

Tabelle 1. Voltammetrische Potentialmaxima der Cyclopropan-Derivate (1)–(5) und der vergleichbaren Olefine (6)–(9).

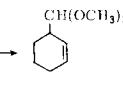
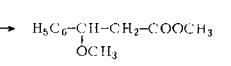
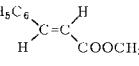
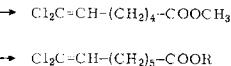
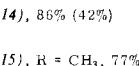
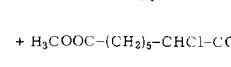
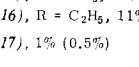
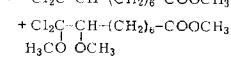
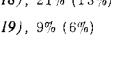
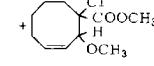
Cyclopropanederivat	E_p [V] [a]	Olefin	E_p [V] [a]
7-Methoxynorcaran (1)	+1.64	(6)	+1.28 [b]
1-Phenyl-2,2-dichlor-cyclopropan (2)	+1.83	(9)	+1.70 [c]
1-Äthoxy-7,7-dichlor-norcaran (3)	+1.65	(6)	+1.28 [b]
1-Äthoxy-8,8-dichlor-bicyclo[5.1.0]octan (4)	+1.65	(7)	+1.28
1-Äthoxy-9,9-dichlor-bicyclo[6.1.0]nonan (5)	+1.65	(8)	+1.30 [c]

[a] 10^{-3} mol/l in 0.5 M methanolischer Natriumperchloratlösung (Fußpotential: +1.9 V gegen Ag/AgCl) an glasartigem Kohlenstoff gegen Ag/AgCl, Durchfahrgeschwindigkeit: 20 mV/s.

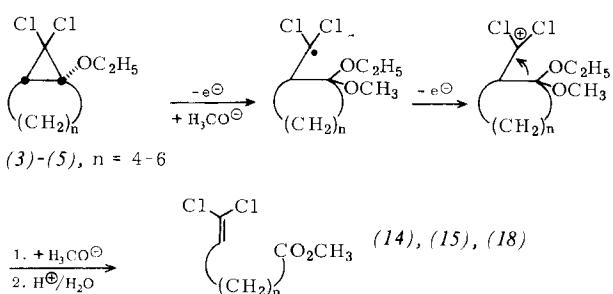
[b] D. Koch, H. Schäfer u. E. Steckhan, Chem. Ber. 107, 3640 (1974), dort Tabelle 1.

[c] E. Steckhan, Dissertation, Universität Göttingen 1971.

Tabelle 2. Oxidationsprodukte der Cyclopropan-Derivate (1)–(5). Unter oder neben den Produkten sind die Materialausbeuten bezogen auf die umgesetzte Ausgangsverbindung sowie (in Klammern) die Ausbeuten bezogen auf den Stromverbrauch angegeben.

(1) →		+	
(10), 50% (43%)		(11), 10% (9%)	
(2) →		+	
(12), 57% (31%)		(13), 37% (20%)	
(3) →		+	
(14), 86% (42%)			
(4) →		+	
(15), R = CH ₃ , 77% (35%)			
+ (16), R = C ₂ H ₅ , 11% (5%)			
+ H ₃ COOC-(CH ₂) ₅ -CHCl-COOCH ₃		(17), 1% (0.5%)	
(5) →		+	
(18), 21% (13%)			
+ Cl ₂ C=CH-(CH ₂) ₆ -COOCH ₃		(19), 9% (6%)	
H ₃ CO OCH ₃			
+ 		(20), 7% (4.5%)	

Die Reaktion dürfte über die Radikalkationen von (1)–(5) verlaufen, da kontrolliert beim Oxidationspotential der Cyclopropane elektrolysiert wurde. Aus den Radikalkationen können durch C–C-Spaltung unter Ringöffnung und anschließend



de Solvolyse, Deprotonierung und Folgeoxidation ungesättigte Acetale oder Ester entstehen. Bemerkenswert ist die Umwandlung der Bicyclen (3), (4) und (5) in die acyclischen ungesättigten Ester (14), (15) und (18), denkbar durch eine Fragmentierung.

