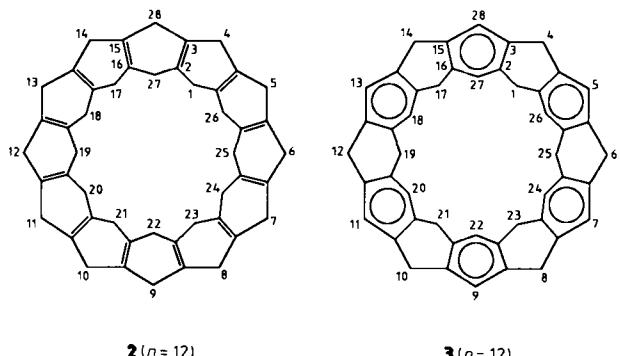
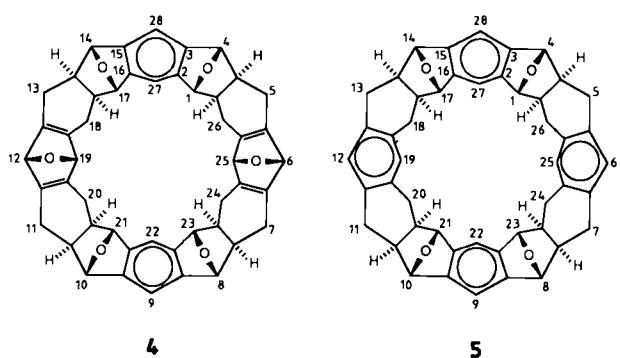


faßt werden. So hat [12]Collaren 3 ($n=12$) den systematischen Namen 1,4,6,8,10,12,14,17,19,21,23,25-dodecahydro-2,16 : 3,15-dimethanoundecacen.



- [7] Die wirklichen Fortschritte der präparativen Chemie finden im Labor und nicht am Schreibtisch statt. In Anerkennung des Talents und der Hartnäckigkeit, die Dr. Kohnke bei der Synthese von **4** zeigte (F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 99 (1987) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 892), schlägt der Korrespondenzautor dieser Zuschrift vor, **4** Kohnken zu nennen (siehe auch J. F. Stoddart, *J. Incl. Phenom.*, im Druck). Der systematische Name für Kohnken **4** lautet: *rel-(1R,4S,4aS,7aR,8R,10S,10aS,13aR,14R,17S,17aS,20aR,21R,23S,23aS,26aR)-1,4 : 6,25 : 8,23 : 10,21 : 12,19 : 14,17-Hexaeoxy-1,4,4a,5,6,7,7a,8,10,10a,11,12,13,13a,14,17,17a,18,19,20,20a,21,23,23a,24,25,26,26a-octacosahydro-2,16 : 3.15-dimethenoundecen: 5* ist analog zu benennen; wir danken Dr. A. D. McNaught (The Royal Society of Chemistry, London) für seine Hilfe bei der Herleitung der systematischen Namen von **2-5**.



- [8] Die Sauerstoffabspaltung aus **4** ist *nicht* trivial. PPh_3 , P_1 , und P_2I_4 erwiesen sich für diese Reaktion als ungeeignet, und erst die in Schema 1 angegebenen Bedingungen führten zum Erfolg. Unsere Befunde passen zu denen anderer Arbeitsgruppen (H. Hart, G. Nwokogu, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1251; Y. D. Xing, N. Z. Huang, *ibid.* 47 (1982) 140), die die Desoxygenierung von 1,4-Epoxyarenen untersucht haben. Mit $\text{TiCl}_4\text{-LiAlH}_4$ erhielten Xing und Huang Tetraphenylen aus 1,4:9,12-Diepoxy-1,4,9,12-tetrahydrotetraphenylen in 50% Ausbeute, 43% Ausbeute bei der Umwandlung von **4** in **5** (Schema 1) unter gleichen Bedingungen heben sich positiv von den für weniger exotische Verbindungen beschriebenen Ergebnissen ab.

