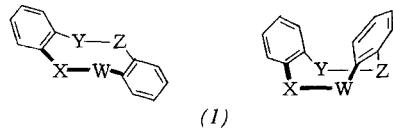


- [3] H. G. Viehe, Z. Janousek, Angew. Chem. 85, 837 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 806 (1973).
 [4] Unabhängige Vilsmeier-Reaktionen haben kürzlich zu analogen Ergebnissen geführt: J. Liebscher, H. Hartmann, Collect. Czech. Chem. Commun. 41, 1565 (1976).
 [5] E. Goffin, Dissertation, Université de Louvain 1974.
 [6] B. Stelander, Dissertation, Université de Louvain, geplant für 1977.
 [7] W. R. Boon, J. Chem. Soc. 1952, 1532.

Sessel und Wanne: Stabile Konformere eines achtgliedrigen Ringsystems^[**]

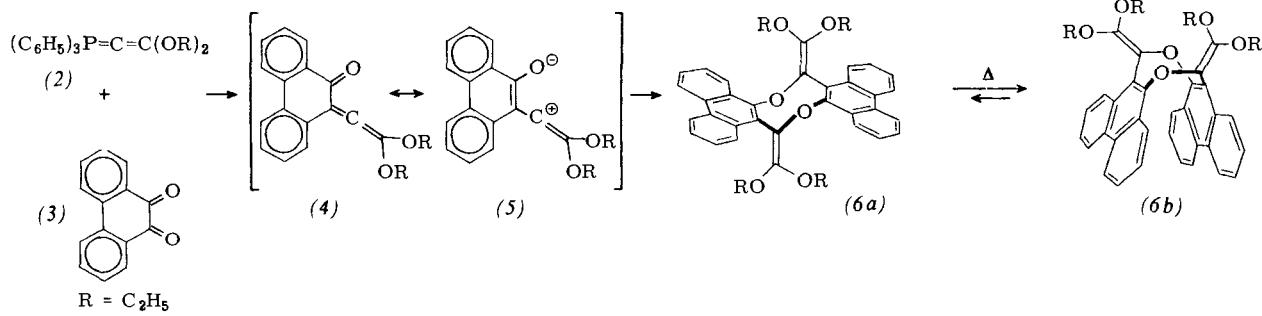
Von Rolf W. Saalfrank^[*]

Achtgliedrige Ringsysteme des Typs (1) können eine starre sessel-ähnliche Konformation oder eine flexible wanne-ähnliche Konformation einnehmen^[1]. α -Disalicylid [(1), X=Z=O; Y=W=CO] liegt ausschließlich in der Wannen-Konformation vor^[2]. Dagegen sind beim 5,6,11,12-Tetrahydrodibenz[a,e]cycloocten [(1), X=Z=Y=W=CH₂] in Lösung die Sessel- und Wannen-Konformationen annähernd gleich häufig^[3], während im kristallinen Zustand nur die Sessel-Konformation bekannt ist^[4]. Im folgenden wird erstmals über die Synthese und Isolierung der Sessel- und Wannen-Konformere eines achtgliedrigen Ringsystems berichtet.



(1)

Bei der Wittig-Reaktion des (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphorans (2) mit 9,10-Phenanthrenchinon (3) entsteht – wahrscheinlich durch [4+4]-Cycloaddition^[6] des 1,4-Dipols



R = C₂H₅

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Konformere (6a) und (6b).

