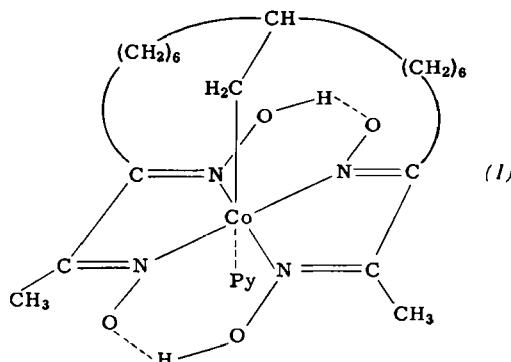


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Synthese und Strukturbestimmung eines intramolekular alkylierten, überbrückten Cobaloxims<sup>[\*\*]</sup>

Von Helmut Flohr, Uwe M. Kempe, Wolfgang Pannhorst und János Rétey<sup>[\*]</sup>

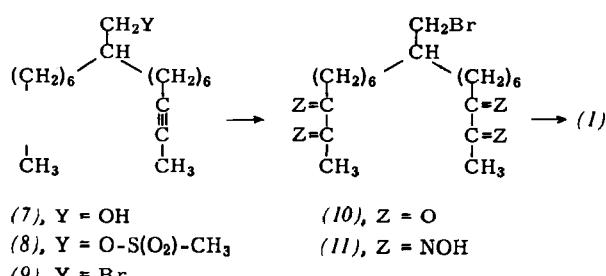
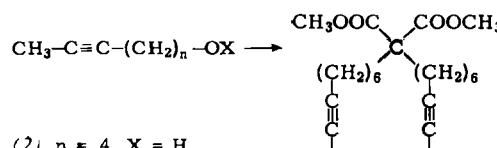
Als Fortsetzung unserer Bemühungen<sup>[1, 2]</sup>, die coenzym-B<sub>12</sub>-abhängigen enzymatischen Umlagerungen mit chemischen Modellkatalysatoren zu imitieren, haben wir das überbrückte Alkylcobaloxim (1) synthetisiert. Als Ausgangsmaterial diente 5-Heptin-1-ol (2), welches entweder durch Kondensation von Lithium-1-propin-1-id mit Tetrahydropyran-4-



brombutylether oder durch Fragmentation von 2,3-Epoxy-2-methylcyclohexan-tosylhydrazone<sup>[3]</sup> und anschließende Reduktion des anfallenden Aldehyds mit LiAlH<sub>4</sub> erhalten werden kann.

(2) wurde über das Mesylat (3) in einer Malonester-Synthese um zwei C-Atome zum 7-Nonin-1-ol (4) verlängert, dessen Mesylat (5) nun zur zweimaligen Alkylierung von Malonsäure-dimethylester diente. Der bisalkylierte Malonsäure-ester (6) gab nach Hydrolyse, Decarboxylierung und Reduktion 2-(7-Noninyl)-9-undecin-1-ol (7), welches über das Mesylat

(8) in das Brommethyl-Derivat (9) übergeführt wurde. Ozonisierung von (9) bei -18°C in Methanol<sup>[4]</sup> und anschließende Behandlung des Peroxids mit Dimethylsulfid gab das Tetraketon (10) in 70 % Ausbeute. Das daraus erhaltene kristalline Tetraoxim (11) wurde schließlich in verdünnter ethanolischer Lösung mit der stöchiometrischen Menge Cobalt(II)-chlorid, der doppelten Menge Pyridin, drei Äquivalenten Kaliumhydroxid und überschüssigem NaBH<sub>4</sub> umgesetzt.



Das Produktgemisch enthielt sechs alkylierte Cobalt-Komplexe (Gesamtausbeute ca. 20 %), welche dünnssichtchromatographisch getrennt wurden. Das Hauptprodukt (1) [R<sub>f</sub> = 0.39, Hexan: Ethylacetat: Pyridin = 20:80:1, Merck DC-Fertigplatte Kieselgel 60; NMR (270 MHz)<sup>[5]</sup>, CDCl<sub>3</sub>: δ = 0.77–0.92 m; 0.92–1.46 m; 1.46–1.87 m; 1.87–2.05 m; 2.09 d; 2.14 d; 2.17 s (6H); 2.98 d, 3.03 d (Σ2H); 7.29 t (2H); 7.69 t (1H); 8.60 d (2H); 18 br. (1H); 18.82 s (1H); UV: λ<sub>max</sub> = 461 nm (ε = 1190)] wurde röntgendiffraktometrisch untersucht.

