

Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der UV/vis-Absorption ($\lambda = 450$ nm) von **1a** (1×10^{-4} M; Phosphat-Puffer pH 7.4) in a) einer Zellkultur von Rattenleber-Endothelzellen, b) in reinem Phosphat-Puffer und in Gegenwart von c) Glucose (9×10^{-4} M), d) O_2^- (3×10^{-3} M), e) Fe^{2+} (7×10^{-4} M), f) $Fe^{2+} + H_2O_2$ (4×10^{-4} M, 1×10^{-3} M), g) H_2O_2 (2×10^{-3} M), h) NO (2×10^{-4} M).

Mit unseren FNOCTs ist es somit möglich, die Bildung und Abreaktion von NO mit drei komplementären spektroskopischen Methoden zu verfolgen, UV/vis-Spektroskopie, ESR-Spektroskopie und – insbesondere für sehr niedrige NO-Konzentrationen in biologischen Proben – Fluorimetrie. Durch synthetische Modifizierungen des *o*-Chinodimethan-Gerüstes sollte sich eine Familie von NO-Fängern mit maßgeschneiderten Eigenschaften für den Nachweis geringer Mengen NO in chemischen und biochemischen Systemen gewinnen lassen.

Eingegangen am 13. November 1996,
veränderte Fassung am 7. Februar 1997 [Z 9766]

Stichworte: Chinodimethane · ESR-Spektroskopie · Fluoreszenz-Spektroskopie · Radikale · Stickstoffoxide

- [1] a) *The Biology of Nitric Oxide, Part 5* (Hrsg.: S. Moncada, J. Stamler, S. Gross, E. A. Higgs), Portland Press, London, 1996, und vorhergehende Bände; b) *Methods in Nitric Oxide Research* (Hrsg.: M. Feilisch, J. S. Stamler), Wiley, Chichester, 1996.
- [2] a) T. Paul, M. A. Hassan, H.-G. Korth, R. Sustmann, D. V. Avila, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6835–6848, zit. Lit.; b) H.-G. Korth, R. Sustmann, *Aspects of Nitric Oxide Chemistry in Free Radicals in Biology and Environment* (Hrsg.: F. Minisci), Kluwer, Dordrecht, 1996, S. 63–78.
- [3] a) I. Ioannidis, M. Bätz, T. Paul, H.-G. Korth, R. Sustmann, H. de Groot, *Biochem. J.* **1996**, *318*, 789–795; b) I. Ioannidis, M. Bätz, H.-G. Korth, R. Sustmann, H. de Groot, *ibid.*, im Druck.
- [4] a) V. Yelinova, A. Krainev, A. Savelov, I. Grigor'ev, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2053; b) R. I. Zhdanov, I. B. Kadenatsi, L. E. Kholodov in *Bioactive Spin Labels* (Hrsg.: R. I. Zhdanov), Springer, Berlin, 1992, S. 527, zit. Lit.
- [5] Dieser Ansatz unterscheidet sich konzeptionell grundlegend von den bisher beschriebenen Anwendungen der Fluoreszenz-Spektroskopie zum Nachweis von Radikalen, siehe z. B.: S. Pou, A. Bhan, U. S. Bhadri, S. Y. Wu, R. S. Hosmane, G. M. Rosen, *FASEB J.* **1995**, *9*, 1085–1090.
- [6] M. Bätz, Dissertation, Universität – GH Essen, 1997.
- [7] W. Dilthey, *J. Prakt. Chem.* **1935**, *143*, 189–210.
- [8] Die Verbindungen **1a**, **1b**, **3a** und **3b** wurden spektroskopisch (1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, UV/vis), massenspektrometrisch und elementaranalytisch vollständig charakterisiert.
- [9] Die ESR-Spektren konnten durch Simulation mit den folgenden Aufspaltungsparametern vollständig reproduziert werden: **2a**: $a(^{14}N) = 2.284$, $a(H) = 0.077$ (2H), $a(H) = 0.048$ (1H) mT, $g = 2.00622$; **2b**: $a(^{14}N) = 2.261$, $a(H) = 0.09$ (2H), $a(H) = 0.027$ (3H), $a(^{14}N_{\text{mid}}) = 0.05$ mT, $g = 2.00628$. Die Größe der ^{14}N -Aufspaltung der Nitroxid-Stickstoffatome ist charakteristisch für überbrückte Nitroxid-Radikale [10]. Die zusätzliche Hyperfeinaufspaltung der Nitroxid-Triplettsignale wird wegen ihrer relativen Stellung zum radikalischen Zentrum bei **2a** den *exo*-ständigen Wasserstoffatomen H_a und dem Proton H_b , bei **2b** den H_a -Protonen, dem Imid-Stickstoffatom und der *N*-Methyl-Gruppe zugeordnet.

