

AgTe<sub>3</sub> weist eine Phasenbreite auf, die stark vom Präparationsdruck abhängt. Proben, die bei 25 kbar und 1200 °C hergestellt wurden, zeigen ein Homogenitätsgebiet von 75.6 bis 60.8 Atom-% Te. Bei 10 kbar/1200 °C reicht dieser Bereich nur noch von 75.0 bis 73.0 Atom-% Te. Aus Dichtemessungen und den Intensitäten der Röntgenreflexe folgt, daß in den Phasen mit von AgTe<sub>3</sub> abweichender Zusammensetzung keine Lücken im Te-Teilgitter auftreten, sondern ein Ersatz von Tellur durch Silber entsprechend der Formulierung Ag<sub>1+x</sub>Te<sub>3-x</sub> stattfindet. Etwa ein Drittel des Tellurs im AgTe<sub>3</sub> kann durch Selen ersetzt werden, ohne daß sich die Struktur verändert. Versuche zur Herstellung von CuTe<sub>3</sub> und AuTe<sub>3</sub> waren bisher erfolglos. Verwandt mit AgTe<sub>3</sub> ist vermutlich eine Phase, die *Luo* und *Klement*<sup>[5b]</sup> durch rasches Abschrecken von Ag-Te-Schmelzen als dünne Filme erhielten, röntgenographisch jedoch nur unzureichend charakterisieren konnten.

Eingegangen am 23. März 1982 [Z 184]

- [1] a) A. J. Bradley, *Philos. Mag.* 48 (1924) 477; b) W. H. Beamer, C. R. Maxwell, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 569; 17 (1949) 1293; c) A. von Hippel, *ibid.* 16 (1948) 372; d) S. C. Abrahams, *Q. Rev. Chem. Soc.* 10 (1956) 407.
  - [2] In der oberhalb 70 kbar stabilen Hochdruckmodifikation  $\gamma$ -Te mit  $\beta$ -Polonium-Struktur hat zwar jedes Telluratom sechs  $\text{\textit{a}}$ quidistante Nachbarn, die Valenzwinkel ( $103^\circ$ ) weichen jedoch stark von  $90^\circ$  ab: J. C. Jamieson, D. B. McWhan, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1149.
  - [3] K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 889.
  - [4] M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York 1958, S. 55-57.
  - [5] a) E. E. Hellner, *Struct. Bonding* 37 (1979) 61; b) H.-L. Luo, W. Klement jr., *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1870.

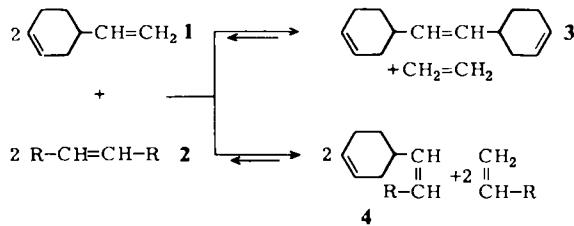
## Synthese primärer Alkylarene ohne Benzol via Olefin-Metathese\*\*

Von Siegfried Warwel\*, Heinz Ridder und Wolfgang Winkelmüller

*Professor Friedrich Asinger zum 75. Geburtstag gewidmet*

Höhere Alkylarene als wichtige Tensidvorprodukte werden in der Technik durch Alkylierung von Benzol mit höheren Olefinen oder Alkylchloriden ( $C_{10}$ – $C_{13}$ ) hergestellt, wobei stets Gemische von Stellungsisomeren resultieren<sup>[3]</sup>. Wir entwickelten einen neuen Syntheseweg, der kein Benzol erfordert und ausschließlich primäre Alkylarene (1-Phenylalkane) ergibt.

Ausgangsverbindung unserer zweistufigen Synthese ist das auch im technischen Maßstab aus Butadien leicht zugängliche 4-Vinylcyclohexen **1<sup>15</sup>**. Das Kohlenstoffgerüst der primären Alkylarene wurde durch Metathese von **1** mit symmetrischen Monoolefinen **2** erhalten (Katalysator:  $WCl_6/Et_2O/Sn(n-C_4H_9)_4$  oder  $Re_2O_7/Al_2O_3$ ).



