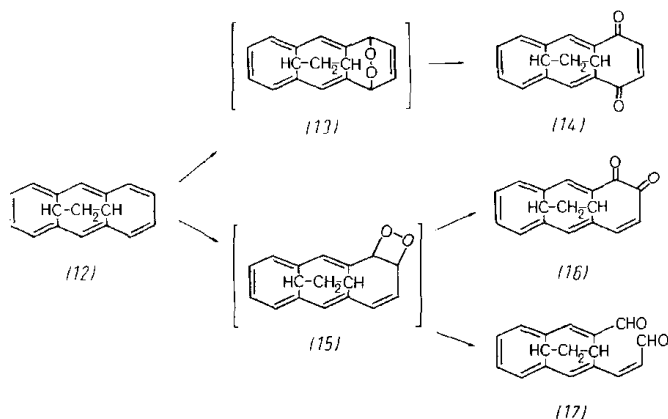


Die von 1,6-Oxido- und 1,6-Imino-[10]annulen abgeleiteten 1,4-Endoperoxide neigen noch leichter als (6) zur thermischen Umlagerung in Diepoxide, so daß man anstelle der Peroxide bisher stets deren Isomere (10)⁽¹²⁾ bzw. (11)⁽¹³⁾ isolierte. Die Verbindung (11) ist unseres Wissens das erste Benzolimin-Derivat, 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-Propandiyliden-[14]annulens (12). Die Belichtung von (12) in Gegenwart von Methylchlorid und Sauerstoff (Methylchlorid; 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%)⁽¹⁴⁾ 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_s-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 Strukturfindung 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.



Das Annulen-Chinon (14) ist augenscheinlich ein Folgeprodukt von zunächst gebildetem 1,4-Endoperoxid (13). Daß das dem 9,10-Dihydro-9,10-epidioxyanthracen⁽¹⁵⁾ 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⁽¹⁶⁾.

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).

[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 Zusammenfassungen: K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition 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 Synthesvorschrift: 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. Schmickler, F. A. Straube u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 585 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 570 (1973).

[10] K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm 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. Basselier, 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

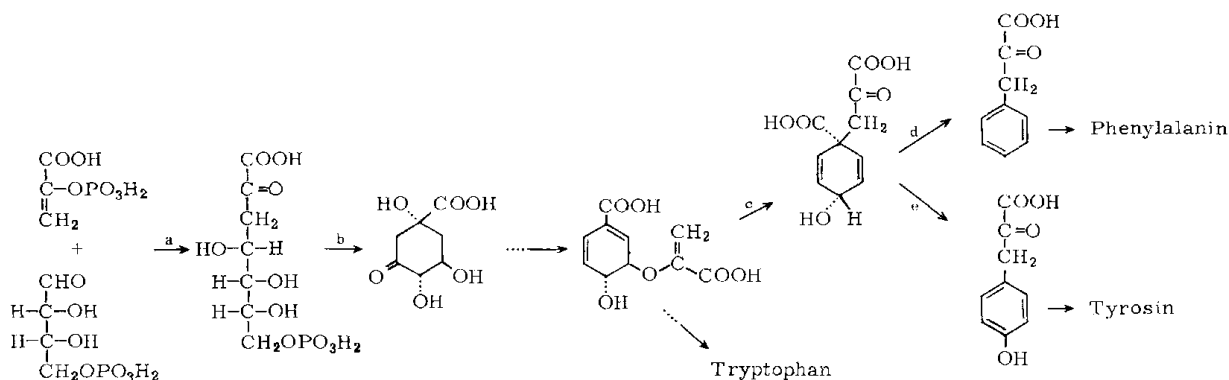
Das Herbizid⁽¹⁾ N-Phosphonomethylglycin (1) hat sich als besonders aussichtsreich zur Vernichtung von mehrjährigen, hartnäckigen Unkräutern wie Quecke und Winde erwiesen.



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 Stoffwechselschritt 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 Koblenz
7 Stuttgart 70, Garbenstraße 30



Schema 1. Biosynthese von Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan. Enzyme: a: 2-Keto-3-desoxy-D-arabinoheptonsäure-7-phosphat-Synthetase (E. C. 4.1.2.15), b: 5-Dehydrochinasäure-Synthetase, c: Chorismat-Mutase (E. C. 5.4.99.5), d: Prephenat-Dehydratase (E.C. 4.2.1.51), e: Prephenat-Dehydrogenase (E.C. 1.3.1.12).

bewirkt in gleicher Konzentration eine etwas geringere Aufhebung der Hemmung. Im Gemisch entfalten die beiden Aminosäuren eine verstärkte Wirkung. Mit Tryptophan wird auch ein zwar geringfügiger, aber deutlicher Effekt erzielt. Mit einem Gemisch aller drei Aminosäuren läßt sich die Wirkung von (1) vollständig aufheben. Mit anderen Aminosäuren (Histidin, Valin, Leucin) wurde keine Wirkung erzielt.