7,7-Dichlor-6-heptensäure-methylester (14)

19.8 g (ca. 0.1 mol) (3) wurden in einer getrennten Zelle (Diaphragma: Kationenaustauscherfolie Amfion C-100) bei +1.6 V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 25 mA/cm² an einer glasartigen Kohlenstoffanode in Methanol: Lutidin (10:1) mit 0.5 N NaClO₄ als Anolyt bis zum Verbrauch von 0.1 F elektrolysiert. Die Destillation des Rohproduktes bei 55–56.5°C/0.05 Torr ergab 2 g (14) ($n_D^{20} = 1.4711$) (gaschromatographisch: 86% Materialausbeute, bezogen auf umgesetztes (3), SE 30-Säule: 120–180°C, Standard: n-C₁₃H₂₈).

Eingegangen am 15. November 1974 [Z 141]

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: D. Koch, H. Schäfer u. E. Steckhan, Chem. Ber. 107, 3640 (1974).

[2] D. Wendisch in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971. Bd. 4/3, S. 575ff.; M. Charton in J. Zabicky: The Chemistry of Alkenes. Interscience, New York 1970, Bd. 2, S. 512; R. J. Oullette in W. S. Trahanovsky: Oxidation in Organic Chemistry. Academic Press, New York 1973, Part B, S. 158.

[3] H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969); H. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech. 42, 164 (1970); B. Belleau u. Y. K. Au-Young, Can. J. Chem. 47, 2117 (1969); T. Shono u. A. Ikeda, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7892 (1972); T. Shono, Y. Matsumura u. Y. Nakagawa, J. Org. Chem. 36, 3532 (1971); L. Eberson u. H. Schäfer, Fortschr. Chem. Forsch. 21, 1 (1971), speziell S. 85, 108; N. L. Weinberg u. H. R. Weinberg, Chem. Rev. 68, 449 (1968), speziell S. 469; D. Koch, H. Schäfer u. E. Steckhan, Chem. Ber. 107, 3640 (1974); J. M. Fritsch, H. Weingarten u. J. D. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4038 (1970); E. Steckhan u. H. Schäfer, Angew. Chem. 86, 480 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 472 (1974).

[4] T. Shono, Y. Matsumura u. Y. Nakagawa, J. Org. Chem. 36, 1771 (1971).

Tetraasteran, Pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]-dodecan^{[1]**}

Von Hans-Martin Hutmacher, Hans-Günter Fritz und Hans Musso^[*]

Die Käfigdimeren aus Dimethyl-p-benzochinonen, z. B. (1)^[2], lassen sich durch Wolff-Kishner-Reduktion in Tetramethyl-tetraasterane, z. B. (2), umwandeln^[3,4]. Wir berichten hier über die Synthese des 1965 konzipierten Grundgerüstes (7)^[3]; alle früheren Versuche sind fehlgeschlagen^[4,5].

Aus 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid (3) ist durch Belichten in Dioxan das schwer lösliche käfig-dimere Anhydrid (4) in 9–10% Ausbeute neben anderen Produkten zugänglich^[6]. Der Abbau der aus (4) in 86% Ausbeute erhaltenen Tetracarbonsäure (5) auf verschiedenen Wegen bereitete zunächst Schwierigkeiten; schließlich ergab die wiederholte Anwendung von Blei-tetraacetat und N-Chlorsuccinimid in Dimethylformamid/Eisessig (5:1) nach Grob^[7] ca. 20% Tetrachlor-tetraasteran (1,2,5,10-Tetrachlor-pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]-dodecan) (6), das mit Natrium in siedendem Alkohol in 74% Ausbeute zu Tetraasteran (7) reduziert wurde. Die Konstitution von (6) und (7) geht eindeutig aus den Spektren hervor (Tabelle 1).

