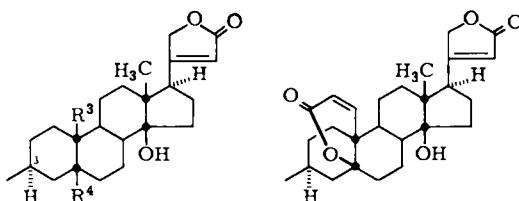




1a, R¹ = COCH₃, R² = X
1b, R¹ = H, R² = X

2a, R¹ = COCH₃, R² = X
2b, R¹ = H, R² = X
3a, R¹ = COCH₃, R² = Y
3b, R¹ = H, R² = Y
4a, R¹ = COCH₃, R² = Z
4b, R¹ = H, R² = Z



X, R³ = CH₃, R⁴ = H
Y, R³ = CHO, R⁴ = OH

Butenolidrings wird nicht angegriffen, wie UV- [(C₂H₅OH) $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$, $\epsilon = 15800$], IR- [(KBr) $\nu = 1775, 1735 \text{ cm}^{-1}$], MS- [*m/z* 530, M⁺] und ¹H-NMR-Spektrum [(CDCl₃) $\delta = 5.9$ (t, 22-H), 4.9 (AB-System, 21-H₂)] des entstandenen **2a** [Fp = 229 °C; $[\alpha]_D^{20} = -54$ (HCCl₃, c = 0.5)] beweisen. Schonende Verseifung der 4'-Acetatgruppe von **2a** - KHCO₃ in Methanol/Wasser (11:1), 25 min Rückfluß - ergibt in 80% Ausbeute 3β-(2',3'-Didesoxy-α-L-rhamnopyranosyloxy)digitoxigenin **2b** [Fp = 218 °C; $[\alpha]_D^{20} = -41$ (CH₃OH, c = 0.5)]. **2b** erwies sich in diversen Tierversuchen^[3] bei fast quantitativer oraler Resorption bezüglich der inotropen Wirkung als dreimal so aktiv wie Digitalin; es hat eine Wirkungsdauer wie das nicht oral wirksame k-Strophanthin sowie eine therapeutisch akzeptable Säurestabilität (bei 20 °C in ethanolischer Lösung bis ca. pH = 1 stabil). **2b** könnte als „orales Strophanthin“ Verwendung finden^[3]. In Analogie zur Reaktionsfolge **1a** → **2a** → **2b** lassen sich auch die 3β-2',3'-Didesoxy-α-L-rhamnopyranoside des k-Strophanthidins, **3b** [Fp = 226–228 °C; UV (CH₃OH): $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$, $\epsilon = 15800$; $[\alpha]_D^{20} = -14.2$ (CH₃OH, c = 0.5)], und des 5,19-(Epoxy carbonylmethylene)digitoxigenins, **4b**^[2a] [Fp = 184–186 °C; UV (CH₃OH): $\lambda_{\text{max}} = 214 \text{ nm}$, $\epsilon = 22300$; $[\alpha]_D^{20} = -28.0$ (CH₃OH, c = 0.5)], erhalten.

Über andere regioselektive Additionen an die 2',3'-Doppelbindung von **1a** haben wir früher^[2b, 4] berichtet.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 140]

- [1] a) R. J. Ferrier, N. Prasad, *J. Chem. Soc. C* 1969, 570; b) Anwendung des Glykalverfahrens zur Disaccharid-Synthese: J. Thiem, J. Schwentner, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3117; 1978, 459.
- [2] a) U. Stache, W. Fritsch, W. Haede, K. Radscheit, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1461; b) GDCh-Vortragstagung der Fachgruppe Medizinische Chemie, Bad Nauheim, 20.–21. 11. 1972.
- [3] E. Lindner, H.-H. Schöne, *Arzneim.-Forsch.* 22 (1977) 428.
- [4] U. Stache, W. Fritsch, W. Haede, K. Radscheit, *J. Steroid Biochem.* 5 (1974) 299.
- [5] **2b**: IR (KBr): $\nu = 3460, 3440$ (4'- und 14β-OH), 1780, 1750–1730, 1615 (CO und C=C, Butenolid), 1025 cm⁻¹ (Glycosid); keine Bande des 4'-Acetats bei 1235 cm⁻¹; - UV (CH₃OH): $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$, $\epsilon = 16200$; - MS: *m/z* 489 (M + H)⁺; - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.9$ (t, 22-H), 4.9 (m, 1'-H und 21-H₂), 3.9 (m, 5'-H und 6'-CH₃), 3.5, 3.6 und 3.7 (m, 4', 3'- und 2'-H), 2.8 (m, 17α-H), 1.0 (s, 19-CH₃), 0.95 (s, 18-CH₃).

