

Schlüsselverbindung unserer Synthese ist das tiefrote **2** (aus **1**^[3] mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran hergestellt^[4]), 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**, $n=0$ ^[2b], isoliert werden. Aus **4a–4c** sollten sich dagegen die kationischen Polymethine **7a–7c** synthetisieren lassen, ohne daß neutrale Heptafulven-Zwischenstufen durchlaufen werden.

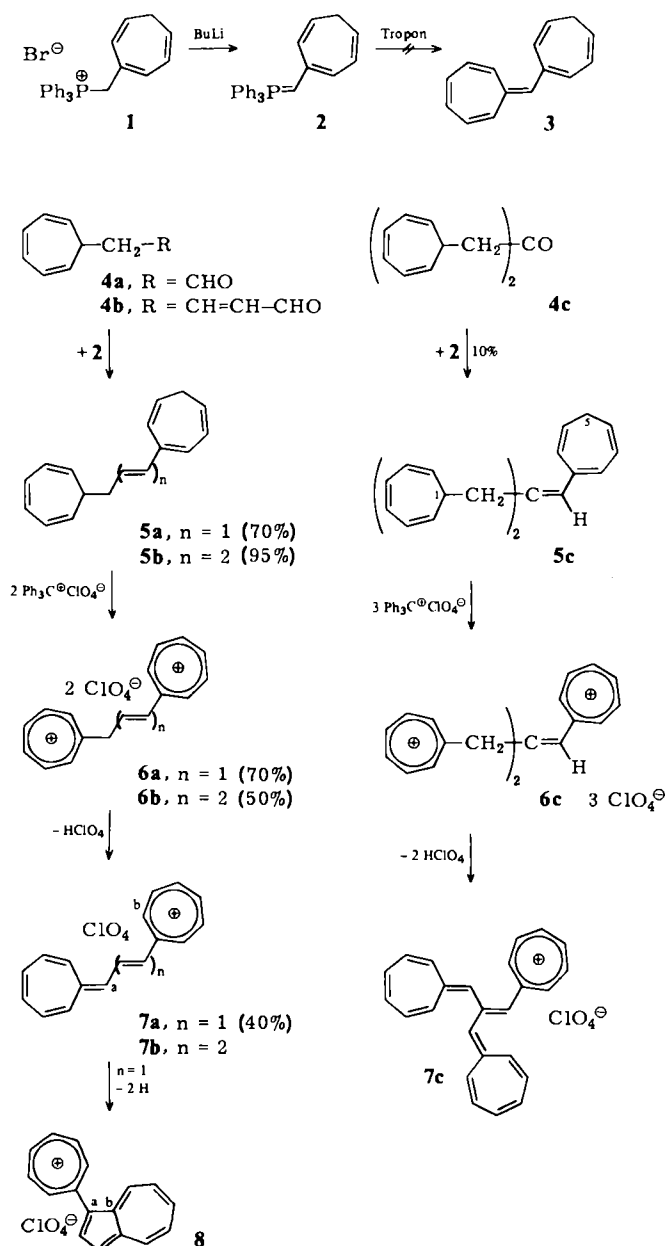
Das aus **4a** erhaltene kristalline Dikationsalz **6a** [$\lambda_{\text{max}}=348\text{ nm}$ ($\lg \epsilon=4.20$), in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$] bildet in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (95:5) quantitativ das tiefblaue Trimethin **7a**. Chromatographie ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 1:1) an desaktiviertem Silicagel führt zu **7a** [dunkelblaue Kristalle, $Z_p > 250^{\circ}\text{C}$; $\lambda_{\text{max}}=713\text{ nm}$ ($\lg \epsilon=4.88$), in CH_3CN ; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta=6.48$ (2H, d, $J=13.2\text{ Hz}$), 7.2–7.8 (m, 12H), 8.26 (1H, t, $J=13.2\text{ Hz}$); pK_R (in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1)) = 6.90; zum Vergleich: Tropyliumperchlorat: $pK_R=4.01$]. In Lösung cyclisiert **7a** zu einem violetten Carbokation [$\lambda_{\text{max}}=554\text{ nm}$ ($\lg \epsilon=4.38$), in CH_3CN], das

als kristallines Perchlorat **8** isoliert wurde^[5]. Die früher^[6] 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** [$\lambda_{\text{max}}=817\text{ nm}$ ($\lg \epsilon > 4.5$), $pK_R=4.9$]. In Trifluoressigsäure werden sowohl **7a** als auch **7b** quantitativ in **6a** bzw. **6b** umgewandelt.

