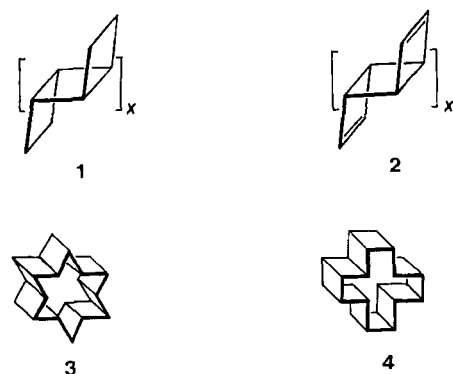


Auf dem Weg zu höheren Ladderanen: Oligomerisierung eines Cyclobutadienderivates**

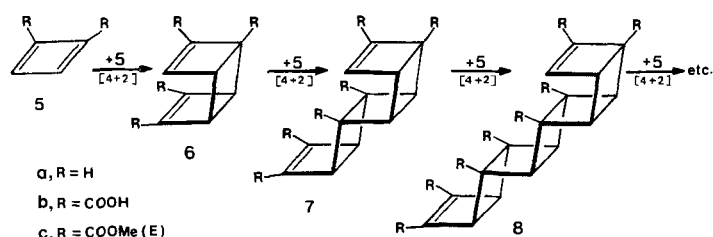
Von Goverdhan Mehta*, M. Balaji Viswanath,
G. Narahari Sastry, Eluvathingal D. Jemmis*,
D. Sivakumar K. Reddy und Ajit C. Kunwar*

Als $[n]$ -Ladderane werden aus Cyclobutaneinheiten bestehende lineare Oligomere und Polymere, wie **1**^[1] bezeichnet. So ist Cyclobutan selbst ein $[1]$ -, Bicyclo[2.2.0]hexan ein $[2]$ - und Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan ein $[3]$ -Ladderan. Die Oligo- oder Polycyclobutan-Systeme sind als Spacer vielversprechend, da sie einen großen Spielraum hinsichtlich Starrheit, Abstandsveränderung und sterischer Anordnung bieten; auch daß das σ -Gerüst leicht aufgebrochen werden kann, ist nicht unattraktiv. Jedoch wurden bis heute nur die $[2]$ -Ladderane als Spacer eingesetzt^[2]. Außerdem sind Ladderane mit $n \geq 11$ und funktionellen Gruppen an den äußeren Ringen, wie z.B. **2** ($x \geq 9$), potentielle Vorläuferverbindungen höherer $[n]$ -Prismane, z.B. Israelan **3** und Helvetan **4**^[3, 4]. Der Ladderan-Weg zu diesen faszinierenden Kohlenwasserstoffen ist jedoch nie über das Stadium der Idee hinausgekommen^[4, 5]. Das größte Hindernis, die potentiell reichhaltige Chemie der Ladderane zu nutzen, lag in ihrer Unzugänglichkeit. Bis heute war es nicht möglich, eine lineare Anordnung von mehr als vier Cyclobutanringen zusammenzubringen, und nur wenige $[4]$ -Ladderane sind bekannt^[6]. Wir berichten hier über einen neuen Ansatz zum schnellen Aufbau höherer Ladderane und beschreiben charakteristische Eigenschaften von $[5]$ - und $[7]$ -Ladderan-Derivaten.



Der einfachste und kürzeste Weg zu den höheren Ladderanen **1/2** ($x \geq 3$) wäre die kontrollierte Oligomerisierung eines Cyclobutadiens. Jedoch ist bekannt, daß Cyclobutadien selbst und seine Derivate nur dimerisieren^[7]. Wenn wir verstehen, warum die Oligomerisierung von Cyclobutadienen über das Dimer nicht hinaus kommt, dann könnte es möglich sein, Cyclobutadienderivate zu entwickeln, die eine Cycloadditionskaskade zu höheren Ladderanen **2** begünstigen. Zu diesem Zweck untersuchten wir die an der Oligomerisierung beteiligten Grenzorbitale, und wir führten Berechnun-