[9] Bei Diskussionen der Molekülstrukturen, chemischer Modifikationen und spektroskopischer Daten von Derivaten des [12]Cyclacens **1** ($n=12$) ist das Zifferblattsystem besonders nützlich. Die Ringe liegen bei den vollen Stunden $1^{30}, 2^{30}, 3^{30}, \dots$, die Ringverknüpfungen bei halben $(1^{30}, 2^{30}, 3^{30}, \dots)$. Nach Einreichung dieser Zuschrift erschien eine Kurzmitteilung (C. B. Knobler, F. C. A. Gaeta, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 330), in der ein Zifferblattsystem bei der Diskussion des kristallinen 1:1-Komplexes zwischen Phenylglycin und einem chiralen Kronenether angewendet wurde.

[10] **4** zersetzt sich in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 langsam; möglicherweise finden Retro-Diels-Alder-Reaktionen statt; **5** ist dagegen in diesen Lösungsmitteln monatelang stabil.

[11] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert: Der hohe R -Wert ist durch die begrenzte Anzahl und die schlechte Qualität der Daten bedingt, die von einem sehr kleinen, teilweise verwilgten Kristall erhalten wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.

- [12] Obwohl das Wassermolekül im kristallographischen Symmetriezentrum 'fehlgeordnet' ist, wurden die Positionen der einzelnen Wasserstoffatome bestimmt: Sie sind grundsätzlich auf die Methinprotonen-Paare bei 1^{30} und 7^{30} gerichtet. Das Sauerstoffatom des Wassers ist mehr als 3.5 \AA von jedem der vier nach innen weisenden Methinwasserstoff-Paare entfernt.

[13] Siehe beispielsweise H. Hart, N. Raja, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4357.

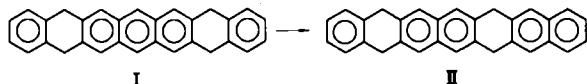
[14] 4 und 5 sind in CH_2Cl_2 und CHCl_3 mäßig löslich. 7 löst sich in diesen Lösungsmitteln erwartungsgemäß viel schlechter, löst sich jedoch etwas in C_6H_6 sowie $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, in denen 4 und 5 unlöslich sind.

[15] Die separaten AB-Systeme ($J_{\text{AH}} = 12.5\text{--}13.5 \text{ Hz}$) wurden durch Entkoppelungsexperimente identifiziert.

[16] Nimmt man an, daß im Kohlenwasserstoff, der bei vollständiger Sauerstoffabspaltung aus 5 entsteht, Einheiten mit höchstens *drei* anellierten aromatischen Ringen vorhanden sind (also jeweils nur eine anellierte 1,4-Cyclohexadien-Einheit die vier aromatischen Reste trennt), dann ist allein die Konstitution von 7 mit dem ¹H-NMR-Spektrum in Einklang. Mit Resonanzenergien (RE) von Anthracen (A), Benzol (B) und Naphthalin (N) von in erster Näherung 84, 36 bzw. 61 kcal mol⁻¹ hat eine Konstitution mit $[\text{A} + \text{B} + 2\text{N}]$ Einheiten, z. B. das Octahydro[12]cyclacen 7, eine RE von 242 kcal mol⁻¹, ist also stabiler als eine Konstitution mit $[2\text{A} + 2\text{B}]$ Einheiten wie 6 mit einer RE von 240 kcal mol⁻¹, aber weniger stabil als eine Konstitution mit $[4\text{N}]$ Einheiten mit einer RE von 244 kcal mol⁻¹. Daher könnte 7 ein Zwischenprodukt auf dem Weg zum Octahydro[12]cyclacen mit vier Naphthalin-Einheiten sein. Diesem Argument zufolge müßte 7 nicht das thermodynamisch stabilste Isomer sein: Die säurekatalysierte Dehydratisierung von 5 verdient eine detaillierte Untersuchung im Hinblick darauf, ob 6 isoliert werden kann und ob 7 in ein anderes Isomer, z. B. das mit vier Naphthalin-Einheiten, umgelagert werden kann. Ferner ergibt sich unter der Annahme, daß nicht mehr als drei aromatische Ringe benachbart sind, als RE (kcal mol⁻¹) für Dodecahydro[12]cyclacene mit unterschiedlich kombinierten Aren-Einheiten: $[\text{2A}]$ (168), $[\text{1A} + \text{1B} + \text{1N}]$ (181), $[\text{3N}]$ (183), $[\text{1A} + \text{3B}]$ (192), $[\text{2B} + \text{2N}]$ (194), $[\text{4B} + \text{1N}]$ (205), $[\text{6B}]$ (216). Das [12]Collaren 3 ($n = 12$) hat also von allen möglichen Konstitutionsisomeren mit sechs aromatischen Ringen und sechs isolierenden anellierten Cyclohexadien-Einheiten die höchste RE.

