O}_2$  ist reversibel.
- 2) Bei der Rückreaktion 3→2 entsteht  $^1\text{O}_2$ .

Die Umsetzung einer 0.1 M Tetrahydrofuran-(THF)-Lösung von 1a bei  $-78^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten *n*BuLi führt quantitativ zu 2a (100%  $\alpha$ -Deuterierung mit D<sub>2</sub>O), das nach Oxygenierung mit  $^3\text{O}_2$  und Protonierung mit HCl bei  $-78^\circ\text{C}$  in 80% Ausbeute 6 ergibt<sup>[4]</sup>; nur 5% 1a konnten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wird eine Lösung von 3a innerhalb 2 h auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und nach weiteren 60 min mit HCl protoniert, werden ca. 12% 1a erhalten, daneben haben sich 24% Zersetzungsprodukte (Benzophenon, Benzilsäure) gebildet. Deprotoniert man 6a (0.1 M THF-Lösung) mit *n*BuLi oder Lithiumdiisopropylamid bei  $-78^\circ\text{C}$  und protoniert nach Erwärmen (siehe oben), so entstehen 13% 1a neben 30% Benzophenon und Benzilsäure. Wird vor dem Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  eine 0.5 M THF-Lösung von 2,3-Dimethyl-2-butene (Tetramethyleneethylen, TME) zum Reaktionsgemisch aus 1a oder 6a gegeben, erhält man nach Erwärmen und Protonierung mit HCl 6-8% Hydroperoxid 7, dessen Identität durch Vergleich mit authentischem Material gesichert wurde.

7 ist tatsächlich das Produkt einer  $^1\text{O}_2$ -Addition an TME, denn bei  $25^\circ\text{C}$  reagiert weder  $^3\text{O}_2$  allein noch in Gegenwart von *n*BuLi mit TME zu 7; erst bei Zugabe einer Lösung von 2a bei  $-60^\circ\text{C}$  zu einer TME-Lösung in THF, durch die  $^1\text{O}_2$  geleitet wird, entsteht 7. Auch mit KO<sub>2</sub> setzt sich TME nicht zu 7 um.

Wird 6b doppelt deprotoniert, so erhält man unter den oben angegebenen Bedingungen 1.5% 1b und 2.5% 7. Da die direkte Reaktion des Dianions 2 mit  $^3\text{O}_2$  zum  $\alpha$ -Peroxylacton 3 Spin-verboten ist, muß die Oxygenierung 2→3 stufenweise über einen Elektronentransfer verlaufen; als Zwischenstufe ist ein „Käfig-Radikalpaar“ aus Per-

[\*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. O. Cueto, H. Rebollo  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg (Correspondenzadresse) und  
Departamento de Química, Universidad de Puerto Rico  
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den National Institutes of Health, der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund sowie der Thyssen-Stiftung (Reisestipendium für H. R.) unterstützt.