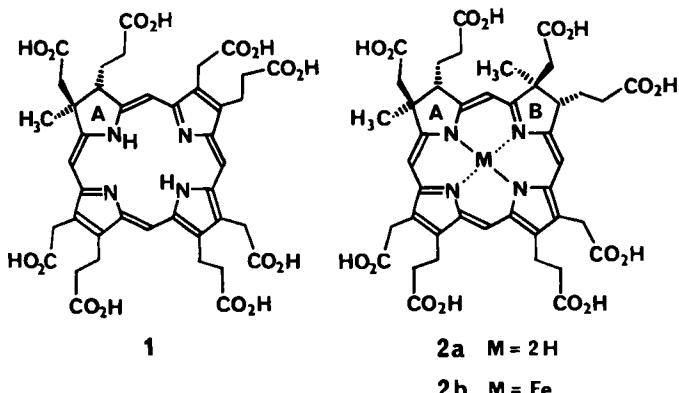


- [8] S. Kono, C. H. Stammer, *Int. J. Peptide Protein Res.* 12 (1978) 222.
 - [9] R. M. Herbst, D. Shemin in A. H. Blatt (Hrsg.): *Organic Synthesis*, Vol. II, Wiley, New York 1943, S. 1.
 - [10] 1: *Pbca*, $a = 21.318(2)$, $b = 10.890(1)$, $c = 7.981(1)$ Å, $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.34$ g cm $^{-3}$, 1797 unabhängige Reflexe, davon 1448 mit $I > 1.5\sigma(I)$, Strukturlösung und -verfeinerung mit den Programmen MULTAN 80 bzw. SHELX bis $R = 0.035$; $R_w = 0.041$ ($w = 2.25/(\sigma^2(F) + 0.00026 F^2)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51767, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [11] A. Aubry, F. Allier, G. Boussard, M. Marraud, *Biopolymers* 24 (1985) 639.

Einfacher Zugang zu geminal dialkylierten Chlorinen**

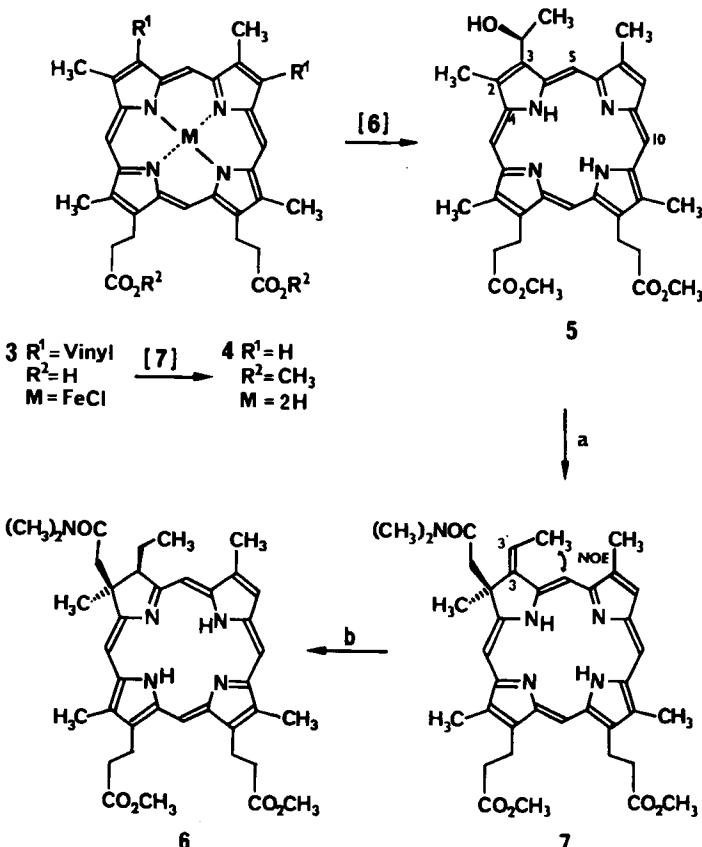
Von Franz-Peter Montforts* und Gottfried Zimmermann
Professor Burchard Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Faktor I 1 und Sirohydrochlorin **2a** sind neuartige porphinoide Pigmente mit Chlorin- bzw. Isobacteriochlorin-Struktur. Ihre reduzierten Derivate treten als Zwischenprodukte bei der Biosynthese von Vitamin B₁₂ über Uroporphyrinogen III auf^[1]. Eisenhaltiges Sirohydrochlorin **2b** fungiert darüber hinaus als prosthetische Gruppe in Sulfat- und Nitrit-Reduktasen von Bakterien und Pflanzen^[2].



