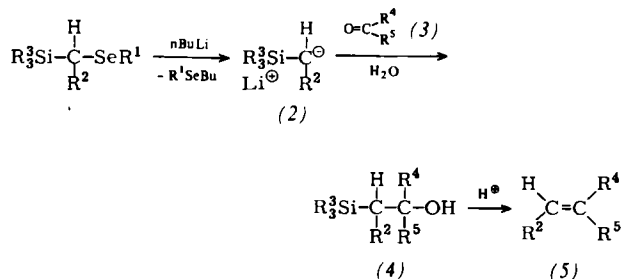


Tabelle 1. Synthese von Methyl- und Phenyl-(α -silylmethyl)-seleniden (1).

	R	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%] [a]
(1a)	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	80
(1b)	H	CH ₃	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	91
(1c)	H	CH ₃	C ₆ H ₁₃	CH ₃	85
(1d)	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₃	CH ₃	51
(1e)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	91

[a] Ausbeute an gereinigten Verbindungen.

0°C durch *n*-Butyllithium spalten lassen (THF, 1 h, 0°C). Die erhaltenen Carbanionen (2) können mit den Carbonylverbindungen (3) zu β -Hydroxyalkylsilanen (4) umgesetzt^[6] und nach bekannten Verfahren^[7] in ausgezeichneten Ausbeuten in Olefine (5) übergeführt werden (Tabelle 2).



dungen (3) zu β -Hydroxyalkylsilanen (4) umgesetzt^[6] und nach bekannten Verfahren^[7] in ausgezeichneten Ausbeuten in Olefine (5) übergeführt werden (Tabelle 2).

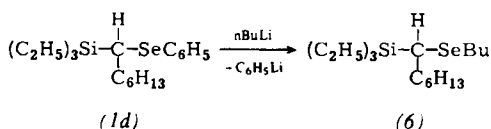
Auf die Bildung des Olefins (5f) in 40% Ausbeute aus Desoxybenzoin und dem Ethyl-1-(triethylsilyl)-Carbanion sei

Tabelle 2. Synthese von β -Hydroxyalkylsilanen (4) und Olefinen (5). R¹=CH₃.

	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%] [a]	
					(4)	(5)
a	C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃	50	90 [b]
b	C ₆ H ₁₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	40 [c]
c	C ₆ H ₁₃	CH ₃	—(CH ₂) ₅ —	—	—	40 [c]
d	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₁₃	30	90 [b]
e	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₅ —	—	30	90 [b]
f	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	20 [d]	90 [b]
g	CH ₃	C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₂ —CH(<i>t</i> -Bu)—(CH ₂) ₂ —	—	—	40 [c]
h	CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₁₀ H ₂₁	—	45 [c]

[a] Ausbeute an gereinigten Verbindungen. [b] Bezogen auf (4). [c] Bezogen auf (3). [d] Vgl. [6].

besonders hingewiesen^[6]; aus Desoxybenzoin und Ethyliden-triphenylphosphoran entsteht es nur in 10% Ausbeute.



Beim Phenylselenid-Derivat (1d) wird ausschließlich die Phenyl-Se-Bindung gespalten; es entsteht Butyl-(α -silyl)-selenid (6) in 60% Ausbeute. (Phenyllithium läßt sich mit zugeetzten Carbonylverbindungen abfangen.)

Das hochsubstituierte Methyl-(α -silylmethyl)-selenid (1e) ist schwieriger mit *n*-Butyllithium umzusetzen (THF, 3 h, 20°C); zwar bildet sich etwas Butyl-methyl-selenid, doch konnte kein Carbanion vom Typ (2) (mit CH₃ statt H) nachgewiesen werden.

