

Die ^{13}C -NMR-Spektren^[5] (Tabelle 1) von (2) und (3) sprechen durch das Auftreten von jeweils nur sieben Signalen für eine η^4 -Koordination des Tetraphenylcyclobutadiens.

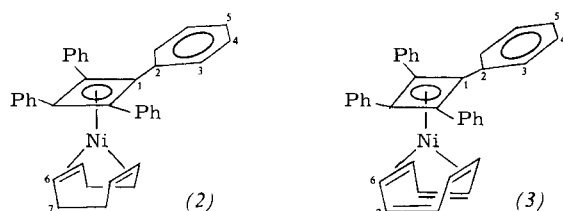


Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Spektren (25.2 MHz, Varian-XL-100A-15) von (2) und (3) in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran bei 34 °C bezogen auf TMS.

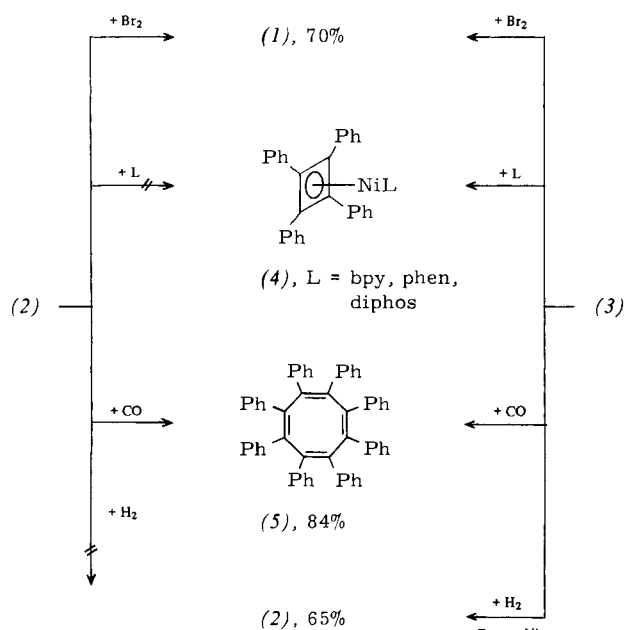
	C-1	C-2	C-3, 4	C-5	C-6	C-7
(2)	88.02	135.77	128.75	128.64	126.35	93.22
(3)	90.63	135.38	128.87	128.84	127.01	98.07
Mult.	s	s	d	d	d	(2): t; (3): d

Die UV-Spektren von (2) und (3) (Tetrahydrofuran) stimmen von 240 bis 500 nm überein. Die Bande bei 295 nm ($\lg \epsilon = 4.6$) wird den Cyclobutadienrungen zugeordnet^[6].

Die Umsetzung von (2) und (3) mit Brom in Dichlormethan führt bei –20 °C nicht zur Bromierung des Cyclobutadienringes^[7], sondern zu (1). Mit 2,2'-Bipyridin (bpy), 1,10-Phenanthrolin (phen) sowie Ethylenbis(diphenylphosphano)(diphos) läßt sich COT in (3) (Toluol, 80 °C, 48 h) ersetzen; es entstehen Tetraphenylcyclobutadien-(ligand)nickel-Komplexe (4) in 86, 83 bzw. 76% Ausbeute. (2) reagiert nicht mit diesen N- bzw. P-Donoren.

Auch bei Einwirkung von Kohlenmonoxid (Toluol, 1 atm) wird deutlich, daß COD in (2) fester komplexiert ist als COT in (3). So nimmt 1 mol (3) bereits bei 20 °C 4 mol CO unter Verdrängung der beiden Liganden auf, während bei (2) hierzu 50 °C erforderlich sind. Aus Tetraphenylcyclobutadien entsteht dabei Octaphenylcyclooctatetraen (5).

(2) und (3) sind bei 20 °C/1 atm in Tetrahydrofuran gegenüber molekularem Wasserstoff inert. Erst nach Zugabe von Raney-Nickel reagiert (3) mit Wasserstoff zu (2) (siehe Schema 1).



Schema 1. Reaktionen von (2) und (3). Die Verbindungen (4) wurden durch Elementaranalyse sowie IR- und Massenspektren charakterisiert.

