

und anschließende Swern-Oxidation^[6] den Aldehyd **8c**, der jedoch wegen seiner geringen Stabilität nicht isoliert, sondern direkt mit Meldrumsäure **9** umgesetzt wurde.

Als Übergangszustand für die Cycloaddition müssen die *endo-E-syn*- (**12-KI**) und die *exo-E-anti*-Orientierung (**12-KII**) des Heterodien-Teils in dem intermediär gebildeten Knoevenagel-Produkt **12** diskutiert werden. Es kann auch eine *exo-Z-syn*-Anordnung in Betracht gezogen werden, die jedoch zu einem nicht nachgewiesenen Produkt führen würde. Außerdem konnte für andere Systeme gezeigt werden, daß diesem Übergangszustand geringere Bedeutung zukommt^[7]. Die bevorzugte Bildung des *cis*-verknüpften Cyclopenta[c]pyran-Derivats **11a** (Tabelle 1)^[8] ist erstaunlich, da für vergleichbare Verbindungen mit zwei Methylgruppen am Dienophil-Teil das *trans*-Cycloaddukt als Hauptprodukt nachgewiesen wurde^[9]. Bemerkenswert ist auch die hohe induzierte Diastereoselektivität (*i-de*^[10]) > 98%.

Tabelle 1. NMR-Daten von **10a** und **11a**. 200 MHz (¹H), 50.3 MHz (¹³C), in CDCl₃.

10a: ¹ H-NMR: δ = 1.10 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 3 H; 7-CH ₃), 1.16–1.36 (m, 2 H; 5 α -H, 6 α -H), 1.73–1.90 (m, 2 H; 6 β -H, 7-H), 1.93 (m, 1 H; 7 α -H), 2.08 (m, 1 H; 5 β -H), 3.18 (m, 1 H; 4 α -H), 3.34 (d, <i>J</i> = 4.8 Hz, 0.7 H; 4-H), 3.36 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 0.3 H; 4-H), 3.48 (s, 3 H; OCH ₃), 3.80 (s, 3 H; CO ₂ CH ₃), 5.03 (d, <i>J</i> = 3.0 Hz, 1 H; 1-H)
11a: ¹ H-NMR: δ = 1.09 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 3 H; 3-CH ₃), 1.11–1.3 (m, 1 H; 2 β -H), 1.50–1.70 (m, 1 H; 1 β -H), 1.71 (s, 6 H; 2 \times 7-CH ₃), 1.78–1.98 (m, 3 H; 3-H, 3 α -H, 2 α -H), 2.1–2.3 (m, 1 H; 1 α -H), 3.02 (m, 1 H; 9b-H), 3.57 (s, 3 H; OCH ₃), 4.97 (d, <i>J</i> = 3.6 Hz, 1 H; 4-H). – ¹³ C-NMR: δ = 20.31 (3-CH ₃), 23.97 (7-CH ₃), 26.04 (7-CH ₃), 31.21, 32.84 (C1, C2), 32.30, 34.91 (C9b, C3), 49.87 (C3a), 57.30 (OCH ₃), 83.00 (C7), 104.69 (C4), 105.44 (C9a), 161.42 (C5a), 168.82 (C9)

Zur Synthese des Desoxyloganinaglycons **10c** wurde **11a** zum Lactonester **10a** (liegt in der angegebenen Ketoform vor) solvolysiert (Tabelle 1). Anschließende Reduktion mit zwei Moläquivalenten Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) zum 1,3-Diol **10b** und nachfolgende saure Aufarbeitung ergab **10c**. Die ungewöhnliche Spaltung der Acetal-Einheit von **10a** ist darauf zurückzuführen, daß der Ring des bei der Reduktion intermediär entstehenden cyclischen Halbacetals (Lactols) zwischen O2 und C3 unter Bildung eines Aluminiumenolats und einer acyclischen Halbacetal-Einheit geöffnet wird. Bei der Hydrolyse des Komplexes entsteht ein Dialdehyd, der vermutlich als Monohydrat zu **10b** cyclisiert. Dieser Ablauf erklärt auch, wärum für die Reduktion des Lactons **10a** zwei Moläquivalente DIBAH erforderlich sind. Die selektive Glycosidierung von **10c** zu **4b** gelang mit einer von uns entwickelten Methode^[11]. Hierzu wurde **10c** zu **10d** acetyliert und anschließend mit peracetylierter β -D-Trimethylsilylglucosid und Trimethylsilyl triflat umgesetzt. Man erhielt in 44% Ausbeute (bezogen auf den Umsatz: 83%) das peracetylierte β -Glycosid **4b**, das nach Solvolyse Desoxyloganin **4a** ergab^[12].

