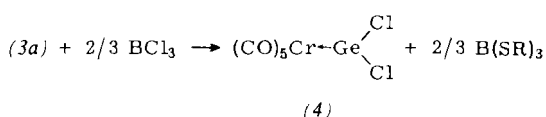


Form orangegelber, würflicher Kristalle [(3a), Zers.-P. 141°C] bzw. als gelbgrüne Nadeln [(3b), Zers.-P. 112°C] an und sind in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr gut, in Kohlenwasserstoffen mäßig gut löslich. Ihre Strukturen sind durch spektroskopische und analytische Daten sowie im Falle von (3a) durch eine Röntgenstrukturanalyse^[2] gesichert. Massenspektren und Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskopisch in Benzol) bestätigen den monomeren Aufbau der Verbindungen. In den IR-Spektren (in CH₂Cl₂) werden im Bereich der νCO-Schwingungen drei Absorptionen beobachtet, der lokalen C_{4v}-Symmetrie entsprechend [(3a): 2060 (st, A₁), 1990 (m, A₁), 1955 (st, E) cm⁻¹; (3b): 2050 (st, A₁), 1990 (m, A₁), 1945 (st, E) cm⁻¹]. Die Lage der längerwelligen A₁-Schwingung weist die Ge(SR)₂-Liganden als gute π-Acceptoren aus.

Die Synthese von Pentacarbonyl(dichlorogermolen)-chrom(0) [Verbindung (4)] durch Abspaltung von THF aus (1) ist nicht möglich^[1]. Die Darstellung dieses Komplexes gelang uns vielmehr durch Umsetzung von (3a) mit Bortrichlorid.



Verbindung (4) fällt in Form hellroter, nadeliger Kristalle (Zers.-P. 105°C) an, hat zu (3a) und (3b) vergleichbare Lösungseigenschaften, erweist sich allerdings als recht luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Konstitution ist ebenfalls durch spektroskopische und analytische Daten gesichert. Molekulargewichtsbestimmungen und das Massenspektrum sprechen für die monomere Struktur des Komplexes. IR-Spektrum: νCO (in CH₂Cl₂): 2075 (st, A₁), 1985 (m, A₁), 1960 (st, E) cm⁻¹; νGe—Cl (in Nujol): 360 (w), 320 (w) cm⁻¹.

Durch Zugabe von Basen (Ether, tert. Amine oder tert. Phosphane) können die Germolen-Komplexe (3a), (3b) und (4) leicht in die entsprechenden Ylid-Komplexe überführt werden.

Arbeitsvorschriften

Darstellung von (3a) und (3b): Zu einer Lösung von 10 mmol (2.04 g) (1) in 30 ml Benzol tropft man 20 mmol (2) bzw. (3) [4.48 g (2); 2.40 g (3)] und rührt 30 min bei 50°C. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das zurückbleibende Öl mit Petrolether (Siedebereich 50 bis 70°C) extrahiert. Nach Einengen kristallisieren (3a) bzw. (3b). Umkristallisation aus Petrolether liefert die analysereinen Komplexe. Ausbeuten: 4.50 g (79 %) (3a); 0.7 g (19 %) (3b).

Darstellung von (4): Zu einer Lösung von 6.8 mmol (0.80 g) BCl₃ in 50 ml Petrolether (Siedebereich 50 bis 70°C) tropft man bei -30°C eine Lösung von 10 mmol (5.67 g) (3a) in 100 ml Petrolether, wobei sofort ein orangegelber Niederschlag von (4) auftritt. Man läßt noch 30 min bei 0°C rühren und trennt ausgefallenes (4) ab. Nach Umkristallisieren aus Petrolether erhält man analysenreines (4). Ausbeute: 1.25 g (37 %).

