

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 56139-74-3 / (1b): 31618-55-0 / (2), X=CO₂CH₃: 1830-54-2 / (2), X=H: 67-64-1 / (2), X=C₆H₅: 102-04-5 / (2), X=CH₃: 96-22-0 / (2), X=CO₂C₂H₅: 105-50-0 / (3a), X=CO₂CH₃: 57015-24-4 / (3a), X=CO₂C₂H₅: 57015-25-5 / (3a), X=C₆H₅: 57015-26-6 / (3a), X=H: 57015-27-7 / (3b), X=CO₂CH₃: 57015-28-8 / (3b), X=CO₂C₂H₅: 57015-29-9 / (3b), X=C₆H₅: 57015-30-2 / (3b), X=CH₃: 57015-31-3 / (3b), X=H: 57015-32-4 / (4): 57031-27-3 / (5): 57015-33-5.

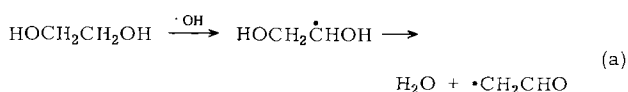
- [1] Struktur und Reaktivität von isoanellierten heterocyclischen Systemen mit 4nπ- und (4n+2)π-Elektronen, 4. Mitteilung. - Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 3. Mitteilung: R. Kreher u. W. Köhler, Angew. Chem. 87, 288 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 264 (1975).
- [2] R. Kreher u. G. Vogt, Angew. Chem. 82, 958 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 955 (1970); R. Kreher, H. Hennige u. H. Möller, Allg. Prakt. Chem. 23, 82 (1972) (gilt als 1. Mitteilung).
- [3] Anwendungen des Synthesepinzips: A. V. El'tsov, A. A. Ginesina u. L. N. Kivokurtseva, Tetrahedron Lett. 1968, 735; J. Duflos, D. Letouzé, G. Queguiner u. P. Pastour, ibid. 1973, 3453.
- [4] Anwendungen des Reaktionsprinzips: K. Häfner, K. H. Vöpel, G. Ploss u. C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963) zur Synthese von Azulenen aus Fulveno-troponen.
- [5] a) T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura u. T. Terasawa, Chem. Ind. (London) 1954, 1357; b) W. Flitsch, B. Mütter u. U. Wolf, Chem. Ber. 106, 1993 (1973); c) K. Häfner u. M. Kreuder, Angew. Chem. 73, 657 (1961).

Durch Photolyse von Alkylcobaloximen induzierte Umwandlung von 1,2-Diolen in Aldehyde; ein Diol-Dehydrase-Modellsystem^[**]

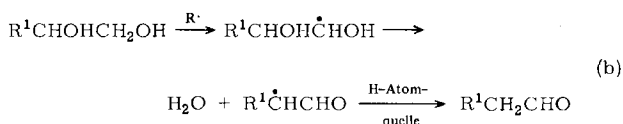
Von Bernard T. Golding, Terence J. Kemp, Enrico Nocchi und William P. Watson^[*]

Bei der durch Diol-Dehydrase aus *Aerobacter aerogenes* katalysierten Umwandlung von 1,2-Diolen in Aldehyde wirkt 5'-Desoxy-5'-adenosylcobalamin (AdoCbl) als Coenzym^[1]. Diese Reaktionen beginnen mit der enzym-induzierten Homolyse der Co—C-Bindung von AdoCbl. Das resultierende 5'-Desoxy-5'-adenosyl-Radikal greift das Substrat (SH) an, wobei 5'-Desoxyadenosin und das Substrat-Radikal S• entstehen. Das Radikal S• wird auf unbekannte Art in das Produkt-Radikal P• übergeführt, das aus 5'-Desoxyadenosin ein Wasserstoffatom abstrahiert. Dabei entsteht neben dem 5'-Desoxy-5'-adenosyl-Radikal ein 1,1-Diol (PH), das den Aldehyd liefert^[2].

Wir haben auf die Möglichkeit hingewiesen^[3], daß beim Angriff von Hydroxyl-Radikalen auf Diole ähnliche Reaktionen ablaufen^[4], z. B.:



Ein noch zwingenderes Modellsystem umfaßte die nichtenzymatische Bildung eines Aldehyds aus einem 1,2-Diol mit Hilfe eines Alkyl-Radikals R•, das aus einer Alkylcobaltverbindung wie AdoCbl erzeugt worden ist:



Wir berichten hier über unsere Versuche im pH-Bereich 2 bis 3, die auf Umwandlungen gemäß Gl. (b) hinweisen.