| | Ausb. [%] [a] | Fp [°C] | IR (KBr) [cm ⁻¹] | UV (C ₂ H ₅ OH) λ_{max} [nm] (log ε) | ¹ H-NMR (60 MHz, CDCl ₃ , TMS intern) τ | ¹³ C-NMR [ε] (25.15 MHz, CDCl ₃ , TMS intern) δ [ppm] |
|------|---------------------|----------------|---------------------------------|---|---|---|
| (6a) | 9.8 | 190 [b] | 1621; 1592 | 415; 437 (je 4.58) | 9.70 (6H, t); 8.72 (6H, t); 7.1 bis 5.8 (8H, m) [c]; 2.9 bis 0.8 (16H, m) | -154.38; -132.33; -130.72; -129.99; -121.43; -116.16; -61.19; -59.13; -15.17; -13.92 |
| (6b) | 52 | 245 (Zers.) | 1613; 1585 | 450 (4.56) | 8.77 (6H, t); 8.60 (6H, t); 6.04 (4H, q), 5.92 (4H, q) [d]; 3.7 bis 1.3 (16H, m) | -155.75; -132.81; -129.75; -128.69; -121.38; -115.25; -61.64; -59.34; -15.59; -15.26 |

[a] Bezogen auf eingesetztes (2,2-Diethoxyvinyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat.

[b] Umwandlungspunkt des gelben Sessel-Konformers in das orangefarbene Wannen-Konformer.

[c] Diastereotope Methylenprotonen.

[d] In 1,2-Dichlorbenzol zeigen die diastereotopen Methylenprotonen auch bei diesem Konformer das zu erwartende Aufspaltungsmuster.

[e] Jeweils zehn der insgesamt zwanzig ¹³C-NMR-Signale.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. W. Saalfrank
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Teilweise vorgetragen auf der V. International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Gdańsk (Polen), September 1974.

(5) an das „o-chinoide“ Allen (4)^[5] – das Cyclooctanderivat (6), dessen Sessel- und Wannen-Konformere (6a) und (6b) sich durch fraktionierende Kristallisation trennen lassen.

Die Identifizierung der Konformere stützt sich auf die temperaturabhängigen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 1).

Aufgrund ihrer Molekülsymmetrie [C₁ für (6a), C₂ für (6b)] erwartet man in den ¹H-NMR-Spektren beider Konformere bei Raumtemperatur für die Methylengruppen zwei Triplets, und da die Methylenprotonen in beiden Molekülen diastereotop sind, je ein Multiplett. Ein Molekülmodell zeigt, daß im starren Sessel-Konformer (6a) zwei Ethoxygruppen weiter über den Phenanthrenresten liegen als die beiden anderen. Dadurch werden zwei CH₃-Gruppen stärker abgeschirmt; ihre Signale erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum bei beträchtlich höherem Feld. Im flexiblen Wannen-Konformer (6b) dagegen befindet sich keine Ethoxygruppe in einer ausgezeichneten Umgebung. Die beiden CH₃-Triplets unterscheiden sich daher in ihrer chemischen Verschiebung nur wenig.

Beim Erwärmen von Sessel oder Wanne in 1,2-Dichlorbenzol entsteht ein Gleichgewichtsgemisch. Die Lage des Gleichgewichtes (Sessel : Wanne ≈ 1 : 2) ist zwischen 30 und 90°C praktisch temperaturunabhängig.

Alle Konformere der Wanne-Familie sind chiral. Ihre Racemisierung erfolgt durch Umklappen des achtgliedrigen Rings. Wie das Multiplett der diastereotopen Methylenprotonen zeigt, ist die Racemisierung bei Raumtemperatur in bezug auf die ¹H-NMR-Zeitskala langsam. Mit steigender Temperatur wird sie schneller, und bei etwa 100°C sind die Methylenprotonen magnetisch äquivalent.

Überraschend ist die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren des Sessel-Konformers (6a): Ab 120°C beginnen sich seine CH₃-Triplets zu verbreitern, bei etwa 160°C koaleszieren sie, und bei 180°C tritt genau in der Mitte der ursprünglichen Triplets ein neues Triplet doppelter Intensität

auf^[7]. Diese Erscheinung läßt vermuten, daß im Sessel-Konformer unter diesen Bedingungen eine Rotation um die exocyclische C=C-Doppelbindung möglich ist^[8].

Daß es sich bei den isolierten Substanzen um Konformere handelt, zeigt auch die Tatsache, daß die Differenzen zwischen

entsprechenden ^{13}C -NMR-Signalen 1.5 ppm nicht überschreiten (siehe Tabelle 1).

