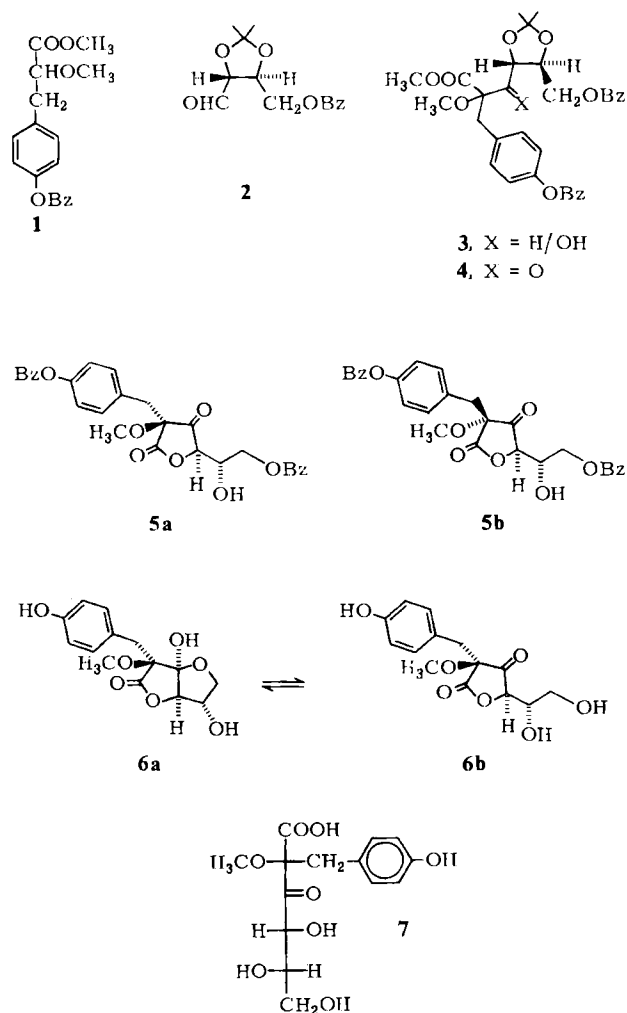


Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-Delesserin, einem Inhaltsstoff der roten Meeresalge *Delesseria sanguinea* (Lamouroux)

Von Dieter Seebach*, Matthias Dust, Reto Naef und Markus Bänziger

Delesserin **6** ist ein γ -Lacton, das aus der Meeresalge *Delesseria sanguinea* (Lamouroux) isoliert und dessen relative Konfiguration durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen wurde^[1]. Wäßrige Extrakte der an der europäischen Atlantikküste vorkommenden Alge wirken stark anticoagulierend auf menschliches Blut^[2]. Wir beschreiben hier eine kurze Synthese (Schema 1) von enantiomerenreinem, natürlichem Delesserin **6** aus (*R,R*)-(+)-Weinsäure



Schema 1. Bz = Benzyl. 1: Aus Methoxy-essigsäuremethylester und 4-Benzyl-oxy-benzylbromid (Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF), -75°C), Ausbeute 86%. – 2: In vier Stufen aus (+)-Weinsäurediethylester [4], 40%. – 3: Aus 1 (LDA in THF, -75°C , 2). – 4: Durch Swern-Oxidation [8] aus 3 (Dimethylsulfoxid, $(\text{COCl})_2$, Et_3N , in CH_2Cl_2), 62% bezogen auf 2. – 5: Durch Spaltung der Acetonid-Schutzgruppe (TsOH, MeOH), 91%. Trennung der beiden Diastereomere durch Kristallisation aus Ether/Pentan; 5a (35% des Gemisches) kristallisiert ($\text{Fp} = 144^{\circ}\text{C}$), 5b (65% des Gemisches) bleibt in der Mutterlauge und wird als Öl isoliert. – 6: Aus 5a durch Debenzylierung (H_2 /Pd/C in MeOH) 90%, farbloses, nicht kristallines Pulver, $\text{Fp} \approx 105^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} +44$ ($c = 0.72$, MeOH) [6] (Naturstoff: $+36$ [1]); Verhältnis 6a/6b (5 mg/mL CD_3OD): 63/37 ($^1\text{H-NMR}$); ^{13}C - und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 6a und 6b stimmen mit den in [1] angegebenen überein.