Die Synthese von **7c** scheiterte am Schritt **5c** (aus **4c**) \rightarrow **6c** [**5c**: Öl, MS: m/z 326 (M^+), $^1\text{H-NMR}$: $\delta=1.77$ (m, 2H-1) und 2.26 (t, 2H-5)], jedoch scheiterten alle Versuche zur Hydridübertragung zum Triaktionsalz **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 Tritylperchlorat 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 ($\lambda_{\text{max}}=690\text{ nm}$); 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. Pelster, 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 Triphenylphosphan, Fp = $244-245^{\circ}\text{C}$. Das Tetrafluorborat 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**

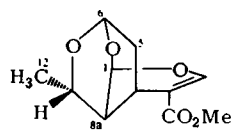
Von Lutz-F. Tietze*, Karl-Heinz Glüsenkamp, Masami Nakane und C. Richard Hutchinson

Sarracenin **1a** ist ein tricyclisches Monoterpen, das aus Wurzeln und Blättern der fleischfressenden Pflanze *Sarracenia flava* isoliert wurde^[1]. **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**^[4]. Schlüsselschritt ist die photochemische Cycloaddition des aus Galaktose in vier Stufen mit 31% Ausbeute erhältlichen chiralen Olefins **3**^[6] an Diformylsessigsäuremethylester **4**^[7].

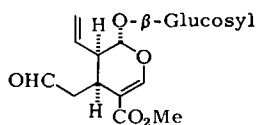
[*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen
Prof. Dr. C. R. Hutchinson, Dr. M. Nakane
School of Pharmacy, University of Wisconsin
Madison, Wisconsin 53706 (USA)

[**] 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%)^[9]. Als Zwischenstufen können $[\pi 2 + \pi 2]$ -Cycloaddukte angenommen werden, die in einer Retroaldol-Spaltung zu 1,5-Dialdehyden geöffnet werden und anschließend zu **5**, **6** und **8a** recyclieren. Die weiteren Schritte der Synthese von (+)-Sarracenin **1b**^[11] ausgehend von **8a** zeigt Schema 1.

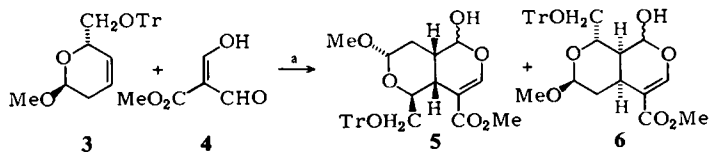


1a [(-)-Enantiomer]



2

net werden und anschließend zu **5**, **6** und **8a** recyclieren. Die weiteren Schritte der Synthese von (+)-Sarracenin **1b**^[11] ausgehend von **8a** zeigt Schema 1.

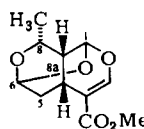


3

4

5

6



1b [(+)-Enantiomer]

Tr = CPh₃

	R
e	7a Ac
f	7b H
	7c Tos

	R ¹	R ²
a	Tr	H und C-1-Epimer
b	Tr	Ac
c	Ac	H und C-1-Epimer

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 (H²)/CH₂Cl₂, 35 h, 20°C, 84% **8c**. - d: HOAc/HClO₄, 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: NaBH₄/DMSO, 90 min, 90°C, 61% **1b**, $F_p = 125^\circ\text{C}$.

