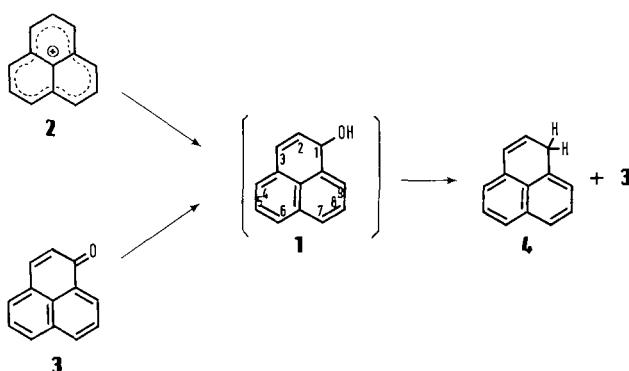


1-Phenalenol: Isolierung und Disproportionierung

Von Yoshikazu Sugihara, Hidetoshi Kawanaka
und Ichiro Murata*

Für die Phenalen-Chemie ist 1-Phenalenol **1** von besonderer Bedeutung^[1]. Diese Verbindung wurde mehrfach als Intermediat postuliert, so bei der Hydrolyse des Phenalenium-Ions **2**^[2] und bei der Reduktion von Phenalenon **3** mit Hydriden^[3], konnte bisher jedoch aufgrund ihrer großen Neigung zur Disproportionierung in Phenalen **4** und Phenalenon **3**^[1, 2, 3a, 3c] nicht isoliert und charakterisiert werden. Wir berichten hier über die Isolierung von **1** nach kontrollierter Reduktion von **3** mit Hydriden und über seine Disproportionierung. Um **1** aus **3** durch Hydridreduktion herzustellen, muß die konjugierte Addition unterdrückt werden^[3a, b], und **1** muß ohne Disproportionierung freigesetzt werden^[3c].



Wir entschieden uns für die Reduktion von **3** mit Natriumborhydrid in Gegenwart von Cerchlorid in Methanol^[4]. Zu einer Lösung von 100 mg **3** und 197 mg Cerchlorid-Hexahydrat in 10 mL Methanol wurden unter Eiskühlung 90 mg Natriumborhydrid in kleinen Portionen gegeben. Nach üblicher Aufarbeitung wurden **3** und **4** zu gleichen Teilen in einer Gesamtausbeute von 96% erhalten. Wurde die Reduktion mit einem großen Überschuß an Natriumborhydrid (300 mg) und in stark verdünnter Lösung (80 mL Methanol) durchgeführt, ließ sich im Dünnschichtchromatogramm eine weitere Verbindung nachweisen. Diese neue Verbindung konnte schließlich nach Optimierung der Versuchsbedingungen folgendermaßen isoliert werden^[5]. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene farblose Feststoff wurde mit Dichlormethan, das eine geringe Menge Triethylamin enthielt, extrahiert, und die organische Phase wurde über Watte in Wasser gegossen, getrennt und konzentriert. Durch Umkristallisieren aus Hexan unterhalb 30 °C erhielt man farblose Nadeln (Fp = 64.5–65.0 °C, 83% Ausbeute). Die Elementaranalyse^[6] und die spektroskopischen Daten dieser Verbindung (Tabelle 1) sind in Einklang mit dem

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **1**.

400 MHz- ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 7.74 (d, J = 8.25 Hz, H-7), 7.71 (dt, J = 7.25, 1.28 Hz, H-9), 7.66 (d, J = 8.24 Hz, H-6), 7.51 (dd, J = 8.25, 7.25 Hz, H-8), 7.35 (dd, J = 8.24, 6.96 Hz, H-5), 7.18 (d, J = 6.96 Hz, H-4), 6.74 (dd, J = 9.79, 1.10 Hz, H-3), 6.18 (dd, J = 9.79, 4.03 Hz, H-2), 5.52 (m, H-1), 2.19 (d, J = 9.16 Hz, OH)
100 MHz- ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 135.6, 132.5, 129.2 (C-3a, C-6a, C-9a), 129.3 (C-2), 128.3 (C-3), 128.0 (C-6), 127.9 (C-9), 127.8 (C-7), 126.5 (C-8), 126.1 (C-9b), 126.0 (C-5), 124.7 (C-4), 66.0 (C-1)
EI-MS: m/z 182 (M ⁺ , 0.5%), 181 (M ⁺ -H, 3.0), 180 (M ⁺ -H ₂ , 100), 165 (M ⁺ -OH, 7.0), 152 (M ⁺ -H ₂ -CO, 15.6)

