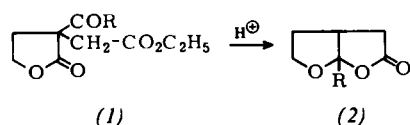


- [1] G. Ege, Angew. Chem. 77, 723 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 699 (1965).
 [2] E. M. Burgess u. G. Milne, Tetrahedron Letters 1966, 93.
 [3] M. P. Cava, B. Y. Hwang u. J. P. Van Meter, J. Amer. chem. Soc. 85, 4032 (1963).
 [4] K. R. Henry-Logan u. J. V. Rodricks, J. Amer. chem. Soc. 85, 3524 (1963).
 [5] Durch Versuche mit ^{15}N haben wir nachgewiesen, daß 3-Phenyl-3,4-dihydrobenzo[d]-1,2,3-triazin-4-on bei der Photolyse die beiden Azo-Stickstoffatome abgespalten: G. Ege u. F. Pasedach, Chem. Ber., im Druck.
 [6] Derivate mit der *o*-Chinonmethidimin-Struktur (5) wurden kürzlich von R. Gompper u. H. D. Lehmann in der Benzoreihe isoliert: Angew. Chem. 80, 38 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 74 (1968).

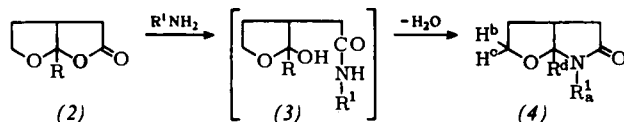
Synthese von Hexahydrofuro[2,3-*b*]pyrrol-2-onen

Von C. Lange, H. Wamhoff und F. Korte^[*]

Kürzlich erhielten wir bei dem Versuch, β -Acyl- δ -lactone^[1] aus α -Acyl- α -äthoxycarbonylmethyl- γ -lactonen (1) zu synthetisieren, in einem Spezialfall der Acyllacton-Umlagerung^[2] Hexahydrofuro[2,3-*b*]furan-2-one (2)^[3].



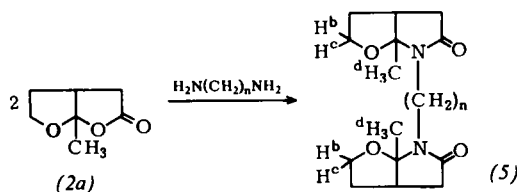
Auf Grund ihrer acetalartigen Struktur lassen sich diese Lactone unter verhältnismäßig milden Bedingungen zu Hexahydrofuro[2,3-*b*]pyrrol-2-onen (4) umsetzen.



	R	R ¹	Ausb. (%)	Fp (°C) [Kp (°C/0,01 Torr)]
(4a)	CH ₃	H	61	145–146
(4b)	C ₆ H ₁₁	H	47	109
(4c)	CH ₃	C ₃ H ₇	63	[47–48]
(4d)	CH ₃	C ₄ H ₉	51	[59–60]
(4e)	CH ₃	C ₅ H ₁₁	67	[72–73]
(4f)	CH ₃	C ₈ H ₁₇	74	[92–93]
(4g)	CH ₃	C ₆ H ₅ –CH ₂	85	[100]

Dabei muß man als Zwischenstufe – ähnlich den Beobachtungen von Barton^[4] am diterpenoiden Bitterstoff Clerodin – Halbacetamide (3) annehmen, die unter Wasserabspaltung den Ring schließen.

Bifunktionelle Amine reagieren mit zwei Äquivalenten Lacton zu den 1,1'-Alkylendi(hexahydrofuro[2,3-*b*]pyrrol-2-



onen) (5a), $n = 2$, Fp = 160 °C, Ausb. 46 %, und (5b), $n = 4$, Fp = 155 °C, Ausb. 41 %.

In Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen findet man im IR-Spektrum (in CHCl_3) von (4a)–(4g) eine

Carbonylschwingung bei 1690–1700 cm^{-1} ; (5a) und (5b) zeigen eine Carbonylbande bei 1670–1675 cm^{-1} . In den NMR-Spektren (in CDCl_3 ; für TMS $\tau = 10$) haben die meisten Protonen stark verkoppelte Signalgruppen. Bei (4a) und (4b) findet man das Signal des Lactam-Protons H^a bei $\tau = 2,76$ bzw. 3,23. Die Signale der Methylprotonen H^d von (4a), (4c)–(4f), (5a) und (5b) liegen – ähnlich wie die entsprechenden Signale von (2a)^[3,5] – zwischen $\tau = 8,4$ und 8,5, während die Methylengruppe H^b/H^c als AB-Teil eines AB-MN-Spektrums eine komplexe Signalgruppe zwischen $\tau = 5,9$ und 6,5 ergibt.

Darstellung von (4) und (5):

Man erhitzt das Lacton (2) mit einem dreifachen Überschuß an primärem Amin in Äthanol 6 Std. zum Sieden oder erwärmt mit flüssigem Ammoniak im Autoklaven 1 Std. auf 90–100 °C. Die bifunktionellen Amine läßt man mit zwei Äquivalenten (2a) in Äthanol 20 Std. in der Siedehitze reagieren. (4a), (5a) und (5b) fallen als Feststoffe an, während die übrigen Lactame als Öle isoliert und durch Destillation gereinigt werden.

Eingegangen am 6. Februar 1968 [Z 733]

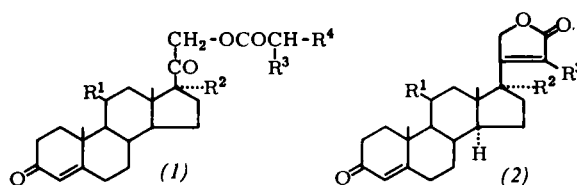
[*] Dipl.-Chem. C. Lange, Dr. H. Wamhoff und Prof. Dr. F. Korte
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

- [1] R. E. Wolff u. M. Lenfant, Bull. Soc. chim. France 1965, 2471.
 [2] F. Korte u. K. H. Büchel, Angew. Chem. 71, 709 (1959); Neuere Methoden der Organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961, Band III, S. 136.
 [3] C. Lange, H. Wamhoff u. F. Korte, Chem. Ber. 100, 2312 (1967).
 [4] D. H. R. Barton, H. T. Cheung, A. D. Cross, L. M. Jackman u. M. Martin-Smith, J. chem. Soc. (London) 1961, 5061.
 [5] Eine gleichgroße chemische Verschiebung des Methylsignals wird für das 5a-Methyl-2,2-diphenyl-2a,5a-dihydro-2H-oxeto-[2,3-*b*]furan beschrieben: C. Rivas u. E. Payo, J. org. Chemistry 32, 2918 (1967).

Eine neue Cardenolidsynthese

Von H.-G. Lehmann und R. Wiecher^[*]

Behandelt man 21-Acyloxy-20-ketosteroiden (1)^[1] mit Alkalien, so erhält man durch intramolekulare Wittig-Horner-Reaktion Cardenolide (2).



- (a), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$
 (b), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OH}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$
 (c), $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{OH}$, $\text{R}^4 = \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

So konnten wir aus 1-(3,20-Dioxo-4-pregnen-21-yloxy-carbonyl)äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid (1a) und einem Äquivalent Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid durch vierstündiges Erhitzen unter Stickstoff auf 100 °C, Eingießen in angesäuerte Kochsalzlösung, Abfiltrieren, chromatographische Reinigung mit 20 % Essigester in CCl_4 an Silicagel und Umkristallisieren aus Essigester das 22-Methyl-3-oxo-14 α -carda-4,20(22)-dienolid (2a), Fp = 243,5–245 °C, mit 51 % Ausbeute gewinnen.

Bei Vorliegen einer konkurrierenden 17 α -Hydroxygruppe ist die Anwendung schwächerer Basen vorteilhaft. So isolierten wir nach achtstündigem Erhitzen von (11 β ,17-Dihydroxy-3,20-dioxo-4-pregnen-21-yloxy-carbonylmethyl)triphenyl-phosphoniumbromid (1b) mit überschüssigem Ka-

liumcarbonat (sicc.) in tert.-Butanol unter Rückfluß, Aufarbeiten, chromatographische Reinigung und Umkristallisieren aus Äthanol 11 β ,17-Dihydroxy-3-oxo-14 α -carda-4,20(22)-dienolid (2b), Fp = 254–254,5 °C, mit 67 % Ausbeute.