- [17] Die Signale der zentralen Protonen sind im Vergleich zu denen in Anthracen um ca. 0.63 ppm hochfeldverschoben.

[18] Isomerisierungen dieser Art wurden schon früher bei teihydruierten Polyacenen beobachtet: E. Clar: *Polyyclic Hydrocarbons. Vol. I.* Academic Press, New York 1964, S. 65. Führt eine Umgruppierung der aromatischen Ringe zu einer höheren RE des Moleküls, so wird sie selbst unter sehr milden Bedingungen stattfinden - wie die kürzlich beschriebene Isomerisierung I → II bei der versuchten Kristallisation von I: J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4833.



Synthese von Strictosidin-Analoga durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion und deren biomimetische Umsetzung zu Indolalkaloiden**

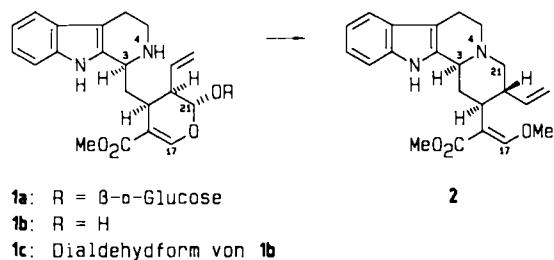
Von *Lutz-F. Tietze**, *Jürgen Bachmann* und
Wolfgang Schulz

Das Glucosid Strictosidin **1a**, das im pflanzlichen Organismus aus Secologanin^[1] und Tryptamin unter Katalyse durch Strictosidin-Synthase^[2] gebildet wird, ist die erste stickstoffhaltige Vorstufe der über tausend monoterpenoiden Indolalkaloide^[3] sowie der Cinchona- und Pyrrolochinolinalkaloide. Viele dieser Verbindungen zeigen eine ausgeprägte biologische Aktivität^[4] und werden als Arzneimittel eingesetzt wie z. B. das dimere Indolalkaloid Vincristin^[5].

[*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dipl.-Chem. J. Bachmann, Dr. W. Schulz
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