Die Konstruktion des geminal dialkylierten Strukturbezirks in den Pyrrolringen A bzw. A und B ist eine der Hauptschwierigkeiten bei Modell-⁽³⁾ und Totalsynthesen⁽⁴⁾ dieser Strukturtypen. Wir fanden nun, daß sich eben dieser Teil bequem ausgehend von wohlfeilen Hydroxyalkylporphyrinen durch Claisen-Umlagerung mit *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal⁽⁵⁾ aufbauen läßt.

Ein als Edukt geeignetes 3-Hydroxyethylporphyrin **5**^[6] kann man auf bekanntem Wege über Deuteroporphyrindimethylester **4**^[7] aus Häminhydrochlorid **3** gewinnen. Mit *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal geht **5** in **7** über. Die leicht durch intramolekularen ¹H-Kern-Overhauser-Effekt (NOE) nachweisbare *Z*-Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung im Produkt **7** beweist den erwarteten stereoselektiven Verlauf^[8] der Umlagerung. Katalytische Hydrierung von **7** ergibt das Chlorin **6**, dessen *cis*-



Schema 1. Reaktionsbedingungen: a) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, *o*-Xylo, Molekularsieb 3 Å, Argon, 160°C, 1 h; „Flash-Chromatographie“; Kristallisation 76%. - b) H_2 , Pd/C, CH_3OH , Raumtemperatur, 2 h; „Flash-Chromatographie“; Kristallisation 70%. - Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse und UV/VIS-, $^1\text{H-NMR}$ - sowie Massenspektroskopie charakterisiert. Ausgewählte spektroskopische Daten: 7, UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 399$ nm ($\lg \epsilon = 5.176$), 496 (3.99), 503 (3.95), 532 (4.03), 602 (3.56), 629 (3.48), 659 (4.61); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 2.68$, -2.52 (2 m, 2 NH), 2.19 (s, 2- CH_3), 2.82 (d, $J = 7.5$ Hz, 3'- CH_3), 3.25 (AB-System, 2- CH_2), 6.44 (q, $J = 7.5$ Hz, 3'-H), 8.86 (s, 20-H), 9.52 (s, 5-H); MS (200°C): m/z 651 (26%, M^+), 565 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$), 6, UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 392$ ($\lg \epsilon = 5.195$), 489 (4.025), 496 (4.041), 522 (3.185), 532 (3.047), 592 (3.505), 616 (3.466), 645 (4.583); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 1.18$ (t, $J = 7.4$ Hz, CH_3 , 3-Ethyl), 2.20 (s, 2- CH_3), 2.42 (m, $J = 7.4$ Hz, CH_2 , 3-Ethyl), 3.25 (AB-System, 2- CH_2), 4.66 (t, 3-H), 8.79 (s, 20-H), 9.01 (s, 5-H).

Konfiguration ebenfalls aus einem NOE-Experiment hervorgeht (Schema 1).

Da leistungsfähige Porphyrinsynthesen existieren und Hydroxalkylsubstituenten durch Acylierung mit anschließender Reduktion eingeführt werden können, sollte das hier vorgestellte Konzept einen Weg zu den Naturstoffen 1 und 2 eröffnen. Vorversuche, die wegen der stereochemischen Problematik weitere Klärung erfordern, zeigen, daß Hämatoporphyrindimethylester durch zweifache Claisen-Umlagerung in den Isobacteriochlorin-Strukturtyp umgewandelt wird.

Eingegangen am 20. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 6. Februar 1986 [Z 1598]

[*] Prof. Dr. F.-P. Montforts [†], Dr. G. Zimmermann
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[+] Neue Adresse: FB2-Chemie der Universität
Loebener Straße/NW2, D-2800 Bremen 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. Leibfritz (Universität Bremen) für die Massenspektren.

[1] A. R. Battersby, E. McDonald in D. Dolphin (Hrsg.): *Vitamin B₁₂*, Vol. 1, Wiley, New York 1982, S. 107.

[2] a) L. M. Siegel, M. J. Murphy, H. Kamin, *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 251; b) M. J. Murphy, L. M. Siegel, *ibid.* 248 (1973) 6911; c) M. J. Murphy, L. M. Siegel, H. Kamin, D. Rosenthal, *ibid.* 248 (1973) 2801; d) M. J. Murphy, L. M. Siegel, S. R. Tove, H. Kamin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71 (1974) 612.