Aus (17-Hydroxy-3,20-dioxo-4-pregnen-21-yloxy-carbonyl)-methanphosphonsäurediäthylester (1c) erhielten wir mit überschüssigem Kaliumcarbonat in tert.-Butanol nach zwei-stündigem Erhitzen unter Rückfluß, Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Essigester 17-Hydroxy-3-oxo-14 α -carda-4,20(22)-dienolid (2c), Fp = 267,5–270 °C, mit 51 % Ausbeute.

Wie sich am 17-Hydroxy-3-oxo-5 β ,14 α -card-20(22)-enolid, Fp = 240–242 °C, zeigte, liegt die UV-Extinktion mit ϵ_{216} = 13300 für das 17-Hydroxy-20(22)-cardenolid-System niedriger als bei entsprechenden 17-unsubstituierten Cardenoliden^[2]. Die NMR-Signale der an C-17 nicht hydroxylierten Verbindungen für die 21-CH₂-Gruppe liegen bei 4,75 ppm (das olefinische H-Atom an C-22 liegt bei 5,85 ppm), während bei den 17-Hydroxy-20(22)-cardenoliden die entsprechenden Signale bei 4,92 und 5,90 ppm erscheinen (in CDCl₃ mit (CH₃)₄Si als internem Standard).

Die beschriebene Cyclisierung ist auch auf sekundäre Ketolacylate anwendbar, wie ausgehend von *rac*-Benzoin und 17 β -Hydroxy-3-methoxy-1,3,5(10)-östratrien-16-on gezeigt werden konnte.

Eingegangen am 20. Februar 1968 [Z 725]

[*] Dr. H.-G. Lehmann und Dr. R. Wiechert
Hauptlaboratorium der Schering AG.
1 Berlin 65, Müllerstraße 170–172

[1] Die Ausgangsverbindungen (1) sind aus den 21-Bromacetoxysteroiden zugänglich, indem man sie entweder mit Triphenylphosphin in Nitromethan zu den Phosphoniumbromiden oder mit Triäthylphosphit zu den Phosphonsäureestern umsetzt.

[2] Vgl. N. Danieli, Y. Mazur u. F. Sondheimer, *Tetrahedron* 23, 715 (1967).

Tris(organometall)phosphin-pentacarbonyl-chrom und -dicarbonylnitrosyl-kobalt

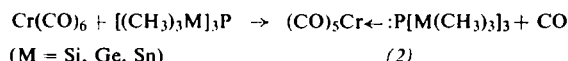
Von H. Schumann und O. Stelzer[*]

Aus den Eigenschaften und Reaktionen von Organometallphosphinen wurde auf eine Beteiligung des „freien“ Elektronenpaars am Phosphor im Sinne einer (p \rightarrow d) π -Wechselwirkung zwischen Phosphor und Germanium, Zinn oder Blei geschlossen^[1]. Tris(organometall)phosphine sollten daher keine oder nur eine sehr geringe Tendenz zeigen, in Übergangskomplexen als σ -Donatoren aufzutreten.

Nach der Darstellung von Organometallphosphin-tricarbonylnickel(0)^[2] ist uns nun die Synthese weiterer Verbindungen mit koordinativ vierbindigem Phosphor gelungen. Bei der Umsetzung von Tricarbonylnitrosylkobalt mit Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermanyl)- und Tris(trimethylstannyl)-

phosphin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur erhält man die Tris(organometall)phosphin-dicarbonylnitrosylkobalt-Komplexe (1) nach 24-stündigem Rühren unter Argon-Atmosphäre mit nahezu quantitativer Ausbeute. Sie sind rubinrote, in Benzol, Tetrahydrofuran und Cyclohexan mäßig lösliche, diamagnetische Substanzen, die sich durch Sublimation bei 80–100 °C (10⁻⁵ Torr) in hoher Reinheit isolieren lassen. Wie die isosteren Organometallphosphin-tricarbonylnickel(0)-Komplexe sind sie gegen Luftsauerstoff beständig, zeigen jedoch eine höhere thermische Beständigkeit.