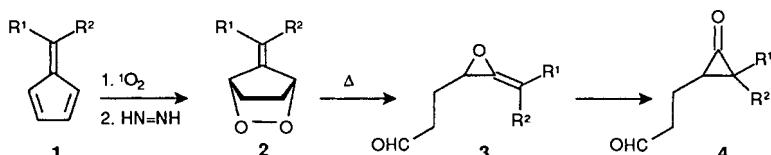
- [10] A. R. Forrester in *Landolt-Börnstein, Neue Serie, Magnetische Eigenschaften freier Radikale, Bd. 9, Teil c 1* (Hrsg.: H. Fischer, K. H. Hellwege), Springer, Berlin, 1979, S. 524–538.
- [11] G. G. Guibault, *Practical Fluorescence*, Marcel Dekker, New York, 1973, S. 84.
- [12] Erste Produktanalysen zeigen, daß in Abhängigkeit von der eingesetzten NO-Menge aus den Nitroxid-Radikalen neben dem zugehörigen Hydroxylamin-Derivat mehrere (> 6) Nitroso- und Nitro-substituierte Produkte, z. T. über Ringöffnungsreaktionen, entstehen. Über die detaillierte Produktstudie wird in einer ausführlichen Originalmitteilung berichtet werden.
- [13] S. A. Green, D. J. Simpson, G. Zhou, P. S. Ho, N. V. Blough, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7337–7346.
- [14] (*Z*)-1-{*N*-[3-Aminopropyl]-*N*-[4-(3-aminopropylammonio)-butyl]amino}-diazien-1-iun-1,2-diolat: J. A. Hrabie, J. R. Klose, D. A. Wink, L. K. Keefer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1472–1476.

Sigmatrope Verschiebungen bei Allenoxid-Umlagerungen: der erste allgemeine Zugang zu [3,4]-Verschiebungen in aliphatischen Systemen**

Ihsan Erden,* Fu-Pei Xu und Wei-Guo Cao

Bei thermischen Umlagerungen gesättigter Fulvenendoperoxide konnten wir zuerst Allenoxid- und Cyclopropanon-Zwischenstufen durch inter- und intramolekulare Abfangreaktionen nachweisen.^[1] Anschließend haben wir durch die Isolierung und Charakterisierung eines stabilen Derivats von **3** das Auftreten von Allenoxiden als Zwischenstufen in diesen Isomerisierungen gesichert ($R^1 = tBu$, $R^2 = H$).^[2] Der Mechanismus der Fulvenendoperoxid-Allenoxid-Isomerisierung war somit vollständig aufgeklärt (Schema 1).

Anwendungen der Endoperoxid-Allenoxid-Umlagerungen in der Synthese wurden danach von uns beschrieben, wobei von Säureabfangreaktionen und intramolekularen Vinylcyclopropanon-Cyclopentenon-Cyclisierungen Gebrauch gemacht wurde.^[3, 4] Bei ähnlichen intramolekularen Abfangreaktionen ha-



Schema 1. Mechanismus der thermischen Umlagerung von gesättigten Fulvenendoperoxiden.

ben wir nun einen neuartigen Aspekt der Endoperoxid-Allenoxid-Methodik entdeckt: eine 3-Butenylgruppe an der exocyclischen Doppelbindung der gesättigten Endoperoxide **5** führt dazu, daß diese Verbindungen in CCl_4 bei $60–80^\circ C$ unter sigmatroper [3,4]-Verschiebung der 3-Butenylgruppe zu den 5-Oxo-6-heptenal-Derivaten reagieren (Schema 2).