Eingegangen am 17. Juli,
veränderte Fassung am 16. September 1987 [Z 2362]

- [1] L. F. Tietze, *Angew. Chem.* 95 (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 828; H. Rimpler, *Planta Med.* 33 (1978) 313; O. Sticher, U. Junod-Busch, *Pharm. Acta Helv.* 50 (1975) 127; J. B. Bobbitt, K. P. Seeger, in W. I. Taylor, A. R. Battersby (Hrsg.): *Cyclopentanoid Terpene Derivatives*, Dekker, New York 1969.
- [2] S. Escher, P. Loew, D. Arigoni, *Chem. Commun.* 1970, 823.
- [3] H. Inouye, S. Uesato, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* 50 (1986) 169; S. Uesato, S. Matsuda, H. Inouye, *Chem. Pharm. Bull.* 32 (1984) 1672; vgl. auch J. Balsevich, W. G. Kurz, *Planta Med.* 49 (1983) 79.
- [4] A. R. Battersby, M. Thompson, K.-H. Glüsenkamp, L. F. Tietze, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3430.

- [5] L. F. Tietze in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – a Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 299; D. F. Taber: *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, New York 1984; E. Ciganek, *Org. React.* 32 (1984) 1.
- [6] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* 1981, 165.
- [7] L. F. Tietze, T. Brumby, M. Pretor, G. Remberg, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [8] **11b** kann durch Chromatographie nicht rein isoliert werden, da es sich sehr leicht in ein zu **11a** isomeres, ebenfalls *cis*-anellierte Produkt umwandelt; dabei muß – möglicherweise unter Bildung eines Enolethers – die C4–O5-Bindung vorübergehend gespalten werden. Derartige Isomerisierungen unter Erhalt der Meldrumsäure-Einheit wurden auch bei Produkten der intermolekularen Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Alkylenmeldrumsäure und Enolethern beobachtet (W. Holla, *Dissertation*, Universität Göttingen 1985): (3S,3aS,4S,9bR)-11 (*cis*-anelliert): R_1 = 0.43 (Silicagel, Ether/Petrolether = 1/1). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H; 3-CH₃), 1.20–1.40 (m, 1 H; 2-H), 1.50–1.65 (m, 2 H; 1-H, 3-H), 1.71 (s, 6 H; 2 \times 7-CH₃), 1.65–2.22 (m, 2 H; 1-H, 2-H), 2.22–2.42 (m, 1 H; 3a-H), 3.06 (m, 1 H; 9b-H), 3.54 (s, 3 H; OCH₃), 5.05 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H; 4-H). Bei der Umsetzung von **8c** mit *N,N*-Dimethylbarbitursäure kann das zu **11b** analoge *trans*-anellierte Cycloaddukt rein erhalten werden: (3S,3aR,4R,9bR)-1,2,3,3a,4,6,7,8,9,9b-Decahydro-4-methoxy-3,6,8-trimethyl-7,9-dioxocyclopent[4,5]pyran[2,3-d]pyrimidin: R_1 = 0.5 (Silicagel, Diethylether). – F_p = 76 °C (aus *n*-Pentan). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 (d, *J* = 6.5 Hz, 3 H; 3-CH₃), 1.34–1.54 (m, 3 H; 1a-H, 2-H, 3a-H), 1.76–2.00 (m, 2 H; 2-H, 3-H), 2.04–2.22 (m, 1 H; 1 β -H), 2.42–2.68 (m, 1 H; 9b-H), 3.32 (s, 3 H; N–CH₃), 3.38 (s, 3 H; N–CH₃), 3.68 (s, 3 H; OCH₃), 5.24 (d, *J* = 9.1 Hz, 1 H; 4-H). Für die *trans*-Verknüpfung spricht das 9b-H-Signal bei relativ hohem Feld und ein starker Nuclear-Overhauser-Effekt zwischen 4-H und 9b-H (*cis*-anellierte Cycloaddukt: 3a-H: δ = 1.76–1.98; 9b-H: δ = 3.10).