IR (CH₂Cl₂): ν = 3420 cm⁻¹

[*] Prof. Dr. I. Murata, Dr. Y. Sugihara, H. Kawanaka
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Strukturvorschlag **1**, obwohl eine sorgfältige Analyse des ¹H-NMR-Spektrums ergab, daß **1** in geringem Umfang in **3** und **4** disproportioniert war^[7].

Die Disproportionierung von **1** wurde durch zeitabhängige ¹H-NMR-Spektroskopie, Markierungsexperimente und Konkurrenzreaktionen untersucht. In Deuterochloroform disproportioniert **1** nicht, in [D₄]Methanol (von Kaliumcarbonat abdestilliert) dagegen mit einer Halbwertszeit von 7 d sauber in **3** und **4**. Da diese Reaktion in Deuterochloroform mit wenig [D₁]Essigsäure ([D₁]Essigsäure = 30:1) nur noch eine Halbwertszeit von etwa 30 min hat, sind protische Substanzen an der Reaktion beteiligt. Jedoch konnte durch zeitabhängige ¹H-NMR-Spektroskopie kein Intermediat nachgewiesen werden.

1-Deutero phenalenol [D₁]**1** wurde entsprechend mit Natriumbordeuterid in [D₁]Methanol hergestellt und mit Wasser gewaschen. In Benzol disproportionierte [D₁]**1** in Gegenwart katalytischer Mengen Essigsäure innerhalb von 2 d vollständig. Die Produkte wurden durch Chromatographie an deaktiviertem Aluminiumoxid (5% H₂O) getrennt und ¹H-NMR-spektroskopisch (500 MHz) analysiert. Es handelte sich um **3** und [D₂]**4**. Die vicinalen Kopplungen von H-3, H-4, H-6, H-7 und H-9 in [D₂]**4** unterscheiden sich nicht von denen in **4**, so daß sich Deuterium nicht in den Positionen 2, 5 und 8 befinden kann, deren ¹H-NMR-Signalintensitäten im übrigen natürlich gleich waren. Aus der Integration bezogen auf das deutlich getrennte H-2-Signal ergibt sich eine Verteilung der beiden Deuteriumatome auf die Positionen 1, 3, 4, 6, 7 und 9 gemäß Abbildung 1. In Phenalen wandern Wasserstoffatome ziemlich

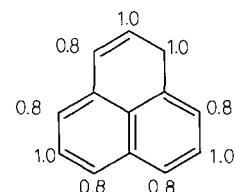
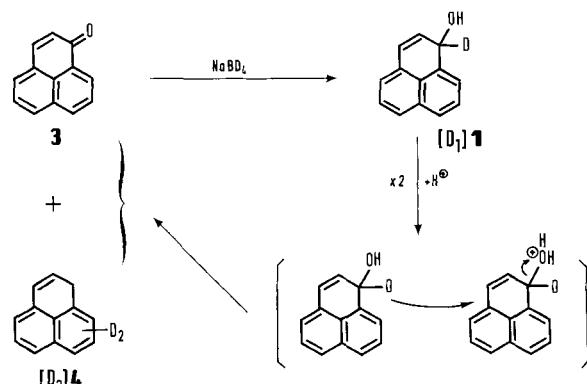


Abb. 1. Integrierte Intensitäten der Protonen in [D₂]**4**.

schnell^[1], so daß das Verteilungsmuster der beiden Deuteriumatome in [D₂]**4** letztlich nicht erklärt werden kann. Für den Reaktionsmechanismus der Disproportionierung von **1** bedeutet es jedoch, daß Deuterium aus der Position 1 von [D₁]**1** auf ein zweites Molekül [D₁]**1** übertragen wird, wobei sich [D₂]**4** und **3** bilden (Schema 1).

