

(6) zeigt eine interessante thermische Umlagerung: Bei 200°C sind nach 3,5 h 20 % in eine isomere Verbindung (Fp=204°C) übergegangen, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) zwei Signale bei τ=5.29 [AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 1(3,5,6,10)-H] und 7.60 [m, 2(9)-H] zeigt und der danach die Struktur des 4,7,11-Trioxa-pentacyclo[6.3.0.0.2.6.0.3.1.0.5.9]undecans (7)<sup>[6]</sup> zukommt. In Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid-diethylether verläuft die Umlagerung bereits bei -20°C in weniger als 5 min quantitativ. Obwohl (7) eine ähnlich kugelige Molekülgestalt hat wie (6), ist seine Flüchtigkeit erheblich höher, denn die Retentionszeit im Gaschromatogramm (SE-30-Säule) ist nur etwa halb so groß wie die von (6).

Der Pentacyclus (7), der ausschließlich aus Tetrahydrofuran-Einheiten besteht, ist ein 4,7,11-Trioxaanaloges des bekannten (D<sub>3</sub>)-Trishomocubans<sup>[9]</sup>. Im Unterschied zu (6) ließ sich (1), X=Y=CH<sub>2</sub>, auch in Gegenwart von Aluminiumbromid nicht in (D<sub>3</sub>)-Trishomocuban umlagern<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 3. August 1976 [Z 527]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 17660-74-1 / (3a): 60239-28-3 / (3b): 60239-29-4 /  
(4): 500-24-3 / (5): 60239-30-7 / (6): 60239-31-8 /  
(7): 60239-32-9 / 4-Methylphenylthionkohlsäurechlorid: 937-63-3.

- [1] A. de Meijere u. C. Weitemeyer, Angew. Chem. 82, 359 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 376 (1970).
- [2] A. de Meijere, O. Schallner u. C. Weitemeyer, Angew. Chem. 84, 63 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 56 (1972).
- [3] W. Spielmann u. A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 446 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 429 (1976).
- [4] H. E. Zimmerman u. R. M. Paufler, J. Am. Chem. Soc. 82, 1514 (1960); H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, R. M. Paufler u. M. A. Sherwin, *ibid.* 91, 2330 (1969).
- [5] C. A. Grob u. A. Weiss, Helv. Chim. Acta 43, 1390 (1960). Die Ausbeute an (2) konnte auf 23 % gesteigert werden.
- [6] Die Elementaranalysen, Massen-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aller neuen Verbindungen stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.
- [7] H. Gerlach u. W. Müller, Helv. Chim. Acta 55, 2277 (1972).
- [8] Eine zweistufige Synthese ausgehend vom Bicyclo[2.2.2]octen [G. N. Taylor, J. Org. Chem. 37, 2904 (1972)] liefert (4) nur mit 2 % Ausbeute. W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. J. Twieg u. W. T. Zimmerman, J. Org. Chem. 41, 887 (1976), haben kürzlich eine bessere Darstellungsmethode mitgeteilt.
- [9] G. R. Underwood u. B. Ramamoorthy, Tetrahedron Lett. 1970, 4125; S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa u. G. J. Kent, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 976; P. E. Eaton, R. A. Hudson u. C. Giordano, *ibid.* 1974, 978.
- [10] P. Göltz u. A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Papaverin-Kronenether<sup>[\*\*]</sup>

Von Fritz Vögtle und Klaus Frensch<sup>[\*]</sup>

Die endohydrophile/exolipophile Struktur der Kronenether erlaubt es, Alkalimetallionen zu lipophilisieren. Als synthetische Analoga der schon länger bekannten Ionophore haben Neutralliganden des Kronenethertyps sehr zum Verständnis selektiver Ionentransportvorgänge in biologischen Membranen beigetragen.

Der vorliegenden Arbeit liegt das neue Konzept zugrunde, die Hydrophilie/Lipophilie-Eigenschaften von physiologisch wirksamen Molekülen durch das Anfügen von Kronenether- ringen zu verändern und insbesondere die selektive Komplexbildung mit Alkali- und Erdalkalimetallionen zu ermöglichen.