Wie erwartet ist (7) thermisch recht beständig. Es wird bei 500°C im Vakuum nach 1 h unverändert zurückerhalten und beginnt bei 530°C in drei Hauptprodukte zu zerfallen, die z. Zt. aufgeklärt werden. Die Nachbarschaft der Substituenten

[*] Dr. H.-M. Hutmacher, Dr. H.-G. Fritz und Prof. Dr. H. Musso
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Wilhelm-Allee

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. U. I. Zahorszky und Fr. I. Gerhardt danken wir für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

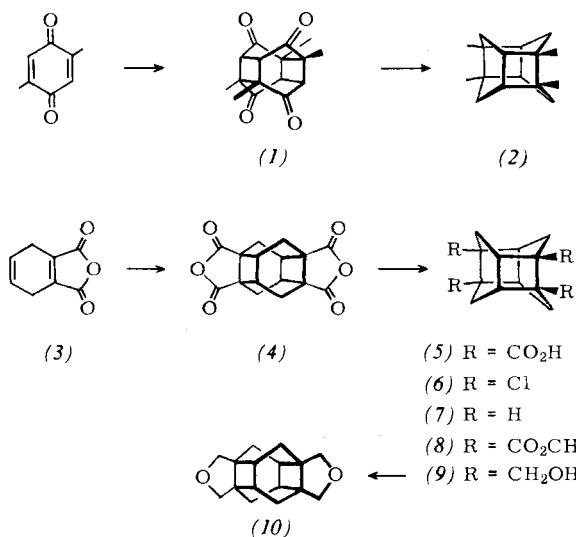


Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (6)–(10).

(6), $F_p = 305\text{--}310^\circ\text{C}$; Molmasse ber. 298 [8], gef. (MS) M^+ 302 (1%), 300 (5), 298 (12), 296 (8) [8]; NMR (Chlorbenzol): $\delta = 2.81$ (m, 4 tert. H), AB-qt. 1.99, $\Delta\delta_{AB} = 14.3$ Hz, $J_{AB} = 15.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz (4 CH_2).

(7), leicht sublimierbare farblose Kristalle, $F_p = 324-325^\circ C$; Molmasse ber. 160, gef. (MS) 160 M^+ (38 %), 131 (9), 117 (13), 104 (15), 91 (25), 79 (100), 67 (42); NMR (CDCl₃): Pseudosingulets bei $\delta = J = 6.9$ (8 tert. H) und 2.61 (4 CH₂), $J_{HH} < 0.5$ Hz; IR (CCl₄): 2923, Sch 2905, 2843 (ν_{CH}), 1439 m, 1362 und 926 cm⁻¹.

(8), $F_p = 221^\circ C$ (Aceton); Ausb. 82 %; Molmasse ber. 392, gef. 392 (MS); NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.67$ (s, 4 OCH_3), 3.19 (t, 4 tert. H, $J = 1.5$ Hz), AB-qr 2.14 und 1.87 (4 CH_2 , $J_{AB} = 15.0$ und $J = 1.5$ Hz); IR (KBr): $\nu_{C=O} = 1718$ und 1732 cm^{-1} .

(9), $F_p = 234\text{--}236^\circ\text{C}$ (Äthanol); Ausb. 65%; Molmasse ber. 280, gef. 280 (MS); NMR (D_6 -DMSO): $\delta = 4.68$ (dd, 4 OH, $J = 6.5$ und 4.0 Hz), zwei AB-dd 3.75 (4 H, $J_{AB} = 11.0$ und 4.0 Hz), 3.16 (4 H, $J_{AB} = 11.0$ und 6.5 Hz) ($4 \text{ CH}_2\text{---O}$), 2.00 (pseudo-s, 4 CH, $J < 0.5$ Hz), zwei AB-q 1.82 und 1.32 (4 CH_2 , $J_{AB} = 14.0$ und $J < 0.5$ Hz).

(10), $F_p = 206\text{--}208^\circ\text{C}$ (Aceton); Ausb. 63%; Molmasse ber. 244, gef. 244 (MS); NMR (CDCl_3) δ : AB-q 3.87 und 3.19 ($-\text{CH}_2-\text{O}$, $J_{AB} = 9.0$ Hz), 2.35 (t, 4 ter. H, $J = 1.2$ Hz), AB-q 1.84 und 1.43 (4 CH_2 , $J_{AB} = 14.0$ und $J = 1.2$ Hz).

in 1,2- und 5,10-Stellung am Tetraasterangerüst bewirkt, daß (5) beim Erhitzen oder mit SOCl_2 sehr leicht wieder in (4) übergeht und der aus dem Tetramethylester (8) ($\text{Fp} = 221^\circ\text{C}$) mit LiAlH_4 in Äther zugängliche Tetraalkohol (9) mit Tosylchlorid in Pyridin glatt zum „Astera-propellan“ (6,17-Dioxa-heptacyclo[9.4.3.0^{1,11}.0^{2,10}.0^{4,8}.0^{4,14}.0^{8,13}]octadecan) (10) reagiert, in dessen NMR-Spektrum die große Verschiebungsdifferenz der Signale für die anisochronen Wasserstoffatome in den $-\text{CH}_2\text{O}-$ und $-\text{CH}_2-$ Gruppen auffällt.