- [9] Wir nehmen an, daß bei der Bildung von Cyclopantanen ähnlich wie bei der von Cyclohexanen die *exo-E-anti*-Anordnung eines ω -disubstituierten Dienophils aus sterischen und stereoelektronischen Gründen günstiger ist. Für ω -monosubstituierte, *E*-konfigurierte Dienophile ist jedoch die sterische Wechselwirkung bei einer *endo-E-syn*-Anordnung geringer. Hierfür spricht, daß entsprechende *Z*-konfigurierte Dienophile mehr *trans*-anellierte Produkte ergeben und daß bei der Umsetzung von **8c** mit 3-(Trimethylsilyloxy)propensäuremethylester ein 1:1-Gemisch von *cis*- und *trans*-anellierten Cycloaddukten erhalten wurde; vgl. S. Takano, S. Satoh, K. Ogasawara, *Heterocycles* 23 (1985) 41.
- [10] Zu den Begriffen *i-de* und *ni-de* siehe L. F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1042.
- [11] L. F. Tietze, R. Fischer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 888.
- [12] Die NMR-Spektren von synthetischem **4a** und einer authentischen Probe sind gleich. Bei der Glycosidierung von **10c** wurden ca. 7% eines weiteren, chromatographisch abtrennbares β -Glycosids gebildet, das aus dem als Verunreinigung vorliegenden *ent*-**10c** entsteht. Dies ist in Einklang mit dem Gehalt an *ent*-**6a** im eingesetzten (*S*)-Citronellol **6a**, das aus käuflichem Citronellol (Fluka) erhalten wurde. Der *ee*-Wert von Citronellol wurde durch Oxidation zu Citronellsäure und gaschromatographische Bestimmung der mit (*S*)-1-Phenylethylamin daraus erhaltenen diastereomeren Amide ermittelt; E. J. Corey, G. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 1979, 399; K. Mori, S. Masuda, T. Suguro, *Tetrahedron* 37 (1981) 1329; T. Kikukawa, M. Amaida, A. Tai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1954.

Lumineszenzsonden: Quantitative photophysikalische Ergebnisse von Eu³⁺- und Tb³⁺-Cryptaten makrobicyclischer Polypyridinliganden**

Von *Beatrice Alpha*, *Vincenzo Balzani**,
*Jean-Marie Lehn**, *Siglinda Perathoner* und
Nanda Sabbatini

In jüngster Zeit wird den Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoidkomplexen aufgrund ihrer Bedeutung als ion-

[*] Prof. Dr. V. Balzani, Dr. S. Perathoner, Dr. N. Sabbatini
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell’Università
und Istituto FRAE-CNR
I-20126 Bologna (Italien)

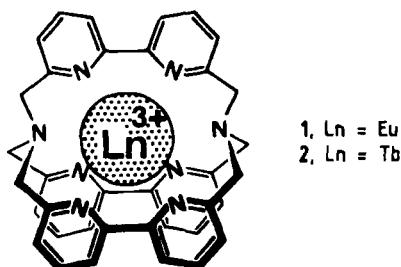
Prof. Dr. J.-M. Lehn, B. Alpha

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur

4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Wir danken Herrn V. Cacciari und Herrn G. Gubellini für ihre Unterstützung. Diese Arbeit wurde von dem Consiglio Nazionale delle Ricerche, Ministero della Pubblica Istruzione (Italien) und der OKIS-Industrie (Frankreich) gefördert.