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle <sup>[+]</sup>, cand. chem. K. Frensch  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

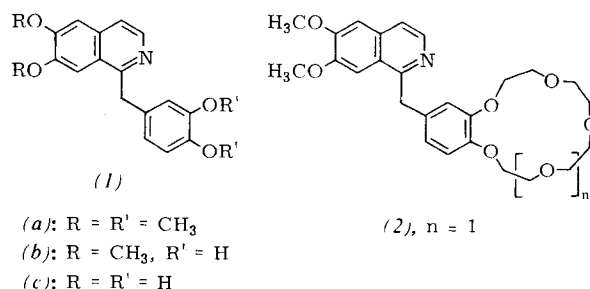
[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Dadurch sollte die physiologische Wirkung z. B. hinsichtlich ihres Angriffsortes und/oder ihrer Geschwindigkeit modifiziert werden können.

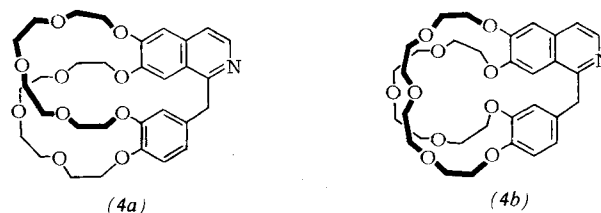
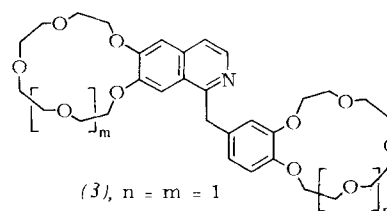
Das Isochinolin-Alkaloid Papaverin (1a), das zu 0.5 bis 1 % im Opium vorkommt und zur Beseitigung von Spasmen des Magendarmkanals und der Gallenwege angewendet wird, bot sich wegen der schon vorhandenen Brenzkatechin-Teilstrukturen für erste Modellversuche auf diesem Gebiet an.

Das analog zur Benzo[15]krone-5<sup>[11]</sup> kronenetherartig überbrückte Papaverinderivat (2) (Fp=104°C) konnten wir aus dem zweifach entmethylierten Papaverin (1b)<sup>[12]</sup> durch Umsetzung mit 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips mit 25 % Ausbeute<sup>[13]</sup> gewinnen.



Ein mit zwei Kronenetherringen versehenes Produkt der Zusammensetzung (3) oder (4) (Fp=109 bis 110°C; Sintern bei 100°C) isolierten wir mit 20 % Ausbeute<sup>[3]</sup> nach Umsetzung des Hydrobromids von (1c)<sup>[2,4]</sup> mit 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan. Wegen der Analogie der NMR-Spektren von (2) und (3) vermuten wir, daß (3) vorliegt, doch zeigt die Nano-gramm-Dünnschicht-Chromatographie der analysenreinen Substanz (Kieselgel F<sub>254</sub>, Methanol/Wasser = 1:1) Spuren weiterer Komponenten, für die wir (4a), (4b) oder Oligomere verantwortlich machen.

Außer durch die Elementaranalysen wurde die Zusammensetzung von (2) und (3) durch hochaufgelöste Massenspektren gesichert.



Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (2) und (3) zeigen außer den für das Papaveringerüst charakteristischen Signalen<sup>[5]</sup> – darunter das Benzyl-CH<sub>2</sub>-Singulett jeweils bei δ=4.52 ppm – die für die Kronenetherbrücken charakteristischen —OCH<sub>2</sub>—Absorptionsmuster, zentriert um δ=3.75 und 3.95 ppm (in CDCl<sub>3</sub> bzw. CD<sub>3</sub>OD).