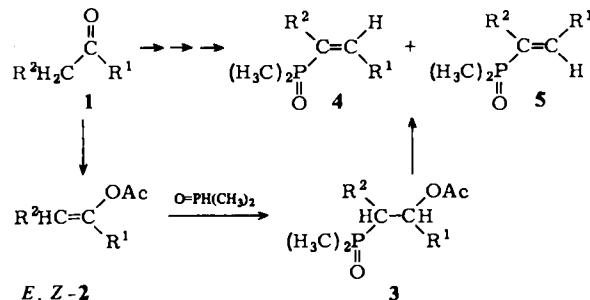
Funktionalisierung von α-Methylencarbonylverbindungen zu β-Acetoxy- und Vinylphosphonoxiden

Von Jürgen Sander*, Hanß-Jerg Kleiner und Manfred Finke

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Arbeiten über die Funktionalisierung von Carbonylverbindungen^[1] verwendeten wir die gut untersuchten^[2,3] Anlagerungsprodukte von sekundären Phosphanoxiden an Olefine.

Mit den aus α-Methylencarbonylverbindungen **1** leicht zugänglichen Enolacetaten **2** als Mehrfachbindungskomponenten erhält man die β-Acetoxyphosphonoxide **3**^[2a,c].



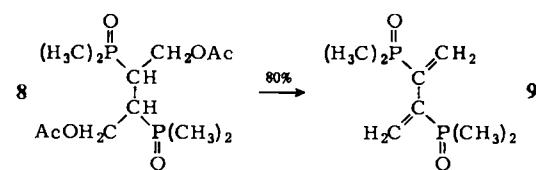
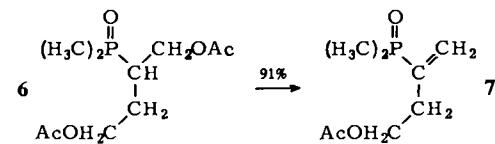
Wir fanden nun, daß die Produkte **3** beim Erhitzen auf 180–250 °C Essigsäure eliminieren und die neuen Vinylphosphonoxide **4** und/oder **5**^[4a] bilden. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Tabelle 1. Beispiele für synthetisierte Produkte **3** sowie **4** und/oder **5**. Die Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

| R ¹ | R ² | 3 [a] | | 4 und/oder 5 [b] | |
|------------------------------------|---------------------------------|--------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| | | Ausb. [%] | Kp [°C/mbar] | Ausb. [%] | Kp [°C/mbar] |
| H | H | 86 [2a] | 135–140/0.5 | 95 | [c] |
| CH ₃ | H | 92 [2c] | 110/0.3 | 92 | [d, e] |
| —(CH ₂) ₄ — | | 77 | 145/0.5 | 70 | 150–155/10 |
| nC ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | 77 | 120–135/0.05 | 73 | 140–145/10 |
| H | nC ₅ H ₁₁ | 72 | 135/0.3 | 71 | 135–140/8 |

[a] **3**: In 1 mol O=PH(CH₃)₂ wird unter N₂ bei 140–160 °C 1 mol **2**, das 2 Gew.-% Di-*tert*-butylperoxid enthält, unter schnellem Rühren eingetropft. Hochvakuumdestillation nach 2 h Röhren bei 140–160 °C ergibt neben **3** im Einzelfall auch geringe Anteile des α-Acetoxyphosphonoxids, das destillativ nicht abtrennbar ist. [b] **4/5**: Das nach [a] erhaltene **3** wird 8 h bei Normaldruck auf 250 °C erhitzt. Nach Entfernen der Essigsäure wird der Rückstand fraktionierend destilliert. α-Acetoxyphosphonoxide können destillativ abgetrennt werden. [c] Fp = 68–69 °C [4b]. [d] Ausschließliche Bildung von **5**. [e] Fp = 59–60 °C.