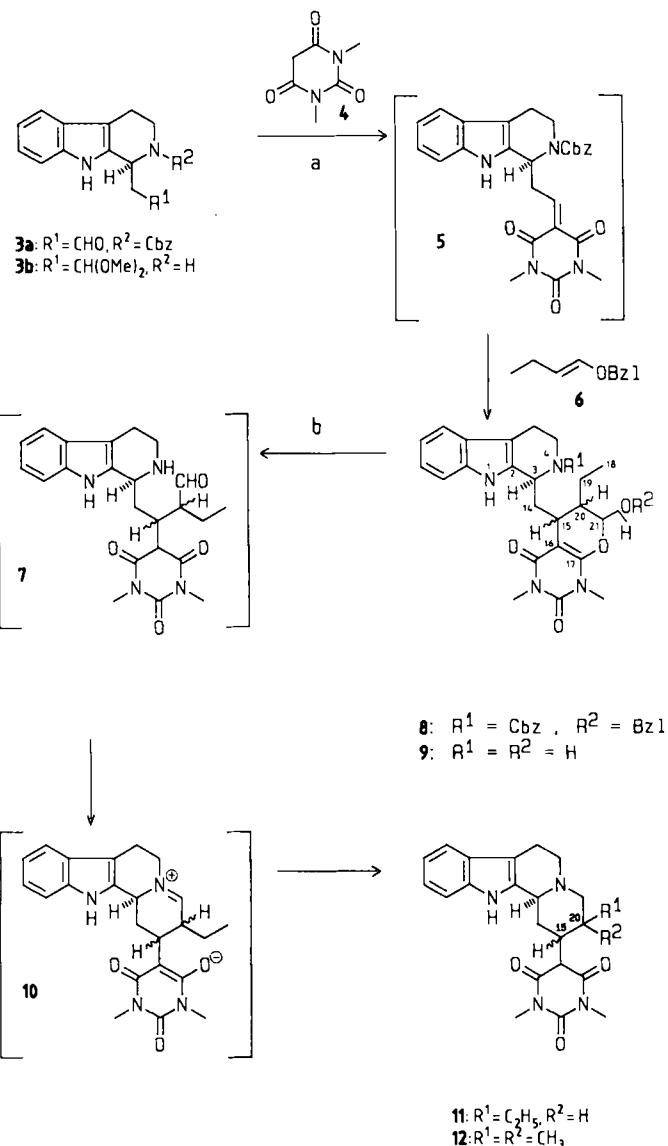
[**] Inter- und intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 23. Mitteilung: L. F. Tietze, T. Hübsch, E. Voß, M. Buback, H. Tost, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, im Druck.

Enzymatische Glykolyse^[6] von Strictosidin **1a** führt zum hochreaktiven Aglycon **1b**, das in vivo über die Dialdehydform **1c** durch reduktive Aminierung zu einer Vielzahl von Produkten wie Corynanthein **2** reagieren kann. Eine direkte Übertragung dieses Prinzips auf die in-vitro-Synthese von Indolalkaloiden bereitet jedoch aufgrund der geringen Reaktivitätsunterschiede der beiden Aldehydgruppen in **1c** erhebliche Schwierigkeiten; außerdem ist die Bildung von **1b** aus **1a** nur enzymatisch im wäßrigen System möglich^[7]. Eine effiziente biomimetische Synthese von Indolalkaloiden^[8] setzt demzufolge einen einfachen Zugang zu Strictosidin-Analoga voraus, die anstelle einer Glucosyl-Gruppe wie in **1a** eine leicht abspaltbare Schutzgruppe enthalten und unterschiedliche Reaktivität an C-17 und C-21 im Aglycon aufweisen. Die in-vitro-Umsetzung derartiger Strictosidin-Analoga sollte darüber hinaus neue Erkenntnisse über die bisher nicht vollständig verstandene biosynthetische Transformation von **1a** in die Indolalkaloide ermöglichen.



Die Synthese der Strictosidin-Analoga **8** gelingt in einfacher Weise mit 92% Ausbeute durch eine Tandem-Knoevenagel-Hetero-Diels-Alder-Reaktion^[9] des Aldehyds **3a**, der aus Tryptamin und einem gemischten Malondialdehydacetat^[10] zugänglich ist^[11], *N,N*-Dimethylbarbitursäure **4** und (*E*)-Benzyl-1-butenylether **6**^[12] (Schema 1). Die primär gebildete 2-Alkyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindung **5** reagiert hierbei mit **6** bereits bei 20°C, da die Heterodien-Einheit in **5** aufgrund des Elektronenacceptor-Substituenten in α -Stellung ein niedrig liegendes LUMO^[9] aufweist. Die Selektivität ist geringer als bei den intramolekularen Reaktionen, deren *i-de*- und *ni-de*-Werte^[13] >90% betragen. So erhält man **8a**, **8b**, **8c** und **8d** im Verhältnis 3:3.6:1:1.2 (HPLC); eine Trennung gelingt durch Chromatographie an Kieselgel. Die durch das stereogene Zentrum C-3 induzierte Diastereoselektivität ist für eine 1,3-Induktion im acyclischen System verhältnismäßig hoch (**8a + 8b : 8c + 8d = 3 : 1**), die *endo/exo*-Selektivität dagegen gering (**8b : 8a = 1.2 : 1**; **8d : 8c = 1.2 : 1**).

