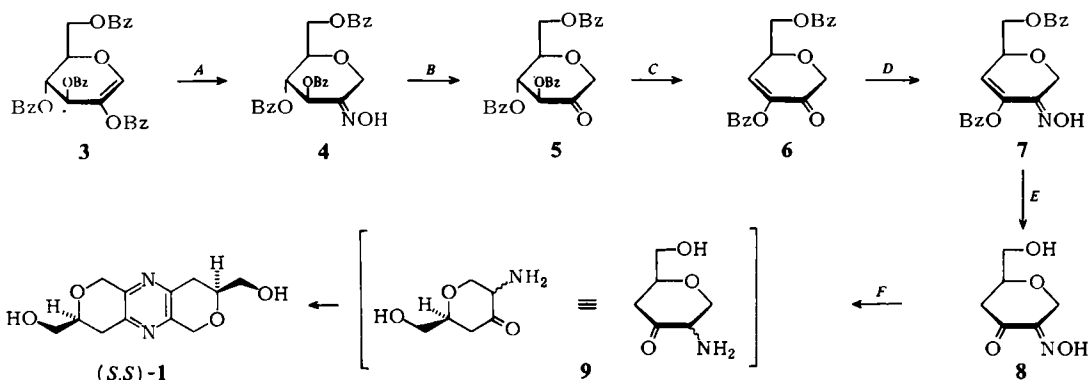


Wir berichten hier über die C-Carboxylierung der Natrium-Salze **2** von Nitroalkanen **1** mit 1-Ethoxycarbonylbenzotriazol **3**; in **3** ist die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms durch den Benzotriazolrest erhöht. Mit Natriumhydrid als Base und Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel werden aus **1** (R = H, CH₃, C₂H₅) bei 30°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(phenyl)methan läßt sich auf diese Weise nicht carboxylieren.



Schema 1. *A*: 3 Äquiv. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ /Pyridin, 10 h, 70 °C oder 4 d, 25 °C (93%); *B*: Acetaldehyd/HCl in CH_3CN , 6 h, 25 °C (88%); *C*: NaOAc in Aceton, 30 min, 25 °C (92%); *D*: $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ /Pyridin in $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (5:3), 15 h, 25 °C (96%); *E*: $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, -10 °C (89%); *F*: H_2 /Pd-C in EtOH und 2 Äquiv. HCl, Neutralisation nach Aufnahme von 2 mol H_2 und Rühren unter Luftzutritt (57%). - Abkürzung: Bz = Benzoyl.

Andere Methoden zur Synthese von Nitroesternn 4^{3-5]}, bei denen von 2-Brom- oder 2-Iodcarbonsäureestern oder Alkylacetoacetaten ausgegangen wird, sind nicht so einfach. Das Reagens 3, das leicht herzustellen ist^[7], 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. 1.
- [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**

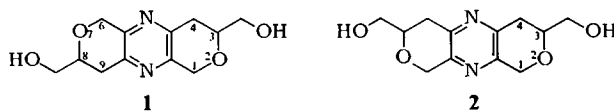
Von *Pan Jarqlis* und *Frieder W. Lichtenthaler**

Neben dem stark giftigen Palytoxin^[2] und einer Reihe cyclohexanoider Iminium-Salze wie Palythen und Palythi-

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

[**] Zuckerenolone, 15. Mitteilung. – 14. Mitteilung: [8].

nol bildet *palythoa tuberculosa*, ein wirbelloses Salzwassertier, 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^[4]; ihre absolute Konfiguration ist jedoch nicht bekannt.



Für jedes dieser Hexahydro-dipyranyopyrazine 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 Synthesen von (*S,S*)-**1**, und zwar über Zuckerenolone^[6], 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^[6] 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 Pyranosulonen zur Eliminierung von Acyloxygruppen in β -Stellung zur Carbonyl-Funktion^[6] lässt sich die Umwandlung **5** \rightarrow **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 Hydroxyimino-Gruppe nicht nur als Carbonyl-Schutzgruppe^[9], 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 (223–225 °C nach Sublimation bei ca. 190 °C) und zeigt einen hohen negativen Drehwert ($[\alpha]_D^{25} - 199^\circ$, Methanol) sowie mit der Hexahydro-dipyrano-pyrazin-Struktur vereinbare ¹H- und ¹³C-NMR-Daten.

