

verläuft^[4], ist die entgegengesetzte Wanderung des H-Atoms nach außen hin intermolekular^[5], wobei die kobaltgebundene Methylengruppe des Coenzym-B₁₂ als Umschlagplatz für das wandernde H-Atom wirkt^[6].

Bei der Suche nach Modellreaktionen fanden wir, daß die photochemische Zersetzung von 2,2-Diäthoxycarbonylpropylpyridinato-cobaloxim (3) neben Dimethylmalonsäure-diäthylester (4) auch Methylbernsteinsäure-diäthylester (5) liefert.

Die Produkte wurden nicht nur gaschromatographisch, sondern auch durch die Identität ihres Fragmentationsmusters im Massenspektrometer mit demjenigen authentischer Proben nachgewiesen. Bestrahlung von (3) in wasserfreiem Äthanol gab in einigen Fällen (5) in guter Ausbeute (maximal 80% der flüchtigen Produkte), doch waren die Versuche erst bei Zusatz kleiner Mengen Essigsäure reproduzierbar. Der Zusatz von Pyridin unterdrückte die Umlagerung.

Eine Fülle von Arbeiten belegt^[7], daß die Photolyse von Alkylkobaltkomplexen zu einer homolytischen Spaltung der Kobalt-Kohlenstoff-Bindung führt. Im Prinzip könnte sich das so entstandene Alkyl-Radikal (6) spontan in das Radikal (7) umlagern. Erzeugt man aber das homologe Radikal (8) durch Decarbonylierung des entsprechenden Aldehyds, erfolgt keine Umlagerung^[8].

Von welcher Art auch die Rolle des zentralen Kobaltatoms und dessen *trans*-Liganden (Pyridin) bei der Umlagerung von (3) sein mag, eine Analogie mit der coenzym-B₁₂-abhängigen Umwandlung von Methylmalonyl-CoA (1) in Succinyl-CoA (2) drängt sich auf. Ob sich diese Analogie noch vertieft, wird die weitere Charakterisierung der Modellreaktion zeigen.

Nach Vorliegen der hier beschriebenen Resultate erfuhren wir, daß Dowd et al.^[9] in einem anderen System eine ähnliche Umlagerung beobachtet haben^[11].

2,2-Diäthoxycarbonylpropylpyridinato-cobaloxim (3)

Zu einer Lösung von 1 mmol CoCl₂·6H₂O und 2 mmol Biacetyldioxim in wasserfreiem Äthanol gibt man 2 mmol Kaliumhydroxid und 1 mmol Pyridin, beide in Form 1 M alkoholischer Lösungen. Nach 15 min Rühren bei 25°C wird die Lösung mit Argon gespült und auf -10°C abgekühlt. Unter Argon und in der Dunkelheit gibt man nochmals 1 mmol Kaliumhydroxid und 2 mmol NaBH₄ zu, tauscht Argon durch Wasserstoff aus und läßt 1 h bei -10°C reagieren. Nach Erwärmen auf 25°C gibt man unter Rühren 5 mmol 2-Brommethyl-2-methylpropandisäure-diäthylester^[10] zu. Die schwarze Lösung färbt sich hellorange. Nach 15 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und von Unlöslichem unter Stickstoff filtriert. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Äthylacetat als Eluiermittel erhält man 393 mg (0.71 mmol) (3). (Schöne orangefarbene Nadeln aus Methanol/Wasser + ein Tropfen Pyridin.) NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 t (6H); 1.30 s (3H); 2.00 s (2H); 2.12 s (12H); 4.09 doppeltes Sextett (4H); 7.32 m (2H); 7.75 t (1H); 8.56 d (2H). (3) lieferte eine korrekte Elementaranalyse.

Beispiel für die photochemische Umsetzung von (3)

4 mg (7.2 µmol) (3) werden in 1 ml wasserfreiem Äthanol, der 1% Essigsäure enthält, unter halbstündigem Rühren in der Dunkelheit unter Argon aufgelöst. Die auf 15–20°C gekühlte Lösung wird mit einer Quecksilberhochdrucklampe (125 Watt, Philips) während 90 min aus einer Distanz von 8 cm bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt gaschromatographisch und massenspektrometrisch

analysiert. In dem mit Pentan nicht extrahierbaren Rückstand befindet sich meistens noch nicht umgesetztes (3).

