

O—H…N-Brücke von 2.82 Å mit der „unteren“ CN-Gruppe verknüpft ist.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist die Umwandlung von (1) in (4) vor allem durch die Verlagerung des (C-5)- CH_3 -Signals von $\delta = 2.13$ (oder 2.08) nach $\delta = 1.85$ und durch das Auftreten eines HO-Signals erkennbar. Charakteristische Unterschiede in den ^{13}C -NMR-Spektren^[5] betreffen: 1. die durch Unterbrechung der Konjugation und Einführung der Hydroxy-Gruppe

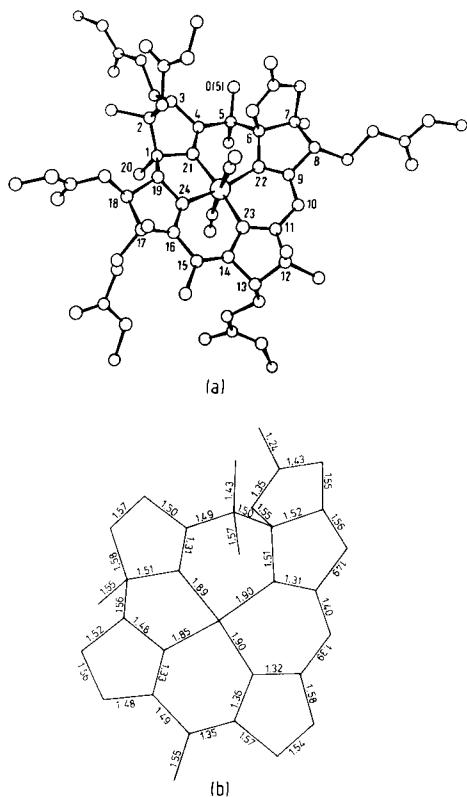


Abb. 1. a) Molekülstruktur von (4) und Numerierung der Atome; b) Bindungslängen (in Å) im Chromophor von (4). Die Standardabweichungen betragen 0.01 Å bei Co—N und 0.02 Å bei anderen Abständen.

an C-5 bedingte Entschirmung von C-4, das in (1) im Bereich $\delta = 171$ bis 176, im Produkt bei $\delta = 191.8$ absorbiert; 2. die Verringerung der Anzahl der Signale in dem für C-5 und C-15 charakteristischen Bereich ($\delta = 100$ bis 105) von zwei auf eins; 3. die Verlagerung des Signals für C-6 von $\delta = 164$ nach $\delta = 112.2$ ppm. Die Lactonbildung lässt sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren durch das Verschwinden jeweils eines Methoxy-Signals und im IR-Spektrum durch das Auftreten der charakteristischen Absorption bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 1785 \text{ cm}^{-1}$ nachweisen.

Die Bildung von (4) aus (1) lässt sich am plausibelsten durch Anlagerung eines Hydroxy-Radikals an C-5 unter simultaner Reduktion des komplex gebundenen Cobalt-Ions, Oxidation des so gebildeten Cobalt(II)-Komplexes (2) und intramolekulare Stabilisierung des Cobalt(III)-Chelats (3) unter Bildung des Lactonringes aus der Essigsäureester-Gruppe an C-7 deuten.

Durch Ascorbinsäure induzierte Hydroxylierungen organischer Substrate in wasserhaltigen Medien sind bekannt. Vermutlich finden sie radikalisch unter intermediärer Bildung von Wasserstoffperoxid statt^[6]. In der Tat lässt sich (1), wenn gleich mit schlechterer Ausbeute, auch mit H_2O_2 in (4) überführen. Vom reaktionsmechanistischen Standpunkt aus ist die Regioselektivität bei der Bildung von (4) bemerkenswert. Wahrscheinlich ist die Bildung des fünfgliedrigen Lactonringes

unter Beteiligung der Essigsäureester-Gruppe an C-7 geschwindigkeitsbestimmend.