Arbeitsvorschrift

10.4 g (18.1 mmol) (1), 10 ml (ca. 90 mmol) Cycloalken und 833 mg (36.2 mmol) Natrium (Kugeln, ϕ ca. 1 mm) werden in 200 ml Diethylether bei –50 °C kräftig gerührt, wobei sich die Suspension allmählich dunkelgrün färbt^[8]. Nach drei Tagen wird der Niederschlag über eine Kühlfritte (–50 °C) abfiltriert, mit kaltem Diethylether (2 \times 50 ml) gewaschen, im Hochvakuum bei 20 °C getrocknet und in 500 ml Toluol aufgenommen. Nach Filtration von NaBr wird auf ca. 50 ml eingeeengt; Zugabe von etwa 100 ml Diethylether fällt sowohl (2) (6.2 g, 66%) als auch (3) (7.2 g, 77%) in mikrokristalliner, analysenreiner Form. (2) und (3) lassen sich aus Toluol : Diethylether = 1 : 1 umkristallisieren.

Eingegangen am 29. Juni 1979 [Z 391 a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 83, 2194 (1961).
- [2] a) H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Angew. Chem. 89, 179 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977); b) H. Hoberg, R. Krause-Göing, R. Mynott, ibid. 90, 138 (1978) bzw. 17, 123 (1978); c) H. Hoberg, C. Fröhlich, J. Organomet. Chem. 168, C 52 (1979).
- [3] P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Vol. 1. Academic Press, New York 1974.
- [4] H. Hoberg, U. Griebisch, Angew. Chem. 90, 1014 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 949 (1978).
- [5] Wir danken Dr. R. Mynott für die ^{13}C -NMR-Aufnahmen.
- [6] H. P. Fritz, Z. Naturforsch. B 16, 415 (1961).
- [7] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, Tetrahedron 20, 2818 (1964).
- [8] Bei höherer Temperatur entstehen erhebliche Anteile an Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel [2c] und (5).

Photochemisch induzierte 1,2-Bis(dialkylaluminierung) von Diphenylacetylen

Von Heinz Hoberg und Fernando Aznar^[*]

An disubstituierte Alkine, insbesondere Diphenylacetylen, addieren sich Trialkylaluminium/Alkalimetall^[1] bzw. Dialkylaluminiumhalogenid/Alkalimetall^[2] in einer Dunkelreaktion zu *cis*- bzw. *trans*-Bis(aluminio)alkenen, aus denen sich 1,4-Dialumina-cyclohexadiene (4) herstellen lassen^[3,4].

Eine 1,2-Bis(dialkylaluminierung) von Diphenylacetylen (1) mit Trialkylaluminium (2) ist, wie wir jetzt fanden, auch photochemisch möglich, und zwar in Abwesenheit von Donoren; sie führt zu 1,2-Bis(aluminiumverbindungen) (4) und (5). Die Ausbeute ist in starkem Maße sowohl von R als auch der Temperatur abhängig.

Aus Triethylaluminium (2a) erhält man bei 25 °C nach 48 h Belichtung überwiegend den Sechsring (4a), der als kristallines Bis-THF-Addukt (32%) isoliert werden kann (THF = Tetrahydrofuran). Aus Triisobutylaluminium (2b) wird unter gleichen Bedingungen als Hauptprodukt das offenkettige (5b) gebildet und ebenfalls als Bis-THF-Addukt (26%) isoliert. Bei 60 °C reagiert hingegen auch (2a) zu (5a) (ca. 49%), das sich als Bis-THF-Addukt in 30% Ausbeute isolieren läßt.

Der unterschiedliche Reaktionsverlauf (Weg A oder B) kann auf den Assoziationsgrad (n) der Trialkylaluminiumverbindungen (2) zurückgeführt werden^[5]. Trimethylaluminium ist unter den gegebenen Bedingungen nur wenig reaktiv [Ausbeute an (4) und/oder (5) < 1%].