Die plättchenförmigen Kristalle mit monoklinem Habitus kristallisierten aus Oxydipropionitril/Dichlormethan in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit a = 9.275, b = 23.308, c = 12.908 Å, β = 114.48°; Z = 4. Auf einem Picker-Diffraktometer (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator) wurden 4625 symme-

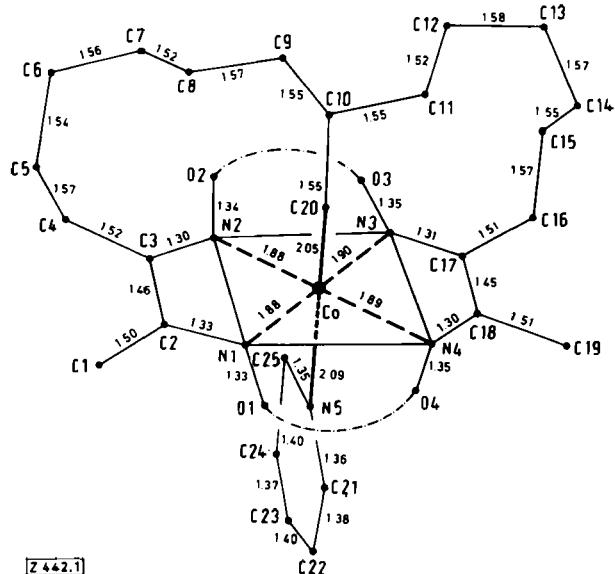


Abb. 1. Struktur des Cobaloxims (1). Längenangaben in Å

Lehrstuhl für Biochemie im Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee, 7500 Karlsruhe 1

Dr. W. Pannhorst, Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde bis 1972 an der ETH Zürich vom Schweizerischen Nationalfonds und ab 1974 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

trisch unabhängige Reflexe vermessen, von denen 2307 als beobachtet klassifiziert wurden [ $I_{\text{beob.}} \geq 3\sigma(I_{\text{beob.}})$ ]. Die Lagen der Co-Atome wurden aus einer Patterson-Synthese bestimmt, die Lagen aller anderen Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung der Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktorkoeffizienten für die Co-, O-, N- und C-Atome konvergierte bei  $R = 0.073$ .

Die ermittelte Struktur von (1) (Abb. 1) besitzt keine Symmetrieebene; die Moleküle liegen in einer chiralen Konformation vor. Die zentrosymmetrische Einheitszelle enthält vier (je zwei enantiomorphe) Moleküle. Das tertiäre H-Atom in der Brückenmitte (an C 10) ist gegen das planare Ligandensystem gerichtet. In diesem System, einschließlich der vier Stickstoffatome (N1 bis N4), der vier Sauerstoffatome und der acht C-Atome (C1 bis C4; C16 bis C19) weichen die Atomkerne maximal 0.12 Å von der Regressionsebene ab. Die Temperaturfaktorkoeffizienten lassen darauf schließen, daß die Brücken-C-Atome (C3 bis C17) im Kristallgitter geordnet sind und daß die Brücke relativ starr ist. Dies steht im Gegensatz zur Struktur des überbrückten, aber nicht intramolekular alkylierten Cobaloxims<sup>16</sup>.

Eingegangen am 18. März 1976 [Z 442]

#### CAS-Registry-Nummern:

- (1): 58958-38-6 / (2): 58944-42-6 / (3): 58944-43-7 /
- (4): 58944-44-8 / (5): 58944-45-9 / (6): 58944-46-0 /
- (7): 58944-47-1 / (8): 58944-48-2 / (9): 58944-49-3 /
- (10): 58944-50-6 / (11): 58944-51-7.

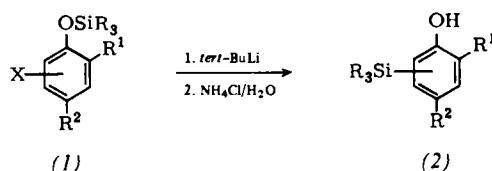
- [1] J. Rétey, Helv. Chim. Acta 54, 2747 (1971).
- [2] G. Bidlingmaier, H. Flohr, U. M. Kempe, T. Krebs u. J. Rétey, Angew. Chem. 87, 877 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 822 (1975).
- [3] J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K. H. Schulze-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, P. Wieland u. G. Anner, Helv. Chim. Acta 50, 2101 (1967). Wir danken Prof. A. Eschenmoser und Dr. D. Felix für die Überlassung der Arbeitsvorschrift vor deren Veröffentlichung.
- [4] L. Ré, B. Maurer u. G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 56, 1882 (1973).
- [5] Wir danken den Herren T. Keller, V. Formáček und Dr. W. E. Hull (Bruker-Physik, Karlsruhe) für die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem WH-270-MHz-Spektrometer.
- [6] M. Bartlett u. I. D. Dunietz, Helv. Chim. Acta 54, 2753 (1971).