Verwendet man als Edukt anstelle der Enolacetate 2-Butenylendiacetat^[2b] bzw. 2-Butinylendiacetat, so erhält man



[*] Dr. J. Sander, Dr. H.-J. Kleiner, Dr. M. Finke
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

ebenfalls β -Acetoxyphosphanoxide **6** (98%^[2b]) bzw. **8** (70%, $F_p = 175\text{--}178^\circ\text{C}$). Sie ergeben unter einfacher bzw. doppelter Eliminierung von Essigsäure die neuen ungesättigten Phosphanoxide **7** ($K_p = 133\text{--}142^\circ\text{C}/0.004 \text{ mbar}$) bzw. **9** ($F_p = 120\text{--}122^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 141]

- [1] J. Sander, K. Clauss, *Angew. Chem.* 92 (1980) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 131.
- [2] a) H.-J. Kleiner, DBP 2040280 (1970), Hoechst; b) U. Dettmeier, H.-J. Kleiner, DBP 2064574 (1970), Hoechst; c) C. Beermann, H.-J. Kleiner, DOS 2133795 (1970), Hoechst.
- [3] H.-J. Kleiner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 751.
- [4] a) Lediglich die Herstellung von Dimethyl(vinyl)phosphanoxid auf anderem Weg ist in [4b] beschrieben; b) R. F. Struck, Y. F. Shealy, *J. Med. Chem.* 9 (1966) 414.

Synthese trisubstituierter Olefine über trimethylsilylierte Phosphor-Ylide

Von Hans Jürgen Bestmann* und Andreas Bomhard
Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Herstellung von Phosphor-Yilden **6** mit $R^1+R^2(R^1, R^2+H)$ macht Schwierigkeiten, da bei der Umsetzung von sekundären Alkylhalogeniden mit Triphenylphosphan zu Phosphoniumsalzen auch Eliminierung eintritt. Durch Folgereaktionen erhält man ein schwer trennbares Gemisch isomerer Phosphoniumsalze. Auch die Alkylierung von Yilden **1** mit Alkylhalogeniden **5** führt zu Gemischen^[1].

Wir fanden, daß man auf folgendem Wege die reinen Ylide **6** aufbauen und sofort umsetzen kann: Reaktion von **1** mit **2** (Molverhältnis 2:1) ergibt unter Umylidierung^[1a] das Salz **4** und die silylierten Ylide **3**^[2,3], die mit Halogenverbindungen **5** zu Phosphoniumsalzen **7**^[3] reagieren. Durch Entsilylierung von **7** mit Caesiumfluorid^[4] (mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid sind die Ausbeuten im allgemeinen schlechter) bilden sich die disubstituierten Ylide **6**. Gibt man bei der Entsilylierung (am besten in Dimethyl-

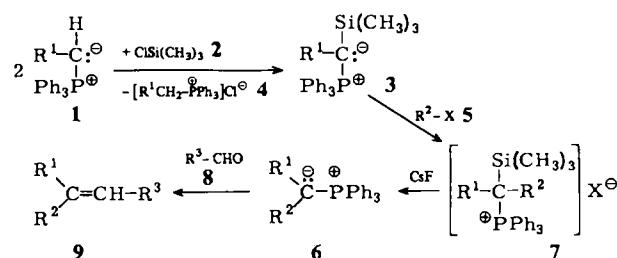


Tabelle 1. Hergestellte Produkte **7** und **9**.

| R^1 | R^2 | X | Ausb. [%] | 7 | $F_p [\text{ }^\circ\text{C}] (\text{Zers.})$ | R^3 | Ausb. [%] | 9 | $K_p [\text{ }^\circ\text{C}/\text{Torr}]$ | E : Z [a] |
|-------|---------------------------------|--|-----------|-----|---|-------------------------------------|-----------|------------|--|-----------|
| a | CH ₃ | CH ₃ | I | 92 | 188-189 | C ₆ H ₅ | 61 | 66/12 | | |
| b | CH ₃ | C ₂ H ₅ | I | 84 | 198-201 | n-C ₈ H ₁₇ | 46 | 108-112/16 | 58:42 | |
| c | CH ₃ | CH ₂ =CH-CH ₂ | I | 94 | 186-187 | n-C ₈ H ₁₇ | 83 | 78-81/1.0 | 53:47 | |
| d | CH ₃ | C ₆ H ₅ -CH ₂ | I | 96 | 200-202 | C ₆ H ₅ | 45 | 90/0.05 | 11:89 | |
| e | CH ₃ | Br | [b] | | | C ₆ H ₅ | 15 | 102/12 | 4:96 | |
| f | CH ₃ | I | I | [b] | | C ₆ H ₅ | 35 | 110/12 | 1:99 | |
| g | C ₂ H ₅ | CH ₃ | I | 88 | 198-201 | C ₉ H ₁₅ [c] | 52 | 70-75/0.6 | [d] | |
| h | n-C ₄ H ₉ | CH ₃ | I | 93 | 192-194 | C ₁₀ H ₁₉ [e] | 42 | 125/1.8 | 57:43 | |
| i | H | C ₆ H ₅ -CH ₂ | Br | 91 | 197-199 | C ₆ H ₅ | 55 | 80/0.05 | 23:77 | |