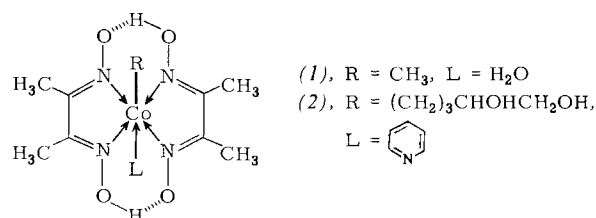
[*] Dr. B. T. Golding [*], Dr. T. J. Kemp, Dr. E. Nocchi und Dr. W. P. Watson
Department of Molecular Sciences, University of Warwick
Coventry CV4 7AL (England)

[*] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council (Stipendium an W. P. W.) und von der Academia Nazionale dei Lincei (Stipendium an E. N. im Rahmen des Royal Society European Exchange Scheme) unterstützt. - Wir danken Herrn L. C. Carr und Herrn G. Noon für ausgezeichnete technische Mitarbeiter.

Eine luftfreie Lösung von Methyl(aquo)cobaloxim (1)^[5] (4 mM) in wäßrigem KCl/HCl-Puffer (pH=2) mit 1,2-Äthandiol (1 M) wurde mit λ=380±15 nm [CT-Bande von (1)] bestrahlt. Das Cobaloxim (1) zersetzte sich nach der klassischen Form [φ(-1)=0.14±0.01] zu Co²⁺_{aq}, freien Liganden und Acetaldehyd [als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert; Ausbeute ca. 10% (NMR-spektroskopisch geschätzt); isoliert 5%]. In Ansätzen, die für die Dauer der Photolyse (45 min) im Dunkeln aufbewahrt wurden, entstand kein Acetaldehyd^[6].

Die angegebene Ausbeute bezieht sich auf (1); bezogen auf 1,2-Äthandiol ist sie 250mal kleiner. Ein intermolekularer Angriff der Methyl-Radikale am 1,2-Äthandiol ist offenbar wenig wahrscheinlich, und/oder vom Radikal HOCH₂•CHOH geht keine wirkungsvolle Kettenreaktion aus. Wenn man die Äthandiol-Konzentration erhöht, nimmt die Acetaldehyd-Konzentration ebenfalls zu, vermutlich weil der Einfang von Methyl-Radikalen und damit die Bildung des Radikals HOCH₂•CHOH (und des Acetaldehyds) nun wahrscheinlicher werden [vgl. Gl. (a) und ^[4a, 4c]].



4,5-Dihydroxypentyl(pyridin)cobaloxim (2)^[5] ist ein 1,2-Diol und zugleich ein potentielles Alkyl-Radikal; der Übergang von H-Atomen zwischen Radikal und Diol ist in diesem Fall eine intramolekulare Reaktion. Die Photolyse (λ=380±15 nm) einer luftfreien Lösung von (2) (3.5 mM) in 0.1 M wäßriger Essigsäure (pH=3.0) ergab Pentanal [isoliert als Dinitrophenylhydrazon in 3.5±0.3% Ausbeute (drei Versuche)]. Bei Kontrollexperimenten im Dunkeln [Lagerung von (2) (3.5 mM); von 1,2-Pentandiol (3.5 mM); von 1,2-Pentandiol (2.8 mM) mit Kobalt(II)-acetat (4 mM) jeweils in 0.1 M Essigsäure] entstand kein Pentanal^[6]. Die Photolyse einer luftfreien Lösung von Biacetyl-dioxim (7 mM), Kobalt(II)-acetat (3.5 mM) und 1,2-Pentandiol (3.5 mM) in 0.1 M Essigsäure ergab ebenfalls kein Pentanal^[6]. Bei der Photolyse von (2) in 0.1 M Essigsäure in Gegenwart von Sauerstoff entstand eine Spur Pentanal (≤0.5% Ausbeute). Die 4,5-Dihydroxypentylgruppe von (2) ging bei der anaeroben Photolyse hauptsächlich in 1,2-Pentandiol über (ca. 50% Ausbeute).

Wir nehmen an, daß Pentanal bei der anaeroben Photolyse von (2) wie folgt entsteht: Bei der photoinduzierten Homolyse der Co—C-Bindung von (2) bildet sich das 4,5-Dihydroxypentyl-Radikal, das vorwiegend in 1,2-Pentandiol übergeht, daneben aber durch eine spezifische Wasserstoffverschiebung (durch einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand begünstigt^[7]) das Radikal n-C₃H₇CHOH•CHOH ergibt; durch säurekatalysierte Umlagerung^[3, 4a] kann daraus das Radikal n-C₃H₇•CHCHO entstehen, das ein Wasserstoffatom (aus unbekannter Quelle) abstrahiert und Pentanal bildet.

