

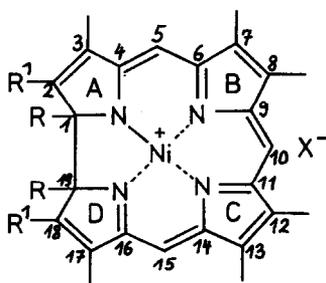
SYNTHESEN VON VERBINDUNGEN DER CORRIN-REIHE, I. MITTEILUNG

H. H. Inhoffen, J. Ullrich, H. A. Hoffmann und G. Klinzmann

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Received in Germany 17 December 1968; received in UK for publication 13 January 1969)

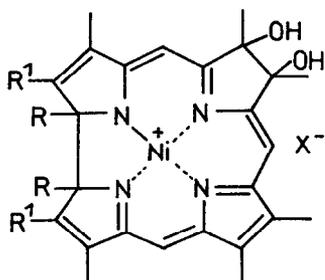
Die Umsetzung der Tetradehydrocorrin-Nickelkomplexe 1 a-c



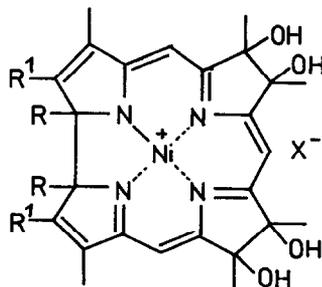
- a) R = $\text{R}^1 = \text{CH}_3$
 b) R = $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$
 c) R = CH_3 , $\text{R}^1 = \text{H}$

1 a-c

mit Osmiumtetroxid führte zu einem Gemisch von Ni-Komplexen der 7, 8-Dihydroxy-tridehydrocorrine 2 a-c und der 7, 8, 12, 13-Tetrahydroxy-didehydrocorrine 3 a-c mit nicht umgesetzter Ausgangssubstanz. Das Gemisch ließ sich durch DSC an Kieselgel H (Chloroform/8% Methanol) leicht trennen, und seine Zusammensetzung hing von der zugesetzten Menge Osmiumtetroxid ab. Bei Zugabe von 1, 6-1, 8 Mol OsO_4 entstanden Reaktionsprodukte aus 30-35% Diolen 2 a-c, 40-45% Tetraolen 3 a-c und 10-15% Ausgangsmaterial.



2 a-c



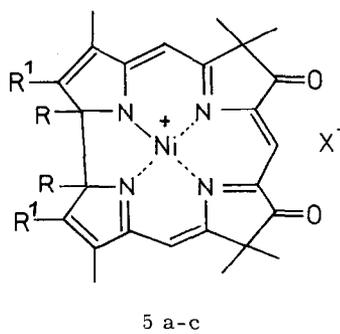
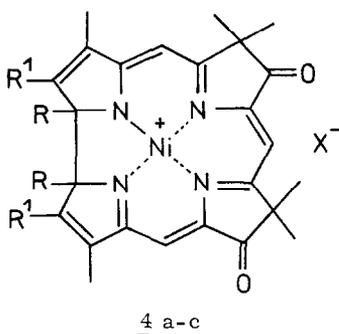
3 a-c

Trans-Verknüpfung der Ringe A und D sowie die beidseitig mögliche cis-Hydroxylierung lassen wahrscheinlich Gemische von z. T. diastereomeren Racematen entstehen. Ihre Trennung erscheint überflüssig, da die anschließende - und für die Zielsetzung entscheidende - Wasserabspaltung mit Pinakolumlagerung die sterische Situation vereinfacht. Die Kernresonanzspektren lassen für die Dirole nur die Struktur 2 a-c mit hydroxyliertem Ring B zu, denn sie weisen zwei Methylgruppen (7, 8-CH₃, 1, 5-1, 8 δ) und zwei Methinprotonen (5, 10-H, 7, 0-7, 1 δ) auf, die zu höheren Feldstärken verschoben sind gegenüber den analogen Protonen in 1 a-c. Da in 2c der Ring A nur mit einer Methylgruppe substituiert ist, hätte die Hydroxylierung dieses Ringes die Verschiebung nur einer CH₃-Gruppe zu höheren Feldstärken zur Folge. (Das gleiche gilt naturgemäß für Ring D).

Analog konnte durch Vergleich der Kernresonanzspektren den Tetrahydroxy-Verbindungen die Struktur 3 a-c zuerkannt werden, d. h. der Angriff des Osmiumtetroxids war an den Ringen B und C erfolgt. Bei dem in 2, 18 diunsubstituierten Ausgangsstoff 1c war (in geringer Menge) noch ein isomeres Tetraol entstanden, bei dem entweder die Ringe A und B oder B und D hydroxyliert worden sind.

Die Pinakolumlagerungen von 2 a-c führten zu Gemini-monoketon-Isomerengemischen, die nicht getrennt werden konnten.

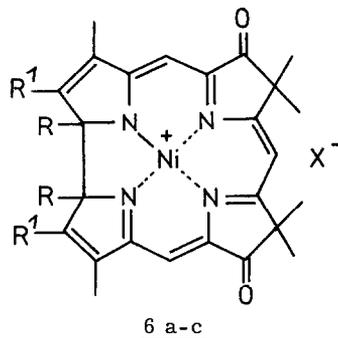
Bei Anwendung der gleichen Reaktion auf die Tetraole 3 a-c sollte man jeweils drei Gemini-diketone (4 a-c - 6 a-c) erwarten. Es gelang uns bis jetzt, nur jeweils zwei Gemini-diketone zu isolieren, nämlich 4 a-c und 5 a-c, die sich durch DSC gut trennen ließen.