Eingegangen am 2. Oktober 1975 [Z 328]

- [1] Übersicht siehe W. Friedrich in R. Ammon u. W. Dirscherl: Vitamin B₁₂ und verwandte Corrinoid. Thieme, Stuttgart 1975.
- [2] G. N. Schrauzer, Acc. Chem. Res. 1, 97 (1968); G. N. Schrauzer u. J. W. Sibert, J. Am. Chem. Soc. 92, 1022 (1970).
- [3] H. Eggerer, P. Overath, F. Lynen u. E. R. Stadtman, J. Am. Chem. Soc. 82, 2643 (1960).
- [4] R. W. Kellermeyer u. H. G. Wood, Biochemistry 1, 1124 (1962); E. F. Phares, M. V. Long u. S. F. Carson, Biochem. Biophys. Res. Commun. 8, 142 (1962).
- [5] R. H. Abeles u. B. Zagalak, J. Biol. Chem. 241, 1245 (1966); P. A. Frey, M. K. Essenberg u. R. H. Abeles, ibid. 242, 5369 (1967).
- [6] J. Rétey u. D. Arigoni, Experientia 22, 783 (1966); G. J. Cardinale u. R. H. Abeles, Biochim. Biophys. Acta 132, 517 (1967).
- [7] Zusammenfassung siehe D. G. Brown, Progr. Inorg. Chem. 18, 207 (1973).
- [8] S. N. Lewis, J. J. Miller u. S. Winstein, J. Org. Chem. 37, 1478 (1972).
- [9] P. Dowd, M. Shapiro u. K. Kang, J. Am. Chem. Soc. 97, 4754 (1975). Aus dieser Veröffentlichung geht nicht hervor, ob die Acryl- oder die Tetrahydropyran-oxycarbonylgruppe wandert.
- [10] Hergestellt aus Methylmalonsäure-diäthylester und Dibrommethan mit einem mol Base.
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (13. Nov. 1975): Das kürzlich hergestellte 2,2-Diäthoxycarbonylpropylcobalamin war so unbeständig, daß es sich im Dunkeln innerhalb von 2 h unter Bildung von (4) und (5) zersetzte.

Einfache Synthese von 1-Halogenbicyclooctanen^[**]^[***]

Von Wolfgang Kraus und Hans-Dieter Gräf^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

Wir haben gefunden, daß 1-Halogenbicycloalkane in sehr guten Ausbeuten aus entsprechenden Brückenkopftosylaten mit wasserfreien Metallhalogeniden in Diäthyläther entstehen. In stärker solvatisierenden Lösungsmitteln wie THF, Dioxan, Glyme oder HMPT tritt keine Reaktion ein. Zur Darstellung der 1-Chlor-Verbindungen werden die Tosylate mit FeCl₃ oder TiCl₄ in siedendem Diäthyläther umgesetzt, die 1-Brom- und 1-Jod-Verbindungen erhält man mit MgBr₂ bzw. MgJ₂. Im Gegensatz zu früher beschriebenen Verfahren zur Synthese von 1-Halogenbicyclo[2.2.2]octanen^[1] läßt sich diese Methode auch auf Systeme anwenden, die funktionelle Gruppen enthalten (siehe Tabelle 1).

Aus den Tosylaten (3) und (6), welche Substituenten mit negativem induktivem Effekt an C-3 enthalten, entstehen in geringem Umfang auch die zugrundeliegenden Alkohole (5) bzw. (8). Es ist daher anzunehmen, daß die Reaktionen über Brückenkopf-Kationen verlaufen, die nach einem S_N1-Mechanismus^[2] gebildet werden.

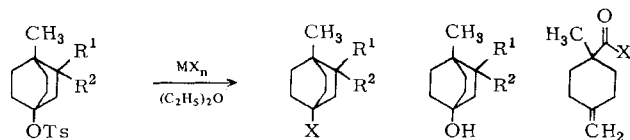
Arbeitsvorschrift

5.4 mmol Tosylat werden in 40 ml wasserfreiem Äther gelöst und mit der in Tabelle 1 angegebenen Menge TiCl₄ oder FeCl₃ versetzt; zur Darstellung der Bromide und Jodide gibt man das Tosylat zu der vorher frisch bereiteten Lösung von MgBr₂^[3] bzw. MgJ₂^[4] in Äther. Man erhitzt das Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß, kühlt ab, gießt in Eiswasser und trennt die Ätherphase ab. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers chromatogra-

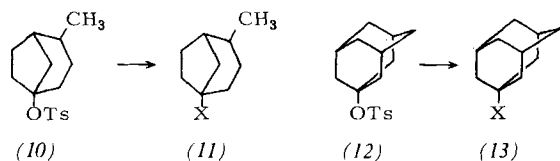
[*] Prof. Dr. W. Kraus und Dr. H.-D. Gräf
Chemisches Institut der Universität Tübingen
neue Anschrift:
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Hohenheim
7 Stuttgart 70, Emil-Wolff-Straße 14

[**] Teil der Dissertation von H.-D. Gräf, Universität Tübingen 1975.