Wir fanden, daß (1) das Enzym 2-Keto-3-desoxy-D-arabinoheptonsäure-7-phosphat-Synthetase (E.C. 4.1.2.15, Test nach [5]) hemmt. Mit 10^{-2} M (1) beträgt die Hemmung 50%. Auch 5-Dehydrochinasäure-Synthetase (Test nach [6]) wird durch (1) gehemmt. Beide Hemmeffekte sind durch Zugabe von Co^{2+} aufhebbar.

Chorismat-Mutase (E.C. 5.4.99.5, Test nach [7]), Prephenat-Dehydrogenase (E.C. 1.3.1.12, Test nach [8]) und Prephenat-Dehydratase (E.C. 4.2.1.51, Test nach [7]) werden durch (1) nicht beeinflusst.

Eingegangen am 21. Januar 1974, ergänzt am 20. März 1974 [Z 12]

[1] D. D. Baird, R. P. Upchurch, W. B. Homesley u. J. E. Franz, Proc. Northcent. Weed Contr. Conf. Bd. 26, S. 64 (1971).

[2] E. G. Jaworski, J. Agr. Food Chem. 20, 1195 (1972).

[3] P. C. Crofts u. G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5738 (1953).

[4] F. J. Edward, DOS 2152826 (1972), Monsanto Co.

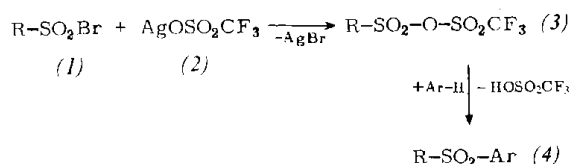
[5] D. B. Sprinson, P. R. Srinivasan u. M. Katagiri, Methods Enzymol. 5, 394 (1962).

Darstellung und Reaktionen von Trifluormethansulfonsäure-sulfonsäure-anhydriden [1][**]

Von Franz Effenberger und Klaus Huthmacher[*]

Herrn Professor Hellmut Bredereck zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen von Untersuchungen über neue elektrophile Agentien haben wir über die Darstellung von Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydriden und deren hohes Acylierungspotential berichtet[2]. Es ist uns jetzt gelungen, aus Sulfonsäurebromiden (1) mit Silbertrifluormethansulfonat (2) die gemischten Anhydride (3) zu erhalten.



Als Reinsubstanzen sind die Anhydride (3) unbeständig, so daß keine exakten physikalischen Daten angegeben werden können. Ihre Struktur ist jedoch durch ^1H -NMR-Spektren und Umsetzungen mit Benzol-Derivaten zu Arylsulfonen (4) gesichert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Darstellung von Trifluormethansulfonsäure-sulfonsäure-anhydriden (3) und Umsetzungen mit Arenen zu Sulfonen (4) [a].

Eingesetzte Verbindungen (1), R =	Ar-H	Erhaltene Verbindungen (4)		
		-sulfon	Ausb. [%]	Fp [°C] [b]
4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	Benzol	4-Nitrodiphenyl-	34	142-143
4-Cl-C ₆ H ₄ -	Benzol	4-Chlordiphenyl-	80	94
C ₆ H ₅ -	Benzol	Diphenyl-	90	126
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Benzol	4-Methyldiphenyl-	98	126-127
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-Xylol	4-Tolyl-2,5-xylyl-	98	108
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Toluol	Ditolyl- [c]	100	
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Chlorbenzol	4-Chlor-4'-methyldiphenyl- [d]	80	123 124

[a] Die Anhydride (3) wurden aus (1) mit (2) in Nitromethan bei 0°C hergestellt und bei dieser Temperatur mit einem dreifachen Überschuß an Aren (Ar-H) umgesetzt. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch über Eichmessungen bestimmt. Die präparativen Ausbeuten (s. Arbeitsvorschrift) sind nur wenig niedriger.

[b] Die Schmelzpunkte der Sulfone (4) stimmen mit den Literaturangaben überein. Mischschmelzpunkte mit authentischen Verbindungen zeigen keine Depression.

[c] Isomerenverteilung: 2,4':3,4':4,4' = 42:5:53.

[d] Wir konnten keine Isomeren nachweisen.

[6] D. B. Sprinson, P. R. Srinivasan u. J. Rothschild, Methods Enzymol. 5, 398 (1962).

[7] R. G. H. Cotton u. F. Gibson, Methods Enzymol. 17 A, 564 (1970).

[8] J. Dayan u. D. B. Sprinson, Methods Enzymol. 17 A, 562 (1970).

[*] Prof. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. K. Huthmacher
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.