Arbeitsvorschrift

Zu der aus 18.0 g (40 mmol) (2,2-Diethoxyvinyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat hergestellten benzolischen Lösung von (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (2)^[9] gießt man unter Stickstoff und Rühren rasch eine heiße benzolische Lösung von 8.3 g (40 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon (3). Man läßt über Nacht stehen, verdampft das Lösungsmittel, versetzt den Rückstand mit Methanol und saugt nach 2 bis 3 h die ausgefallenen gelben (nach dem Trocknen orangeroten) Kristalle ab. Durch Umgießen aus Methylenechlorid/Methanol (1:10) erhält man das Wannen-Konformer (6b) in Form glänzender roter Blättchen. Die Mutterlauge läßt man 2 bis 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen.

Das ausfallende gelbe Sessel-Konformer (6a) wird wie oben umgesetzt (gelbe Nadeln bei rascher, gelbe Blättchen bei langsamer Kristallisation).

Eingegangen am 22. Dezember 1976;
in veränderter Fassung am 4. Januar 1977 [Z 642]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 21882-77-9 / (3): 84-11-7 / (4): 61544-07-8 / (6): 61544-08-9.

- [1] W. D. Ollis, J. F. Stoddart, I. O. Sutherland, *Tetrahedron* 30, 1903 (1974).
- [2] P. G. Edgerley, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* 1951, 1069.
- [3] R. Crossley, A. P. Downing, M. Nográdi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc.* 1973, 205.
- [4] W. Baker, R. Banks, D. R. Lyon, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 1945, 27.
- [5] R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* 86, 162 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 143 (1974); *Tetrahedron Lett.* 1975, 4405.
- [6] R. Gompper, *Angew. Chem.* 81, 348 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 312 (1969).
- [7] Die Umwandlung ist reversibel.
- [8] Priv.-Doz. F. Dickert, Erlangen, danke ich für anregende Diskussionen; vgl. L. M. Jackman in L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York 1975, S. 203.
- [9] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, J. P. Snyder, *Chem. Ber.* 106, 2601 (1973).

Ein Modell der durch interne Monooxygenasen katalysierten Reaktionen: kupfer-katalysierte Autoxidation von Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)methan^[**]

Von Charles A. Sprecher und Andreas D. Zuberbühler^[*]

Die Aktivität von Dioxygenasen, die beispielsweise die oxidative Spaltung von Aromaten katalysieren, kann seit einiger Zeit an niedermolekularen Systemen untersucht werden^[1]. Hingegen scheinen für interne Monooxygenasen^[2], das heißt für Enzyme, welche die Vierelektronen-Oxidation (a) organischer Substrate



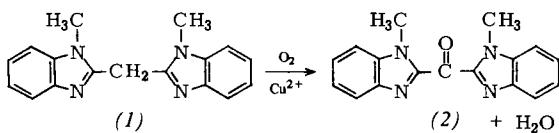
katalysieren, keine Modellreaktionen beschrieben zu sein. Wir fanden eine solche Reaktion in der kupfer-katalysierten Autoxidation von Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)methan (1) zum Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)keton (2).

Die Verbindung (1) [Fp=211 bis 213°C (aus Ethanol)] wurde synthetisiert durch Kondensation von 1-Amino-2-(me-

[*] Dipl.-Chem. C. A. Sprecher, Priv.-Doz. Dr. A. D. Zuberbühler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 2.0500.73).

thylamino)benzol mit Malonsäure-diethylester^[3]. Kupfer(II)-perchlorat (8 µmol) und (1) (3.6 mmol) wurden in 200 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und die Mischung während 30 min bei Raumtemperatur und Normaldruck unter reinem O₂ ge- führt. In Übereinstimmung mit Gl. (a) entsprach der O₂-Verbrauch von 81 ml (3.3 mmol) einem Verhältnis Substrat:O₂



von 1:1. Durch Zugabe von H₂O und etwas EDTA zur Komplexierung des Cu²⁺ wurde (2) mit praktisch quantitativer Ausbeute gefällt [Fp=191 bis 192°C (aus CH₃CN); NMR: kein Signal von Methylenprotonen bei 4.65 ppm gegen TMS in CDCl₃; IR: Carbonylbande bei 1649 cm⁻¹; Massenspektrum: Molekülion bei m/e=290].