[\*] Prof. Dr. S. Warwel, Dr. H. Ridder, W. Winkelmüller  
Institut für Technische Chemie und Petrochemie  
der Technischen Hochschule  
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Olefin-Metathese, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 8. Mitteilung: S. Warwel, E. Janssen, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 266.

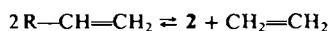
Von den beiden möglichen Parallelreaktionen – Homometathese von 1 zu 1,2-Dicyclohexenylethylen 3 und Co-Metathese von 1 mit 2 zu 1-(3-Cyclohexenyl)-1-alkenen 4 – erwies sich letztere bei Überschuß von 2 als deutlich bevorzugt (siehe Tabelle 1).

**Tabelle 1. Metathese von 4-Vinylcyclohexen 1 mit symmetrischen Olefinen 2 zu 4 [a].**

R	2	Umsatz von 1 [%]	Selektivität 1→4 [%]
CH <sub>3</sub>	2-Buten	84	92
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5-Decen	84	84
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	7-Tetradecen	82	91
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	9-Octadecen	80	86

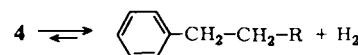
[a] Katalysator:  $\text{WCl}_6 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4 = 1:1:2$ ;  $\text{WCl}_6 : 1:2 = 1:165:330$ ;  $\text{CHCl}_3$  als Lösungsmittel;  $50^\circ\text{C}$ ; 1 h.

Die verwendeten symmetrischen Olefine **2** wurden mit Ausnahme von 2-Buten durch Metathese von  $\alpha$ -Olefinen gemäß



hergestellt<sup>[7]</sup>, jedoch konnten die  $\alpha$ -Olefine auch direkt zur Synthese von 4 herangezogen werden.

Die Umwandlung von **4** in primäre Alkylarene gelang durch isomerisierende Dehydrierung an  $K/Al_2O_3$  ( $K : 4 = 1 : 10$ ;  $120^\circ C$ ; 2 h; Umsatz: 100%; Selektivität 88–95%).



Der von *Ruckelshauß* und *Kosswig*<sup>[10]</sup> zur Herstellung von Ethylbenzol aus **1** verwendete Isomerisierungskatalysator  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  war nicht ausreichend aktiv.

Eine wesentliche Verbesserung dieser Synthesestufe war mit typischen Hydrier-Dehydrier-Katalysatoren möglich. An  $Pd/Al_2O_3$  oder  $Pt/Al_2O_3$  konnte 4 in der Gasphase bei  $350^{\circ}C$  und kontinuierlicher Versuchsführung im Durchflußreaktor – unabhängig von der Kettenlänge der Alkenylgruppe – mit Umsätzen von >99% und Selektivitäten von 95–98% in primäre Alkylarene umgewandelt werden.

Eingegangen am 22. März 1982 [Z 180]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982* 1525-1534

- [3] F. Asinger, B. Fell, H. Verbeek, J. Fernandez-Bustillo, *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem.* 20 (1967) 786, 852.
  - [5] I. Tkatchenko, *J. Organomet. Chem.* 124 (1977) C 39; DOS 2350689 (1972); *Chem. Abstr.* 81 (1974) 25013.
  - [7] S. Warwel, H. Ridder, G. Hachen, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
  - [10] G. Ruckelshaus, K. Kosswig, *Chem.-Ztg.* 101 (1977) 103.

