

CAS-Registry-Nummern:

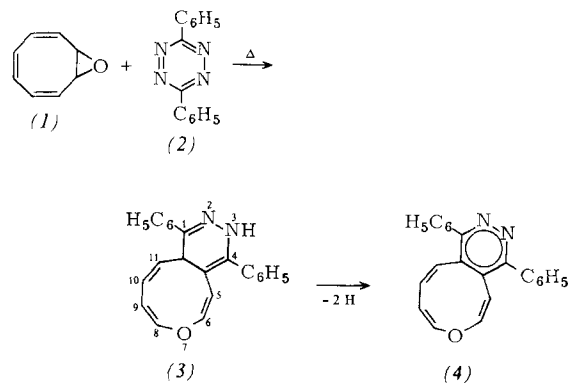
(1): 25360-55-8 / 1,2-Äthandiol: 107-21-1 / Acetaldehyd: 75-07-0 /
(2): 57031-36-4 / Pentanal: 110-62-3.

- [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(biacetyldioxiato)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); $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN})=262$ 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. Warriner, *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 (C,H,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 Phenylenrest 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.