[3,4]-Verschiebungen wurden erstmals von Schmid und Mitarbeitern bei 1,4-Cyclohexadienol-Benzol-Umlagerungen beobachtet, die mit gleichfalls erlaubten [1,2]- und [3,3]-Verschiebungen konkurrierten.^[5] Aufgrund ihrer erfolglosen Versuche, die Cyclohexadienol-Benzol-Umlagerungen auf acyclische Analo-

[*] Prof. Dr. I. Erden, Dr. F.-P. Xu, W.-G. Cao

Department of Chemistry and Biochemistry

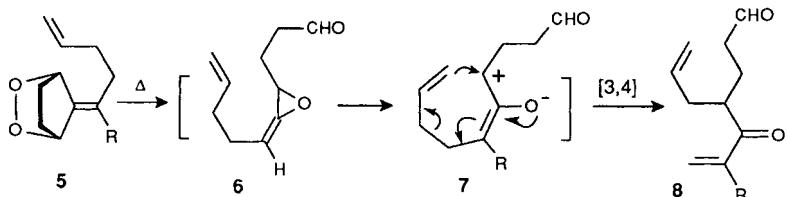
San Francisco State University

1600 Holloway Avenue, San Francisco, CA 94132 (USA)

Telefax: Int. + 415/338-2384

E-mail: ierden@sfsu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8904016) gefördert.



Schema 2. Mechanismus der signatropen [3,4]-Verschiebung in Allenoxiden.

ga zu erweitern, haben Schmid et al. gefolgt: „Die Chancen, dass in nicht-cyclischen Systemen aliphatische [3s,4s]-Umlagerungen auftreten, erscheinen demnach sehr gering.“^[16] Signatropische [3,4]-Verschiebungen bei aliphatischen Verbindungen sind bisher nur an einem einzigen Beispiel beschrieben worden.^[17] Dewars Voraussage,^[8] daß [3,4]-Verschiebungen in aliphatischen Verbindungen glatt ablaufen sollten, ist nun durch Resultate bestätigt worden, über die wir hier berichten.

Mehrere Beispiele von [3,4]-Verschiebungen in Endoperoxiden sind in Tabelle 1 aufgeführt.^[18] Ein Mechanismus, der mit

Tabelle 1. Signatropische [3,4]-Verschiebungen bei thermischen Zersetzung von gesättigten Fulvenendoperoxiden.

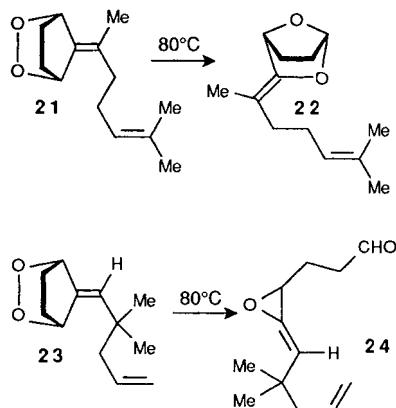
Endoperoxid	Produkt	Ausbeute
9	15	45%
10	16	55%
11	17	52%
12	18	83%
13	19	85%
14	20	79%

unseren Ergebnissen im Einklang steht, zieht die Bildung des Allenoxids 6 als Vorstufe des Zwischenzustands 7 in Betracht, welches dann die [3,4]-Umlagerung einleitet (Schema 2).

In bestimmten Fällen, insbesondere bei Endoperoxiden, die von 4-Enalen herrühren, konkurriert eine intramolekulare [1,3]-dipolare Cycloaddition der Aldehydgruppe an die zwitter-

ionische Einheit erfolgreich mit der [3,4]-Verschiebung;^[1-3] dies macht sich in den verhältnismäßig geringen Ausbeuten an Produkten der [3,4]-Verschiebung bemerkbar. Obwohl wir die Anwendungsbreite dieser Umlagerung noch nicht systematisch untersucht haben, deuten vorläufige Ergebnisse darauf hin, daß die für die [3,4]-Verschiebung günstigste Struktur des Übergangszustands aufgrund einer sterischen Hinderung in der Seitenkette im Ausgangsperoxid erschwert wird.