[3] a) A. R. Battersby, L. A. Reiter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 2743; b) A. R. Battersby, C. J. R. Fookes, R. J. Snow, *ibid.* 1984, 2725, 2733; c)

- C. K. Chang, C. Sotiriou, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4989; d) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1228. Diese Arbeit enthält eine vollständige Literaturliste über entsprechende Modellsynthesen aus den Laboratorien von Eschenmoser und Battersby.
- [4] a) C. J. Dutton, C. J. R. Fookes, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1237; b) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Angew. Chem. 97* (1985) 767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 775; c) S. P. D. Turner, M. H. Block, Z. C. Sheng, S. C. Zimmermann, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 583; d) M. H. Block, S. C. Zimmermann, G. B. Henderson, S. P. D. Turner, S. W. Westwood, F. J. Leeper, A. R. Battersby, *ibid.* 1985, 1061.
- [5] a) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641 (1961) 1; b) D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1030; c) A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, *ibid.* 47 (1964) 2425.
- [6] a) H. Brockmann jr., K. M. Bliesner, H. H. Inhoffen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 148; b) K. M. Smith, E. M. Fujimari, K. C. Langry, D. W. Parish, H. D. Tabba, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6638; c) P. S. Clezy, V. Diakiw, N. W. Webb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 413.
- [7] R. K. DiNello, C. K. Chang in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 294.
- [8] R. K. Hill in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Part B, Academic Press, New York 1984, S. 503. Bei Verwendung von enantiomerenreinem 5 sollte dessen Chiralität auf das geminal dialkylierte Zentrum in 7 übertragen werden.

Synthese cyclischer, vicinaler Tetraketone**

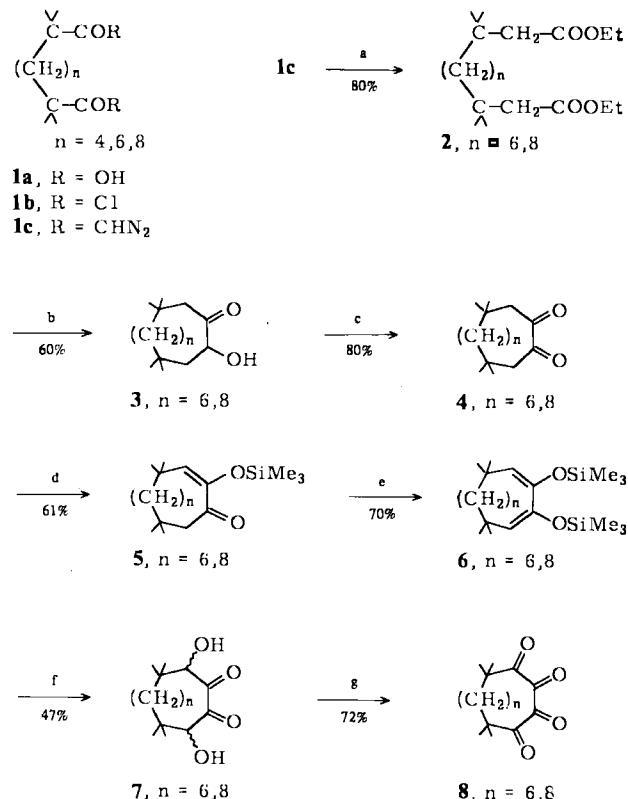
Von Rolf Gleiter* und Gerhard Krennrich

Professor Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

Während offenkettige, vicinale Tetraketone schon lange bekannt^[1] und gut untersucht sind^[2,3], kennt man cyclische, vicinale Tetraketone nur mit starken Elektronen-Donorsubstituenten (z. B. Rhodizonsäure^[4]). Sie interessieren sowohl wegen der zu erwartenden Photochemie^[5] als auch wegen ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften (Acceptorverhalten, Farbe)^[2,3]. Unser Syntheseziel waren zunächst Cyclen mit 12 und 14 C-Atomen, da vermutlich die bei kleineren Ringen vorhandene syn-coplanare Anordnung von vier CO-Gruppen wesentlich zur Instabilität derartiger Tetraketone beiträgt. Wir berichten nun über die Synthese einfacher cyclischer, vicinaler Tetraketone und Bistetraketone.

Aus den aliphatischen α, α' -Tetramethyldicarbonsäuren **1a**^[6] erhält man über die Säurechloride **1b** durch Umsetzen mit Diazomethan und anschließende Bestrahlung der Bis(diazo)ketone **1c** in Ethanol die β, β' -Tetramethyldiester **2**^[7] (Schema 1). Anschließende Acyloinkondensation führt zu den Acyloinen **3**^[7], die mit Cu^{II} zu den gelben Diketonen **4**^[7] oxidiert werden. Die Umsetzung von **4** mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und anschließend mit Chlortrimethylsilan^[8] ergibt die Monosilylenoether **5**^[7], die mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Chlortrimethylsilan glatt zu den 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dienen **6**^[7] reagieren. Oxidation von **6** mit *m*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPBA) führt zu den Diolen **7**^[7] (*cis*- und *trans*-Isomere), die mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in CCl₄ in Gegenwart von Pyridin bei 77 °C zu **8** (violett-rotetes Öl) oxidiert werden.