Während mit Papaverin festes Kaliumpermanganat nicht in Chloroform gelöst werden kann, ist dies mit den überbrückten Papaverinen (2) und (3) leicht möglich. Erwartungsgemäß ist die violette Farbe der Lösung mit dem doppelten Kronen-

ether (3) viel intensiver als mit (2). Mit  $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bildet (2), von dem wir Gramm-Mengen erhielten, bereits in der Kälte in Essigester einen farblosen, in mm-langen Nadeln kristallisierenden 1:1-Komplex, der ein Molekül Kristallwasser enthält und bei  $173^\circ\text{C}$  schmilzt<sup>[6]</sup>. Sein IR-Spektrum zeigt die charakteristische starke und scharfe Bande bei  $2055\text{ cm}^{-1}$ , sein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum geringe Verschiebungen der  $\text{OCH}_2\text{---CH}_2\text{O}$ -Protonen [in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ].

Eingegangen am 3. August 1976 [Z 528]

CAS-Registry-Nummern:

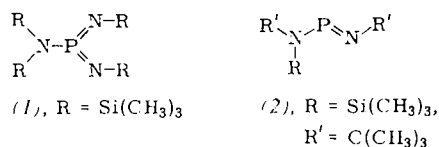
(1a): 58-74-2 / (1b): 16637-56-2 / (1c):  $\text{HBr}$ : 23740-74-1  
(2): 60239-23-8 / (3): 60239-24-9 / (4a): 60239-25-0 /  
(4b): 60239-26-1 / 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan: 638-56-2.

- [1] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967).  
[2] A. Bossi u. S. Teitel, J. Org. Chem. 35, 1684 (1970).  
[3] Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.  
[4] J. V. Burba u. M. F. Murnaghan, Biochem. Pharmacol. 14, 823 (1965).  
[5] L. Pohl u. W. Wiegand, Z. Naturforsch. 20b, 1032 (1965).  
[6] Ein gleichfalls ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltender  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Komplex der Benzo[15]krone-5 selbst ist erst kürzlich beschrieben worden: D. G. Parsons u. J. N. Wingfield, Inorg. Chim. Acta 18, 263 (1976).

## Struktur eines Phosphor-Stickstoff-Ylids mit zweifach koordiniertem Phosphor

Von Siegfried Pohl<sup>[\*]</sup>

Während die Struktur eines Phosphor-Stickstoff-Ylids mit fünfbindigem Phosphor der Koordinationszahl drei (1) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist<sup>[1]</sup>, stand bisher eine solche Untersuchung für die unter Normalbedingungen flüssigen Aminoiminophosphane<sup>[2]</sup> des Typs (2) noch aus.



Die erste Strukturbestimmung an einem  $\lambda^3$ -Phosphazenen sollte vor allem die Frage nach der Analogie der Bindungsverhältnisse am Phosphor zu den Phosphamethincyaninen und Phosphabenzol-Derivaten sowie dem Ausmaß der Polarisierung der  $\text{P---N}_{\text{imin}}$ -Bindung klären. Die Messungen wurden an Trimethylsilyl(*tert*-butyl)amino-(*tert*-butyl)iminophosphan (2) ( $\text{Fp} = 17\text{--}19^\circ\text{C}$ )<sup>[2]</sup> bei  $-10 \pm 2^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup> ausgeführt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, Pnma, mit  $a = 11.228(3)$ ,  $b = 10.063(3)$ ,  $c = 14.282(5)\text{Å}$ ,  $V = 1614\text{Å}^3$ ,  $Z = 4$ . Die Struktur wurde mit Diffraktometerdaten nach der direkten Methode der symbolischen Addition gelöst<sup>[4]</sup>.