Eingegangen am 28. November 1975 [Z 367]

CAS-Registry-Nummern:

n-Butyllithium: 109-72-8 / (1a): 58312-85-9 / (1b): 58312-86-0 / (1c): 58312-87-1 / (1d): 58312-88-2 / (1e): 58312-99-5 / (2a): 58312-89-3 / (2b): 58312-90-6 / (2c): 58312-91-7 /

(3a): 111-71-7 / (3b): 96-22-0 / (3c): 108-94-1 / (3f): 451-40-1 / (3g): 98-53-3 / (3h): 112-44-7 / (4a): 58312-92-8 / (4d): 58312-93-9 / (4e): 58312-94-0 / (4f): 58312-95-1 / (5a): 10374-74-0 / (5b): 58312-96-2 / (5c): 58312-97-3 / (5f): 5551-45-1 / (5g): 14033-64-8 / (5h): 19150-20-0 / (6): 58312-98-4.

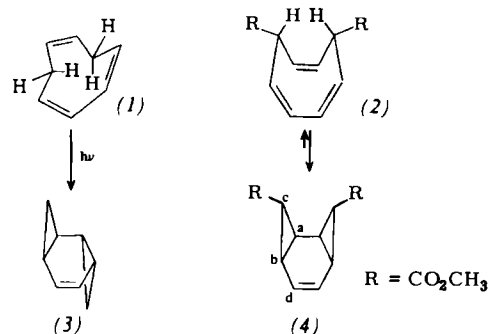
- [1] Teile dieser Arbeit wurden auf dem 25. IUPAC-Kongreß in Jerusalem, Juli 1975, vorgetragen.
- [2] W. Dumont, P. Bayet u. A. Krief, *Angew. Chem.* 86, 857 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 804 (1974); D. Seebach u. A. K. Beck, *Angew. Chem.* 86, 859 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 806 (1974); zit. Lit.: A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont u. A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1617; D. Van Ende, W. Dumont u. A. Krief, *Angew. Chem.* 87, 709 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 700 (1975); zit. Lit.
- [3] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* 33, 780 (1968); A. G. Brook, J. M. Duff u. D. G. Anderson, *Can. J. Chem.* 48, 561 (1970).
- [4] T. H. Chan u. E. Chang, *J. Org. Chem.* 39, 3264 (1974); G. R. Buell, R. Corriu, C. Guerin u. L. Spialter, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7224 (1970); L. F. Cason u. H. G. Brooks, *ibid.* 74, 4582 (1952); *J. Org. Chem.* 19, 1278 (1954).
- [5] A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont, D. Van Ende u. A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1613.
- [6] Die Ausbeute an (4) wird stark erhöht, wenn man die Carbonylverbindung (3) bei -78°C zum Carbanion (2) gibt [bei (4f) auf 45%].
- [7] P. F. Hudrik u. D. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1464 (1975).

syn-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-3,8-dicarbonsäure-ester^[**]

Von Gerd Kaupp und Klaus Rösch^[*]

Die Photolyse von 1,3,6-Cyclooctatrien führt über eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zum *anti*-Bishomobenzol

(3)^[1], 5,8-*cis*-disubstituierte 1,3,6-Cyclooctatriene sollten hingegen die Synthese von *syn*-Bishomobenzolen (4) ermög-



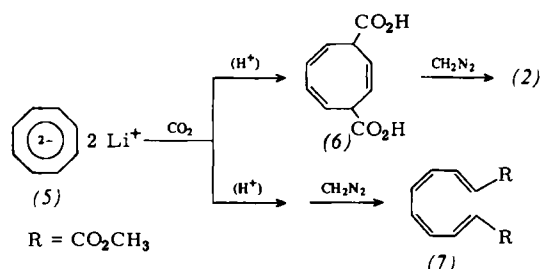
[*] Doz. Dr. G. Kaupp und K. Rösch
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für Cyclooctatetraen, Dr. H. Fritz (Ciba-Geigy AG, Basel) für ¹³C-NMR-Spektren.

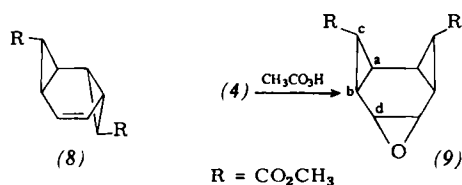
lichen, da sie aus sterischen Gründen nicht in rotationssymmetrischer (analog (1)), sondern unter Inkaufnahme einer transannularen H/H-Wechselwirkung wahrscheinlich in spiegelsymmetrischer Konformation (entsprechend (2)) vorliegen.