Die Tetraketone **8** reagieren mit *o*-Phenyldiamin (*o*-PDA) zu den Chinoxalin-Derivaten **9** (Schema 2). Spuren von Wasser führen bei **8** (*n*=6) unter Ringverengung zu **10**^[3,4,7], dagegen erhält man bei **8** (*n*=8) mit Wasser bei Raumtemperatur nur das Hydrat. Die wichtigsten spektro-



Schema 1. a) EtOH, $h\nu$; b) Na, Xylool; c) Cu(OAc)₂, HOAc/H₂O (1:1), 100°C; d) NaN(SiMe₃)₂, Tetrahydrofuran (THF), -70°C, Me₂SiCl; e) LDA, Me₂SiCl, THF, -78°C; f) *m*-CPBA, CH₂Cl₂; g) NBS, 2 h, 77°C.

skopischen Daten von **8** und **9** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



Schema 2.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **8** (*n*=6, 8), **9** (*n*=6, 8) und **15** (*n*=4, 6). ¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; ¹³C-NMR: 75.46 MHz, CDCl₃; UV: CH₂Cl₂. Von **9** (*n*=6, 8) und den Hydraten von **15** (*n*=4, 6) wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

- 8** (*n*=6): IR (Film): $\bar{\nu}$ =1710 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =1.65–1.59 (m; 4 H), 1.52–1.07 (m) 1.28 (s) (20 H); ¹³C-NMR: δ =206.5 (s), 188.1 (s), 47.2 (s), 35.9 (t), 25.1 (t), 24.4 (q), 21.6 (t); UV: $\lambda_{max}(\varepsilon)$ =507 (43), 368 nm (97).
- 8** (*n*=8): IR (Film): $\bar{\nu}$ =1735, 1685 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =1.60–1.55 (m; 4 H), 1.41–1.06 (m) 1.28 (s) (24 H); ¹³C-NMR: δ =207.3 (s), 185.2 (s), 46.1 (s), 37.8 (t), 27.3 (t), 26.0 (t), 24.4 (q), 23.7 (t); UV: $\lambda_{max}(\varepsilon)$ =533 (87), 385 nm (94).
- 9** (*n*=6): IR (KBr): $\bar{\nu}$ =1700, 1680 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =8.14 (q, *J*=6 Hz, 3 Hz; 2 H), 7.88 (q, *J*=6 Hz, 3 Hz; 2 H), 1.64–1.58 (m; 4 H), 1.53 (s; 12 H), 1.26–1.22 (m; 4 H), 0.9 (m; 4 H); MS: *m/z* 352 (*M*⁰, 100%), 307, 227.
- 9** (*n*=8): IR (KBr): $\bar{\nu}$ =1680 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =8.07 (q, *J*=6 Hz, 3 Hz; 2 H), 7.84 (q, *J*=6 Hz, 3 Hz; 2 H), 1.77–1.72 (m; 4 H), 1.56 (s; 12 H), 1.42–1.26 (m; 12 H); MS: *m/z* 380 (*M*⁰, 335 (100%), 227.
- 15** (*n*=4): IR (KBr): $\bar{\nu}$ =1730, 1685 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =1.69–1.64 (m; 4 H), 1.30 (s) 1.39–1.16 (m) (16 H); ¹³C-NMR: δ =204.9 (s), 187.8 (s), 46.1 (s), 38.4 (t), 29.0 (t), 23.6 (q); MS (FD): *m/z* 506, 505 (*M*⁰), 504; UV: $\lambda_{max}(\varepsilon)$ =525 (165), 385 nm (149).
- 15** (*n*=6): IR (KBr): $\bar{\nu}$ =1725, 1685 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =1.73–1.68 (m; 4 H), 1.28 (s) 1.38–1.19 (m) (20 H); ¹³C-NMR: δ =204.4 (s), 188.1 (s), 46.1 (s), 39.1 (t), 29.6 (t), 24.1 (t), 23.8 (q); MS (FD): *m/z* 562, 561 (*M*⁰); UV: $\lambda_{max}(\varepsilon)$ =522 (100), 380 nm (96).

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. G. Krennrich
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Priv.-Doz. Dr. D. Spitzner danken wir für die Aufnahme der Felddesorptions-Massenspektren und Frau G. Rissmann für die der NMR-Spektren.