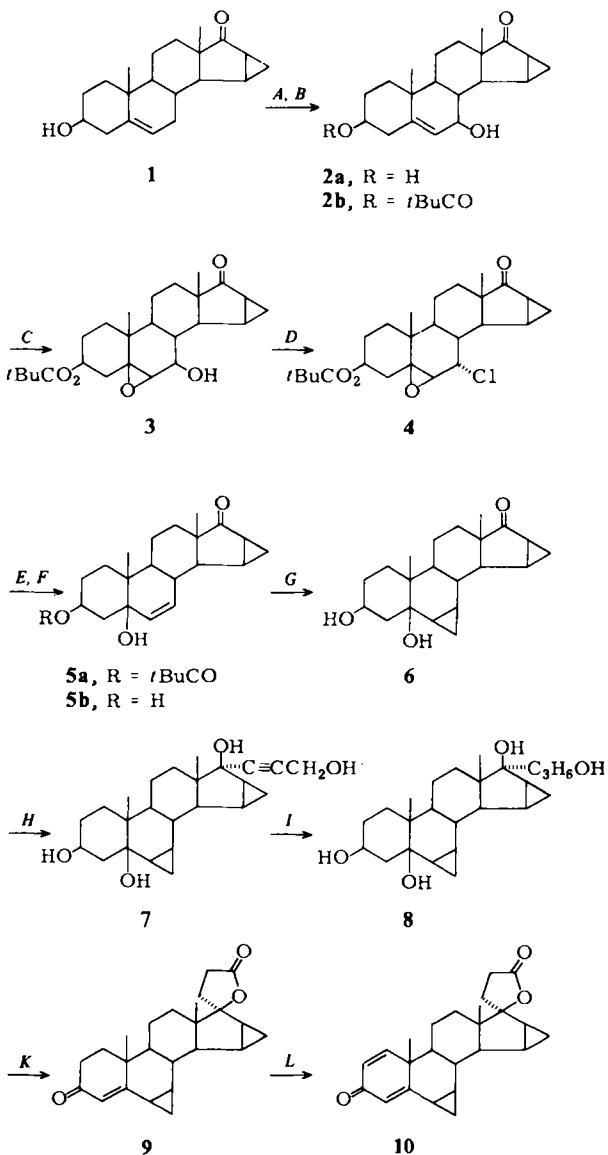
## Synthese von Spirorenon, einem neuen stark wirksamen Aldosteron-Antagonisten

*Von Dieter Bittler, Helmut Hofmeister, Henry Laurent,  
Klaus Nickisch, Robert Nickolson, Karl Petzoldt und  
Rudolf Wiechert\**

Spironolacton (7 $\alpha$ -Acetylthio-3-oxo-17 $\alpha$ -pregn-4-en-21,17-carbolacton)<sup>[1]</sup> ist ein kompetitiver Antagonist des

[\*] Prof. Dr. R. Wiechert, D. Bittler, Dr. H. Hofmeister, Dr. H. Laurent,  
Dr. K. Nickisch, Dr. R. Nickolson, Dr. K. Petzoldt  
Forschungslabatorien der Schering AG, Berlin/Bergkamen  
Müllerstraße 170-178, D-1000 Berlin 65

Aldosterons, des wirksamsten natürlichen Mineralcorticoïds. Es wird seit etwa zwanzig Jahren bei ödembildenden Krankheiten sowie bei essentieller Hypertonie therapeutisch verwendet. Als Nebenwirkung werden – vor allem bei längerer Anwendung und höherer Dosierung – endokrinologische Störungen beobachtet, die auf antiandrogene und schwache gestagene Eigenschaften der Verbindung zurückgeführt werden können. Auf der Suche nach einem Aldosteron-Antagonisten mit verstärkter Hauptwirkung ohne relevante Nebeneffekte haben wir  $6\beta,7\beta:15\beta,16\beta$ -Dimethylen-3-oxo-17 $\alpha$ -pregna-1,4-dien-21,17-carbolacton **10**, Spirorenon, synthetisiert.



Schema 1. A: *Botryodiplodia malorum*, Substratkonzentration 1 g/L, Fertilitätszeit 40 h; B:  $[\text{CH}_3\text{CCO}]_2\text{O}$ , Dimethylaminopyridin in Pyridin, RT, 72 h; C: *tert*-Butylhydroperoxid,  $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$  in Toluol, 80 °C, 2 h; D:  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in  $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pyridin}$ , 0 °C → RT, 2 h; E:  $\text{Zn}$ -Pulver in  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Tetrahydrofuran}$  (THF), 70 °C, 1.5 h; F:  $\text{KOH}, \text{NaClO}_4$  in  $\text{THF}/\text{MeOH}$ , RT, 2.5 h; G:  $\text{Zn}/\text{Cu}, \text{CH}_2\text{I}_2$  in Ethylenglycoldimethylether, 55 °C, 5 h; H:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{H}, \text{KOEt}$  in THF, RT, 2 h; I:  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3, \text{H}_2$  in  $\text{THF}/2$ -Propanol, RT, 1 bar, 2 h; K: Pyridiniumdichromat in DMF, 70 °C, 24 h; L: DDQ in Dioxan, 100 °C, 1.5 h. – Ausbeuten [%], Schmelzpunkte [°C] (Mettler FP 11, 2 °C/min) und  $[\alpha]_D^{25}$ -Werte [°] ( $c=0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ): **2a**: 55, 229.5, -51; **2b**: 65, 336.0, -45; **3**: 98, 220.0, -12; **4**: 79, 228.3, -100; **5a**: 75, 247.5, -24; **5b**: 94, 202.4, -78; **6**: 88, 210.9, -34 ( $c=0.5$  in  $\text{EtOH}$ ); **7**: 69, 198.5, -87 ( $c=0.5$  in  $\text{EtOH}$ ); **8**: 95, 181.3, -25; **9**: 62, 201.3, -182; **10**: 59, 259.8, -159.