gen der Molekülorbitale auf dem AM1-Niveau durch^[8]. Schema 1 enthält die HOMO-LUMO- und die LUMO-HOMO-Energieabstände, die für die Oligomerisierung von **5a**, **b** von Bedeutung sind. Der HOMO-LUMO-Abstand von 8.46 eV bei **5a** läßt eine Dimerisierung über eine $[4 + 2]$ -Reaktion erwarten^[9]. Bei der Reaktion des Dimers **6a** mit **5a** ist ein bedeutend größerer HOMO-LUMO- oder LUMO-HOMO-Abstand (9.64 bzw. 9.70 eV) vorhanden. Reaktionen mit einem HOMO-LUMO-Abstand größer als 9.0 eV verlaufen nicht mehr sehr leicht^[9]; allerdings ist diese Aussage nicht das Ergebnis genauer Studien. Die Bildung des Tetramers **8a** aus **5a** und **7a** wird durch einen ebenso ungünstigen HOMO-LUMO/LUMO-HOMO-Abstand von 9.68 bzw. 9.64 eV erschwert. Elektronenziehende Gruppen in 1,2-Position wie in **5b** sollten HOMO und LUMO des Systems reduzieren. Während dies zwar die Dimerisierung nicht wesentlich beeinflussen kann, könnte es aber weitere Oligomerisierungen erleichtern, weil hier HOMO und LUMO von verschiedenen Molekülen zum Zuge kommen.



| Reaktion | HOMO-LUMO (LUMO-HOMO) [eV] | |
|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | R = H | R = CO ₂ H |
| 5 + 5 → 6 | 8.46 | 8.12 |
| 6 + 5 → 7 | 9.64 (9.70) | 8.37 (9.29) |
| 7 + 5 → 8 | 9.68 (9.64) | 8.35 (9.29) |

Schema 1.

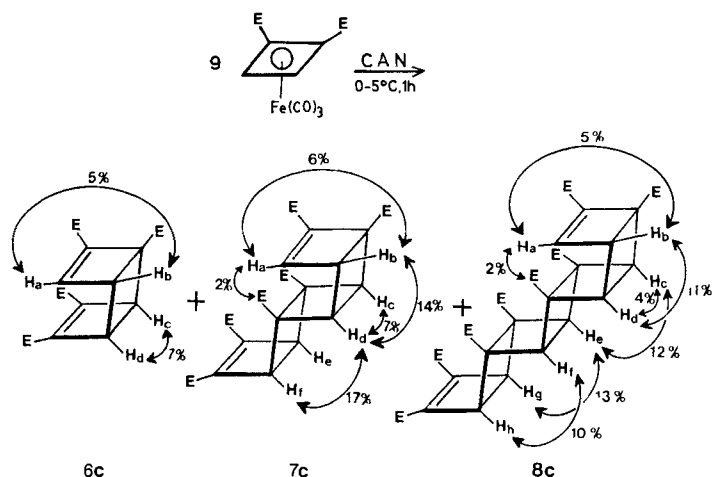
Entsprechend wurden die Dicarbonsäuren **5b–8b** auf dem AM1-Niveau berechnet. Schema 1 zeigt, daß bei der Dimerisierung von **5b** ein etwas geringerer HOMO-LUMO-Abstand vorliegt als bei **5a**. Ermutigend sind aber vor allem die berechneten HOMO-LUMO-Abstände von 8.37 und 8.35 eV, die für die Trimerisierung bzw. Tetramerisierung von Bedeutung sind. Diese sind mehr als 1 eV geringer als die für das Stammsystem berechneten, und deshalb ist **5b** ein guter Kandidat für die Oligomerisierung.

Aufgrund dieser Voraussagen wurde der Tricarbonylisen-Komplex **9** von 1,2-Cyclobutadiendicarbonsäuredimethylester (1.2 mmol)^[10] mit Ammoniumcarnitrat (CAN, 5 Äquiv.) in trockenem Aceton (10 mL, 0–5 °C) versetzt, um den Methylester **5c** freizusetzen (Schema 2). Übliche Aufarbeitung und Chromatographie führten zur Isolierung von drei kristallinen Produkten, Dimer **6c**, Trimer **7c** und Tetramer **8c** im Verhältnis von ca. 3:2:1 in einer Ausbeute von 55%, und einer kleinen Menge nicht charakterisierter Produkte. Die Strukturen von **6c–8c** wurden durch ihre Hochfeld-¹H- und -¹³C-NMR-Parameter aufgeklärt, welche die Gegenwart von vier, sechs bzw. acht Methylestergruppen zeigten (Tabelle 1). Alle Protonen wurden anhand der erwarteten chemischen Verschiebungen und Entkopplungsdaten zugeordnet. Die Stereochemie der Oligomere **6c–8c** wurde durch ausführliche NOE-Experimente geklärt (Schema 2). Diese Zuordnungen wurden zusätzlich durch die Analyse von NOESY-Spektren bestätigt.