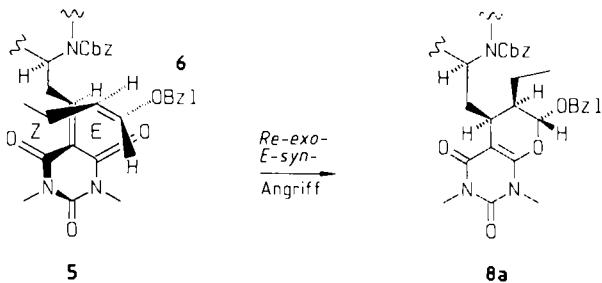
Eine Diskussion der Übergangsstrukturen, die zu den Diastereomeren führen, ist äußerst schwierig; so kann **8a** – Ähnliches gilt für **8b–d** – sowohl über eine *exo-E-syn*-Geometrie^[14] mit Angriff von oben (*Re*)^[15] als auch über eine *endo-Z-syn*-Anordnung mit Angriff von unten (*Si*) gebildet werden, da in **5** zwei Heterodien-Systeme (*E* und *Z*) vorliegen. (*Z*)-Heterodiene sind im allgemeinen weniger reaktiv^[16]; wir nehmen daher für die Übergangsstrukturen zu **8a** eine *Re-exo-E-syn*-, zu **8b** eine *Re-endo-E-anti*-, zu **8c** eine *Si-exo-E-syn*- und für **8d** eine *Si-endo-E-anti*-Geometrie an. Der bevorzugte Angriff von der *Re*-Seite in **5** kann über eine sterische Abschirmung der *Si*-Seite des (*E*)-Heterodiens-Systems durch den äquatorialen Substituenten am Stickstoff erklärt werden. Die nachfolgende Abspaltung der Schutzgruppen an C-21 und N-4 in **8** sowie die reduktive Aminierung verlaufen als Kaskaden-Reaktion durch Hydrogenolyse mit Pd/C als Katalysator. Hierbei wird primär das nicht isolierte Aglycon **9** gebildet, aus dem



7-9	C-15	C-20	C-21	10-12	C-15	C-20
a	<i>S</i> (α -H)	<i>R</i> (α -H)	<i>R</i> (β -H)	a	<i>S</i> (α -H)	<i>R</i> (β -H)
b	<i>S</i> (α -H)	<i>S</i> (β -H)	<i>S</i> (α -H)	b	<i>S</i> (α -H)	<i>S</i> (α -H)
c	<i>R</i> (β -H)	<i>S</i> (β -H)	<i>S</i> (α -H)	c	<i>R</i> (β -H)	<i>S</i> (α -H)
d	<i>R</i> (β -H)	<i>R</i> (α -H)	<i>R</i> (β -H)			

Schema 1. a: Ethyldiammoniumdiacetat (katalytische Menge), zehnfacher Überschuss an **6**, Ultraschallbad, 50–60°C/4 h, 92% **8**; Trennung durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/*tert*-Butylmethyläther/Pentan = 1:1:1. R_f(**8a**) = 0.60; R_f(**8b**) = 0.36; R_f(**8c**) = 0.77; R_f(**8d**) = 0.66. – b: H₂/Pd/C (10%), EtOH, 20°C/8 h. **8a** → **11a**: 86%; **8b** → **11a** + **11b** (ca. 1:1): 76%; **11b** kann durch Kristallisation aus MeOH rein erhalten werden; **8c** → **11c**: 72%; **8d** → **11c**: 72%.