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

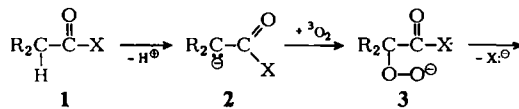
Eingegangen am 21. Mai 1981 [Z 957]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 126

- [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.
[4] Das natürliche (-)-Sarracenin wird bei Verwendung der käuflichen, wenig teuren, L-Galaktose erhalten.
[6] C. R. Hutchinson, N. Nakane, unveröffentlichte Ergebnisse.
[7] G. Büchi, J. A. Carlson, J. E. Powell, Jr., L.-F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2165; 95 (1973) 540.
[9] **8a**: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.15\text{--}2.20$ (m; 3 H, CH₃, 8a-H), 3.15 (mc; 1 H, 4a-H), 3.40 (s; 3 H, OCH₃), 3.45 (mc; 2 H, CH₂), 3.65 (m; 0.3 H, α -OH), 3.72 (s; 3 H, OCH₃), 4.10 (d, $J = 8$ Hz; 0.7 H, β -OH), 4.25 (mc; 1 H, 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, 1 α -H), 5.45 (m; 0.3 H, 1 β -H), 7.35 (mc; 16 H, 15 arom. H, 3-H).
[11] Die Zuordnung von fünf ¹H-NMR-Signalen von **1a** in [1] muß aufgrund von Doppelresonanz-Experimenten geändert werden: 1-H: $\delta = 5.81$ (t, $J = 2$ Hz; 1 H); 6-H: $\delta = 5.02$ (d, $J = 3$ Hz; 1 H); 5-H₂: $\delta = 2.36$ (br. dd, $J = 14, 11$ Hz; 1 H); 5-H_R und 8a-H: $\delta = 1.71$ (m; 2 H).

Bildung von ¹O₂ bei der reversiblen Autoxidation von Carbonsäuredianionen**

Von Waldemar Adam*, Omar Cueto und Hector Rebollo

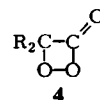
Die oxidative Decarboxylierung von Carbonsäuren durch Dioxygenasen führt zum nächstniedrigen Homologen^[1]. Im letzten Schritt des vorgeschlagenen allgemeinen Mechanismus^[2] dieser Reaktion [Gl. (a)] zerfällt ein energiereiches Peroxylacton unter Lichtemission (**4** → **5**)^[3].



1

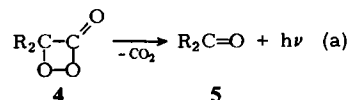
2

3



4

5



Über die jetzt untersuchte Teilreaktion **2** → **3** ergaben Modellstudien an Diphenylessigsäure **1a** (R = C₆H₅, X = OH) und Isobuttersäure **1b** (R = CH₃, X = OH) folgende Befunde:

- Die Oxygenierung von Carbonsäuredianionen **2** (X = O⁻) mit ³O₂ ist reversibel.
- Bei der Rückreaktion **3** → **2** entsteht ¹O₂.

Die Umsetzung einer 0.1 M Tetrahydrofuran-(THF)-Lösung von **1a** bei -78°C mit zwei Äquivalenten *n*BuLi führt quantitativ zu **2a** (100% α -Deuterierung mit D₂O), das nach Oxygenierung mit ³O₂ und Protonierung mit HCl bei -78°C in 80% Ausbeute **6** ergibt^[4]; nur 5% **1a** konnten ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wird eine Lösung von **3a** innerhalb 2 h auf 25°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°C und protoniert nach Erwärmen (siehe oben), so entstehen 13% **1a** neben 30% Benzophenon und Benzilsäure. Wird vor dem Erwärmen auf 25°C eine 0.5 M THF-Lösung von 2,3-Dimethyl-2-buten (Tetramethylethylen, 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 ¹O₂-Addition an TME, denn bei 25°C reagiert weder ³O₂ allein noch in Gegenwart von *n*BuLi mit TME zu **7**; erst bei Zugabe einer Lösung von **2a** bei -60°C zu einer TME-Lösung in THF, durch die ³O₂ geleitet wird, entsteht **7**. Auch mit KO₂ 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 ³O₂ zum α -Peroxy-Dianion **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 (Korrespondenzadresse) 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.