Die Regio- und Stereochemie der Ladderane **6c–8c** steht mit den Ergebnissen der Rechnungen an **5b–8b** in Einklang.

[*] Prof. G. Mehta, Prof. E. D. Jemmis, M. B. Viswanath, G. N. Sastry
School of Chemistry
University of Hyderabad
Hyderabad 500134 (Indien)
Dr. D. S. K. Reddy
ARDEC, Picatinny Arsenal, NJ (USA)
Dr. A. C. Kunwar
Indian Institute of Chemical Technology
Hyderabad 500007 (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise vom Council of Scientific and Industrial Research, Neu Delhi, (Forschungsspenden für MBV und GNS) gefördert.



Schema 2. E = COOMe.

Zum Beispiel folgt die Regio- und Stereochemie von **6c** aus den berechneten Koeffizienten und Energien von HOMO und LUMO von **5c** und den während der Dimerisierung wirksamen sekundären Orbitalwechselwirkungen. Ähnlich ist die Regiochemie von **7c** durch das LUMO von **6c** vorgegeben, das auf der stärker substituierten Doppelbin-

Tabelle 1. Schmelzpunkte sowie ¹H- und ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen von **6c–8c**.

| Verbindung (Fp) | ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ-Werte | ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ-Werte |
|---------------------------|---|---|
| 6c (114–115 °C) | 6.76 (1 H, d, J _{ab} = 0.6 Hz; H _a), 3.94 (1 H, d, J _{ad} = 3.4 Hz; H _d), 3.77 (3 H, s; COOMe), 3.73 (3 H, s; COOMe), 3.71 (3 H, s; COOMe), 3.67 (3 H, s; COOMe), 3.52 (1 H, dd, J _{bd} = 8.3 Hz, J _{ab} = 0.6 Hz; H _b), 3.47 (1 H, dd, J _{bd} = 8.3 Hz, J _{cd} = 3.4 Hz; H _c) | 170.59, 161.15, 160.68, 160.53, 144.68, 142.44, 141.65, 136.66, 52.50, 52.19, 51.94, 51.62, 49.92, 41.67, 35.75, 35.57 |
| 7c (120–121 °C) | 6.88 (1 H, d, J _{ab} = 0.9 Hz; H _a), 3.77 (3 H, s; COOMe), 3.76 (3 H, s; COOMe), 3.74 (3 H, s; COOMe), 3.73 (1 H, dd, J _{bd} = 8.2 Hz, J _{ab} = 0.9 Hz; H _b), 3.72 (1 H, d, J _{cd} = 5.6 Hz; H _c), 3.70 (3 H, s; COOMe), 3.64 (3 H, s; COOMe), 3.61 (1 H, d; J _{ef} = 2.4 Hz; H _e), 3.51 (3 H, s; COOMe), 3.48 (1 H, d, J _{fe} = 2.4 Hz; H _f), 3.14 (1 H, dd, J _{bd} = 8.2 Hz, J _{cd} = 5.6 Hz; H _d) | 170.66, 169.68, 168.78, 160.60, 160.45, 160.43, 148.93, 143.19, 142.51, 140.14, 60.32, 57.49, 53.28, 52.38, 52.11, 52.08, 51.82, 51.69, 51.58, 46.92, 45.86, 45.07, 41.74, 39.82 |
| 8c (132–133 °C) | 6.88 (1 H, d, J _{ab} = 1 Hz; H _a), 3.79 (3 H, s; COOMe), 3.77 (1 H, d, J _{cd} = 5.6 Hz; H _c), 3.76 (3 H, s; COOMe), 3.72 (3 H, s; COOMe), 3.71 (3 H, s; COOMe), 3.70–3.68 (1 H, ddd, J _{bd} = 8.4 Hz, J _{ab} = 1 Hz, J _{ce} = 0.5 Hz; H _b), 3.65 (3 H, s; COOMe), 3.58 (1 H, d, J _{gh} = 2.4 Hz; H _g), 3.56 (3 H, s; COOMe), 3.55 (3 H, s; COOMe), 3.51 (1 H, d, J _{gh} = 2.4 Hz; H _h), 3.48 (3 H, s; COOMe), 3.25 (1 H, d, J _{ef} = 3.6 Hz; H _e), 3.18 (1 H, dd, J _{bd} = 8.4 Hz, J _{cd} = 5.6 Hz; H _d), 3.15 (1 H, d, J _{fe} = 3.6 Hz; H _f) | 170.68, 169.09, 168.38, 168.17, 167.90, 160.62, 160.57, 160.24, 147.81, 143.53, 142.35, 139.97, 58.10, 56.58, 55.74, 54.92, 54.21, 52.40, 52.19, 52.13, 51.74, 51.36, 51.26, 51.13, 50.73, 50.28, 47.47, 47.05, 45.91, 43.38, 42.11 |

