

Abb. 1. He-I-Photoelektronenspektrum von a) 2-1H-Indenylmethylacetat (2) bei 25°C, b) von (2) im Gemisch mit seinen Reaktionsprodukten bei 590°C (das Spektrum der mitentstehenden Essigsäure ist schraffiert) und c) von Isobenzofulven (4) (vgl. Text).

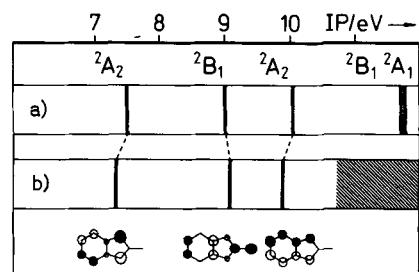


Abb. 2. a) Berechnete (LNDQ/S-PERTCI-Methode) und b) gemessene vertikale Ionisierungspotentiale (IP) für Isobenzofulven (4).

Tabelle 1. Nach mehreren Methoden berechnete Anregungsenergien [eV] und Oszillatorenstärken (in Klammern) für Isobenzofulven (4).

	LNDQ/S-PERTCI	CNDO/S-SECI	PPP-SECI
$^1B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	2.63 (0.03)	2.42 (0.16)	2.27 (0.03)
$^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	4.20 (0.35)	4.17 (0.29)	4.21 (0.10)
$^1B_1(\pi \rightarrow \sigma^*)$	4.36 (0)	5.08 (0)	—
$^1B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	4.66 (0.09)	4.36 (0.11)	4.27 (0.06)
$^1A_2(\pi \rightarrow \sigma^*)$	4.83 (0)	5.31 (0)	—

chen Absorptionsspektrum in Einklang. Die berechneten Absorptionsspektren sind stark geometrieabhängig. Insbesondere bewirkt eine geringfügige Abschwächung der Bin-

dungsalternanz eine empfindliche langwellige Verschiebung der ersten $^1B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Absorption, wobei die Ionisierungsenergien kaum beeinflusst werden.

Eingegangen am 7. Juli 1981 [Z 918]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 18096-65-6 / (2): 18096-66-7 / (3): 70276-01-6 / (4): 6596-86-7 / (5): 91-20-3.

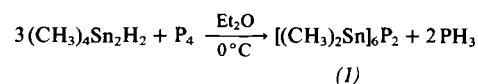
- [1] a) H. Tanida, I. Irie, K. Tori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 1999 (1972); b) P. L. Watson, R. N. Warrener, Aust. J. Chem. 26, 1725 (1973); c) R. N. Warrener, G. J. Collin, G. I. Hutchinson, M. N. Paddon-Row, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 373; d) R. N. Warrener, K. J. Gell, M. N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. 1977, 53; e) R. N. Warrener, R. A. Russel, G. J. Collin, ibid. 1978, 4447; f) stabile Isobenzofulvene vgl. K. Hafner, W. Bauer, Angew. Chem. 80, 312 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 297 (1968).
- [2] (4) wurde unabhängig von T. Koenig et al., University of Oregon, Eugene, durch VTPE-Spektroskopie als Produkt einer anderen als der hier beschriebenen Reaktion nachgewiesen; persönliche Mitteilung. A. S. dankt Prof. Koenig für seine Gastfreundschaft während eines Besuches in Eugene (April 1981).
- [3] V. M. Dashunin, A. V. Kozlova, M. S. Tovbin, Probl. Poluch. Poluprod. Prom. Org. Sin., Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. Tekh. Khim. 1967, 209; Chem. Abstr. 68, 114270 (1968).
- [4] a) Relative Molekulmasse des Dimers gef. 256.1249, ber. 256.1246; b) ausführliche Untersuchung der Massenspektren von (4) und (5) mit der CID/MIKE(collisionally induced dissociation/mass analysed ion kinetic energy)-Spektroskopie: G. Gross, A. Maquestiau, R. Flammang, C. Wentrup, noch unveröffentlicht.
- [5] a) A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, Chem. Phys. Lett. 26, 299 (1974); W. Schäfer, A. Schweig, Z. Naturforsch. A 30, 1785 (1975); G. Märkl, D. Rudnick, R. Schulz, A. Schweig, noch unveröffentlicht; b) dieser Wert wurde aus dem für Argon gemessenen Leitwert des Pyrolyse-Reaktors erhalten.
- [6] Vgl. R. Schulz, A. Schweig, C. Wentrup, H.-W. Winter, Angew. Chem. 92, 846 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 821 (1980).
- [7] a) G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, J. Am. Chem. Soc. 100, 4925 (1978); b) H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 48, 47 (1978); c) die hier mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich auf Koopmans-Ionenzustände. Ergebnisse für Nicht-Koopmans("shake-up")-Zustände: R. Schulz, A. Schweig, noch unveröffentlicht; d) M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
- [8] P. Forster, R. Gschwind, E. Haselbach, U. Klemm, J. Wirz, Nouv. J. Chim. 4, 365 (1980).
- [9] a) K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 33, 19 (1974); b) G. Buemi, F. Zuccarello, A. Raudino, J. Mol. Struct. 76, 137 (1981); c) R. G. Parr: Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, New York 1963; N. Thon, A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse.