Eingegangen am 27. April 1977 [Z 725]

- [1] *J. M. Pratt*: Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂. Academic Press, London 1972, Kapitel 15; *W. Friedrich*: Vitamin B₁₂ und verwandte Corrinoids. Thieme, Stuttgart 1975, S. 87.
 - [2] Dargestellt aus Cyanocobalamin (E. Merck, Darmstadt) nach der von *L. Werthmann*, Dissertation, ETH Zürich 1968, angegebenen Vorschrift.
 - [3] Aus Methanol-Ether kristallisiert (4) orthorhombisch (Raumgruppe: P2₁2₁2₁), mit $a = 19.054(2)$, $b = 31.416(2)$, $c = 9.540(1)$ Å, $Z = 4$, $d_{ber.} = 1.33$ g cm⁻³. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Synthesen gelöst und für 4499 unabhängige Reflexe ($F \geq 3.0$ σ (F), 2208 Friedel-Areale) mit dem Programmsystem SHELX-76 zu $R = 0.098$ und $R_w = 0.103$ verfeinert (Co anisotrop). Die für Cobyrinsäure angegebene absolute Konfiguration [4] [vgl. (1)] wurde bestätigt.
 - [4] *K. Venkatesan*, *D. Dale*, *D. Crowfoot Hodgkin*, *C. E. Nockolds*, *F. H. Moore*, *B. H. O'Connor*, Proc. Roy. Soc. London A 323, 455 (1971).
 - [5] Bezüglich der Zuordnung der ¹³C-NMR-Spektren von (1) siehe *A. I. Scott*, *C. A. Townsend*, *K. Okada*, *M. Kajiwara*, *R. J. Cushley*, *P. J. Whitman*, J. Am. Chem. Soc. 96, 8069 (1974); *A. R. Battersby*, *M. Ihara*, *E. McDonald*, *J. R. Redfern*, *B. T. Golding*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1977, 158.
 - [6] *J. H. Green*, *B. J. Ralph*, *P. J. Schofield*, Nature 198, 754 (1963).

Ein geometrisch isomeres Bilatrien-abc^[**]

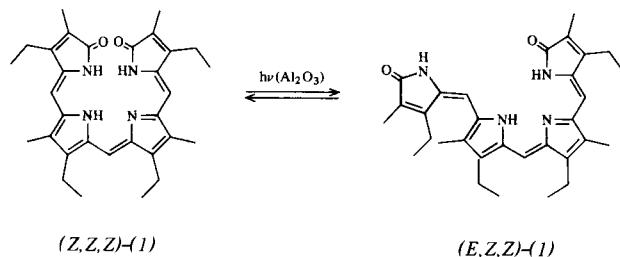
Von Heinz Falk und Karl Grubmayer^[*]

Gallenfarbstoffe sind bezüglich Synthese und Konstitution gut untersucht^[1]. In strukturnalytischer Hinsicht (Konfiguration, Konformation, Tautomerie) sind erst in jüngster Zeit nennenswerte Einsichten^[2-4] erzielt worden. Geometrische Isomere eines Gallenpigments waren bislang nicht bekannt, sind jedoch im Hinblick auf Hypothesen über die Funktion des pflanzlichen Photorezeptors Phytochrom^[5] von Interesse.

Es ist uns nunmehr gelungen, am Ätiobiliverdin-IV- γ (1), einem Bilatrien-abc, eine ($Z \rightleftharpoons E$)-Isomerisierung nachzuweisen und das neue Isomer zu isolieren.

Nach der Bestrahlung von (1), das an Aluminiumoxid adsorbiert wurde, liefert die chromatographische Trennung neben dem Edukt ein langsamer wanderndes Produkt, das durch sein Massenspektrum [MS (70 eV, 140°C); m/e (%): 498 (100, M^+), 483 (15), 469 (16), 249 (13, M^{2+})] als Isomer charakterisiert wurde. Die Reaktion ließ sich in beiden Richtungen führen, d. h. bei neuerlichem Bestrahlen des Produktes unter den genannten Bedingungen erhielt man wieder das Gemisch der beiden Formen, wobei die rascher wandernde Komponente sich in allen Eigenschaften^[6] als identisch mit dem Edukt erwies. Das Absorptionsspektrum des Isomers [UV-VIS (CHCl₃): 262 (18 000), 323 (27 000), 369 (41 000), 598 (21 000), nm (ϵ)] unterscheidet sich von dem des Eduktes durch eine hypsochrome Verschiebung der langwelligeren Bande um 38 nm.