Eingegangen am 28. Juli 1976 [Z 526]

CAS-Registry-Nummern:

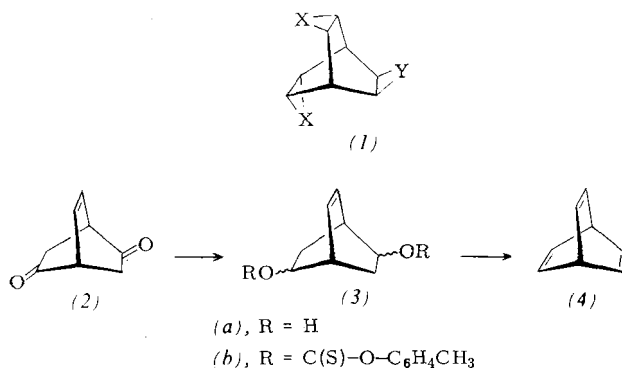
(1): 60260-164 / (2a): 60253-72-7 / (2b): 3908-55-2 / (3a): 60260-11-9 / (3b): 60260-12-0 / (4): 60260-13-1 / BCl₃: 10294-34-5.

[1] P. Jutz u. W. Steiner, Chem. Ber., im Druck.
[2] G. Huttner, unveröffentlicht.

3,7,10-Trioxa-pentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan (3,7,10-Trioxatrishomobarrelen)[**]

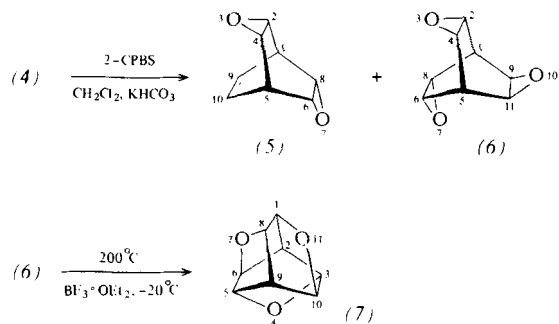
Von Christian Weitemeyer und Armin de Meijere^[*]

Pentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan (Trishomobarrelen) (1), X=Y=CH₂^[1] zeichnet sich aus durch seine außergewöhnliche Brückenkopf-Reaktivität^[2] und seine propellerartige Molekülgestalt^[3]. Aus den gleichen Gründen verdienen Triheteratrishomobarrelene, d. h. Verbindungen des Typs (1) mit X=CH₂, Y=O, S, NH oder Y=CH₂, X=O, S, NH und vor allem die C_{3h}-symmetrischen Substanzen mit X=Y=O, S, NH, Interesse.



Die Darstellung des ersten Vertreters dieser Reihe gelang ausgehend vom Barrelen (4), das nach Zimmerman et al.^[4] durch 9stufige Synthese zugänglich ist, von uns aber einfacher durch Reduktion des Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dions (2)^[5] mit LiAlH₄ zum Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-diol (3a)^[6], Umsetzung mit 4-Methylphenylthionkohlenensäurechlorid^[7] zum Bis(4-methylphenyl)thionocarbonat (3b)^[6] und dessen Thermolyse bei 170°C mit 20 % Gesamtausbeute gewonnen werden konnte^[8].

Bei der Oxidation von (4) mit einem 50proz. Überschuß an 3-Chlorperoxybenzoesäure in Dichlormethan in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat entstanden *exo,exo*-3,7-Dioxatetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en (5) und *endo,exo,syn*-3,7,10-Trioxatrishomobarrelen (6). Sublimation des Rohprodukts lieferte das Gemisch von (5) und (6) mit 46 % Ausbeute [Verhältnis (5):(6) = 1:1.7]. (5) und (6) ließen sich gaschromatographisch rein gewinnen und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisieren^[6]. Das Spektrum (100 MHz, CCl₄) des Dioxatrishomobarrelen (5) zeigte drei Signale bei τ = 4.59 [AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 9(10)-H], 6.75 [m, 1(5)-H] und 6.84 [s, 2(4,6,8)-H], dasjenige des Trioxids (6) (Fp = 202°C, Zers.) nur zwei Signale bei τ = 7.01 [m, 2(4,6,8,9,11)-H] und 7.14 [m, 1(5)-H].