In den Verbindungen 21 und 23, die wegen sterischer Hinderung in der Butenylgruppe (21) oder am α -Kohlenstoffatom (23) keine Neigung zu einer [3,4]-Verschiebung zeigen, dominiert die intramolekulare [1,3]-dipolare Cycloaddition.^[1-3] Im Falle von 23 konnte bei Kurzzeit-Thermolyse (80 °C) das stabile Allenoxid 24 NMR-spektroskopisch beobachtet werden (Schema 3).



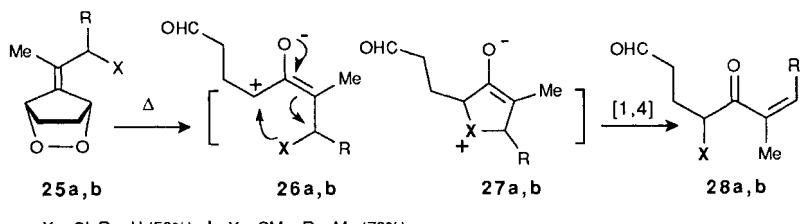
Schema 3. Thermische Umlagerungen von sterisch gehinderten 4-Butenylfulvenendoperoxiden, die keine [3,4]-Verschiebungen eingehen.

Auch wenn ein zweistufiger, ionischer oder radikalischer Mechanismus über cyclische Zwischenstufen für die [3,4]-Verschiebung nicht auszuschließen ist, ist der Synchronablauf isoelektronisch mit der wohlbekannten [3,3]-Verschiebung und nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ein thermisch erlaubter Prozeß; er wird daher von uns favorisiert.^[11-14]

In einem analogen Reaktionstyp wurden signatropische [1,4]-Verschiebungen beobachtet, wenn wanderungsfähige Gruppen wie SMe und Cl in die Alkylgruppe in 6-Position des Ausgangsfulvens eingebaut wurden (Schema 4). In diesen Fällen ist auch ein mehrstufiger Mechanismus mit Bildung einer cyclischen Zwischenstufe als wahrscheinlich anzusehen.

Der Fulvenendoperoxid-Zugang zu Allenoxiden hat zu mechanistisch interessanten Umlagerungen und synthetisch wertvollen Reaktionen geführt. Gegenwärtig untersuchen wir die Möglichkeit, Heteroatom-Varianten (O, S, Se) der [3,4]-Verschiebung sowie weitere Umlagerungen und intramolekulare Afsangreaktionen von funktionalisierten Allenoxid-Zwischenstufen zu realisieren.

Eingegangen am 5. Dezember 1996 [Z 9857]



a, X = Cl, R = H (52%); b, X = SMe, R = Me (78%)

Schema 4. [1,4]-Verschiebungen in Allenoxiden mit Heteroatomen.

Stichworte: Allenoxide · Fulvene · Peroxide · Umlagerungen

- [1] I. Erden, M. Amputch, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3779.
 [2] I. Erden, J. Drummond, R. Alstad, F.-P. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1255.
 [3] I. Erden, J. Drummond, R. Alstad, F.-P. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2291.
 [4] I. Erden, F.-P. Xu, J. Drummond, R. Alstad, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3611.
 [5] a) H.-J. Hansen, B. Sutter, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 828; b) U. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen, H. Schmid, *ibid.* **1972**, 55, 1113; c) U. Widmer, H.-J. Hansen, H. Schmid, *ibid.* **1973**, 56, 1895; d) siehe auch K. C. Masumdar, A. T. Khan, S. K. Chattopadhyay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 2219.
 [6] P. Vittorelli, J. Peter-Katalinić, G. Mukherjee-Müller, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 1379.
 [7] Eine [3,4]-Verschiebung bei einer aliphatischen Verbindung – einer 2-Oxyallyl-Fe^{II}-Spezies, die aus dem entsprechenden α,α -Dibromketon mit $[\text{Fe}_2\text{CO}_9]$ dargestellt wurde – konnte nur in einem einzigen Fall beobachtet werden: M. Nishizawa, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2233.
 [8] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 761.
 [9] Die meisten der erforderlichen Fulvene wurden durch Reaktion der entsprechenden Carbonylverbindungen mit Cyclopentadien nach der Methode von Little hergestellt: a) K. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1849. Die Fulvene **13** und **14** konnten synthetisiert werden, wenn NaOMe als Base verwendet wurde: b) I. Erden, F.-P. Xu, A. Sadoun, G. Sheff, M. Ossun, *ibid.* **1995**, 60, 813. Die Endoperoxide **9**–**14** wurden durch Tieftemperatur-Photooxygengierung der jeweiligen Fulvene bei -78°C und anschließende Diazeng-Reduktion der ungesättigten Endoperoxide bei ca. -40°C dargestellt [1, 10].
 [10] W. Adam, I. Erden, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 210.
 [11] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**, S. 130.
 [12] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, **1975**, S. 86.
 [13] T. S. Sorenson, A. Rauk, *Pericyclic Reactions. Vol. II* (Hrsg.: A. P. Marchand, R. E. Lehr), Academic Press, New York, **1977**, S. 64.
 [14] Als eine Alternative zu der [3,4]-Verschiebung könnte auch eine Homo-Cope-Umlagerung über eine Cyclopropanon-Zwischenstufe in Betracht gezogen werden: a) D. Hochstrate, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann.* **1995**, 745; b) siehe auch W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. von E. Doering, L. Birladeanu, C. A. Guyton, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1723.