Bestrahlt man eine Lösung von Hexacarbonylchrom und Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermanyl)- oder Tris(trimethylstannyl)-phosphin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur 5 Std. mit UV-Licht^[3], so bilden sich unter CO-Abspaltung Tris(organometall)phosphin-pentacarbonylchrom(0)-Komplexe (2).



(2), M =	Zers. P. (°C)	J[¹ HCM ³¹ P] (Hz)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	ν_{PM_3} (cm ⁻¹)	ν_{CrP} (cm ⁻¹)
Si	100	4,85	2058 1934 1901	424	474
Ge	150	4,7	2057 1934 1904	389	461
Sn	190	3,3	2053 1927 1898	347	458

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man gelbe Kristalle, die bei 60–100 °C (10⁻⁵ Torr) sublimiert werden können. Sie sind mit Ausnahme der Si-Verbindung gegen Luftsauerstoff stabil und zeigen wie die analogen Kobalt-Komplexe eine relativ hohe thermische Beständigkeit.

Die Kopplungskonstanten J[¹HCM³¹P] der Komplexe sind teilweise wesentlich größer als die der freien Organometallphosphine (M = Si: 4,62 Hz, Ge: 4,00 Hz, Sn: 1,95 Hz). Im IR-Spektrum der Chrom-Verbindungen findet man die für die Symmetrie C_{4v} geforderten drei CO-Valenzschwingungen, die sich mit wachsendem Atomgewicht von M nur wenig nach kleineren Wellenzahlen verschieben, da sich hier der Einfluß des Liganden auf fünf CO-Gruppen verteilt^[4]. Die Kobalt-Komplexe (1) zeigen im IR-Spektrum zwei CO-Valenzschwingungen sowie eine NO-Valenzschwingung. Mit wachsender Größe des Phosphinliganden verschieben sich auch hier die Wellenzahlen für die CO- und NO-Valenzschwingungen nach niedrigeren Wellenzahlen. Neben den inneren Schwingungen der Trimethylmetallgruppen erscheinen bei den Co-Verbindungen noch drei weitere Banden zwischen 4000 und 280 cm⁻¹, die wir den ν_{SiPM_3} , ν_{GePM_3} und der $\nu_{\text{P-Co}}$ -Schwingung zuordnen. Im IR-Spektrum der Chrom-Verbindungen treten in diesem Bereich zwei Banden auf, die den ν_{PM_3} und $\nu_{\text{P-Cr}}$ -Schwingungen entsprechen.

Eingegangen am 21. Februar 1968 [Z 724]

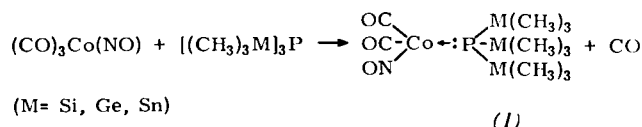
[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dipl.-Chem. O. Stelzer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] G. Engelhardt, P. Reich u. H. Schumann, *Z. Naturforsch.* 22b, 352 (1967); H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe u. E. Schauer, *J. organometall. Chem.* 10, 71 (1967); H. Schumann u. A. Roth, *II*, 125 (1968).

[2] H. Schumann u. O. Stelzer, *Angew. Chem.* 79, 692 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 701 (1967).

[3] Brenntyp Q 81 Hanau.

[4] M. Bigorgne, *J. organometall. Chem.* 2, 68 (1964).



(1), M =	Zers. P. (°C)	J[¹ HCM ³¹ P] (Hz)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	ν_{NO} (cm ⁻¹)	ν_{PM_3} (cm ⁻¹)	ν_{CoP} (cm ⁻¹)
Si	100	5,5	2024 1965	1742	413 389	450
Ge	132	5,3	2016 1960	1739	392 376	440
Sn	190	3,6	2008 1938	1718	352 345	438