[*] Dr. C. Weitemeyer, Prof. Dr. A. de Meijere
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/8) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(6) zeigt eine interessante thermische Umlagerung: Bei 200°C sind nach 3,5 h 20 % in eine isomere Verbindung (Fp=204°C) übergegangen, deren ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃) zwei Signale bei τ=5.29 [AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 1(3,5,6,10)-H] und 7.60 [m, 2(9)-H] zeigt und der danach die Struktur des 4,7,11-Trioxa-pentacyclo[6.3.0.0.2.6.0.3.1.0.5.9]undecans (7)^[6] zukommt. In Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid-diethylether verläuft die Umlagerung bereits bei -20°C in weniger als 5 min quantitativ. Obwohl (7) eine ähnlich kugelige Molekülgestalt hat wie (6), ist seine Flüchtigkeit erheblich höher, denn die Retentionszeit im Gaschromatogramm (SE-30-Säule) ist nur etwa halb so groß wie die von (6).

Der Pentacyclus (7), der ausschließlich aus Tetrahydrofuran-Einheiten besteht, ist ein 4,7,11-Trioxaanaloges des bekannten (D₃)-Trishomocubans^[9]. Im Unterschied zu (6) ließ sich (1), X=Y=CH₂, auch in Gegenwart von Aluminiumbromid nicht in (D₃)-Trishomocuban umlagern^[10].

Eingegangen am 3. August 1976 [Z 527]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 17660-74-1 / (3a): 60239-28-3 / (3b): 60239-29-4 /
(4): 500-24-3 / (5): 60239-30-7 / (6): 60239-31-8 /
(7): 60239-32-9 / 4-Methylphenylthionkohlsäurechlorid: 937-63-3.

- [1] A. de Meijere u. C. Weitemeyer, Angew. Chem. 82, 359 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 376 (1970).
- [2] A. de Meijere, O. Schallner u. C. Weitemeyer, Angew. Chem. 84, 63 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 56 (1972).
- [3] W. Spielmann u. A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 446 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 429 (1976).
- [4] H. E. Zimmerman u. R. M. Paufler, J. Am. Chem. Soc. 82, 1514 (1960); H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, R. M. Paufler u. M. A. Sherwin, *ibid.* 91, 2330 (1969).
- [5] C. A. Grob u. A. Weiss, Helv. Chim. Acta 43, 1390 (1960). Die Ausbeute an (2) konnte auf 23 % gesteigert werden.
- [6] Die Elementaranalysen, Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren aller neuen Verbindungen stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.
- [7] H. Gerlach u. W. Müller, Helv. Chim. Acta 55, 2277 (1972).
- [8] Eine zweistufige Synthese ausgehend vom Bicyclo[2.2.2]octen [G. N. Taylor, J. Org. Chem. 37, 2904 (1972)] liefert (4) nur mit 2 % Ausbeute. W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. J. Twieg u. W. T. Zimmerman, J. Org. Chem. 41, 887 (1976), haben kürzlich eine bessere Darstellungsmethode mitgeteilt.
- [9] G. R. Underwood u. B. Ramamoorthy, Tetrahedron Lett. 1970, 4125; S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa u. G. J. Kent, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 976; P. E. Eaton, R. A. Hudson u. C. Giordano, *ibid.* 1974, 978.
- [10] P. Göltz u. A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.

Papaverin-Kronenether^[**]

Von Fritz Vögtle und Klaus Frensch^[*]

Die endohydrophile/exolipophile Struktur der Kronenether erlaubt es, Alkalimetallionen zu lipophilisieren. Als synthetische Analoga der schon länger bekannten Ionophore haben Neutralliganden des Kronenethertyps sehr zum Verständnis selektiver Ionentransportvorgänge in biologischen Membranen beigetragen.

