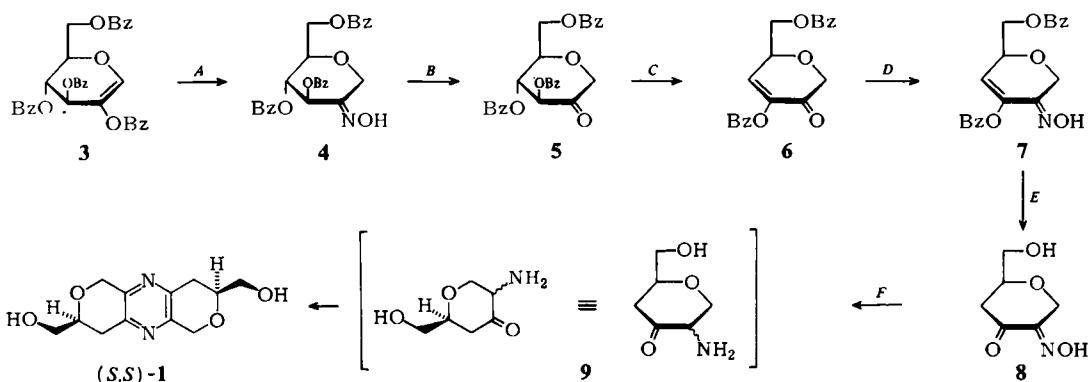


Wir berichten hier über die C-Carboxylierung der Natrium-Salze **2** von Nitroalkanen **1** mit 1-Ethoxycarbonylbenzotriazol **3**; in **3** ist die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms durch den Benzotriazolrest erhöht. Mit Natriumhydrid als Base und Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel werden aus **1** ( $R = H, CH_3, C_2H_5$ ) 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

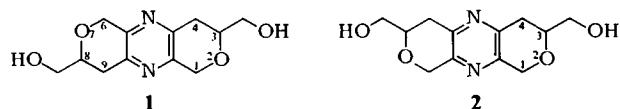
- [3] N. Kornblum, R. K. Blackwood, Y. W. Powers, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2507.
- [4] S. Sifniades, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3562.
- [5] Übersicht: O. von Schickh, G. Apel, H. G. Padeken, H. H. Schwartz, A. Segnitz in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*. Bd. 10, Thieme, 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].

natürlichen Isopalythazins **2** ( $216\text{--}219^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>) und unterscheidet sich deutlich von dem für Palythazin **1** ( $169\text{--}170^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>) gefundenen. Danach sind die Strukturen der *palythoa*-Pyrazine falsch zugeordnet, d. h. das hochschmelzende Isomer hat die Struktur von Palythazin **1**, das niedrigschmelzende die von **2**. Diese Interpretation wird dadurch erhärtet, daß die für **1** und **2** angegebenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>[4]</sup> 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 Transamierungen 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. Lichtenhaller, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1343.
- [8] F. W. Lichtenhaller, P. Jarglis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1425.
- [9] F. W. Lichtenhaller, E. S. H. El Ashry, V. H. Göckel, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1429.

## Das Dianion 1,2-Diphenylbenzocyclobutadieniid\*\*

Von Gernot Boche\*, Heinz Etzrodt, Michael Marsch und Walter Thiel

Obwohl die Serie der Verbindungen, die nach der Hückel-Regel aromatisch sein sollen, intensiv untersucht wurde<sup>[2]</sup>, gibt es für das Dianion Cyclobutadieniid bisher keinen überzeugenden Existenzbeweis<sup>[2,7]</sup>. Was ist die Ursache hierfür? Zwei bzw. vier zusätzliche  $\pi$ -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  $\pi$ -Bindungsenergie. Dadurch könnte die starke Elektronenabstoßung in einem ebenen  $\text{C}_4\text{H}_2^{\pm}$  zum dominierenden, destabilisierenden Faktor werden, ähnlich wie es die Ringspannung bei Cycloclodecapentaen ist<sup>[2]</sup>.

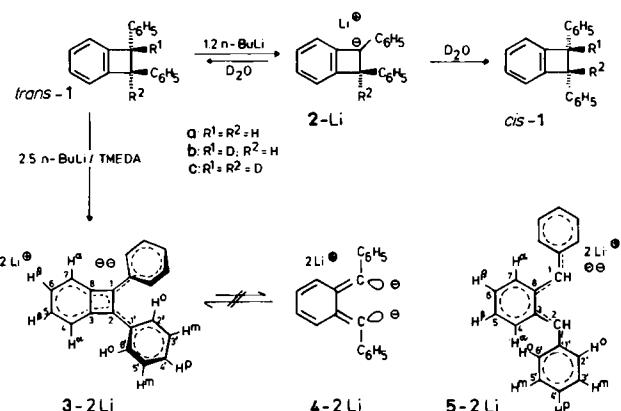
Informationen hierzu liefert das Dilithiumsalz des 1,2-Diphenylbenzocyclobutadieniids **3-2 Li**, das wir aus *trans*-**1a** mit 2.5 Äquiv. *n*-BuLi/Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (1:1) in Tetrahydrofuran herstellten. Mit *n*-BuLi allein entstand nur das Salz des Monoanions **2-Li**, welches mit  $\text{D}_2\text{O}$  *cis*- und *trans*-**1b** ergab; **3-2 Li** wurde von  $\text{D}_2\text{O}$  zu *cis*- und *trans*-**1c** deuteriert. Daß letztere nicht aus **4-2 Li** und  $\text{D}_2\text{O}$  gebildet wurden, ergab sich aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Dianionlösung: Die Signale von  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^2$  erscheinen bei  $\delta = 83.8$ ; Signale von **4-2 Li** müßten bei wesentlich tieferem Feld auftreten. Außerdem ist **4<sup>20</sup>** nach MNDO-Rechnungen um 20.7 kcal/mol instabiler als **3<sup>20</sup>**.

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

[\*] Prof. Dr. G. Boche, H. Etzrodt, 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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3-2 Li** erhält man empirisch ableitbare Ladungen  $\rho_{\text{emp}}^{[19d]}$ , welche mit den berechneten MNDO-Ladungen von **3<sup>20</sup>** gut übereinstimmen. Ein Vergleich der  $\delta^{(13)\text{C}}$ - und  $\rho_{\text{emp}}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums nach einem Verfahren von Günther et al.<sup>[20d]</sup>, bei dem der Benzolring in **3-2 Li** als Sonde für die Eigenschaften des angegliederten Annulens dient, führt zum gleichen Resultat: Der Alternanzparameter Q für **3-2 Li** (1.05) ist nur damit zu vereinbaren, daß im Vierring ein „olefinisches“ und kein „aromatices“  $\pi$ -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 985a]  
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] H. Baumann, H. Olsen, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2202.
- [20] H. Günther, M. E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmidkler, F. Sondheimer, N. Darby, T. M. Cresp, *Chem. Ber.* 112 (1979) 71.

## Das Dianion 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutadieniid\*\*

Von Gernot Boche\*, Heinz Etzrodt, Michael Marsch und Walter Thiel

Der Mangel an Informationen über das Dianion Cyclobutadieniid (vgl. <sup>[1]</sup>) veranlaßte uns, die Erzeugung des

[\*] Prof. Dr. G. Boche, H. Etzrodt, 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.