Die Enzymreaktionen, an denen Diol-Dehydrase und AdoCbl mitwirken, sind zwar nicht photochemisch induziert^[8], doch ist unseres Erachtens die Anwendung der Photolyse in Modellexperimenten durch die glatte und schnelle Photohomolyse der Alkylcobaltverbindungen gerechtfertigt. Nach unserer Ansicht spielt das 4,5-Dihydroxypentyl-Radikal eine ähnliche Rolle wie das 5'-Desoxy-5'-adenosyl-Radikal im Enzymsystem, indem es Wasserstoff selektiv von einem 1,2-Diol abstrahiert^[9].

Eingegangen am 13. August 1975,
in gekürzter Form am 2. September 1975 [Z 312]

CAS-Registry-Nummern:

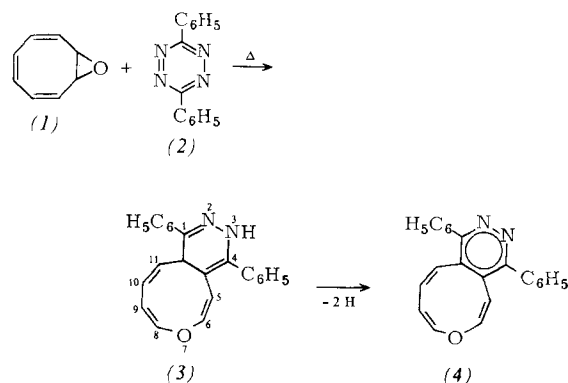
(1): 25360-55-8 / 1,2-Äthandiol: 107-21-1 / Acetaldehyd: 75-07-0 /
(2): 57031-36-4 / Pentanal: 110-62-3.

- [1] Siehe H. A. Barker, *Annu. Rev. Biochem.* 41, 55 (1972).
[2] T. H. Finlay, J. Valinsky, K. Sato u. R. H. Abeles, *J. Biol. Chem.* 247, 4197 (1972).
[3] B. T. Golding u. L. Radom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 939.
[4] a) B. C. Gilbert, J. P. Larkin u. R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1972, 794; b) K. M. Bansal, M. Grätzel, A. Henglein u. E. Janata, *J. Phys. Chem.* 77, 16 (1973); c) C. Walling u. R. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2405 (1975).
[5] Alkyl(base)cobaloxime sind Bis(biacetyldioximato)kobalt-Komplexe mit einer σ -gebundenen Alkylgruppe und einer Lewis-Base als axialen Liganden. Diese Cobaloxime werden als Alkylcobalamin-Modelle verwendet [siehe G. N. Schrauzer, *Acc. Chem. Res.* 1, 97 (1968)]. – Synthese von (1) und (2): B. T. Golding et al., noch unveröffentlicht.
[6] Ausbeuten $\leq 0.2\%$ (bez. auf das Cobaloxim) an Acetaldehyd oder Pentanal lassen sich nicht nachweisen.
[7] J. W. Wilt in J. K. Kochi: *Free Radicals*. Wiley-Interscience, New York 1973, Bd. 1, Kap. 8, S. 380.
[8] Siehe aber T. Yamane, S. Shimizu u. S. Fukui, *Biochim. Biophys. Acta* 110, 616 (1965).
[9] Eine 1,4-H-Verschiebung im 4,5-Dihydroxypentyl-Radikal ergäbe das Radikal $n\text{-C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{OHCH}_2\text{OH}$, das durch säurekatalysierte Umlagerung [4a] in 2-Pentanon überginge; dieses ließ sich bei der Photolyse von (2) aber nicht nachweisen.

Thermische Cycloaddition von 3,6-Diphenyl-s-tetrazin und 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien; Aufbau des Oxonino[4,5-d]pyridazin-Gerüsts^[**]

Von A. G. Anastassiou und S. J. Girgenti^[*]

Bei einem Versuch, den Anwendungsbereich der pericyclischen Synthese neuartiger π -Systeme^[1] auf Moleküle mit mehr als einem Heteroatom zu erweitern, haben wir das synthetische Potential von Diphenyltetrazin (2)^[2] als pericyclische „Falle“ für geeignet strukturierte Moleküle überprüft. Wir beschreiben hier die Verwendung von (2) bei der ersten thermisch aktivierten cycloadditiven Abfangreaktion von 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1) zu einem Oxadiazabicyclo[7.4.0]tridecan-Gerüst und die synthetische Anwendung dieses Prozesses zum Aufbau des neuartigen Oxoninopyridazin-Gerüsts.