Synthese und katalytische Wirkung von dendritischen Diphosphan-Metallkomplexen

Manfred T. Reetz,* Gunther Lohmer und
 Renate Schwickardi

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von Dendrimeren mit definierten inneren und äußeren Strukturelementen macht makromolekulare Materialien mit besonderen Eigenschaften und Funktionen zugänglich,^[1] im Prinzip auch solche für die Anwendung in der Katalyse. Obwohl schon etliche metallhaltige Dendrimere bekannt sind,^[1, 2] wurden sie nur selten mit Blick auf katalytische Eigenschaften hergestellt.^[3–5] Wie kürzlich von van Koten et al. erläutert, sind solche Katalysatoren an der Schnittstelle zwischen homogener und heterogener Metallkatalyse anzusiedeln.^[3] Im günstigsten Fall kombinieren sie die Vorteile der beiden Katalysatorklassen, nämlich das Vorliegen einer bestimmten Zahl von strukturell definierten katalytisch aktiven Metallzentren wie in der herkömmlichen homogenen Katalyse sowie die Möglichkeit der einfachen Abtrennung und Wiederverwendung des Kataly-

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. G. Lohmer, R. Schwickardi
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
 Telefax: Int. + 208/3062985
 E-mail: reetz@mpi-muelheim.mpg.de

sators wie in der heterogenen Katalyse. Allerdings wurde der letztgenannte Aspekt bislang an keinem dendritischen Metallkatalysator realisiert.

Wir berichten hier über 1) eine einfache Synthese von dendritischen Diphosphanen, 2) die Darstellung entsprechender Metall- und Dimetallkomplexe, 3) deren Anwendung in der Katalyse sowie 4) die Möglichkeiten der Abtrennung und Wiederverwendung der dendritischen Metallkatalysatoren.

Ausgangspunkt unserer Synthese war das auf der Basis von 1,4-Diaminobutan (DAB) nach der Methode von Vögtle et al.^[6a] zugängliche^[6b, c] und mittlerweile kommerziell erhältliche Polyaminodendrimer DAB-dendr-(NH₂)₁₆ **1**.^[7] Die jeweils doppelte Phosphinomethylierung der 16 primären Aminoendgruppen, ein in einfachen Fällen bewährter Reaktionstyp,^[8] gelang unter Einsatz von *in situ* aus CH₂O und HPPPh₂ gebildetem Ph₂PCH₂OH in nahezu quantitativer Ausbeute. Das dabei entstandene Dendrimer DAB-dendr-[N(CH₂PPh₂)₂]₁₆ **2**^[9] hat eine Molekülmasse^[10] von 8029 und wurde elementaranalytisch sowie IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. So sind nach der Reaktion im IR-Spektrum keine NH-Banden mehr zu erkennen. Aufschlußreich sind auch die ¹³C-NMR-Spektren von **1** und **2** (Abb. 1). Insbesondere die Signale bei $\delta = 30.6$ und 40.3 im Spektrum von **1**, die den C-Atomen C10 und C11 zuzuordnen sind, sind im Spektrum der phosphinomethylierten Ver-