Die Redoxstöchiometrie wurde mit einer O₂-empfindlichen Elektrode überprüft. Aus zehn Messungen unter verschiedenen Bedingungen resultierte ein Mittelwert für den O₂-Verbrauch von 90±2 % des berechneten Wertes. Zur Ermittlung der Herkunft des Carbonylsauerstoffs in (2) wurde (1) in Gegenwart eines 80fachen Überschusses an D₂¹⁸O oxidiert und (2) nach beendeter O₂-Aufnahme sofort isoliert. Massenspektrometrisch wurde nur eine geringe Zunahme (8 %, entsprechend 13 % O-Austausch) der (M⁺ + 2)-Intensität beobachtet. Der Carbonylsauerstoff kann also nicht aus dem Wasser stammen. Erst nach dreiwöchiger Behandlung von (2) mit D₂¹⁸O erreicht der O-Austausch 43 %. Die damit verbundene Verschiebung der Carbonylfrequenz um 28 cm⁻¹ entspricht der um 29 cm⁻¹ beim Austausch von ¹⁶O gegen ¹⁸O im Benzophenon^[4].

Die Autoxidation von (1) gelingt nur in Gegenwart von Metallspuren. In p. a. Ethanol, CHCl₃ oder CH₃CN beobachtet man eine langsame, nicht reproduzierbare Sauerstoffaufnahme. Spuren starker Komplexbildner wie EDTA oder Dithizon unterbinden die Autoxidation vollständig. Äquimolare Mengen Säure (H₂SO₄) oder Base (NaOH) und, überraschenderweise, überschüssiges Cu²⁺ bewirken eine starke Hemmung. In 60 % Ethanol mit Acetatpuffer ([CH₃COOH] = [CH₃COO⁻] = 0.0005 mol/Liter) bei einer Ionenstärke von 0.1 (NaNO₃) ist die Reaktion von erster Ordnung in Bezug auf [O₂] und [Cu_{tot}²⁺] und unabhängig von der Substratkonzentration, solange [Substrat]/[Cu_{tot}²⁺] > 3. Potentiometrische Messungen zeigen, daß unter diesen Bedingungen praktisch ausschließlich eine einfach deprotonierte Partikel [CuL⁻(L-H⁺)]⁺ mit L = (1) vorliegt. Wahrscheinlich wird (1) an der Methylengruppe deprotoniert, bevor die Reaktion mit dem Sauerstoff einsetzt.

Die katalytische Aktivität von Co²⁺ ist der von Cu²⁺ vergleichbar; Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ und Mg²⁺ vermögen die O₂-Aufnahme nicht wesentlich zu beschleunigen. 2-(1-Methylbenzimidazol-2-yl)essigsäuremethylester und 2-(1-Methylbenzimidazol-2-yl)acetonitril werden nach Zusatz von Cu²⁺ mit ähnlichen Geschwindigkeiten oxidiert. Mit dem zweiten Substrat und Ethanol als Lösungsmittel geht ein C-Atom bei der Oxidation verloren. 1,2-Dimethylbenzimidazol und höhere Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)alkane zeigen keine Reaktivität gegen O₂. Wir nehmen daher an, die Sequenz —N=N—CH₂—X, in der X eine ungesättigte, elektronenanziehende Gruppe ist, sei Voraussetzung für die katalysierte Autoxidation.

Das beschriebene System entspricht den Reaktionen, die durch interne Monooxygenasen katalysiert werden: Oxidationsmittel ist O₂, eines der Sauerstoffatome wird in das Sub-