nach Öffnung zu **7** das Iminiumsalz **10** entsteht; unter den Reaktionsbedingungen wird **10** sofort zu **11** hydriert. So reagiert **8a**, das an allen stereogenen Zentren die gleiche relative Konfiguration wie Strictosidin **1a** aufweist, mit 86% Ausbeute zu **11a**^[17]. **8b** ergibt unter gleichen Bedingungen mit 76% Ausbeute ein 1:1-Gemisch von **11a** und **11b**, während **8c** und **8d** selektiv mit jeweils 72% Ausbeute zu **11c** führen. Für die Hydrierung kann auch direkt das Isomerengemisch von **8** eingesetzt werden, man erhält **11a** mit 45% Ausbeute. Die Reaktionen von **8b** zu **11a** und von **8d** zu **11c** sind mit einer Isomerisierung an C-20 über die intermediäre Bildung eines Enamins verbunden.



Hierbei konnte bisher nicht geklärt werden, ob die Hydrierung aus der Enamin- oder Iminiumsalz-Struktur erfolgt; beide Reaktionswege sollten jedoch zur gleichen Produktverteilung führen^[18]. Die Bildung eines Enamins ist für den Reaktionsablauf allerdings nicht erforderlich: Bei Verwendung von Benzyl-(2-methyl-1-propenyl)ether anstelle von **6** in der Reaktionssequenz konnten mit 85% Ausbeute die Indolalkaloid-Derivate **12a** und **12c** (2.7:1) erhalten werden.

11a und **11b** liegen als *trans*-Chinolizidine vor (3-H: **11a**): $\delta = 3.90$), während **11c** eine *cis*-Chinolizidin-Struktur aufweist (3-H: $\delta = 4.70$). Aus den Röntgendiffrakturen geht hervor, daß die Dimethylbarbitursäure-Gruppe in **11b** axial angeordnet ist und eine intramolekulare Salzstruktur mit N-4 bildet^[19].

Die Untersuchungen zeigen, daß durch die Tandem-Knoevenagel-Hetero-Diels-Alder-Hydrierungssequenz ein einfacher und genereller Zugang zu Indolalkaloiden vom Typ Corynanthé möglich ist. Durch Variation der 1,3-Dicarbonyl-Verbindung **4** und des Enolethers **6** sollte zudem ein weites Produktspektrum erhältlich sein. Die beschriebenen Experimente wurden mit racemischem *rac*-**3b** durchgeführt; die Synthesesequenz kann jedoch auch zur Synthese enantiomerenreiner Indolalkaloide verwendet werden, da das Acetal **3b** mit >95% ee aus Tryptophan hergestellt werden konnte^[20].

Eingegangen am 11. Februar 1988 [Z 2615]