Dem Edukt ist wegen seiner Analogie zum Biliverdindimethylylester^[2] und auch im Hinblick auf die bei Partialstrukturen



[*] Prof. Dr. H. Falk, Mag. rer. nat. K. Grubmayr
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Währingerstraße 38, A-1090 Wien (Österreich)

[**] Die Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2732) gefördert.

gefundenen Verhältnisse^[4, 7] die Konfiguration (Z,Z,Z)-(1) zuzuordnen. Für das Produkt sind fünf geometrische Isomere denkbar. Drei davon, nämlich jene der Konfigurationen (E,Z,E), (Z,E,Z) und (E,E,E), scheiden aufgrund der zu erwartenden ¹H-NMR-Spektren, die zu dem des Edukts analog sein sollten^[6] (dieses ist ja durch die formale C_{2v}-Symmetrie stark vereinfacht), aus. Nur für die Konfigurationen (E,Z,Z) und (E,E,Z) ist das für das isolierte Material typische Spektrum^[8], das vier getrennte Methysignale, ein von drei Signalen abgesetztes Methyltriplett einer Ethylgruppe und drei Methinsignale aufweist, möglich. Die Lage dieser Methinsignale, verglichen mit jenen bei (Z,Z,Z)-(1)^[6], und der Befund, daß beim Pyromethen^[9] keine Isomerisierung zu beobachten ist, beweisen, daß dem isomeren Produkt die Konfiguration (E,Z,Z)-(1) zukommt.

Arbeitsvorschrift

249 mg (0.5 mmol) (Z,Z,Z)-(1)^[6, 10] löste man in 20 ml CHCl₃, fügte dies zu 5 g Al₂O₃ (nach Brockmann, entgast, mit Argon beladen) und dampfte das Lösungsmittel ab. Nach Aufschlämmen in 220 ml *n*-Hexan bestrahle man bei 10°C unter kräftigem Rühren und Argonschutz 2 h mit einer 200-W-Wolframlampe. Nach Zusatz von 25 ml CH₃OH wurde abgesaugt und der Rückstand mit CH₃OH gewaschen. Der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand wurde an 40 g Al₂O₃ (nach Brockmann) mit CHCl₃ unter Lichtausschluß chromatographiert. Man erhielt 180 mg (Z,Z,Z)-(1) als rasch wandernde Zone und (nach Zugabe von etwa 1 % CH₃OH) 25 mg rohes (E,Z,Z)-(1). Rechromatographie dieser Fraktion an Kieselgel-Dünnsschichtplatten (0.5 mm, CHCl₃/CH₃OH = 20/1) ergab 20 mg (8 %) reines (E,Z,Z)-(1) vom Fp = 260°C.

Eingegangen am 9. Mai 1977 [Z 726]

CAS-Registry-Nummern:

(Z,Z,Z)-(1): 62796-03-6 / (E,Z,Z)-(1): 62796-04-7.

- [1] W. Rüdiger, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 29, 60 (1971); F. Hudson, K. M. Smith, Chem. Soc. Rev. 4, 363 (1975).
- [2] W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1976, 1457.
- [3] R. Bonnett, J. E. Davies, M. B. Hursthouse, Nature 262, 326 (1976).
- [4] H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr, O. Hofer, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 565; Z. Naturforsch. 32b, 299 (1977); D. L. Cullen, P. S. Black, E. F. Meyer, D. A. Lightner, G. B. Quistad, C. S. Pak, Tetrahedron 33, 477 (1977).
- [5] R. K. Clayton: Light and Living Matter. McGraw Hill, New York 1971, Bd. 2.
- [6] Spektroskopische Eigenschaften: K. M. Smith, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1972, 1471.
- [7] H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig, O. Hofer, Tetrahedron Lett. 1975, 559.
- [8] ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 100 MHz): 9.09 (breit, 3H), 6.71 (s, 1H), 6.23 (s, 1H), 5.90 (s, 1H), 2.63 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 2.51 (q, J = 7.5 Hz, 6H), 2.06 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 1.19 (t, J = 7.5 Hz, 9H), 0.78 (t, J = 7.5 Hz, 3H).
- [9] H. Falk, S. Gergely, O. Hofer, Monatsh. Chem. 105, 853, 1004 (1974); H. Falk, O. Hofer, ibid. 105, 995 (1974).
- [10] H. Falk, K. Grubmayr, Synthesis, im Druck.