sche Sonden^[1-6] insbesondere für biologische Anwendungen großes Interesse entgegengebracht. Besonders vielversprechend sind Cryptate^[7], bei denen das lumineszierende Lanthanoid-Ion vom Liganden umhüllt ist^[8-12]. Auf diese Weise können einige wichtige Ziele erreicht werden: 1. Der Komplex ist inert^[8, 12]; 2. es besteht Schutz vor desaktivierenden Wechselwirkungen zwischen dem lumineszierenden Lanthanoid-Ion und dem Solvens (Wasser)^[9-11]; 3. es ist ein ausreichender Energietransfer vom (stark absorbierenden) Ligand-Chromophor zum lumineszierenden Metallion gewährleistet^[12, 13]. Diese drei Eigenschaften werden von Lanthanoid-Cryptaten^[12, 14] makrobicyclischer Liganden mit 2,2'-Bipyridin(bpy)- oder 1,10-Phenanthrolin-Einheiten als chromophoren Gruppen^[15] erfüllt. Wir haben vor kurzem die photophysikalischen Eigenschaften der Eu³⁺- und Tb³⁺-Komplexe **1** bzw. **2** qualitativ untersucht^[12] und fanden, daß diese Spezies effizient das von den Liganden absorbierte UV-Licht in die sichtbare Lumineszenz der Lanthanoid-Ionen umwandeln. Da sie als Lumineszenzmarker in wässriger Lösung von besonderem Interesse sein könnten, berichten wir hier kurz über quantitative photophysikalische Meßergebnisse.



Die Absorptions- und Emissionsdaten von **1** und **2** in wässriger Lösung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zum Vergleich wurden auch die Werte der entsprechenden Aquakomplexe aufgenommen^[16, 17]. Die Cryptate zeigen starke ligandzentrierte (LC-) Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich, die 10⁴-10⁵mal intensiver sind als die für die Aquakomplexe charakteristischen, metallzentrierten (MC-) f-f-Banden. Die Wellenlänge der aus den ⁵D₀- und ⁵D₄-Niveaus von Eu³⁺ bzw. Tb³⁺ resultierende^[3] Lumineszenz-Emission bleibt von den Liganden (Wasser oder Cryptand) nahezu unbeeinflußt, während die Lebensdauer der angeregten Zustände und die Lumineszenz-Quantenausbeuten stark verändert sind (Tabelle 1). Aus der Lebensdauer in H₂O oder D₂O läßt sich die durchschnittliche Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle ableiten^[2, 3] (geschätzter Fehler ± 0.5): **1** 2.5; Eu³⁺ 9.6; **2** 3.0; Tb³⁺ 9.0. Diese Zahlen zeigen, daß die Cryptand-Liganden das Metallion von den Solvensmolekülen gut abschirmen können.

In wässriger Lösung bei Raumtemperatur betragen die Quantenausbeuten der Lumineszenzemission bei Anregung bei ca. 300 nm (die intensive Bande) 0.02 für **1** und 0.03 für **2**. Daß die Lumineszenz-Quantenausbeute < 1 ist, liegt an der Konkurrenz zwischen dem ligandinternen, strahlunglosen Übergang vom ³LC-Zustand in den Grundzustand und dem intramolekularen Energietransfer ³LC \rightarrow (MC)⁵D₀ (für Eu³⁺) bzw. ³LC \rightarrow (MC)⁵D₄ (für Tb³⁺) (Details siehe^[18]).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Cryptate **1** und **2** aufgrund ihrer sehr intensiven Absorption, des hohen Energietransfers vom Liganden zum Metall und der

effizienten Lumineszenz hervorragend als Lumineszenzsonden und Lumineszenzsammler („Antennen-Effekt“) geeignet sein sollten. Sie sind selbst in sehr verdünnten wässrigen Lösungen (ca. 10⁻⁵ M) in der Lage, ungefähr 1%

Tabelle 1. Absorptions- und Emissionsdaten für die Eu³⁺- und Tb³⁺-Cryptate **1** bzw. **2** sowie für die entsprechenden Aquakomplexe in wässriger Lösung.