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen, nur die von (6) zeigte einen geringen Gehalt an Trichlortetraasteran an, der sich im Massenspektrum nicht eindeutig ermitteln ließ.

Eingegangen am 3. Dezember 1974 [Z 147]

- [1] 12. Mitteilung über Asterane. – 11. Mitteilung siehe [5].
 - [2] R. C. Cookson, D. A. Cox u. J. Hudec, J. Chem. Soc. 1961, 4499; H. Hopf u. H. Musso, Chem. Ber. 106, 143 (1973).
 - [3] U. Biethan, U. v. Gizycki u. H. Musso, Tetrahedron Lett. 1965, 1477; U. Biethan u. H. Musso, Chem. Ber. 100, 119 (1967).
 - [4] J. P. Chesick, J. D. Dunitz, U. v. Gizycki u. H. Musso, Chem. Ber. 106, 150 (1973).
 - [5] H.-G. Fritz, H. Henke u. H. Musso, Chem. Ber. 107, 3164 (1974).
 - [6] G. Ahlgren, B. Åkerman u. R. Karlson, Acta Chem. Scand. 25, 753 (1971); G. Ahlgren u. B. Åkerman, Tetrahedron Lett. 1973, 987; H.-G. Fritz, Dissertation, Universität Karlsruhe 1972.
 - [7] K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Grob u. F. Kuhnhen, Synthesis 1973, 493.
 - [8] Bezogen auf $^{35}\text{Cl}_3\text{Cl}_2$.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Chemotaxis als Modell von Sinnessystemen erörtert D. E. Koshland, Jr. Bakterien, die einfachsten Untersuchungsobjekte, reagieren nicht auf absolute Konzentrationen der stimulierenden Substanzen, sondern auf zeitliche Änderungen der Konzentration. Für die primäre Bindung jedes Stimulans ist ein spezifisches Rezeptorprotein verantwortlich; die weitere Transmission der verschiedenen Primärreize auf ein gemeinsames System ist noch Gegenstand von Hypothesen. Die Dauer des „Gedächtnisses“ wurde für *Salmonella* mit 1–10 s bestimmt. [Chemotaxis as a Model for Sensory Systems. FEBS Lett. 40, S3–S9 (1974); 28 Zitate]

Rd 753 -R]

Über den Lebenszyklus von RNA-Phagen berichtet *C. Weissmann*. Diese Phagen sind wegen ihrer Kleinheit ideale Modellsysteme, so daß sich grundlegende biologische Vorgänge an

ihnen am ehesten auf molekularer Ebene studieren lassen. Der Artikel beschreibt den Vorgang der Infektion der Bakterienzelle durch den Phagen, den Einbau der Phagen-RNA in die Ribosomen des Wirts, die Synthese des Virus und die Lyse der Bakterienzelle, bei der die neue Phagengeneration in Freiheit gesetzt wird. [The Making of a Phage. FEBS Lett. 40, S10-S18 (1974); 102 Zitate]

[Rd 754 -R]

Über Fortschritte auf dem Gebiet antiviraler Agentien berichtet D. Shugar. Bisher haben erst wenige Substanzen dieser Art in der Therapie Fuß gefaßt. Ein besonders interessanter Gesichtspunkt ist der in manchen Fällen beobachtete Zusammenhang zwischen antiviraler Aktivität und Antitumoraktivität. Es werden Spezifität und Wirkungsweise von Purin- und Pyrimidinderivaten, von Nucleosid- und Nucleotidderivaten und -analogen erörtert; auf die potentiellen Gefahren bei therapeutischer Anwendung und die mögliche Potenzierung der Aktivität bei gleichzeitiger Anwendung mehrerer Agentien wird hingewiesen. [Progress with Antiviral Agents. FEBS Lett. 40, S48-S62 (1974); 144 Zitate]

[Rd 758 -R]