Vinyldioniumsalze mit unterschiedlichen Oniumgruppen^{**}

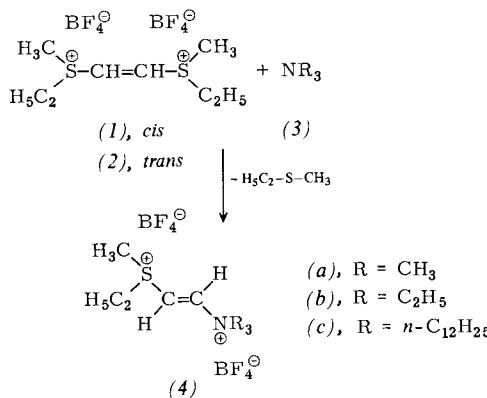
Von Heinz Braun, Anton Amann und Manfred Richter^[*]

Vinyldiammonium-^[11], Vinyldiphosphonium-^[12] und Vinyldisulfoniumsalze^[3] sind bekannt. Dagegen sind Vinyldioniumsalze mit ungleichen Oniumgruppierungen unseres Wis-

[*] Dr. H. Braun, A. Amann, M. Richter
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

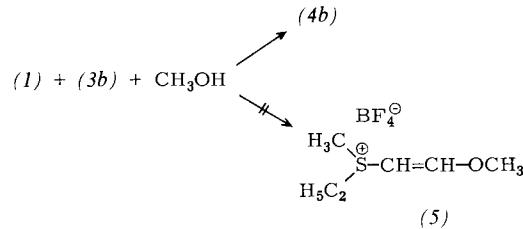
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

sens bisher nicht beschrieben worden. Wir berichten hier über Synthesen von S⁺,N⁺-substituierten Vinylendisalzen.



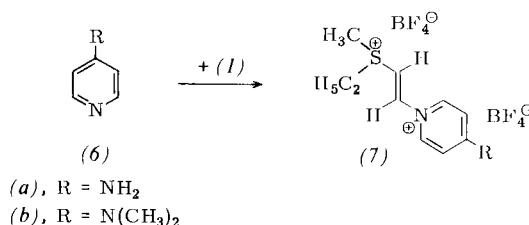
Die Trialkylamine (3a) bis (3c) ergeben mit dem *cis*-Vinyldisulfoniumsalz (1)^[3a] im Molverhältnis 1:1 die *trans*-Salze (4a) bis (4c). Die Verbindung (4a) wurde auch aus dem *trans*-Salz (2)^[3a] und (3a) synthetisiert. Die Reaktion von (1) mit (3b) in Aceton bei Raumtemperatur ist nach Aussage des NMR-Spektrums nach wenigen Minuten vollständig. Die Substitution einer sp^2 -gebundenen Sulfoniumgruppe durch ein tertiäres Amín ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden.

Die Verbindungen (4) sind bei Raumtemperatur stabil, (4a) und (4b) sind kristallin und wasserlöslich, (4c) (Ausbeute 80 %, Pikralsulfonat Zers. 124 bis 127°C) fällt als Wachs an, das sich in Benzol löst.



Die Umsetzung von (1) mit (3b) und Methanol im Molverhältnis 1:1:1 in Aceton liefert (4b). Das Methoxyvinylsulfoniumsalz (5)^[3b] läßt sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Die hypernucleophilen Pyridine (6a) und (6b)^[4] ergeben mit (1) die kristallinen Salze (7a) bzw. (7b).



Das typische Eliminierungsreagens (8)^[5] bildet mit (1) oder (2) Gemische der stereoisomeren Amidiniumsalze (9) und (10). Die Produktverhältnisse wurden NMR-spektroskopisch an Rohlösungen bestimmt. Die Reaktionen von (8) mit (1) oder (2) verlaufen stereoselektiv unter Retention. Dieser Befund ist mit einem primären Eliminierungsschritt über ein bei beiden Reaktionen auftretendes Ethinylsulfoniumsalz nicht zu vereinbaren^[6].

(9) kristallisiert in reiner Form aus dem Gemisch der Reaktion von (1) mit (8). Die Verbindung (10) wurde durch