Dodecamethyl-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphospho-2,3,5,6,7,8-hexastannabicyclo[2.2.2]octan, ein hochsymmetrisches Käfigmolekül^[**]

Von Martin Dräger und Bernd Mathiasch^[*]

Professor Leopold Horner zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Abbau von weißem Phosphor mit Zinnhydriden kann zur Knüpfung von SnP-Bindungen benutzt werden^[1]. Bei der Reaktion mit 1,1,2,2-Tetramethyldistannan^[2] im Dunkeln erhielten wir neben Phosphan die zinnreiche Titelverbindung (1).

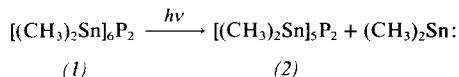


Unter Lichteinwirkung disproportioniert (1) in das Norbornan-Analogon (2)^[1] und Dimethylstannandiy, das sich mit CH_3I als Iodtrimethylstannan abfangen lässt.

[*] Prof. Dr. M. Dräger, Dr. B. Mathiasch

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Die neue Verbindung (1) bildet aus Benzol hellgelbe Kristalle. Die Röntgen-Strukturanalyse^[3] ergibt innerhalb der Standardabweichungen D₃-Symmetrie des chiralen Moleküls (Äquivalenz der sechs Sn-Atome, der beiden P-Atome und von je sechs C-Atomen; vgl. Abb. 1). Der Bicyclus Sn₆P₂ baut sich auf aus drei Sn₄P₂-Sechsringen, die jeweils drei Bindungen miteinander teilen und die Konformation einer um 26° verdrillten Wanne besitzen.

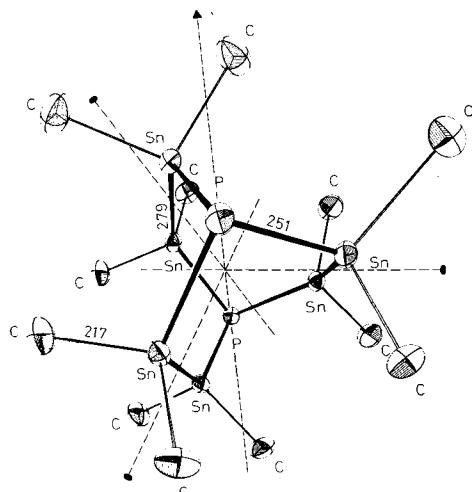


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) im Kristall mit mittleren Bindungslängen [pm] (P-P-Abstände intramolekular 518, intermolekular 371 pm) und Symmetrieelementen. Mittlere Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Sn—P—Sn 98, P—Sn—Sn 117, C—Sn—C 107, Sn—Sn—C 109, P—Sn—C 107; PSn—SnP +26, SnSn—PSn -62, SnSn—PSn' +37.

In Lösung hat (1) bei Raumtemperatur die mittlere Symmetrie D_{3h}. Die NMR-Signale aller Methylgruppen zeigen ein gemeinsames, durch ³¹P-Kopplung erzeugtes Dublett^[4]. Die Kopplungskonstanten ³J(PSnCH) und ²J(PSnC) bestätigen die bei der Untersuchung von (2) gefundene Abhängigkeit vom Torsionswinkel zwischen dem freien Elektronenpaar am P-Atom und den koppelnden Kernen^[1].

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter Argon und mit Ar-gesättigten Lösungsmitteln: 4 g Me₄Sn₂Cl₂ (10.9 mmol) werden mit LiAlH₄ in 70 mL Et₂O bei Raumtemperatur zu Me₄Sn₂H₂ reduziert. Zur auf 0 °C abgekühlten Lösung gibt man unter Röhren Eiswasser; die abgetrennte, über Na₂SO₄ getrocknete Etherschicht wird auf 0.3 g weißen Phosphor (9.7 mmol, Unterschub) gegossen. Das Reaktionsgefäß wird sofort dunkel und kühl gestellt (0 °C). Nach 48 h ist der Phosphor verbraucht, die entstandenen Kristalle werden durch Absaugen von der Et₂O-Lösung getrennt und aus Benzol umkristallisiert: Ausbeute 0.5 g (22% bez. auf P) hellgelbe, stark lichtbrechende Kristalle, Fp = 220 °C (Zers.), gut löslich in CH₂Cl₂.

