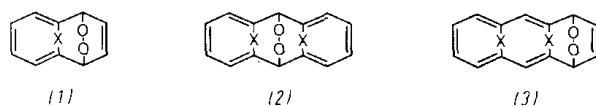


Photooxidation von Annulenen

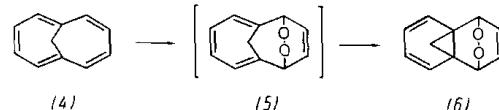
Von Emanuel Vogel, Arnold Alischer und Klaus Wilms^[*]
Herrn Professor Helmut Bredereck zum 70. Geburtstag gewidmet

Die überbrückten [4n + 2]Annulene mit Naphthalin^[11] bzw. Anthracen-Perimeter^[2] haben mit den klassischen Aromaten Naphthalin und Anthracen u.a. gemeinsam, daß sie stabil sind gegenüber Luftsauerstoff^[3, 4] und günstige sterische Voraussetzungen für 1,4-Cycloadditionen aufweisen. Es lag daher nahe anzunehmen, daß diese Annulene in Analogie zu Naphthalin- und Anthracen-Verbindungen der farbstoffsensibilisierten Photooxidation – d.h. der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff – unterliegen und hierbei 1,4-Endoperoxide (1,4-Epidoxy-Verbindungen) [(1) bzw. (2) und/oder (3)] oder deren Folgeprodukte ergeben^[5]. Wie wir fanden, entspricht das Photooxidationsverhalten überbrückter [10]- und [14]Annulene der Erwartung.

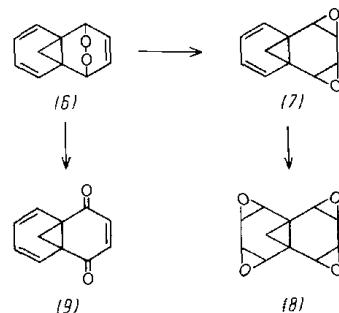


1,6-Methano-[10]annulen (4)^[6], ein bemerkenswert sauerstoffbeständiges und unter Inertgas photostabiles Annulen, wird bei der Bestrahlung mit einer Natriumdampflampe in Gegenwart von Methylenblau und Sauerstoff (Methylenchlorid; 10–15 °C) verhältnismäßig rasch oxidiert^[7]. Erfolgt die Aufarbeitung des Bestrahlungsansatzes unterhalb 15 °C, so isoliert man als einziges Reaktionsprodukt ein sterisch einheitliches 1,4-Endoperoxid (ca. 25 % nach 12 h), dem seinem NMR- und UV-Spektrum zufolge die Norcaradien-Struktur (6) zu kommt [zu den Eigenschaften von (6) und der anderen im Text erwähnten Photooxidationsprodukte siehe Tabelle 1]. Die Peroxid-Gruppe in (6) ist offensichtlich *anti*-ständig zum dreigliedrigen Ring angeordnet, denn die Cyclopropan-Protone der Verbindung stimmen in ihren chemischen Verschiebungen gut mit denen des Kohlenwasserstoffs Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien^[8] überein.

Das 1,4-Endoperoxid (6) entsteht vermutlich durch eine [4+2]- oder [8+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an (4), gefolgt von einer Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenzisomerisierung des hierbei gebildeten Addukts (5), doch ist nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß anstelle von (5) Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen^[9] als Zwischenstufe auftritt.



(6) liefert wie verwandte 1,4-Endoperoxide^[10] bereits bei leichtem Erwärmen das Diepoxid (7), das als ein Trishomobenzol- oder Trishomonaphthalin-Derivat aufgefaßt werden kann. Wenn auch langsam, vermag (7) unter den bei (4) angewandten Photooxidationsbedingungen ein weiteres mol Singulett-Sauerstoff aufzunehmen, wobei man über ein noch nicht gefaßtes 1,4-Endoperoxid zum Tetraepoxid (8) gelangt.



Da (8) im NMR-Spektrum lediglich ein AA'BB'-System und ein Singulett zeigt, besteht kein Zweifel, daß die beiden neuen Epoxidringe ebenfalls die *anti*-Stellung zum Cyclopropanring einnehmen. Beim Versuch, (6) an Aluminiumoxid zu chromatographieren, wandelt sich die Verbindung unter Dehydrierung in das bekannte Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,7,9-trien-2,5-dion (9) um^[11].

1,6-Oxido-[10]annulen und 1,6-Imino-[10]annulen lassen sich nur sehr langsam photooxidieren, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß der -1 -Effekt des Brücken-Sauerstoff- bzw. Brücken-Stickstoffatoms die Bereitschaft dieser Annulene, mit Singulett-Sauerstoff Cycloadditionen einzugehen, herabsetzt.

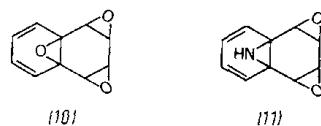


Tabelle 1. Eigenschaften der Photooxidationsprodukte.