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. M. Dust, Dr. R. Naef, Dipl.-Chem. M. Bänziger, Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

re^[3], wodurch auch die bisher nur in Analogie angenommene^[1] Zugehörigkeit des Delesserins zur (L)-Reihe der C_6 -Kohlenhydrate bewiesen wird (siehe 7).

Schlüsselschritt der Synthese ist die Addition des Lithiumenolates vom Milchsäurederivat 1 an den aus Weinsäurediethylester in vier Stufen erhältlichen^[3–5] Aldehyd 2 (acetonid- und benzyl-geschützte (L)-Threose). Bei dieser, das komplette Kohlenstoffgerüst des Delesserins aufbauenden C,C-Verknüpfung entsteht der Alkohol 3 (vier Diastereomere); dieser wird direkt zum β -Ketoester 4 oxidiert, der in zwei, am α -C-Atom epimeren Formen vorliegt. Hydrolyse des Acetonids ergibt ein 1:2-Gemisch der Lactone 5a und 5b, von denen das Isomer 5a kristallin analysenrein isoliert wird und nach hydrogenolytischer Debenzylierung Delesserin 6 liefert. Dieses liegt in Lösung als Gleichgewichtsgemisch von bicyclischer und monocyclischer Form 6a bzw. 6b vor und wurde durch Vergleich von Drehwert, Drehsinn und NMR-Daten mit den entsprechenden Werten aus der Literatur^[1,6] identifiziert. Delesserin wirkt in einem Quick-Test nicht blutgerinnungshemmend^[7].

Eingegangen am 12. März 1984 [Z 756]

- [1] J. C. Yvin, A.-M. Chevolot-Magueur, L. Chevolot, J.-Y. Lallemand, P. Potier, J. Guilhem, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4497.
- [2] H. Elsner, A. Liedmann, K. Oppers, *Naunyn-Schmiedeberg Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 190 (1938) 510.
- [3] D. Seebach, E. Hungerbühler in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods 1980*, Vol. 2, Salle + Sauerländer, Frankfurt am Main + Aarau 1980.
- [4] E. Hungerbühler, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 687.
- [5] T. Mukaiyama, K. Suzuki, T. Yamada, *Chem. Lett.* 1982, 929.
- [6] Das Debenzylierungsprodukt von 5b, das *epi*-Delesserin, hat unter gleichen Bedingungen folgenden Drehwert: $[\alpha]_D^{20} -2.7$.
- [7] Wir danken Dr. D. Hauser (Sandoz AG, Basel) für diesen Test.
- [8] A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2480.

Chemie des neuartigen Oxo-Halbsandwichkomplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$: Funktionalisierung und Aggregation**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Ricardo Serrano, Ulrich Küsthardt, Manfred L. Ziegler, Ernst Guggolz und Thomas Zahn

In memoriam Earl L. Muetterties

Durch erschöpfende oxidative Decarbonylierung von Metallcarbonyl-Komplexen haben wir jüngst einen Zugang zu der neuen Verbindungsklasse der Trioxo-Halbsandwichkomplexe eröffnet^[1]. Der aus dem isostrukturellen Tricarbonylkomplex durch Licht- und Sauerstoffeinwirkung überraschend einfach zugängliche $\text{d}^0\text{-Re}^{\text{VII}}$ -Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ 1 ist vielfältig modifizierbar. Wir berichten hier über typische Funktionalisierungs- und Aggregationsreaktionen; sowohl Lewis-Säuren als auch Lewis-Basen induzieren partielle Desoxygenierungsprozesse, wobei unter Reduktion des Metallzentrums reaktive Re^{V} -Derivate entstehen.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. Serrano, U. Küsthardt, Institut für Anorganische Chemie der Universität Niederrurseler Hang, 6000 Frankfurt am Main 50 Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. E. Guggolz, T. Zahn, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Degussa AG und der Varta Batterie AG unterstützt. – 7. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.