Der vorliegenden Arbeit liegt das neue Konzept zugrunde, die Hydrophilie/Lipophilie-Eigenschaften von physiologisch wirksamen Molekülen durch das Anfügen von Kronenetheringen zu verändern und insbesondere die selektive Komplexbildung mit Alkali- und Erdalkalimetallionen zu ermöglichen.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle ^[+], cand. chem. K. Frensch
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

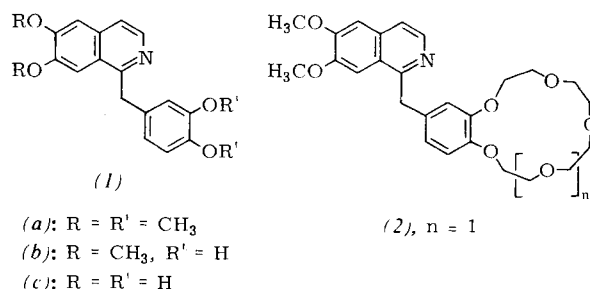
[⁺] Korrespondenzautor.

[**] Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Dadurch sollte die physiologische Wirkung z. B. hinsichtlich ihres Angriffsortes und/oder ihrer Geschwindigkeit modifiziert werden können.

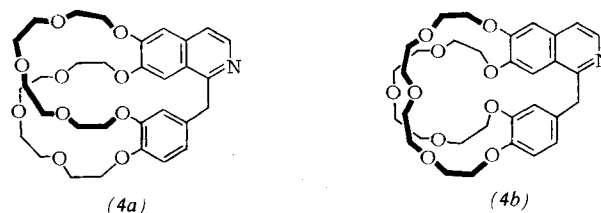
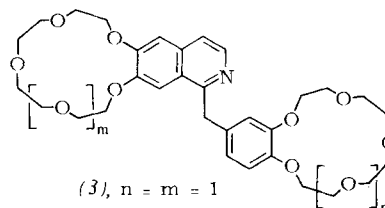
Das Isochinolin-Alkaloid Papaverin (1a), das zu 0.5 bis 1 % im Opium vorkommt und zur Beseitigung von Spasmen des Magendarmkanals und der Gallenwege angewendet wird, bot sich wegen der schon vorhandenen Brenzkatechin-Teilstrukturen für erste Modellversuche auf diesem Gebiet an.

Das analog zur Benzo[15]krone-5^[11] kronenetherartig überbrückte Papaverinderivat (2) (Fp=104°C) konnten wir aus dem zweifach entmethylierten Papaverin (1b)^[12] durch Umsetzung mit 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips mit 25 % Ausbeute^[13] gewinnen.



Ein mit zwei Kronenetherringen versehenes Produkt der Zusammensetzung (3) oder (4) (Fp=109 bis 110°C; Sintern bei 100°C) isolierten wir mit 20 % Ausbeute^[3] nach Umsetzung des Hydrobromids von (1c)^[2,4] mit 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan. Wegen der Analogie der NMR-Spektren von (2) und (3) vermuten wir, daß (3) vorliegt, doch zeigt die Nano-gramm-Dünnschicht-Chromatographie der analysenreinen Substanz (Kieselgel F₂₅₄, Methanol/Wasser = 1:1) Spuren weiterer Komponenten, für die wir (4a), (4b) oder Oligomere verantwortlich machen.

Außer durch die Elementaranalysen wurde die Zusammensetzung von (2) und (3) durch hochaufgelöste Massenspektren gesichert.



Die ¹H-NMR-Spektren von (2) und (3) zeigen außer den für das Papaveringerüst charakteristischen Signalen^[5] – darunter das Benzyl-CH₂-Singulett jeweils bei δ=4.52 ppm – die für die Kronenetherbrücken charakteristischen —OCH₂—Absorptionsmuster, zentriert um δ=3.75 und 3.95 ppm (in CDCl₃ bzw. CD₃OD).

Während mit Papaverin festes Kaliumpermanganat nicht in Chloroform gelöst werden kann, ist dies mit den überbrückten Papaverinen (2) und (3) leicht möglich. Erwartungsgemäß ist die violette Farbe der Lösung mit dem doppelten Kronen-