- [1] L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* **95** (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 828; A. R. Battersby, A. R. Burnett, P. G. Parson, *Chem. Commun.* **1968**, 1280.
- [2] J. F. Treimer, M. H. Zenk, *Eur. J. Biochem.* **101** (1979) 225; H. Mizukami, H. Nordlöv, S. L. Lee, A. I. Scott, *Biochemistry* **18** (1979) 3760.
- [3] J. D. Phillipson, M. H. Zenk (Hrsg.): *Indole and Biogenetically Related Alkaloids*, Academic Press, London 1980; Atta-ur-Rahman, A. Basha: *Biosynthesis of Indole Alkaloids*, Clarendon Press, Oxford 1983; G. A. Cordell, *Lloydia* **37** (1974) 219.
- [4] W. A. Creasey in A. Weissberger, E. C. Taylor (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 25, Part 4*, Wiley, New York 1983, S. 783; M. Suffness, G. A. Cordell in A. Brossi (Hrsg.): *The Alkaloids. Chemistry and Pharmacology, Vol. 25*, Academic Press, Orlando, FL (USA) 1985, S. 1.
- [5] G. A. Cordell, J. E. Saxton in R. G. A. Rodrigo (Hrsg.): *The Alkaloids. Chemistry and Physiology, Vol. 20*, Academic Press, New York 1981, S. 192; P. Potier, *J. Nat. Prod.* **43** (1980) 72; J. Kutney, *Lect. Heterocycl. Chem.* **4** (1978) 59; Atta-ur-Rahman, A. Basha, M. Ghazala, N. Waheed, *Z. Naturforsch. B* **31** (1976) 1416.
- [6] T. Hemscheidt, M. H. Zenk, *FEBS Lett.* **110** (1980) 187.
- [7] a) R. T. Brown in W. Bartmann, E. Winterfeldt (Hrsg.): *Stereoselective Synthesis of Natural Products*, Excerpta Medica, Amsterdam 1979, S. 62; b) A. I. Scott, S. L. Lee, W. Wan, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **75** (1977) 1004; c) J. Stöckigt, H. P. Husson, C. Kan-Fan, M. H. Zenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 164; d) C. Kan, S. K. Kan, M. Lou-nasmaa, H. P. Husson, *Acta Chem. Scand. B* **35** (1981) 269.
- [8] Neuere Synthesen von Indolalkaloide siehe C. Szántay, G. Blaskó, K. Honty, G. Dörnyei in A. Brossi (Hrsg.): *The Alkaloids. Chemistry and Pharmacology, Vol. 27*, Academic Press, Orlando, FL (USA) 1986, S. 131; E. Winterfeldt in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity - a Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 349; P. Magnus in T. Lindberg (Hrsg.): *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1984, S. 83.