Das Molekül besitzt im Festkörper  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Das Phosphoratom ist zweifach mit Stickstoffatomen koordiniert; die  $\text{P---N}$ -Bindungslängen betragen  $1.544(4)$  und  $1.658(4)\text{Å}$ . Der  $\text{P---N}_{\text{imin}}$ -Abstand in (2) ist etwas größer als im Aminodiminophosphoran (1) ( $1.503\text{Å}$ )<sup>[1]</sup>. Obwohl es noch keine vergleichbaren Daten von Phosphor(III)-Verbindungen gibt, ist nach den bisher bekannten  $\text{P---N}$ -Bindungslängen<sup>[5]</sup> ein wesentlicher Anteil einer polaren Grenzstruktur für (2) auszusprechen. Für die  $\text{P---N}_{\text{amin}}$ -Bindung können schwache, durch die Geometrie des Moleküls begünstigte  $d_{\pi}\text{---}p_{\pi}$ -Doppelbindungsanteile angenommen werden. Bemerkenswert ist die Größe des NPN-Winkels ( $104.9^\circ$ ), die auf eine wesentliche Beteiligung der p-Orbitale an den Bindungen des Phosphors hindeutet. Die Strukturbestimmung zeigt somit, daß eine weit-

[\*] Dr. S. Pohl  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

gehende Analogie zu den Phosphamethincyaninen und Phosphabenzol-Derivaten besteht, die Winkel ähnlicher Größen am zweifach koordinierten Phosphor aufweisen<sup>[5]</sup>. Hingegen wird beim Komplex  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{NCR}_3)\text{N}(\text{SiR}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), der ein mit (2) nahezu identisches Aminoiminophosphan als Ligand enthält, ein NPN-Winkel von  $119.7^\circ$  beobachtet und damit eine völlig andere Hybridisierung am Phosphor<sup>[6]</sup>.

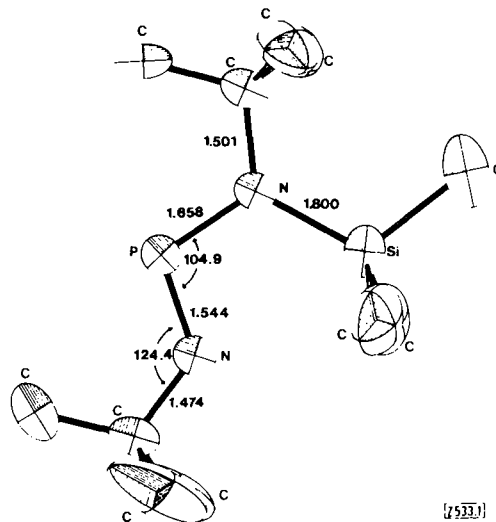


Abb. 1. Molekülstruktur von Trimethylsilyl(*tert*-butyl)amino-(*tert*-butyl)iminophosphan im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit mit Bindungslängen [Å] und -winkeln  $^\circ$ ).

Die übrigen Abstände und Winkel in (2) entsprechen der Erwartung (Abb. 1). Die  $\text{Si---C}$ - und  $\text{C---C}$ -Bindungslängen betragen im Mittel  $1.850$  bzw.  $1.518\text{Å}$ . Wie aus der Größe der Schwingungsellipsoide hervorgeht, ist die an den Imin-Stickstoff gebundene *tert*-Butylgruppe sterisch nicht vollständig fixiert. Eine Lokalisierung der H-Atome gelang daher nur im Bereich der restlichen Methylgruppen.

Eingegangen am 18. Juni 1976 [Z 533]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 53787-01-2.

- [1] S. Pohl, E. Niecke u. B. Krebs, Angew. Chem. 87, 284 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 261 (1975).  
[2] O. J. Scherer u. N. Kuhn, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 811 (1974); J. Organomet. Chem. 82, C3 (1974); zit. Lit. - Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer danke ich für die Bereitstellung der Substanz.  
[3] Bei ca.  $-25^\circ\text{C}$  findet eine Umwandlung der orthorhombischen in eine monokline Phase statt. Unterhalb dieser Temperatur konnten keine Einkristalle erhalten werden.  
[4] Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung; Syntex-XTL-Programmsystem.  
[5] D. E. C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1974; zit. Lit.  
[6] E. Niecke, G. Ringel u. S. Pohl, noch unveröffentlicht.

## Zur unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von Reaktionsparametern linearer „Freie Energie“-Beziehungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Bernd Giese<sup>[\*]</sup>

Bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen sowie der Planung und Optimierung von Syntheseschritten haben sich

[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.