Durch ca. zweitägiges Einwirken von (2) auf überschüssiges (1) in 1,4-Dioxan bei 105°C entsteht das Cycloaddukt (3), ein luftempfindliches gelbes Pulver, in 27% Ausbeute [bezogen

[*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou und S. J. Girgenti
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, New York 13210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP-38553X) und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund unterstützt. – Für die Aufnahme der 100-MHz-NMR-Spektren danken wir Herrn L. McCandless.

auf zurückgewonnenes (2) (ca. 50%)^[3]. Struktur (3) leiteten wir vor allem aus dem Auftreten zweier gegenseitig gekoppelter ($J = 6.0$ Hz) Dubletts im NMR-Spektrum ab [100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton; $\tau = 3.96$ und 4.60 (H^5, H^6)], aus denen die Anwesenheit einer magnetisch isolierten Äthylengruppe hervorgeht.

Durch milde Oxidation von (3) mit o -Chloranil entsteht in 60% Ausbeute das neuartige 1,4-Diphenyloxonino[4,5-d]pyridazin (4)^[4] [farblose Kristalle, $\text{Fp} = 147.5\text{--}148^\circ\text{C}$; NMR (100 MHz, CDCl_3): $\tau = 3.54$ (d, H^6 oder H^5 , $J_{6,5} = 6$ Hz), 3.75 (d, H^8 , $J_{8,9} = 7.5$ Hz), 3.95 (pseudo-d, $\text{H}^{10} + \text{H}^{11}$), 4.15 (d, H^5 oder H^6 , $J_{5,6} = 6.0$ Hz), 4.86 (dt, H^9 , $J_{8,9} = 7.5$ Hz, $J_{9,10} = J_{9,11} = 2.5$ Hz); λ_{max} (CH_3CN) = 262 nm ($\epsilon = 20700$)].

Verbindung (4) ist das erste monoanellierte Oxonin; aus der chemischen Verschiebung der Schlüsselprotonen H^8 und H^9 und der Größenordnung von $J_{8,9}$, die alle praktisch mit den entsprechenden Werten im Stamm-Molekül Oxonin^[5] übereinstimmen, darf man schließen, daß im Oxoninteil des Bicyclus (4) kein Ringstrom fließt und daß dieser Teil demnach als gewöhnliches Polyen betrachtet werden muß.

Eingegangen am 8. September 1975 [Z 313]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 4011-20-5 / (2): 6830-78-0 / (3): 57015-09-5 / (4): 57015-10-8.

- [1] A. G. Anastassiou, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
[2] Zur Anwendung symmetrischer Tetrazine bei Cycloadditionen siehe z. B. J. Sauer u. G. Heinrichs, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4979; P. L. Watson u. R. N. Warren, *Aust. J. Chem.* 26, 1725 (1973), und dort zit. Lit.
[3] Die Reaktionsmischung wurde durch Säulenchromatographie bei ca. -15°C zerlegt.
[4] Die Elementarzusammensetzung wurde durch Verbrennungsanalyse ($\text{C}, \text{H}, \text{N}$) bestimmt.
[5] A. G. Anastassiou in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito u. I. Murata: *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*. Hirokawa Publishing Company, Tokyo 1973, S. 1ff.

Außergewöhnliche Cycloaddition von Tetracyanäthylen an Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien^[**]

Von Dieter Kaufmann, Armin de Meijere, Brian Hingerty und Wolfram Saenger^[*]

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (1)^[1] enthält sowohl ein 1,3-Diensystem als auch ein Bishomo-1,3-diensystem – die Bicyclopropyleinheit. Viele Dienophile reagieren normal unter Addition an die 1,3-Dieneinheit. Tetracyanäthylen (TCNE) bildet eine Ausnahme.

Bei der Umsetzung von (1) mit TCNE in Benzol bei 10°C fällt schon nach 15 min ein hellbrauner, nahezu unlöslicher Feststoff aus. Tropft man jedoch eine äquimolare Menge (1) bei 0°C zu einer Lösung von TCNE in Tetrahydrofuran (THF), so färbt sich die Mischung lediglich dunkelgrün. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibt ein hochviskoser, dunkelgrüner Rückstand, aus dem sich durch Chromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Methylenchlorid) weiße Kristalle ($\text{Fp} = 157\text{--}158^\circ\text{C}$) in 34% Ausbeute gewinnen lassen.

Das komplexe ^1H -NMR-Spektrum läßt nur schließen, daß dieses Produkt keine Cyclopropylgruppen, wohl aber einen Phenylrest enthält. Nach dem Hochauflösungsmassenspek-

[*] Dr. D. Kaufmann und Prof. Dr. A. de Meijere [1]
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 2
Dr. B. Hingerty und Priv.-Doz. Dr. W. Saenger
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[**] Korrespondenzautor.

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