Auch in Gegenwart von Carbonylverbindungen wie Benzophenon, 1-Naphthaldehyd und Phenalanon (ca. 1 Äquivalent) ist in Benzol bei Anwesenheit von wenig Essigsäure die Disproportionierung die bevorzugte Reaktion von **1**. Alkohole, die bei einer Reduktion nach Meerwein-Ponndorf-Ver-



Schema 1. Denkbare Mechanismus der Disproportionierung von **1**.

ley gebildet würden, konnten nicht nachgewiesen werden. Das Hydrid-Ion reagiert offenbar schneller mit dem Phenonium-Ion als mit dem zugesetzten Keton oder Aldehyd, da das Kation ein niedrigeres Reduktionspotential hat^[8].

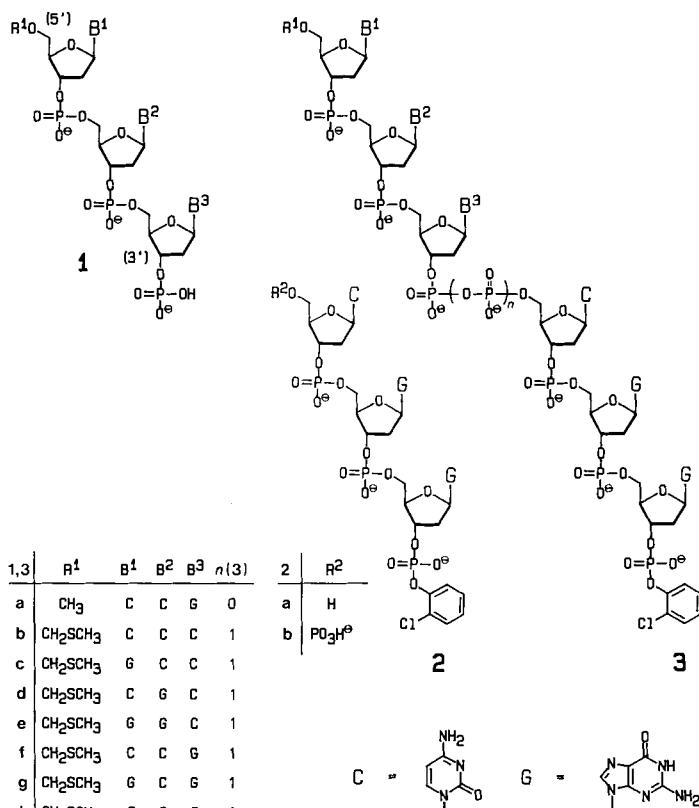
Wie seit langem vermutet, disproportioniert **1** also in Gegenwart protischer Verbindungen sehr leicht. Die Befunde dieser Arbeit könnten auch helfen, einen Zugang zu den bislang unbekannten Verbindungen Cycloheptatrienol und Cyclopropenol zu finden.

Eingegangen am 8. Mai 1989 [Z 3325]

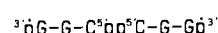
CAS-Registry-Nummern:

1, 91598-47-9; [D]-**1**, 122114-41-4; **3**, 548-39-0; **4**, 203-80-5; [D₂]-**4**, 122144-54-1.

- [1] D. H. Reid, *Q. Rev. Chem. Soc.* 19 (1965) 274.
- [2] a) R. Pettit, *Chem. Ind. (London)* 1956, 1306; b) *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1972.
- [3] a) V. Boekelheide, C. E. Larrabee, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1240; b) R. M. Pagni, P. D. Johnson, *Tetrahedron* 29 (1973) 3807; c) P. Boudjouk, P. D. Johnson, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3979.
- [4] a) J. L. Luche, L. Rodriguez-Hahn, P. Crabbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 601; b) J. L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2226.
- [5] Alle Experimente wurden in Argon-Atmosphäre durchgeführt, und durch die Lösungsmittel wurde vor Gebrauch Argon geleitet.
- [6] Gefunden: C 85.69, H 5.55%; berechnet für **1**: C 85.69, H 5.53%.
- [7] Aus dem Vergleich der ¹H-NMR-Signalintensitäten von H-2 (dd) in **1** und H-9 (d) in **3** wurde der Anteil an durch Disproportionierung von **1** gebildetem **3** auf weniger als 0.6% geschätzt.
- [8] a) H. Adkins, F. W. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 1151; b) F. W. Cox, H. Adkins, *ibid.* 61 (1939) 3364; c) R. H. Baker, H. Adkins, *ibid.* 62 (1940) 3305.



oxynukleotiden **3b–h** reagieren. Als weiteres Hauptprodukt konnte das durch Selbstkondensation des Trimmers **2b** gebildete 5'-5'-verknüpfte Pyrophosphat **4** identifiziert werden, wohingegen 3'-3'-verknüpfte Pyrophosphate nur in Ausnahmefällen nachweisbar waren.



