

*xasfluorbenzol*, jedoch nicht Benzol, Cyclohexan, Dioxan und Fluorbenzol stöchiometrisch zu binden.

Wir ziehen den Schluß, daß neue Einschlüßverbindungen zwischen ungeladenen organischen Molekülen nach diesem Konzept maßgeschneidert werden können.

Eingegangen am 28. September 1981 [Z 999]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 185–192

- [1] H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1390; G. Faust, M. Pallas, *J. Prakt. Chem.* 11 (1960) 146.
- [2] Zur Calixaren-Clathratbildung vgl. C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3782; C. W. Schimelpfenig, R. R. Ford, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1210. – Gastmoleküle in kationischen Wirten: K. Odashima, A. Itai, Y. Itaka, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2504.
- [3] Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Lösung: Y. Murakami, A. Nakano, R. Miyata, Y. Matsuda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 1669; vgl. I. Tabushi, Y. Kimura, K. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6486.
- [4] F. Vögile, *Chimia* 33 (1979) 239; 35 (1981) 483; F. Vögile, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 107.
- [5] Vgl. hierzu „tailed picket fence and picket fence porphyrins“: J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 265.

### Synthese eines Dicyano-cobalt(III)-D-didehydrocorrinates und seine Reduktion zum Dicyano-cobalt(III)-corrinat\*\*

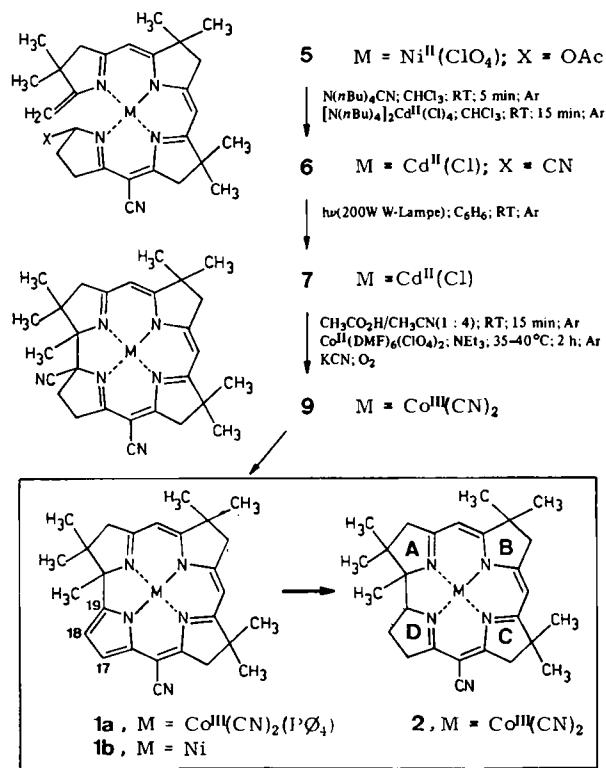
Von Bernhard Kräutler und Kurt Hilpert\*