[a] Gaschromatographisch bestimmt. [b] Ohne Charakterisierung weiter umgesetzt. [c] $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ (**8g** = Citral). [d] 4 Isomere (22:39:15:24), nicht eindeutig zuzuordnen. [e] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8$.

formamid) Aldehyde **8** zu, so erhält man durch Wittig-Reaktion trisubstituierte Olefine **9**^[3].

Auf diesem Wege lassen sich auch Wittig-Reaktionen mit Yliden wie **6d** und **6i** (siehe Tabelle 1) durchführen, die aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen wegen des gleichzeitig ablaufenden Hofmann-Abbaues kaum herstellbar sind^[5a].

Unsere Vorstellungen über den Mechanismus der Wittig-Reaktion^[5b] lassen bei der Bildung von trisubstituierten Olefinen **9** aus **6** mit Substituenten R^1 und R^2 ähnlicher sterischer und elektronischer Struktur keine hohe Stereoselektivität erwarten. Dies wird durch die Befunde in Tabelle 1 bestätigt.

Eingegangen am 12. März 1982 [Z 142]

- [1] a) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 609, 651, 850; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 583, 645, 830; b) H. J. Bestmann, H. Schulz, *Chem. Ber.* 95 (1962) 2921.
- [2] Für $R^1=H$ wurde die Reaktion schon beschrieben, desgleichen die anschließende Umsetzung mit Methyliodid: D. Seyerth, G. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4156; H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 100 (1967) 1032.
- [3] 3: 220 mmol **2** werden unter Röhren bei Raumtemperatur zu 400 mmol **1** in 1 L Benzol getropft. Man erhitzt 40 h unter Rückfluß, saugt von **4** ab und erhält das kristalline Ylid **3** durch Abziehen des Lösungsmittels. - 7: 22 mmol **5** in 50 mL Ether werden bei Raumtemperatur unter Röhren zu einer Lösung von 20 mmol **3** in 100 mL Ether getropft. Nach der Reaktion (Entfärbung) wird das Salz **7** abgesaugt und im Vakuum getrocknet. - **9**: 20 mmol **7**, 22 mmol **8** und 100 mL wasserfreies Dimethylformamid werden mit 22 mmol CsF versetzt und 1-2 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit 150 mL H₂O wird dreimal mit je 50 mL Pentan extrahiert. Der Extrakt wird an Silicagel 60 mit Petrolether chromatographiert und anschließend destilliert.
- [4] Analoge Entsilylierung von **7**, $R^1=R^2=H$, vgl. E. Vedejs, G. R. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6452.
- [5] a) H. J. Bestmann, H. Häberlein, I. Pils, *Tetrahedron* 20 (1964) 2079; b) H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 771.

Cs₇Fe₄Te₈, eine Verbindung mit [Fe₄Te₈]-Clustern

Von Welf Bronger*, Manfred Kimpel und Dieter Schmitz
Professor Friedrich Asinger zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Kristallstrukturen der bisher bekannten Alkalimetallthioferrate und -selenoferrate sind gekennzeichnet durch über Kanten verknüpfte Tetraeder, deren Ecken durch Chalkogenatome und deren Zentren durch Eisenatome besetzt sind. So kristallisieren Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung AFex_2 mit $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ oder Cs und $\text{X} = \text{S}$ oder Se in Kettenstrukturen mit einem $[\text{Fe}_4\text{X}_{4/2}]$ -Tetraedergerüst^[1], während die Natriumverbindungen Na_3FeX_3 isolierte $[\text{FeX}_2\text{X}_{2/2}]_2$ -Doppelketten enthalten^[2].

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, A. Bomhard
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[*] Prof. Dr. W. Bronger, M. Kimpel, Dr. D. Schmitz
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-5100 Aachen