Da bisher nur heterocyclische *syn*-Bishomobenzolderivate bekannt sind^[2, 3], haben wir versucht, den Dicarbonsäureester (2) aus Cyclooctatetraen-dilithium (5), Kohlendioxid und Diazomethan zu synthetisieren. Überraschenderweise isolierten wir als Umsetzungsprodukt aber 29% (4) sowie 6% (7).

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu früheren Angaben, wonach (5) mit CO₂ entweder 80% (6)^[4] oder (nach Einwirkung von CH₂N₂) 50 bis 65% (7) neben 0 bis 3% (2)^[5] ergibt:



Die unterschiedlichen Befunde bedürfen noch der Klärung. Die Struktur von (4) (C₁₂H₁₄O₄)^[6], Fp = 87–89°C geht eindeutig aus dem Vergleich mit dem *anti*-Isomer (8)^[7], dem ¹H-NMR-Spektrum [CDCl₃: δ = 0.7–1.0 (2H^c, m), 1.6–2.05 (2H^b, m), 2.05–2.4 (2H^a, m), 3.73 (6H, s), 6.05–6.3 ppm (2H^d, m); Kopplung zwischen H^b und H^d und der Epoxidierung zu (9)^[6] [Fp = 185–187°C; NMR (CDCl₃): δ = 1.35–1.6 (2H^c, m), 1.7–2.25 (4H^{a,b}, m), 3.3–3.35 (2H^d, m), 3.75 ppm (6H, s)] hervor. (9) wird aufgrund sterischer Argumente und wegen des verhältnismäßig schmalen NMR-Signals der Epoxidring-Protonen die *syn/anti*-Struktur zugeordnet. Es entsteht aus (4) und Peressigsäure in Methylenchlorid bei Gegenwart von festem Dinatrium-hydrogenphosphat (24 h Rühren bei ca. 25°C; 84% nach Kristallisation aus Benzol).



Die Kristalle des einfach zugänglichen *syn*-Bishomobenzolderivats (4) sind bei Raumtemperatur tagelang haltbar. In Lösung stellt sich im Verlauf einiger Stunden ein Gleichgewicht mit bei Raumtemperatur ca. 20% (2) ein [NMR (CDCl₃): δ = 3.76 (6H, s), 4.4–4.15 (2H, br t, J = 5.1 Hz), 5.7–6.1 ppm (6H, m)]. Durch halbstündiges Erhitzen auf 60°C wird der Anteil an (2) erhöht, jedoch konkurrieren dann auch irreversible Reaktionen.

Die Möglichkeit zu weitgehend unbehinderten Angriffen an der Doppelbindung prädestiniert (4) als Reagens für weitere Synthesen.

Dimethyl-*syn*-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-3,8-dicarboxylat (4):

Eine aus 15.5 g Cyclooctatetraen und 2.1 g Lithium in 500 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (9:1) unter Argon bereitete Lösung von (5)^[4, 5] wird im Inertgasstrom (Entzündungsgefahr!) auf ca. 500 g Trockeneis gegossen. Man gibt 100 ml Ether und bei Raumtemperatur 200 ml Wasser sowie 60 ml konz. HCl hinzu, saugt von 7.0 g Niederschlag (hieraus mit CH₂N₂ 1.0 g (7)) ab, erhält mit weiteren 40 ml konz. HCl nach Etherextraktion (21) 19.9 g Rückstand, wovon sich 11.4 g in 250 ml

Ether bei 25°C lösen (hieraus nach Veresterung und Chromatographie 0.8 g (7) und 1.0 g (4)). Der Rest ergibt nach Diazomethanbehandlung in Methanol/Ether und Chromatographie an SiO₂ mit CH₂Cl₂ 8.7 g (4), das bei –20°C aus CH₃OH umkristallisiert wird.