4

Die Reaktionen wurden in 1 μL-Präzisionskapillaren durchgeführt und durch HPLC verfolgt (Spherisorb 50 D5 II, 4 × 250 mm; A: 0.1 M Ammoniumacetat, B: Acetonitril/Wasser 30/70 (v/v); 15–50 % B in 16 min bei einem Fluß von 1 mL min⁻¹; Detektion bei λ = 254 nm). Messungen der Anfangsgeschwindigkeit der Bildung des Hexamers **3f** in Gegenwart steigender Anfangskonzentrationen der Matrize **3a** zeigten wie im bisher untersuchten System^[21], daß die empirische Geschwindigkeitsgleichung (1)^[51] erfüllt ist

$$dc'/dt = a \sqrt{c} + b \quad (1)$$

(Abb. 1). Demzufolge verläuft die Synthese des Hexamers **3f** sowohl über einen matrizenabhängigen Reaktionskanal, der in Abbildung 1 durch den Geradenanstieg *a* beschrieben wird, als auch über einen matrizenunabhängigen Reaktionskanal, der durch den Ordinatenabschnitt *b* erfaßt wird.

Im Gegensatz zur bisher untersuchten Reaktion von **1a** mit **2a** zu **3a** unterscheidet sich hier das Reaktionsprodukt **3f** von der eingesetzten Matrize **3a**, so daß die Konstante *a* nicht mehr eine Autokatalyse sondern eine Katalyse widerspiegelt. Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen^[21] ist die matrizenabhängige Synthese des Pyrophosphats **3f** etwa 21mal schneller als die von **3a**, während die matrizenunabhängige Synthesegeschwindigkeit nur um den Faktor 10 höher ist.

Sequenzabhängigkeit matrizengesteuerter Synthesen von Hexadesoxynucleotid-Derivaten mit 3'-5'-Pyrophosphatverknüpfung **

Von Günter von Kiedrowski*, Britta Wlotzka und Jörg Helbing

Chemische Modelle für selbstreplizierende Systeme sind in der chemischen Evolutionsforschung von zentralem Interesse^[11]. Mit dem Nachweis eines autokatalytischen Reaktionskanals bei der Synthese des selbstkomplementären Hexadesoxynucleotids **3a** aus den beiden komplementären Tridesoxynucleotiden **1a** und **2a** in Gegenwart von 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) als Aktivator haben wir erstmals zeigen können, daß Selbstreplikation in enzymfreien Minimalsystemen möglich ist und mit den Methoden der Bioorganischen Chemie untersucht werden kann^[21]. Kernpunkt war die Feststellung, daß das Hexamer **3a** mit einer Reaktionsordnung von 1/2 in die Kinetik seiner eigenen Synthese eingeht^[21]. Dieser Befund wurde inzwischen mit einem zweiten System aus Oligonucleotidbausteinen unabhängig bestätigt^[31].

Wir berichten hier über erste Ergebnisse zur Sequenzabhängigkeit nichtenzymatischer Synthesen von Oligodesoxynucleotiden in Gegenwart eines selbstkomplementären Oligonucleotids als Matrize. Bei diesen Untersuchungen wurden die neuartigen 5'-Methylthiomethyl(MTM)-tridesoxynucleotid-3'-phosphate^[4] **1b–h** eingesetzt, die mit dem 5'-phosphorylierten Trimer **2b** in Gegenwart von EDC unter 3'-5'-Pyrophosphatverknüpfung zu den 5'-MTM-Hexades-

[*] Dr. G. von Kiedrowski, Dipl.-Chem. B. Wlotzka, Dipl.-Chem. J. Helbing
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.