Wir nehmen an, daß (1) mit dimeren Trialkylaluminiumverbindungen (2) photochemisch unter *cis*-1,2-Addition über (3) zu (4) reagiert, während die monomeren Trialkylalumi-

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. F. Aznar
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

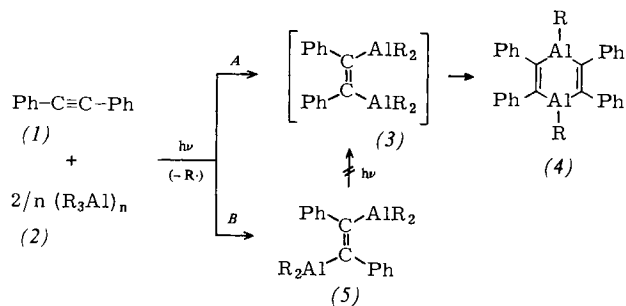


Tabelle 1. Ausbeute (GC) an *cis*- und *trans*-Stilben nach Belichtung von (1) und R_3Al (2) (Molverhältnis 1:2, 48 h) sowie Hydrolyse [a]. *cis*-Stilben entsteht aus (4), *trans*-Stilben aus (5).

	R	n	Ausb. Stilben		T [°C]
			<i>cis</i> [%]	<i>trans</i> [%]	
(2a)	C_2H_5	2	4	2	0
(2a)	C_2H_5	2	52	14	25
(2a)	C_2H_5	2	4	49	60
(2b)	$i-C_3H_7$	≈ 1	8	40	25
(2c)	$i-C_4H_9$	≈ 1	3	7	0
(2c)	$i-C_4H_9$	≈ 1	12	43	25
(2d)	$t-C_4H_9$	≈ 1	11	42	25

[a] Zur Ermittlung der Ausbeuten wurde eine Lösung von (1) und (2) belichtet (siehe Arbeitsvorschrift), mit 0.1 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die etherische Phase wurde eingedampft und der Rückstand gaschromatographisch analysiert.

umverbindungen (2) überwiegend die *trans*-1,2-Additionsprodukte (5) bilden (Tabelle 1).

Erwähnt sei, daß (5) in Abwesenheit von Donoren (Et_2O , THF) photochemisch nicht zur *cis*-Form (3) oder deren Folgeprodukt (4) isomerisiert werden kann^[4].

Die Ethylgruppen in (2a) werden bei Belichtung in Gegenwart von (1) in Form von C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} und H_2 abgespalten.

Arbeitsvorschrift

(4a)·2 THF: 12.0 g (67.4 mmol) (1) und 15.4 g (19.2 ml, 134.8 mmol) (2a) in 200 ml Toluol werden bei 25 °C in einer Tauchlampenapparatur aus Quarzglas mit einer Philips-HPK-125-Lampe 48 h belichtet. Anschließend wird das Toluol bis auf ca. 80 ml abgezogen, ca. 15 ml THF zugegeben und auf 0 °C abgekühlt. Nach 6 Tagen werden die Kristalle abfiltriert; Ausbeute 6.6 g (32%). Fp und IR-Spektrum stimmen mit denen in ^[3] überein.

(5b)·2 THF: 8.93 g (50.16 mmol) (1) und 19.84 g (24.8 ml, 100.4 mmol) (2b) in 200 ml Toluol werden wie zur Herstellung von (4a) 48 h belichtet. Das Toluol wird bis auf ca. 50 ml abgezogen; nach Zugabe von 15 ml THF und 100 ml Hexan wird auf 0 °C abgekühlt. Nach 6 Tagen werden die Kristalle abfiltriert; Ausbeute 8.0 g (26%). Fp und IR-Spektrum stimmen mit denen in ^[2] überein.

Eingegangen am 27. September 1979 [Z 391 b]

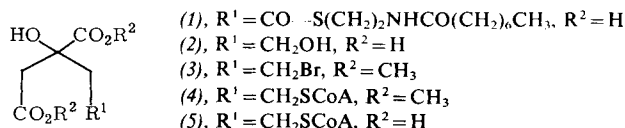
(3R,S)-3,4-Dicarboxy-3-hydroxybutyl-Coenzym A, ein Hemmstoff der Citrat-Synthase-Reaktion

Von Hermann Eggerer, Walter Giesemann und Horst Aigner^[*]

Das Enzym Citrat-Synthase des Tricarbonsäurecyclus katalysiert die Bildung von Citrat und Coenzym A aus Acetyl-CoA und Oxalacetat^[1]. Es katalysiert auch die Hydrolyse von (3S)-Citryl-CoA zu den Produkten und die Spaltung von (3S)-Citryl-CoA zu den Reaktanden der Gesamtreaktion^[2] sowie die Methylaktivierung von Acetyl-CoA^[3]. Die Frage indessen, ob (3S)-Citryl-CoA als echtes Zwischenprodukt an der Synthese entsteht, wie für das Enzym Citrat-Lyase nachgewiesen^[4], ist ungeklärt. Unklar ist auch die Art der aktiven Zentren des dimeren Enzyms^[5].