Experimentelle Erfahrungen über die Zugänglichkeit des Corrinsystems via Reduktion von D-Didehydrocorrinen stehen noch aus, doch sind derartige Kenntnisse im Hinblick auf die natürliche Bildung von Corrinen wie Vitamin B<sub>12</sub> (vgl. [1]) von Interesse. Der Verbindungstyp des D-Didehydrocorrins ist vor einigen Jahren als Nickel(II)-Komplex **1b** zugänglich geworden<sup>[2b, 1a, d]</sup>. Zur Herstellung des analogen Dicyano-cobalt(III)-D-didehydrocorrinates **1a** bedienten wir uns des elektrochemisch gut erhältlichen Nickel(II)-19-acetoxy-secocorrinates **5**. Der Syntheseweg, welcher in ca. 70% Gesamtausbeute zum corrinoiden Cobaltkomplex **9** als Vorläufer von **1a** führt, ist unten skizziert. Die Freisetzung des pyrroloiden D-Ringes von **1a** gelang durch Erhitzen einer sorgfältig entgasten Mischung aus **9**, Dimethylsulfon und 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en im Überschuß. Das lichtempfindliche pyrroloide **1a** konnte in hoher Rohausbeute als grünes Pulver gewonnen werden. Die Konstitutionszuordnung basiert insbesondere auf dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -40 °C). **1a** zeichnet sich im UV/VIS-Spektrum durch stark bathochrom verschobene, breite Absorptionsbanden aus ( $\alpha$ -Bande bei ca. 710 nm). Beim Schütteln einer benzolischen Lösung gegen eine 1 M wäßrige HCN-Lösung (Phosphatpuffer pH 3.5) läßt sich **1a** reversibel in einen tiefvioletten Komplex umwandeln, der nach UV/VIS- ( $\alpha$ -Bande bei 598 nm) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das durch C-17-Protonierung entstandene Dicyano-cobalt(III)- $\Delta^{18}$ -didehydrocorrinat **3** sein dürfte (analoges Verhalten von **1b**<sup>[1d]</sup>). Säureeinwirkung auf **1a** ohne HCN-Zusatz führt über **3** rasch zu weiterem Farbwechsel nach rot (Verlust eines axialen Cyanoganden (?), **3** → **4**, UV/VIS:  $\alpha$ -Bande bei 540 nm).

[\*] Dr. B. Kräutler, K. Hilpert

Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Prof. Dr. A. Eschenmoser). Wir danken Prof. Dr. A. Eschenmoser für seine Hilfe.



Die Reduktion **1a** → **2** gelang (nach Behandlung von **1a** mit Trifluoressigsäure (→ **4**)) mit Zinkstaub im Überschuß in N<sub>2</sub>-gesättigter essigsaurer Lösung (RT, 1 h). Leuchtend rotes **2** wurde durch Neutralisation, Cyanidzusatz und Luftoxidation in 22% Ausbeute gewonnen und nach Kristallisation durch Vergleich mit authentischem **2**<sup>[16]</sup> identifiziert. Damit ist das Corrinystem erstmals via Reduktion eines D-Didehydrocorrins zugänglich geworden.

Eingegangen am 23. November 1981 [Z 995]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 305–316

- [1] B. Zaglak, W. Friedrich: *Vitamin B<sub>12</sub> and Intrinsic Factor*. Proceedings of the Third European Symposium, Zürich 1979, de Gruyter, Berlin 1979.
- [2] b) A. Eschenmoser in [1], S. 89.
- [11] a) B. Kräutler, A. Pfaltz, R. Nordmann, K. O. Hodgson, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 924; d) V. Rasetti, B. Kräutler, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 89 (1977) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 459.
- [16] a) I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. L. Winnacker, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79 (1967) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 864.

### C-Carboxylierung von Nitroalkanen mit 1-Ethoxycarbonyl-benzotriazol

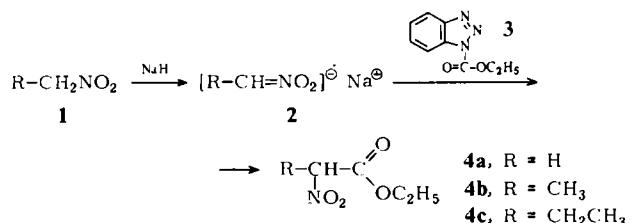
Von Mladen V. Proštenik\* und Ivan Butula

2-Nitrocarbonsäureester **4** werden kaum durch C-Carboxylierung der Salze einfacher Nitroalkane **1** hergestellt, da die anionische Spezies **2** bei starker Tendenz zur *O*-Carboxylierung nur schwach nucleophil ist. Dilithium-Salze [RC=NO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>2Li<sup>+</sup> lassen sich hingegen mit verschiedenen Reagentien carboxylieren<sup>[6]</sup>.