Komplex	Absorption [a]			Emission [b]				Φ [c]	η [d]
	λ_{\max} [nm]	ε_{\max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{300\text{K}}$ [ms]	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}^{300\text{K}}$ [ms]	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}^{77\text{K}}$ [ms]			
1	304 (LC)	25000	615 [e]	0.34	1.7	1.7	0.02	0.1	
Eu ³⁺ _{aq}	393 (f-f)	3	616 [e]	0.11	3.2	3.3	0.006	—	
2	304 (LC)	29000	542 [f]	0.33	0.43	3.8	0.03	0.3	
Tb ³⁺ _{aq}	308 (f-f)	0.3	543 [f]	0.40	3.8	3.8	0.08 [g]	—	

[a] Anregungswellenlänge; LC: ligandzentrierte Bande; f-f: metallzentrierte Bande. [b] Experimentelle Unsicherheiten: Lebensdauer < 10%, Quantenausbeute ca. 30%. [c] H₂O-Lösung, Raumtemperatur. [d] Energietransfer-Effizienz als Verhältnis von Emissions-Quantenausbeute für LC-Anregung zu Anregung in die emittierenden ⁵D₀- (für Eu³⁺) und ⁵D₄-Niveaus (für Tb³⁺). Die letztgenannten Größen wurden aus dem Verhältnis von Emissionslebensdauer in H₂O bei 300 K zu Emissionslebensdauer in D₂O bei 77 K als Strahlungslebensdauer bestimmt. [e] Dem Übergang ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂ zugeordnet (intensivste Emissionsbande). [f] Dem Übergang ⁵D₄ \rightarrow ⁷F₃ zugeordnet (intensivste Emissionsbande). [g] Anregung in den emittierenden ⁵D₄-Zustand [7].

der *einfallenden* UV-Photonen zu absorbieren und als sichtbares Licht zu emittieren – ein für verschiedene Anwendungen, insbesondere für die Markierung biologischen Materials, interessantes Ergebnis. Eine noch höhere Effizienz bei der Umwandlung könnte erreicht werden, wenn es gelänge, strukturelle Modifizierungen zu finden, die sowohl die Abschirmung des eingeschlossenen Ions als auch die Ausbeute des intramolekularen Energietransfers erhöhen.

Eingegangen am 27. Juli 1987 [Z 2376]

- [1] F. S. Richardson, *Chem. Rev.* 82 (1982) 541.
- [2] W. D. Horrocks, Jr., D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 384.
- [3] W. D. Horrocks, Jr., M. Albin in S. J. Lippard (Hrsg.): *Prog. Inorg. Chem.* 31 (1984) 1.
- [4] J.-C. G. Bünzli, D. Wessner, *Coord. Chem. Rev.* 60 (1984) 191.
- [5] V. Balzani, N. Sabbatini, F. Scandola, *Chem. Rev.* 86 (1986) 319.
- [6] J.-M. Lehn in V. Balzani (Hrsg.): *Supramolecular Photochemistry*, Reidel, Dordrecht, Niederlande 1987, S. 29.
- [7] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 49.
- [8] E. L. Yee, O. A. Gansow, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2278.
- [9] N. Sabbatini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi, V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.* 107 (1984) 212.
- [10] G. Blasse, M. Buijs, N. Sabbatini, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 538.
- [11] N. Sabbatini, S. Dellonte, G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.* 129 (1986) 541.
- [12] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.* 99 (1987) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 266.
- [13] M. J. Weber in K. A. Gschneidner, L. Eyring (Hrsg.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 4, North-Holland, Amsterdam 1979, S. 275.
- [14] Die in der Formel skizzierte Struktur dieser Komplexe wurde durch Röntgenstrukturanalyse des La³⁺-Cryptats mit dem gleichen makrobicyclischen Liganden bestätigt; J. Guilhem, C. Pascard, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2264.
- [16] Y. Haas, G. Stein, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3668.
- [17] G. Stein, E. Würzberg, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 208.
- [18] N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha, J.-M. Lehn in V. Balzani (Hrsg.): *Supramolecular Photochemistry*, Reidel, Dordrecht, Niederlande 1987, S. 187 sowie unveröffentlichte Ergebnisse.