

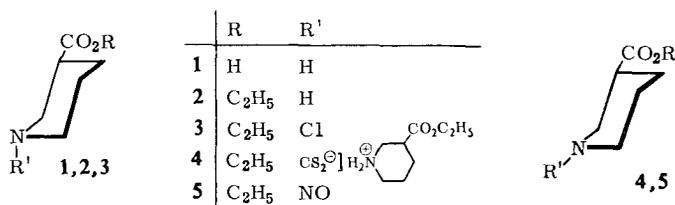
Helmut Ripperger und Klaus Schreiber

## Notiz zur absoluten Konfiguration von (—)-Nipicotinsäure<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Biochemie der Pflanzen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle (Saale)

(Eingegangen am 27. Januar 1969)

Der linksdrehende Antipode der Nipicotinsäure besitzt *R*-Konfiguration (**1**), wie in einfacher Weise durch ORD- und CD-Messungen<sup>\*)</sup> bewiesen werden konnte. Für diese Untersuchungen wurden chromophore Derivate des entsprechenden (ebenfalls linksdrehenden<sup>2)</sup>) Äthylesters **2** dargestellt. Das *N*-Dithiocarboxy-Derivat besitzt einen negativen  $n\text{-}\pi^*$ -Cotton-Effekt bei etwa 375 nm (vgl. Tab.). Nach der Quadrantenregel für Dithiocarbamate<sup>3)</sup> muß deshalb dieser Verbindung die Raumstruktur **4** (*R*-Konfiguration) zukommen. Mit dieser Zuordnung ist der CD des *N*-Chlor-Derivats **3** in Einklang (vgl. Tab. und die zugehörige Fußnote), das ein positives CD-Maximum bei 265 nm aufweist. Dabei wird angenommen,



daß der Beitrag des Äthoxycarbonyl-Substituenten etwa mit dem einer Methylgruppe<sup>4)</sup> zu vergleichen ist. Die CD-Bande bei 218 nm muß wahrscheinlich dem Esterchromophor zugeordnet werden. Durch Überlagerung beider Cotton-Effekte ist die Auswertung der ORD-Kurve von **3** nicht möglich. Der  $n\text{-}\pi^*$ -Cotton-Effekt des Nitrosamins **5** besitzt gleiches Vorzeichen wie jener des *N*-Nitroso- $\beta$ -pipercolin-Enantiomeren gleicher sterischer Anordnung<sup>5)</sup>.

Herrn Doz. Dr. G. Snatzke, Bonn, danken wir für die CD-Messung.

<sup>\*)</sup> ORD = optische Rotationsdispersion, CD = Circular dichroismus.

<sup>1)</sup> Untersuchungen zur optischen Rotationsdispersion und zum Circular dichroismus, XIV. Mitteil. — XIII. Mitteil.: H. Ripperger, K. Schreiber, G. Snatzke und K. Ponsold, Tetrahedron [London] **25**, 827 (1969).

<sup>2)</sup> A. M. Akkerman, D. K. de Jongh und H. Veldstra, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70**, 899 (1951).

<sup>3)</sup> H. Ripperger, Angew. Chem. **79**, 721 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 704 (1967); Tetrahedron [London] **25**, 725 (1969).

<sup>4)</sup> H. Ripperger und H. Pracejus, Tetrahedron [London] **24**, 99 (1968).

<sup>5)</sup> H. Ripperger und K. Schreiber, Tetrahedron [London] **23**, 1841 (1967).

## Beschreibung der Versuche

UV-Absorption und optische Rotationsdispersion (ORD) wurden mit einem Jasco Optical Rotatory Dispersion Recorder, Modell ORD/UV-5, der Circular dichroismus (CD) mit dem Dichrographen der Firma Roussel-Jouan, Modell CD 185, gemessen.

ORD von *R*-Nipicotinsäure-äthylester-Derivaten

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)	[M]	<i>a</i>
<i>N</i> -Dithiocarboxy-( <i>R</i> )-nipicotinsäure-äthylester, Salz	386	-1020° <sup>a)</sup>	-1.0
mit ( <i>R</i> )-Nipicotinsäure-äthylester ( <b>4</b> )	363	-920°	
<i>N</i> -Chlor-( <i>R</i> )-nipicotinsäure-äthylester ( <b>3</b> )	233	-690° <sup>b)</sup>	Tal <sup>c)</sup>
<i>N</i> -Nitroso-( <i>R</i> )-nipicotinsäure-äthylester ( <b>5</b> )	378	-420° <sup>b)</sup>	-3.4
	345	-79°	

a) Methanol + 2% Triäthylamin.

b) Dioxan.

c) Überlagerung von zwei Cotton-Effekten, wie der CD (in Dioxan) beweist;  $\Delta\epsilon_{265} = +0.09$  (positives Maximum),  $\Delta\epsilon_{218} = -0.31$  (negatives Maximum).

(*R*)-(-)-Nipicotinsäure-äthylester (**2**): Nach l. c.<sup>2)</sup> wurden aus 15.0 g *racem.* Nipicotinsäure-äthylester<sup>6)</sup> mit Hilfe von (+)-Weinsäure 3.9 g **2** vom Sdp.<sub>20</sub> 110° und  $[\alpha]_D^{18}$ : -2.4° (Wasser, *c* = 5.47) gewonnen (Lit.<sup>2)</sup>:  $[\alpha]_D$ : -1.8° in Wasser).

*N*-Dithiocarboxy-(*R*)-nipicotinsäure-äthylester, Salz mit (*R*)-Nipicotinsäure-äthylester (**4**): 300 mg **2** und 0.12 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in 5 ccm absol. Äther gelöst. Es kristallisierten 280 mg **4** (75%) vom Schmp. 95-98° (zugeschmolzenes Röhrchen) und  $[\alpha]_D^{18}$ : -82.5° (Methanol + 2% Triäthylamin, *c* = 1.58).

UV(Methanol + 2% Triäthylamin):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 365 (1.77), 291 (4.14), 261 nm (4.15).

Zur Analyse wurde bei 20° i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Paraffin getrocknet.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>]C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (390.6) Ber. C 52.28 H 7.74 Gef. C 52.77 H 7.82

*N*-Chlor-(*R*)-nipicotinsäure-äthylester (**3**): Die Lösung von 151 mg **2** in 10 ccm Methylenchlorid wurde mit 115 mg *N*-Chlor-succinimid versetzt. Nach 1 Stde. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde 3 mal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organ. Phase trocknete man über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, destillierte das Methylenchlorid i. Vak. ab und erhielt 159 mg **3** (86%) als Öl;  $[\alpha]_D^{20}$ : -5.0° (Dioxan, *c* = 1.05).

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  273 nm (log  $\epsilon$  2.35).

*N*-Nitroso-(*R*)-nipicotinsäure-äthylester (**5**): 1.0 g **2** in 10 ccm 50proz. Essigsäure wurde mit 5 g Natriumnitrit umgesetzt. Nach 15 Stdn. wurde in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert, der Ätherauszug mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und destilliert, zuletzt i. Vak. Man erhielt 0.58 g (49%) **5** als Öl; Sdp.<sub>3</sub> 136°,  $[\alpha]_D^{18}$ : -80.0° (Dioxan, *c* = 1.93).

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 360 (2.03), 237 nm (3.94).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (186.2) Ber. C 51.60 H 7.58 Gef. C 51.48 H 7.41

<sup>6)</sup> G. R. Clemo, J. Ormston und G. R. Ramage, J. chem. Soc. [London] **1931**, 3185.