

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. Iitaka, 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**

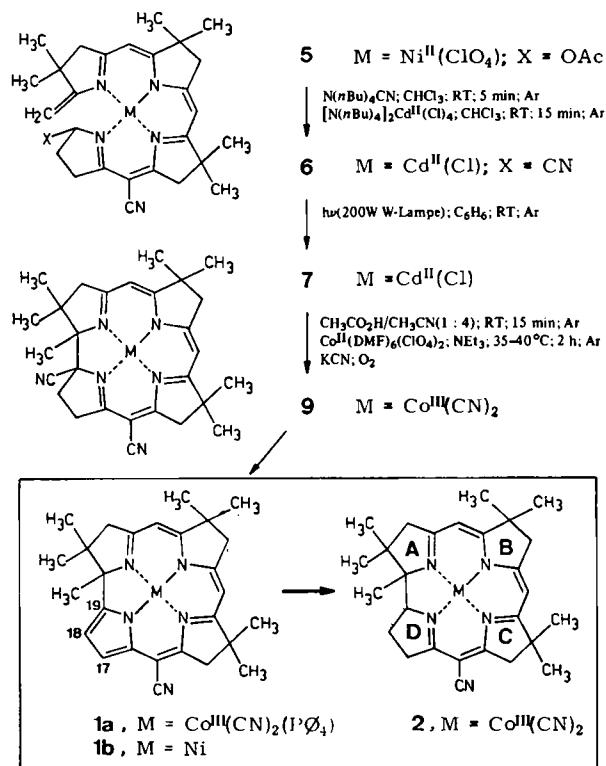
Von Bernhard Kräutler und Kurt Hilpert*

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 B₁₂ (vgl. [1]) von Interesse. Der Verbindungstyp des D-Didehydrocorrins ist vor einigen Jahren als Nickel(II)-Komplex **1b** zugänglich geworden^[2b, 1a, d]. 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 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C). **1a** zeichnet sich im UV/VIS-Spektrum durch stark bathochrom verschobene, breite Absorptionsbanden aus (α -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- (α -Bande bei 598 nm) und ¹H-NMR-Spektrum das durch C-17-Protonierung entstandene Dicyano-cobalt(III)- Δ^{18} -didehydrocorrinat **3** sein dürfte (analoges Verhalten von **1b**^[1d]). Säureeinwirkung auf **1a** ohne HCN-Zusatz führt über **3** rasch zu weiterem Farbwechsel nach rot (Verlust eines axialen Cyanoganden (?), **3** → **4**, UV/VIS: α -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 N₂-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**^[16] 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 B₁₂ 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=NO₂]²⁻2Li⁺ lassen sich hingegen mit verschiedenen Reagentien carboxylieren^[6].

[*] 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)