- [9] L. F. Tietze in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity - a Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 299.
- [10] L. F. Tietze, K. H. Glüsenkamp, W. Holla, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 787; L. F. Tietze, H. Meier, E. Voß, *Synthesis* **1988**, 274.
- [11] Vierstufige Reaktion: 1) Tryptaminhydrochlorid, 2-(2,2-Dimethoxyethyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, pH 3, $60^\circ\text{C}/6$ h, 60%. 2) MeOH/HCl , $20^\circ\text{C}/6$ h, 60%. 3) CICO_2BzI , $\text{Et}_3\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $0^\circ\text{C}/0.5$ h, $20^\circ\text{C}/4$ h, 98%. 4) 50proz. CF_3COOH , CH_2Cl_2 , $20^\circ\text{C}/15$ min, 94% **3a**.
- [12] Verwendung des (*Z*)-Benzyl-1-butenylethers ergab die entsprechenden Cycloaddukte mit vergleichbarer Ausbeute, aber geringerer Selektivität.
- [13] L. F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1042.
- [14] *exo/endo*: Stellung der OR-Gruppe zum Heterodien; *E/Z*: Konfiguration des reagierenden Heterodiens, die reagierende CO-Gruppe hat hierbei eine höhere Priorität gegenüber den nicht reagierenden; *anti/syn*: Stellung der H-Atome an den prosterogenen Zentren, zwischen denen die C-C-Bindung geknüpft wird.
- [15] Die Bezeichnungen *Re* und *Si* beziehen sich auf die in den Formeln wiedergegebene absolute Konfiguration von **5**. Vgl. V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **94** (1982) 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 567.
- [16] L. F. Tietze, T. Brumby, M. Pretor, G. Remberg, *J. Org. Chem.*, im Druck; G. Desimoni, G. Golombo, P. P. Righetti, G. Tacconi, *Tetrahedron* **29** (1973) 2635; vgl. aber auch L. F. Tietze, S. Brand, T. Pfeiffer, J. Antel, K. Harms, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 921.
- [17] **8a**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100°C , TMS): $\delta = 0.93$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, 18-H₁), 1.0-3.0 (m; 8H, 6-H₂, 14-H₂, 15-H, 19-H₂, 20-H), 3.19 (s; 3H, N-CH₃), 3.37 (s; 3H, N-CH₃), 3.43 (m; 1H, 5-H₃), 4.43 (dd, $J = 13.5$ Hz, $J = 4.5$ Hz; 1H, 5-H₂), 4.75 (d, $J = 12.5$ Hz; 1H, OCH₂Ph), 4.85 (d, $J = 12.5$ Hz; 1H, OCH₂Ph), 5.10 (m; 2H, OCOCH₂Ph), 5.26 (d, $J = 5.2$ Hz; 1H, 21-H), 5.81 (dd, $J = 7.0$ Hz, $J = 3.5$ Hz; 1H, 3-H), 6.97-7.46 (m; 14H, Phenyl-H), 8.83 (s; 1H, NH). Die Zuordnung von **8c** und **8b** ergibt sich aufgrund der Signale für 21-H in **8c** bei $\delta = 5.30$ mit $J_{20\text{-H},21\text{-H}} = 9.0$ Hz und in **8d** bei $\delta = 5.39$ mit $J_{20\text{-H},21\text{-H}} < 1$ Hz. Daraus folgt, daß H-20 und H-21 eine *trans*-dixiale Lage in **8c** und eine *trans*-diäquatoriale Lage in **8d** aufweisen. Da der Substituent an C-15 stets eine pseudoaxiale Lage einnimmt, müssen die Ethylgruppe und der Substituent an C-15 in **8c** eine *cis*- und in **8d** eine *trans*-Anordnung haben. - **11a**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$, 20°C , TMS): $\delta = 0.81$ (t, $J = 7.0$ Hz; 3H, 18-H), 0.9-3.8 (m; 13H), 3.24 (s; 3H, N-CH₃), 3.34 (s; 3H, N-CH₃), 3.90 (t br, $J = 7.5$ Hz; 1H, 3-H), 7.00-7.51 (m; 4H, Phenyl-H), 10.52 (s br; NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD_3OD , 20°C , TMS): $\delta = 11.17$ (C-18), 20.30 (C-6), 24.88 (C-19), 27.74 (N-CH₃), 28.50 (N-CH₃), 32.64 (C-14), 38.03 (C-15), 53.74 (C-5), 59.98 (C-21), 63.04 (C-3), 88.92 (C-16), 106.35 (C-7), 112.52 (C-12), 119.11 (C-9), 120.66 (C-11), 123.43 (C-10), 127.34 (C-8), 130.60 (C-2), 138.38 (C-13), 154.74 (CO), 164.60 (CO), 165.90 (CO). Die Zuordnung der Signale erfolgte in Analogie zu Arbeiten von E. Wenkert et al. sowie F. W. Wehrli und T. Nishida: E. Wenkert, J. S. Bindra, C.-J. Chang, D. W. Cochran, F. U. Schell, *Acc. Chem. Res.* **7** (1974) 46; F. W. Wehrli, T. Nishida, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **36** (1979) 1.
- [18] P. Deslongchamps: *Stereoelectronic Effects in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1983, S. 209 ff.
- [19] G. M. Sheldrick, J. Antel, J. Bachmann, L. F. Tietze, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] L.-F. Tietze, J. Bachmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

Ein topologisch chiraler [2]Catenand**

Von Dennis K. Mitchell und Jean-Pierre Sauvage*

Mit der Entwicklung neuer Strategien zur Synthese verschlungener und einander durchdringender Moleküle wuchs das Interesse an nicht-planaren molekularen Graphen. Das erste topologisch nicht-planare Molekül wurde 1981 hergestellt^[1,2]. Es entspricht Kuratowskis K_5 -Figur^[1,2] (vollständiger Graph mit fünf Ecken). Ein weiteres Bei-

[*] Dr. J.-P. Sauvage, Prof. D. K. Mitchell [+] Laboratoire de Chimie Organo-Minérale Institut de Chimie, Université Louis Pasteur F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[+] Ständige Adresse: Los Angeles City College 855 North Vermont Ave., Los Angeles, CA 90029 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. D. K. M. dankt dem Ministère des Affaires Etrangères für ein Stipendium. Für hilfreiche Diskussionen danken wir Dr. C. O. Dietrich-Buchecker.