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

natürlichen Isopalythazins **2** (216–219 °C^[4]) und unterscheidet sich deutlich von dem für Palythazin **1** (169–170 °C^[4]) gefundenen. Danach sind die Strukturen der *palythoa*-Pyrazine falsch zugeordnet, d. h. das hochschmelzende Isomer hat die Struktur von Palythazin **1**, das niedragschmelzende die von **2**. Diese Interpretation wird dadurch erhärtet, daß die für **1** und **2** angegebenen ¹³C-NMR-Daten^[4] so nahe beieinanderliegen, daß eine eindeutige Unterscheidung beider nicht möglich ist.

Es liegt nahe, daß *palythoa tuberculosa* **1** und **2** aus D-Glucose über eine Reihe von Oxidationen und Transaminierungen aufbaut, wobei möglicherweise **9** als Intermediat auftritt. Dann hat das natürliche **1** nicht nur (S,S)-Konfiguration, sondern unsere Synthesestrategie entspricht in wesentlichen Teilen seiner Biogenese.

Eingegangen am 29. September 1981 [Z 987]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 175–184

- [2] Neueste Befunde zu seiner Struktur: R. E. Moore, G. Bartolini, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2491; D. Uemura, K. Ueda, Y. Hirata, H. Naoki, T. Iwashita, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2781.
[4] D. Uemura, Y. Toya, I. Watanabe, Y. Hirata, *Chem. Lett.* 1979, 1481.
[6] F. W. Lichtenthaler, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1343.
[8] F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1425.
[9] F. W. Lichtenthaler, E. S. H. El Ashry, V. H. Göckel, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1429.

Das Dianion 1,2-Diphenylbenzocyclobutadiendiid**

Von Gernot Boche*, Heinz Eitzrodt, Michael Marsch und Walter Thiel

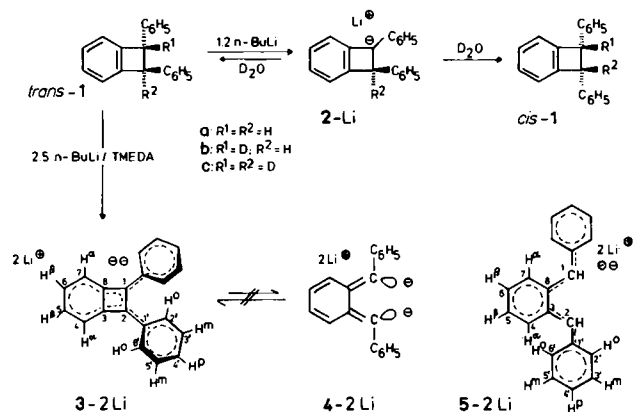
Obwohl die Serie der Verbindungen, die nach der Hückel-Regel aromatisch sein sollen, intensiv untersucht wurde^[2], gibt es für das Dianion Cyclobutadiendiid bisher keinen überzeugenden Existenzbeweis^[2,7]. Was ist die Ursache hierfür? Zwei bzw. vier zusätzliche π -Elektronen, die das Dianion gegenüber dem neutralen Molekül bzw. dem Dikation aufweist, ergeben zwar eine abgeschlossene $(4n+2)\pi$ -Elektronenkonfiguration, jedoch im Rahmen der Hückel-Näherung keine Zunahme der π -Bindungsenergie. Dadurch könnte die starke Elektronenabstoßung in einem ebenen $C_4H_4^{2-}$ zum dominierenden, destabilisierenden Faktor werden, ähnlich wie es die Ringspannung bei Cyclodecapentaen ist^[2].