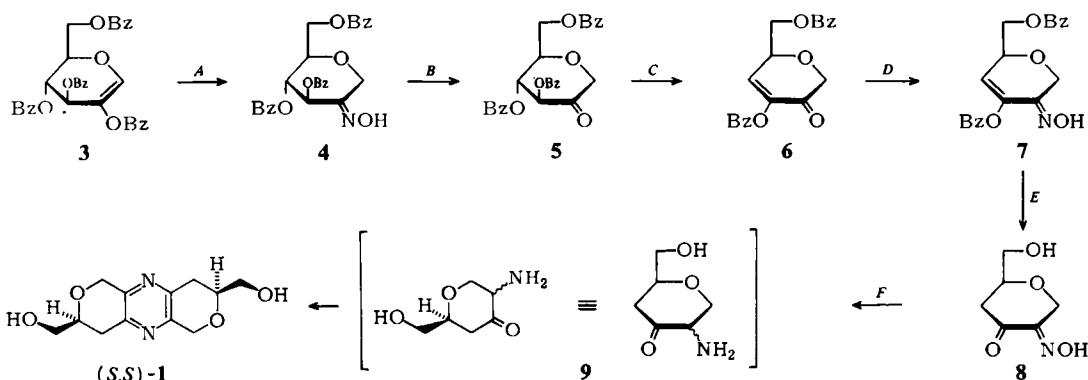
[\*] Dr. M. V. Proštenik

INA Research and Development  
Proletertskih brigada 78, YU-41000 Zagreb (Jugoslawien)

Prof. Dr. I. Butula  
Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb  
A. Kovačića 1, YU-41000 Zagreb (Jugoslawien)



Wir berichten hier über die C-Carboxylierung der Natrium-Salze **2** von Nitroalkanen **1** mit 1-Ethoxycarbonylbenzotriazol **3**; in **3** ist die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms durch den Benzotriazolrest erhöht. Mit Natriumhydrid als Base und Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel werden aus **1** ( $R = H, CH_3, C_2H_5$ ) bei  $30^\circ C$  in 3–5 h die Nitroester **4a–4c** in 55–80% Ausbeute erhalten. In Tetrahydrofuran oder Dioxan verläuft die Reaktion auch bei höheren Temperaturen wesentlich schlechter. Nitro(phe-nyl)methan lässt sich auf diese Weise nicht carboxylieren.



Schema 1. *A*: 3 Äquiv.  $NH_2OH \cdot HCl$ /Pyridin, 10 h,  $70^\circ C$  oder 4 d,  $25^\circ C$  (93%); *B*: Acetaldehyd/ $HCl$  in  $CH_3CN$ , 6 h,  $25^\circ C$  (88%); *C*:  $NaOAc$  in Aceton, 30 min,  $25^\circ C$  (92%); *D*:  $NH_2OH \cdot HCl$ /Pyridin in  $CHCl_3/EtOH$  (5:3), 15 h,  $25^\circ C$  (96%); *E*:  $NaOCH_3/CH_3OH$ ,  $-10^\circ C$  (89%); *F*:  $H_2/Pd-C$  in  $EtOH$  und 2 Äquiv.  $HCl$ , Neutralisation nach Aufnahme von 2 mol  $H_2$  und Röhren unter Luftpuffern (57%). – Abkürzung: Bz = Benzoyl.

Andere Methoden zur Synthese von Nitroestern **4<sup>3-5</sup>**, bei denen von 2-Brom- oder 2-Iodcarbonsäureestern oder Alkylacetooacetaten ausgegangen wird, sind nicht so einfach. Das Reagens **3**, das leicht herzustellen ist<sup>[7]</sup>, lässt sich aus dem freigesetzten Benzotriazol regenerieren.

Eingegangen am 26. September 1980 [Z 977]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 225–229

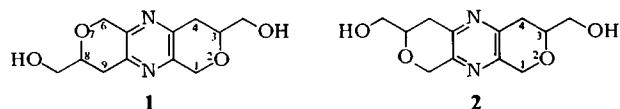
- [3] N. Kornblum, R. K. Blackwood, Y. W. Powers, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2507.
- [4] S. Sifniades, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3562.
- [5] Übersicht: O. von Schickh, G. Apel, H. G. Padeken, H. H. Schwartz, A. Segnitz in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*. Bd. 10, Thieme, Stuttgart 1971, S. I.
- [6] D. Seebach, F. Lehr, *Angew. Chem.* **88** (1976) 540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 505.
- [7] I. Butula, Lj. Čurković, M. V. Proštenik, V. Vela, F. Zorko, *Synthesis* 1977, 704.