#### Anionische O→C-Umlagerungen bei Trialkylsiloxybenzolen und -pyridinen<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerhard Simchen und Jörg Pfletschinger<sup>[\*]</sup>

Bei Untersuchungen über C-Trialkylsilylierungsreaktionen<sup>[1]</sup> fanden wir, daß sich bromsubstituierte Trialkylphenoxy-silane (1) nach Metallierung mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran unter sehr milden Bedingungen zu Trialkylsilylphenolen (2) umlagern (Tabelle 1). Nach der Umlagerung nimmt die Trialkylsilylgruppe die Position des Halogens ein.

Die Reaktion verläuft über Trialkylsiloxy-Carbonanionen (3), die mit Trialkylsilylphenolat-Ionen (4) im Gleichgewicht stehen. Mit sinkender Temperatur verschiebt es sich zugunsten der C-Silylierungsprodukte (4).

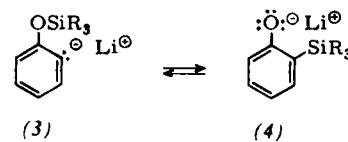


[\*] Prof. Dr. G. Simchen und Dr. J. Pfletschinger  
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität  
Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80

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

Tabelle 1. Trialkylsilylphenole (2) aus (1). R<sub>3</sub>Si tritt an die Position von X. Me=CH<sub>3</sub>, Et=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

X	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Bedingungen T [°C]	t	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]
a	2-Br	Me	H	-30	30 min	76	85/12
b	2-Br	Et	H	-30	15 min	97	120/0.05
c	2-Br	Me	H	-30	20 min	93	116/12
d	3-Br	Me	H	-30	3 h	80	114/12
e	4-Br	Me	H	25	24 h	85	74
f	4-Br	Me	Me	25	12 h	80	45/0.01
g	4-Br	Et	Me	25	14 h	76	115/0.03



Kreuzungsversuche ergaben bei 4-Brom-trialkylphenoxy-silanen wie (1e) und (1g) einen intermolekularen, bei 2-Brom-trialkylphenoxy-silanen wie (1b) und (1c) dagegen einen intramolekularen Reaktionsablauf. So entstanden aus einer Mischung von (1e) und (1g) 19.2% (2e) und 18.3% (2g) neben 25.6% der Kreuzungsprodukte 4-Triethylsilylphenol und 18% (2f). Die Mischung aus (1b) und (1c) führte zu 49.5% (2b) und 45.8% (2c). (Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt.)

In der aliphatischen Reihe sind 1,2-anionische Umlagerungen unter Wanderung von Trialkylsilylgruppen bei Benzyl-trialkylsilylthern<sup>[2]</sup>, 1,3-anionische Umlagerungen bei Hexamethyldisiloxan<sup>[3]</sup> bekanntgeworden. Quecksilber(II)-iodid katalysiert die Umlagerung von O-Alkyl-O-trimethylsilyl-ke-tacetalen zu α-Trimethylsilylcyclonsäureestern<sup>[4]</sup>.

Während Umlagerungsversuche an Naphthalin-Derivaten wenig übersichtlich verlaufen, läßt sich die Reaktion problemlos auf 3-, 5- und 6-Brom-2-trimethylsiloxy-pyridine (5) übertragen (Tabelle 2).

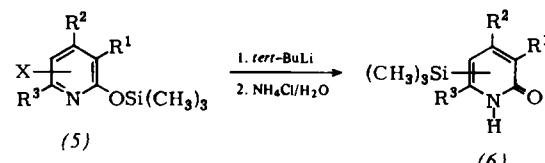


Tabelle 2. Trimethylsilyl-2-pyridone (6) aus (5). (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si tritt an die Position von X. Me=CH<sub>3</sub>, Ph=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Bedingungen T [°C]	t [h]	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	3-Br		H	25	24	62	101-102
b	5-Br	H	H	25	18	51	91-93
c	5-Br	Me	H	25	20	98	151-153
d	5-Br	H	H	25	42	47	191-194
e	6-Br	H	Ph	25	22	69	210-212

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu 10 mmol (1) in 50–100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man unter Reinststickstoff und Rühren bei –78 °C 20 mmol *tert*-Butyllithium (15proz. Lösung in *n*-Pentan). Nach Reaktion unter den in Tabelle 1 und 2 angegebenen Bedingungen hydrolysiert man mit 100 ml 20proz. Ammoniumchloridlösung, trennt die Phasen, trocknet über Natriumsulfat, zieht das Lösungsmittel im Vakuum im Rotationsverdampfer ab und fraktioniert. Bei den Umsetzungen der Pyridine (5) werden die Rohprodukte nicht fraktioniert, sondern in Ether aufgenommen, filtriert und nach Abdestillie-