Eingegangen am 1. Februar 1980 [Z 929]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 79828-13-0 / P₄: 12185-10-3.

[1] B. Mathiasch, M. Dräger, Angew. Chem. 90, 814 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 767 (1978); B. Mathiasch, J. Organomet. Chem. 165, 295 (1979).

[2] B. Mathiasch, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 13 (1977); J. Organomet. Chem. 141, 295 (1977).

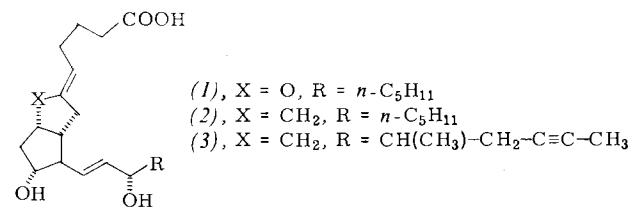
[3] Zeldaten: $a = 1742.7(2)$, $b = 1026.5(2)$, $c = 1627.2(2)$ pm, $\beta = 104.74(2)$ °, $V = 2815 \cdot 10^6$ pm³, Raumgruppe C2/c, $Z = 4$, $\rho_{\text{r}\text{o}\text{n}\text{t}} = 2.25$, $\rho_{\text{exp}} = 2.22$ g

cm⁻³; 3227 Reflexe ($\lambda = 71.069$ pm), davon 512 unmeßbar schwach ($< 2\sigma$), CAD4-Diffraktometer, $R = 0.022$, H-Atome nicht berücksichtigt.
[4] NMR-Daten (in CD₂Cl₂, rel. TMS oder H₃PO₄ ext.): ¹H: $\delta = 0.55$, ³J(PSnCH) = 2.6, ²J(¹¹⁷SnCH) = 43.4, ²J(¹¹⁹SnCH) = 45.4, ³J(SnSnCH) = 15.6 Hz; ¹³C: $\delta = -4.28$, ¹J(SnC) = 218, ²J(PSnC) = 11.0 Hz; ³¹P: $\delta = -299$, ¹J(¹¹⁷SnP) = 714, ¹J(¹¹⁹SnP) = 749, ²J(SnSnP) = 93 Hz.

Ein neuer Weg zu 6a-Carbacyclinen – Synthese eines stabilen, biologisch potenter Prostacyclin-Analogs^[**]

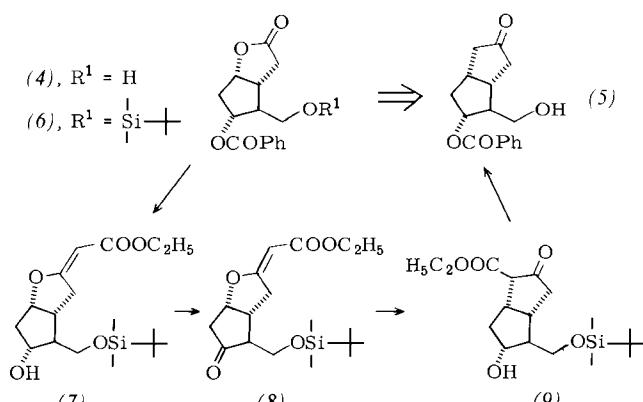
Von Werner Skuballa und Helmut Vorbrüggen^[†]
Professor Ferdinand Bohlmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die therapeutische Anwendung von Prostacyclin (PGI₂) (1), eines potenteren Vasodilators und Inhibitors der Blutplättchenaggregation, wird durch die extreme Instabilität der Enoletherfunktion limitiert^[1]. Bei der Suche nach stabilen und biologisch aktiven Analoga war ein wesentliches Zielmolekül das 6a-Carbacyclin (2)^[2].



Wir beschreiben am Beispiel der Synthese des für die klinische Erprobung ausgewählten, in der unteren Seitenkette modifizierten 6a-Carbacyclins (3) einen neuen und ökonomischen Zugang zu dieser Substanzklasse.

Unser Ziel war, ausgehend vom kommerziell verfügbaren, optisch aktiven „Corey-Lacton“ (4)^[3] durch formalen Ersatz des Ringsauerstoffatoms durch eine Methylengruppe zu der vielseitig abwendbaren, optisch aktiven Schlüsselverbindung (5) zu gelangen.



Scheme 1.

Das in Schema 1 gezeigte Syntheseprinzip ist aufgrund der einfachen Reaktionsführung und hohen Stereoselekti-

[†] Dr. W. Skuballa [⁺], Prof. Dr. H. Vorbrüggen
Forschungslaboratorium der Schering AG, Berlin/Bergkamen
Postfach 650311, D-1000 Berlin 65

[+] Korrespondenzautor.

[**] Prostaglandinanalog, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: W. Skuballa, Tetrahedron Lett. 21, 3261 (1980).