Eingegangen am 4. Dezember 1975 [Z 375]

CAS-Registry-Nummern:

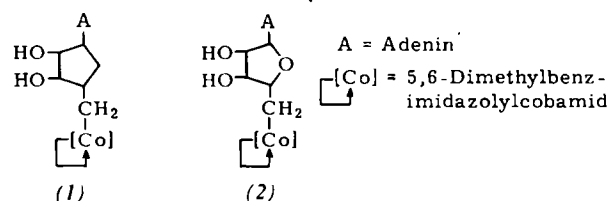
(1): 3725-30-2 / (2): 58343-25-2 / (3): 3786-99-0 / (4): 58383-69-0 / (5): 34728-91-1 / (6): 58343-26-3 / (7): 38127-08-1 / (8): 35242-13-8 / (9): 58383-70-3.

- [1] W. R. Roth u. B. Peltzer, *Angew. Chem.* 76, 378 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 440 (1964); Justus Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965); J. Zirner u. S. Winstein, *Proc. Chem. Soc. London* 1964, 235.
- [2] H. Prinzbach, M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger u. D. Hunkler, *Angew. Chem.* 87, 350 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 348 (1975).
- [3] E. Vogel, H. J. Altenbach u. D. Cremer, *Angew. Chem.* 84, 983 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 935 (1972); H. J. Altenbach u. E. Vogel, *ibid.* 84, 985 (1972) bzw. 11, 937 (1972); E. Vogel, E. Schmidbauer u. H. J. Altenbach, *ibid.* 86, 818 (1974) bzw. 13, 736 (1974); D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 55, 2359 (1972).
- [4] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Justus Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).
- [5] T. S. Cantrell, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5635; *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5480 (1970).
- [6] Alle neuen Verbindungen ergaben bei der Elementaranalyse korrekte Werte. Die NMR-Zuordnung wurde mit selektiv entkoppelten ¹³C-NMR-Spektren gesichert [(4) (CDCl₃): δ = 173.2 (s), 125.1 (d), 51.9 (q), 28.4 (d), 19.5 (d), 16.9 ppm (d)].
- [7] D. L. Dalrymple u. S. P. B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 7098 (1971).

Photochemische Induktion der enzymatischen Aktivität einer coenzym-B₁₂-analogen carbocyclischen Verbindung: Ein Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise von Coenzym B₁₂^[**]

Von G. N. Schrauzer, R. Nathan Katz, J. H. Grate und T. M. Vickrey^[*]

Die erstmals von Abeles et al.^[1] dargestellte Verbindung (1)^[***] unterscheidet sich vom Coenzym B₁₂ (5'-Desoxyadenosylcobalamin) (2) lediglich durch eine CH₂-Gruppe anstelle des Sauerstoffatoms im Ribosering. Die coenzym-B₁₂-analoge Verbindung (1) weist eine wesentlich geringere Coenzym-Aktivität als (2) auf^[1, 2], wie Versuche mit D,L-Propandiol-Hydrolase (Diol-Dehydrase, E.C. 4.2.1.28) ergaben. In der Ribonucleotid-Reduktase aus *Lactobacillus leichmannii* vermag (1)



das natürliche Coenzym (2) nicht zu ersetzen, sondern wirkt inhibierend^[3]. Während Diol-Dehydrase [die (2) enthält] durch Luftsauerstoff inaktiviert wird, wurde der entsprechende Komplex des Apoenzyms mit (1) als nicht luftempfindlich beschrieben^[1]. Wir schlossen daraus, daß das Dioldehydrase-Apoenzym die Co—C-Bindung in (1) nicht oder allenfalls nur langsam spaltet, während die entsprechende Reaktion mit (2) enzymatisch offenbar leicht erfolgt.

[*] Prof. Dr. G. N. Schrauzer, cand.chem. R. N. Katz, cand.chem. J. H. Grate und Dr. T. M. Vickrey
Department of Chemistry, University of California at San Diego, Revelle College
La Jolla, Calif. 92093 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch Grant GP 28485X der National Science Foundation (USA) unterstützt.

[***] Wir danken Herrn Prof. H. P. C. Hogenkamp für eine Probe reinen carbocyclischen Coenzym B₁₂ [Verbindung (1)].