Verb.	Fp [°C]	UV λ_{max} [nm] (ε)	60 MHz- ¹ H-NMR (τ) [ppm] (TMS intern)
(6)	farbl. Nadeln 139–140	270 (2535) (Acetonitril)	3.62 (m), 3.88 (s), 5.13 (m) 8.45 (d), 10.31 (d) (CDCl ₃)
(7)	farbl. Nadeln 139–140	272 (2415) (Acetonitril)	3.88 (m), 6.45 (m), 6.57 (m) 8.37 (d), 10.04 (d) (CDCl ₃ ; Standard CH ₂ Cl ₂)
(8)	farbl. Krist. 238–240 (Zers.)	225 (15630), 268 (2490), 326 (240), 363 (180), 405 (180) (Dioxan)	6.68 (m), 8.89 (s) (CD ₂ Cl ₂)
(9)	gelbe Blättchen 110–111	225 (15630), 268 (2490), 326 (240), 363 (180), 405 (180) (Dioxan)	3.16 (m), 3.48 (s), 3.84 (m), 7.35 (d), 9.22 (d) (CDCl ₃)
(10)	farbl. Krist. 149–150	260 (4890) (Acetonitril)	3.5 (s), 6.38 (m), 6.6 (m) (CDCl ₃)
(11)	farbl. Nadeln 175–176	255 (4655) (Acetonitril)	3.26–3.90 (m), 6.28–6.78 (m), 10.74 (s) (CDCl ₃)
(14)	rote Nadeln 171–172	267 (46000), 325 (25400), 410 (3480) (Dioxan)	2.61–2.88 (m), 2.64 (s), 3.45 (s), 5.29 (m), 8.80 (m), 9.96 (m) (CCl ₄)
(16)	tiefrote Nadeln 210–212	271 (29000), 328 (36800), 440 (2340) (Dioxan)	2.7–3.4 (m), 3.90 (d), 5.20 (m), 8.58 (m), 9.52 (m) (CCl ₄)
(17)	braune Krist. 175–177	243 (6800), 306 (54200), 382 (7750) (Dioxan)	0.33 (m), 0.55 (s), 2.6–3.5 (m), 5.76 (m), 8.62 (m), 9.24 (m) (CDCl ₃)

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. A. Alischer und cand. chem. K. Wilms
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

Die von 1,6-Oxido- und 1,6-Imino-[10]annulen abgeleiteten 1,4-Endoperoxide neigen noch leichter als (6) zur thermischen Umlagerung in Diepoxide, so daß man anstelle der Peroxide bisher stets deren Isomere (10)^[1,2] bzw. (11)^[1,3] isolierte. Die Verbindung (11) ist unseres Wissens das erste Benzolimin-Derivat, bei dem das Wasserstoffatom am Stickstoff nicht substituiert ist.

Auch die aromatischen überbrückten [14]Annulene mit Anthracen-Perimeter sind der Photooxidation zugänglich, wenngleich bei diesen Verbindungen die Reaktion weniger einheitlich verläuft als bei (4). Ein repräsentatives Beispiel hierfür ist das Verhalten des 1,6:8,13-Propandiylen-[14]annulens (12). Die Belichtung von (12) in Gegenwart von Methylenblau und Sauerstoff (Methylenchlorid; 10–15 °C) führte bereits nach 2–3 h zur vollständigen Umsetzung des Edukts und ergab ein Produktgemisch, das sich durch chromatographische Aufarbeitung an Silicagel in die beiden [14]Annulen-Chinone (14) (9%) und (16) (8%)^[1,4] sowie den Dialdehyd (17) (9%) auftrennen ließ.

Die Strukturen der drei Photooxidationsprodukte (14), (16) und (17) gründen sich auf die NMR-Spektren in Verbindung mit den UV-Spektren und dem Nachweis von CO-Gruppen. Das NMR-Spektrum von (14) (siehe Tabelle 1) ist der C_5 -Symmetrie des Moleküls entsprechend relativ einfach; es zeigt für die Perimeter-Protonen erwartungsgemäß lediglich ein AA'BB'-System und zwei Singulets. Den Kopplungskonstanten der dem AA'BB'-System zugehörigen Protonen nach zu schließen, enthält (14) das Cycloheptatrien- und nicht das Norcaradien-Strukturelement. Im Falle der weniger übersichtlichen NMR-Spektren von (16) und (17) war für die Strukturaufklärung entscheidend, daß im Spektrum von (16) die Signale der Perimeter-Protonen ein AB-System enthalten, während im Spektrum von (17) die Signale von zwei nicht äquivalenten Aldehyd-Protonen erscheinen.

[3] Eine Ausnahme macht das infolge sterischer Resonanzbehinderung nicht-aromatische anti-1,6:8,13-Bismethano-[14]annulen; E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland u. J. Eimer, Angew. Chem. 78, 642 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 603 (1966).

[4] Die Mehrzahl der nicht-überbrückten Annulene ist empfindlich gegenüber Luftsauerstoff, was der Grund dafür sein dürfte, daß bei diesen Verbindungen bislang keine Photooxidationen unter Bildung von 1,4-Endoperoxiden bekanntgeworden sind.