Wir haben die Titelverbindung (5) synthetisiert, um ein für enzymologische und kristallographische Untersuchungen geeignetes Zwischenprodukt-Analogon zu gewinnen. In (5) ist die an Schwefel gebundene Carbonylgruppe von Citryl-CoA durch eine Methylengruppe ersetzt, so daß neben chemischer Stabilität auch hohe Affinität zum Enzym erwartet werden kann.

Das zur Bildung des Alkylthioethers (5) erforderliche Alkylierungsmittel (RS)-2-(2-Bromethyl)-2-hydroxybutandisäuredimethylester (3) wurde aus (RS)-S-Citryl-N-octanoylcysteamin (1)^[6] durch Reduktion mit $NaBH_4$ zu (RS)-2-Hydroxy-2-(2-hydroxyethyl)butandisäure (2), Veresterung und anschließende Bromierung erhalten. Umsetzung von (3) mit Coenzym A führte zum Dimethylester (4), dessen milde alkalische Hydrolyse (5) ergab. Die Struktur der Verbindungen (2)–(5) ist durch Elementaranalyse sowie spektroskopische und chromatographische Daten gesichert.



Wir haben einfache Alkylthio-CoA-Verbindungen^[7] dargestellt, u. a. das nach Abschluß unserer Arbeit beschriebene Ethylthio-CoA^[8], um den Einfluß der Substituenten in (5) auf die Wechselwirkung mit dem Enzym zu prüfen. Über weitere Acetyl-CoA-analoge Alkylthioether ist kürzlich berichtet worden^[9].

In kinetischen Messungen erwies sich (5) als starker nicht-kompetitiver Hemmstoff der Gesamtreaktion zwischen Acetyl-CoA und Oxalacetat sowie als starker kompetitiver Hemmstoff der Spaltung und der Hydrolyse von (3S)-Citryl-CoA. Die Röntgen-Strukturanalyse des Komplexes von (5) mit der monoklinen Form der Citrat-Synthase^[5] ist in Arbeit^[10].

Eingegangen am 15. Oktober 1979 [Z 389]

[*] Prof. Dr. H. Eggerer, Dipl.-Chem. W. Giesemann, H. Aigner
Physiologisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Biedersteiner Straße 29, D-8000 München 40

- [1] H. Lehmkuhl, J. Culjkovic, H. Nehl, Justus Liebig's Ann. Chem. 1973, 666.
- [2] H. Hoberg, V. Gotor, J. Organomet. Chem. 127, C32 (1977).
- [3] H. Hoberg, V. Gotor, A. Milchereit, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Angew. Chem. 89, 563 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 539 (1977).
- [4] H. Hoberg, F. Aznar, J. Organomet. Chem. 164, C13 (1977).
- [5] H. Lehmkuhl, K. Ziegler in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Bd. XIII/4, Thieme, Stuttgart 1970; M. B. Smith, J. Phys. Chem. 71, 364 (1967).

- [1] J. R. Stern, S. Ochoa, F. Lynen, J. Biol. Chem. 198, 313 (1952).
- [2] H. Eggerer, U. Remberger, Biochem. Z. 337, 202 (1963).
- [3] H. Eggerer, Biochem. Z. 334, 111 (1965).
- [4] W. Buckel, K. Ziegler, H. Eggerer, Eur. J. Biochem. 37, 295 (1973); P. Dimroth, H. Eggerer, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72, 3458 (1975).
- [5] G. Wiegand, D. Kukla, H. Scholze, T. A. Jones, R. Huber, Eur. J. Biochem. 93, 41 (1979).
- [6] H. Eggerer, Justus Liebig's Ann. Chem. 666, 192 (1963).
- [7] E. Bayer, Dissertation, Technische Universität München, voraussichtlich 1980.