dung lokalisiert ist. Die Stereochemie von **7c** wird in Abwesenheit sekundärer Orbitalwechselwirkung durch sterische Wechselwirkungen bestimmt. Die Bildung von **8c** folgt dem gleichen Muster.

In **7c** und **8c** sind nicht nur fünf bzw. sieben Cyclobutanringe linear aneinandergereiht, sondern auch entsprechend viele Estergruppen auf einer Seite angeordnet. Diese „polarofaciale“ Anordnung sollte den Verbindungen Eigenschaften verleihen, die sie eventuell als Spacer und neue Materialien interessant machen. Wir versuchen jetzt, noch höhere Ladderane herzustellen.

Eingegangen am 29. Juni 1992 [Z 5437]

CAS-Registry-Nummern:

5c, 1120-53-2; **6c**, 143859-21-6; **7c**, 143859-22-7; **8c**, 143859-23-8.

- [1] M. A. Miller, J. M. Schulman, *J. Mol. Struct.* **1988**, *163*, 133.
- [2] Weiterführende Literatur zu Systemen mit Bicyclo[2.2.0]hexan (2-Ladderan) als Spacer: M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 245; H. Overing, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3258; D. C. Craig, J. M. Lawson, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 3305; R. N. Warrener, P. Groundwater, I. G. Pitt, D. N. Butler, R. A. Russell, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1885.
- [3] E. Osawa, J. M. Rudzinski, D. A. Barbiric, E. D. Jemmis in *Strain and its Implications in Organic Chemistry*, (Hrsg.: A. de Meijere, S. Blechert), NATO-ASI Series, Kluwer, London, **1989**, S. 259.
- [4] G. Dinsburg, *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 175.
- [5] A. Nickon, E. F. Silversmith, *Organic Chemistry: The Name Game*, Pergamon Press, New York, **1987**, S. 87. Ein schrittweiser Zugang zu einem [11]-Ladderan und weiter zu **3** und **4**, wie er von A. Eschenmoser formuliert wurde, ist in diesem Buch erwähnt.
- [6] H. D. Martin, M. Hekman, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 615. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 572; J. Meinwald, J. Mioduski, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3839; H. D. Martin, M. Hekman, *ibid.* **1978**, 1183; H. D. Martin, B. Mayer, M. Putter, H. Hochstetter, *Angew. Chem.* **1981**, *90*, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 677. Für ein anellierte Derivat siehe G. Mehta, M. B. Viswanath, M. Nethaji, K. Venkatesan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 82.
- [7] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343; G. Maier, K. Euler, H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 409; I. G. Pitt, R. A. Russell, R. N. Warrener, *Syn. Commun.* **1986**, *16*, 1627; G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309.
- [8] M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [9] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979** [*Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, **1976**].
- [10] G. Berens, F. Kaplan, R. Rimerman, B. W. Roberts, A. Wissner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7076.

Multifeld-Sättigungsmagnetisierungsmessungen an oxidiert und reduzierter Ribonucleotid-Reduktase aus *Escherichia coli*

Von Mohammed Atta, Corinne Scheer, Pascal H. Fries, Marc Fontecave und Jean-Marc Latour*

Ribonucleotid-Reduktasen kommen in allen lebenden Organismen vor und katalysieren die Umwandlung von Ribonucleotiden in Desoxyribonucleotide, einen wesentlichen Teilschritt der DNA-Biosynthese. Das Enzym aus *Escherichia coli* ist aus zwei homodimeren Untereinheiten R1 und R2 aufgebaut^[1]. Eine Röntgenstrukturanalyse^[2] der oxidi-

[*] Dr. J.-M. Latour, C. Scheer, Dr. P. H. Fries

Laboratoire DRFMC/SESAM/CC
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
F-385X 38041 Grenoble Cedex (Frankreich)

M. Atta, Prof. M. Fontecave
L.E.D.S.S./Université Joseph Fourier
F-BP 53X F 38041 Grenoble Cedex (Frankreich)