[5] Zur Bildung von 1,4-Endoperoxiden mit Singulett-Sauerstoff siehe folgende Zusammensetzungen: K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cyclo-addition Reactions. Academic Press, New York 1967, S. 286; J. Rigaudy, Pure Appl. Chem. 16, 169 (1968); C. S. Foote, ibid. 27, 635 (1971); D. R. Kearns, Chem. Rev. 71, 395 (1971).

[6] Ausführliche Synthesevorschrift: E. Vogel, W. Klug u. A. Breuer, Org. Synth., im Druck.

[7] Unter ähnlichen Bestrahlungsbedingungen erfolgt 1,4-Endoperoxid-Bildung beim Hexamethyl- und Octamethylnaphthalin; H. Hart u. A. Oku, Chem. Commun. 1972, 254.

[8] E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer u. H. Günther, Liebigs Ann. Chem. 759, 1 (1972).

[9] Zur Frage der Existenz eines 1,6-Methano-[10]annulen-Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen-Gleichgewichts siehe H. Günther, H. Schmidkler, F. A. Straube u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 585 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 570 (1973).

[10] K. H. Schulte-Elte, B. Wilhalm u. G. Ohloff, Angew. Chem. 81, 1045 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 985 (1969); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C. D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 936 (1972); C. H. Foster u. G. A. Berchtold, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7939 (1972).

[11] E. Vogel, W. A. Böll, E. Lohmar, B. Söhngen, K. Müllen u. H. Günther, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 398 (1971).

[12] Unveröffentlichte Versuche mit Dipl.-Chem. C. D. Sommerfeld.

[13] Unveröffentlichte Versuche mit Dipl.-Chem. M. Ridder.

[14] Das Redoxverhalten von (14) und (16) rechtfertigt es, diese Carbonylverbindungen als Chinone zu betrachten; E. Vogel et al. noch unveröffentlicht.

[15] C. Dufraisse u. H. Gérard, Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 2052 (1937).

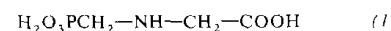
[16] J. E. Baldwin, H. H. Basson u. H. Krauss, Jr., Chem. Commun. 1968, 984; J. Rigaudy u. J. J. Bassetier, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures, Vol. I, S. 383 (1971).

Wirkung des Herbizids *N*-Phosphonomethylglycin auf die Biosynthese der aromatischen Aminosäuren

Von Uta Roisch und Franz Lingens^[*]

Herrn Professor Hellmut Bredereck zum 70. Geburtstag gewidmet

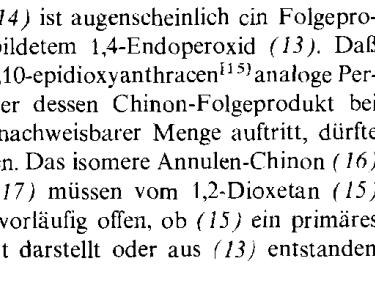
Das Herbizid^[1] *N*-Phosphonomethylglycin (1) hat sich als besonders aussichtsreich zur Vernichtung von mehrjährigen, hartnäckigen Unkräutern wie Quecke und Winde erwiesen.



Aus Wachstumsversuchen mit *Lemna gibba* und *Rhizobium japonicum* schloß Jaworski^[2], daß die Wirkung dieser Verbindung auf der Hemmung der Biosynthese der aromatischen Aminosäuren beruht. Durch Zugabe von aromatischen Aminosäuren konnte die Hemmwirkung von (1) aufgehoben werden.

Wir haben untersucht, welcher Stoffwechselweg durch das Herbizid beeinflußt wird (s. Schema 1). *N*-Phosphonomethylglycin (1) wurde nach Crofts und Kosolapoff^[3] sowie Edward^[4] synthetisiert. Das Wachstum von *Escherichia coli* B wird von (1) in einer Konzentration von 2×10^{-3} M während 16 h vollständig gehemmt. Durch Zugabe von Phenylalanin wird dieser Hemmeffekt zum Teil aufgehoben. Tyrosin

[*] Dipl.-Biochem. U. Roisch und Prof. Dr. F. Lingens
Institut für Mikrobiologie und Molekularbiologie der Universität Hohenheim
7 Stuttgart 70, Garbenstraße 30



Das Annulen-Chinon (14) ist augenscheinlich ein Folgeprodukt von zunächst gebildetem 1,4-Endoperoxid (13). Daß das dem 9,10-Dihydro-9,10-epidioxanthracen^[1,5]analoge Peroxid des Typs (2) oder dessen Chinon-Folgeprodukt bei der Reaktion nicht in nachweisbarer Menge auftritt, dürfte sterische Ursachen haben. Das isomere Annulen-Chinon (16) sowie der Dialdehyd (17) müssen vom 1,2-Dioxetan (15) herrühren, doch bleibt vorläufig offen, ob (15) ein primäres Photooxidationsprodukt darstellt oder aus (13) entstanden ist^[1,6].

Eingegangen am 18. Februar 1974 [Z 1000]

[1] E. Vogel: Special Publ. Nr. 21, The Chemical Society, London 1967, S. 113.

[2] E. Vogel, Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971).