### Eine stereospezifische Synthese von (S,S)-Palythazin aus D-Glucose\*\*

Von Pan Jarglis und Frieder W. Lichtenthaler\*

Neben dem stark giftigen Palytoxin<sup>[2]</sup> und einer Reihe cyclohexanoider Iminium-Salze wie Palythen und Palythi-

nol bildet *palythoa tuberculosa*, ein wirbelloses Salzwasser-tier, zwei Heterocyclen mit dem sonst in der Natur nicht beobachteten Dipyrano-pyrazin-Skelett, für die anhand analytischer, UV- und NMR-Daten die Strukturen **1** („Palythazin“) bzw. **2** („Isopalythazin“) abgeleitet wurden<sup>[4]</sup>; ihre absolute Konfiguration ist jedoch nicht bekannt.



Für jedes dieser Hexahydro-dipyranopyrazine sind drei Konfigurationsisomere möglich, eine (R,R)-, eine (S,S)- und eine meso-Form, von denen die letzte nicht auftritt, denn sowohl **1** als auch **2** ist optisch aktiv. Die Frage nach (R,R)- oder (S,S)-Konfiguration für das in *palythoa* enthaltene **1** wollten wir durch stereospezifische Synthese von (S,S)-**1**, und zwar über Zuckerolone<sup>[6]</sup>, durch eindeutige

Ableitung beider Chiralitätszentren von der Konfiguration an C-5 der D-Glucose beantworten.

In dem aus D-Glucose leicht zugänglichen Tetra-O-benzoyl-Derivat **3** kann durch Umsetzung mit Hydroxylamin<sup>[8]</sup> die enolische Estergruppe selektiv gespalten werden; dabei entsteht praktisch quantitativ das Ketoxim **4**, das mit Acetaldehyd zur Ketose **5** reagiert (Schema 1).

Aufgrund der hohen Tendenz peracylierter Pyranosulen zur Eliminierung von Acyloxygruppen in  $\beta$ -Stellung zur Carbonyl-Funktion<sup>[6]</sup> lässt sich die Umwandlung **5**–**6** unter sehr milden Bedingungen durchführen. Das Enolon **6** reagiert unter den üblichen Entacylierungsbedingungen (Schema 1) zu einem komplizierten Produktgemisch. Hingegen lassen sich die Benzoylschutzgruppen im Oxim **7** problemlos abspalten; hierbei fungiert die Hydroxylimino-Gruppe nicht nur als Carbonyl-Schutzgruppe<sup>[9]</sup>, sondern sie liefert auch die für die folgenden Schritte erforderliche Stickstoff-Funktion.

**8** lässt sich in drei Stufen – Reduktion zum Aminoketon **9**, Kondensation und Oxidation – in **1** umwandeln (Gesamtausbeute 57%). Das Syntheseprodukt (S,S)-Palythazin **1** ist kristallin, hochschmelzend ( $223\text{--}225^\circ C$  nach Sublimation bei ca.  $190^\circ C$ ) und zeigt einen hohen negativen Drehwert ( $[\alpha]_D^{25} -199^\circ$ , Methanol) sowie mit der Hexahydro-dipyranopyrazin-Struktur vereinbare  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten.

Der Vergleich von synthetischem (S,S)-**1** mit dem Naturstoff<sup>[4]</sup> ist bisher auf die Schmelzpunkte beschränkt, da Drehwerte nicht angegeben wurden<sup>[4]</sup>. Der Schmelzpunkt des synthetischen **1** ähnelt überraschenderweise dem des

[\*] Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dr. P. Jarglis  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Zuckerolone, 15. Mitteilung. – 14. Mitteilung: [8].