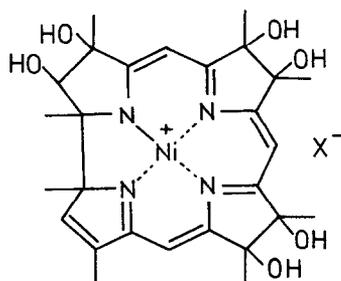
Ihnen konnten auf Grund ihrer Kernresonanzspektren die Strukturen 4 a-c (Methinprotonen-Verhältnis 1:1:1) und 5 a-c (Methin-H 1:2; 10-H nach tieferen, 5, 15-H nach höheren Feldstärken verschoben gegenüber 1 a-c) zugeordnet werden.

4 c und 5 c weisen wie auch alle anderen Gemini-diketone vier geminale Methylgruppen (1, 6-1, 7 δ) auf, was die Struktur 3 a-c der Tetraole zusätzlich stützt.

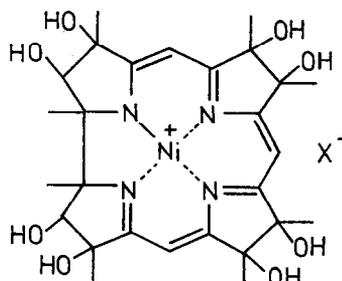
Das dritte Gemini-diketon 6 a-c ließ sich noch nicht nachweisen, da es wahrscheinlich in sehr geringer Menge entsteht.



Bei der Reaktion des 2, 18-diunsubstituierten Tetradehydrocorrins-Nickels 1c mit Osmiumtetroxid entstanden als Nebenprodukte das Hexaol 7(c) und das Octahydroxy-corrin-Nickel 8(c), deren Ausbeuten sich beträchtlich erhöhten, sobald mit einem größeren Überschuß an Osmiumtetroxid gearbeitet wurde.



7 (c)

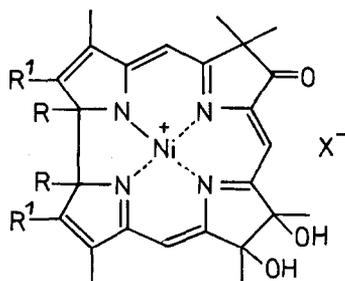


8 (c)

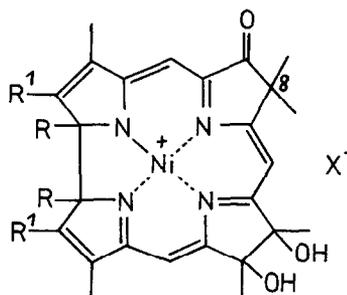
Die Bildung von 7(c) und 8(c) - die Strukturzuordnung erfolgte wiederum durch Kernresonanzmessung - zeigt, daß in diesen Fällen die sterische Hinderung im Bereich der 1, 19-Methylgruppen durch unsubstituierte 2, 18-Kohlenstoffatome herabgesetzt wird; ein Befund, der mit Ergebnissen von Johnson (1, 2) im Einklang steht.

Die durch Umlagerung der Dirole 2a und 2b jeweils erhaltenen Gemini-monoketon-Isomeren-gemische konnten durch nochmalige Umsetzung mit Osmiumtetroxid in die Dihydroxy-Ver-

bindungen 9 a und b und 10 a und b überführt werden; sie sind durch DSC trennbar.



9 a und b



10 a und b

Die Strukturzuordnung ließ sich durch Kernresonanzspektroskopie nicht sicher treffen. Die Pinakolumlagerung dieser Verbindungen brachte aber einen klaren Strukturbeweis, denn aus 9 a, und b wurden die Gemini-diketone 4 a und b und 5 a und b erhalten, während aus 10 a und b nur die Gemini-diketone 4 a und b isoliert werden konnten.

Bei der Hydroxylierungsreaktion erhielt man in beträchtlichen Mengen Gemini-monoketon zurück. Dessen Kernresonanzspektrum zeigte, daß es sich bei dieser Substanz um eine einheitliche Verbindung handelte; drei scharfe Methinprotonen-Signale, Verhältnis 1:1:1. 9 a und b waren in erheblich größerer Menge entstanden als 10 a und b, woraus man entnehmen kann, daß die Hydroxylierung des Ringes C langsamer erfolgt - wahrscheinlich aus räumlichen Gründen - wenn sich die geminalen Methylgruppen in 8-Stellung befinden. Das hierbei zurückgewonnene Gemini-monoketon dürfte deshalb das Isomere (erstmalig in reiner Form) sein, bei dem die Carbonylgruppe in 7-Stellung steht.

LITERATUR

1. D. Dolphin, R.L.N. Harris, J.L. Huppertz, A. W. Johnson und I. T. Kay, J. chem. Soc. (C), 1966, 30.
2. R. Grigg, A. W. Johnson und P. van den Broek, Chem. Comm., 1967, 502.