Informationen hierzu liefert das Dilithiumsalz des 1,2-Diphenylbenzocyclobutadiendiids **3-2 Li**, das wir aus *trans-1a* mit 2.5 Äquiv. *n*-BuLi/Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) (1:1) in Tetrahydrofuran herstellen. Mit *n*-BuLi allein entstand nur das Salz des Monoanions **2-Li**, welches mit D₂O *cis*- und *trans*-**1b** ergab; **3-2 Li** wurde von D₂O zu *cis*- und *trans*-**1c** deuteriert. Daß letztere nicht aus **4-2 Li** und D₂O gebildet wurden, ergab sich aus dem ¹³C-NMR-Spektrum der Dianionlösung: Die Signale von C¹ und C² erscheinen bei $\delta=83.8$; Signale von **4-2 Li** müßten bei wesentlich tieferem Feld auftreten. Außerdem ist **4**²⁰ nach MNDO-Rechnungen um 20.7 kcal/mol instabiler als **3**²⁰.

Die Bindungsverhältnisse in **3-2 Li** wurden NMR-spektroskopisch untersucht, wobei das ringoffene **5-2 Li** zum Vergleich diente.

[*] Prof. Dr. G. Boche, H. Eitzrodt, M. Marsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Priv.-Doz. Dr. W. Thiel
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. H. Günther, Siegen, und Prof. G. Maier, Gießen, danken wir für Diskussionsbeiträge.



Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **3-2 Li** erhielt man empirisch ableitbare Ladungen $\rho_{\text{emp}}^{[19d]}$, welche mit den berechneten MNDO-Ladungen von **3**²⁰ gut übereinstimmen. Ein Vergleich der $\delta(^{13}\text{C})$ - und ρ_{emp} -Werte beider Dianionen zeigt, daß die Elektronendichteverteilungen im cyclischen **3-2 Li** und im nicht-cyclischen **5-2 Li** nahezu gleich sind. Außerdem treten bei **3-2 Li** nur etwa 48% der beiden Ladungen im Benzocyclobuten-Teil auf. Eine Bevorzugung cyclischer Delokalisation unter Bildung eines aromatischen $(4n+2)\pi$ -Elektronensystems ist bei **3-2 Li** also nicht zu erkennen.

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums nach einem Verfahren von Günther et al.^[20d], bei dem der Benzolring in **3-2 Li** als Sonde für die Eigenschaften des angegliederten Annulens dient, führte zum gleichen Resultat: Der Alternanzparameter Q für **3-2 Li** (1.05) ist nur damit zu vereinbaren, daß im Vierring ein „olefinisches“ und kein „aromatisches“ π -System vorliegt.

Aufgrund der geringen Acidität von **2-Li**, der Elektronenverteilung in **3-2 Li** und des Q-Werts von **3-2 Li** kann das Dilithiumsalz des Dianions nicht als aromatische Verbindung bezeichnet werden. **3-2 Li** ist herstellbar, weil die negativen Ladungen zum großen Teil von den Substituenten übernommen werden. Dies verringert die ungünstige Elektronenabstoßung im Vierring.

Eingegangen am 4. September 1981 [Z 985 a]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 345–354

- [2] Zusammenfassung: P. J. Garratt in S. D. Barton, W. D. Ollis: *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1979, Bd. 1, S. 215 und 361.
[7] G. Maier, F. Köhler, *Angew. Chem.* 91 (1979) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 308 (dort und in [1] Hinweise auf weitere Lit.).
[19] d) H. Baumann, H. Olsen, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2202.
[20] d) H. Günther, M. E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmickler, F. Sondheimer, N. Darby, T. M. Crespo, *Chem. Ber.* 112 (1979) 71.

Das Dianion 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutadiendiid**

Von Gernot Boche*, Heinz Eitzrodt, Michael Marsch und Walter Thiel

Der Mangel an Informationen über das Dianion Cyclobutadiendiid (vgl. ^[1]) veranlaßte uns, die Erzeugung des

[*] Prof. Dr. G. Boche, H. Eitzrodt, M. Marsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Priv.-Doz. Dr. W. Thiel
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.