[***] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



- (1), $R^1 = R^2 = H$ (2) — — —
 (3), $R^1 = H, R^2 = C_6H_5$ (4) + (5) — — —
 (6), $R^1, R^2 = O$ (7) + (8) + (9)



(a), $X = Cl$; (b), $X = Br$; (c), $X = J$

Nucleophiler Angriff auf das Anion 3-Phenyl-4-sulfido-cyclobutendiylum-1,2-diolat^[**]

Von Arthur H. Schmidt, Walter Ried, Peter Pustoslemsek und Walter Schuckmann^[*]

Die 4-Sulfido-cyclobutendiylum-1,2-diolate (1a) und (1b)^[1] gehören zu einer neuen Klasse^[1, 2] viergliedriger Carbocyclen mit 2π -Elektronendelokalisierung, in denen Sauerstoff und Schwefel die negative Ladung im Anion übernehmen. Wie Formel (1) zum Ausdruck bringt, kommt dem Anion

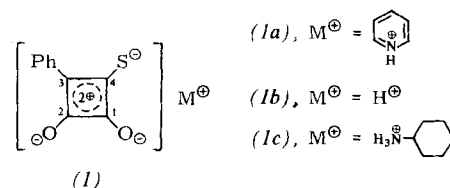


Tabelle 1. Umsetzung der Brückenkopftosylate (1), (3), (6), (10) und (12) mit wasserfreien Metallhalogeniden MX_n in siedendem Diäthyläther.

Tosylat	MX_n	MX_n : Tosylat	Reaktionszeit [h]	Produkte		
				Ausb. [%]	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]
(1)	$FeCl_3$	4:1	8	(2a)	70	75–75.5
(1)	$TiCl_4$	4:1	5	(2a)	74	
(1)	$MgBr_2$	1.3:1	1	(2b)	83	90.5
(1)	MgJ_2	1.3:1	1	(2c)	74	71–71.5
(3)	$FeCl_3$	4:1	3	(4a)	90	94/0.2
				(5)	2	
(3)	$TiCl_4$	4:1	1	(4a)	91	
				(5)	6	
(3)	$MgBr_2$	1.3:1	1	(4b)	91	124–127/0.5
				(5)	7	
(3)	MgJ_2	1.3:1	1	(4c)	69	59
				(5)	5	
(6)	$TiCl_4$	8:1	60	(7a)	80	63.5–64
				(8)	18	
				(9a)	Spur	[a]
(6)	$MgBr_2$	2.6:1	8	(7b)	82	75–75.5
				(8)	3	
				(9b)	15	[a]
(6)	MgJ_2	2.6:1	8	(7c)	79	68.5
				(8)	3	
				(9c)	18	[a]
(10)	$TiCl_4$	6:1	3	(11a)	92	68–70/11
(10)	$MgBr_2$	6:1	3	(11b)	90	82–83/11
(10)	MgJ_2	6:1	3	(11c)	81	45/0.25
(12)	$TiCl_4$	1.3:1	0.25	(13a)	95	163–164
(12)	$MgBr_2$	1.3:1	0.25	(13b)	90	119
(12)	MgJ_2	1.3:1	0.25	(13c)	89	151–152

[a] Als Carbonsäure identifiziert.

phiert man den Rückstand über Kieselgel mit Pentan, im Falle der Ketone mit Pentan/Äther (0–50%).

Eingegangen am 2. Oktober 1975,
in gekürzter Form am 29. Oktober 1975 [Z 333]

- [1] J. W. McKinley, R. E. Pincock u. W. B. Scott, J. Am. Chem. Soc. 95, 2030 (1973); Z. Suzuki u. K. Morita, J. Org. Chem. 32, 31 (1967); Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1724 (1968); vgl. H. E. Zimmerman u. R. D. McKelvey, J. Am. Chem. Soc. 93, 36 (1971); J. Kopecký u. J. Šmejkal, Tetrahedron Lett. 1967, 1931, 3889; J. Kopecký, J. Šmejkal u. M. Hudlický, Chem. Ind. (London) 1969, 271, und dort zit. Lit.
 [2] Vgl. J. Gore, P. Place u. M. L. Roumestant, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 821.
 [3] D. Seyferth, H. P. Hofmann, R. Burton u. J. F. Helling, Inorg. Chem. 1, 227 (1962).
 [4] K. Nützel in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1973, Bd. 13/2a, S. 174.

elektrophiler Charakter zu; es sollte daher mit nucleophilen Agentien reagieren.

Überraschenderweise entstehen beim Erhitzen von (1b) mit aliphatischen Aminen jedoch nur Ammoniumsalze, z. B. (1c), was die hohe Acidität^[1] von (1b) unterstreicht. Die Umsetzung äquimolarer Lösungen von (1a) oder (1b) mit

- [*] Dr. A. H. Schmidt^[+], Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. P. Pustoslemsek Institut für Organische Chemie der Universität 6 Frankfurt/Main, Theodor-Stern-Kai 7
 Dr. W. Schuckmann Institut für Kristallographie der Universität 6 Frankfurt/Main, Senckenberganlage 30
 [†] Korrespondenzautor.
 [**] Reaktionen mit Cyclobutendionen, 43. Mitteilung. – 42. Mitteilung: W. Ried, H. Knorr u. U. Knorr, Chem. Ber., im Druck.