Als Edukt diente das aus 3 $\beta$ -Hydroxy-5,15-androstanedien-17-one durch Corey-Cyclopropanierung erhältliche

Keton **1**<sup>[2]</sup>, das mikrobiologisch mit dem Pilzstamm *Botryodiplodia malorum* in 7 $\beta$ -Position hydroxyliert wurde. Die selektive Veresterung der 3 $\beta$ -Hydroxygruppe in **2a** gelang mit Pivalinsäureanhydrid. Nach *Hanson* et al.<sup>[3]</sup> lassen sich 7 $\beta$ -Hydroxy- $\Delta^5$ -sterioide mit *tert*-Butylhydroperoxid Vanadium(IV)-oxid-acetylacetone-katalysiert stereospezifisch in 5 $\beta,6\beta$ -Epoxide umwandeln, die mit  $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$  in Pyridin zu 7 $\alpha$ -Chlor-Derivaten reagieren. Auf **2b** übertragen lieferte diese Sequenz das Chlorepoxyd **4**, das durch reduktive Eliminierung des Chloratoms ( $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) das 5 $\beta$ -Hydroxy- $\Delta^6$ -Derivat **5a** ergab. Nach Verseifung mit  $\text{KOH}/\text{NaClO}_4$  in Methanol resultierte das 3 $\beta,5\beta$ -Diol **5b**, die Schlüsselverbindung für die stereospezifische Cyclopropanierung nach *Simmons-Smith* (**5b** → **6**)<sup>[4]</sup>. Um den Spirolactonring aufzubauen, wurde Propargylalkohol an das Keton **6** addiert; nach Hydrierung der Dreifachbindung führte die Oxidation des Tetrols **8** mit Pyridiniumdichromat in Dimethylformamid (DMF) unter Bildung des  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketons und des Lactonringes zur Verbindung **9** [UV (MeOH):  $\epsilon_{265}=19\,000$ ; charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=0.40-0.67$  (m, 1 H, cyclopropyl. H), 1.01 (s, 3 H, 18-H), 1.11 (s, 3 H, 19-H), 6.04 (s, 1 H, 4-H)]. Mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) wurde **9** schließlich zum 1,4-Dienon **10** [UV (MeOH):  $\epsilon_{245}=12\,100, \epsilon_{286}=9950$ ; charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=0.42-0.69$  (m, 1 H, cyclopropyl. H), 1.04 (s, 3 H, 18-H), 1.15 (s, 3 H, 19-H), 6.18 (dd,  $J=10$  und 2 Hz, 1 H, 2-H), 6.34 (d,  $J=2$  Hz, 1 H, 4-H), 6.88 (d,  $J=10$  Hz, 1 H, 1-H)] dehydriert.

**9** und **10** zeigen beim Menschen – wie auch schon an der Ratte festgestellt wurde – eine etwa fünfmal so starke Aldosteron-antagonistische Aktivität wie Spironolacton. Während **9** im Tierversuch sowohl gestagene als auch antiandrogene Effekte aufweist, wirkt Spirorenon **10** in vergleichbaren Dosierungen nicht antiandrogen und wesentlich schwächer gestagen<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 5. Mai,  
in veränderter Fassung am 27. Juli 1982 [Z 32]

- [1] J. A. Celli, C. M. Kagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4808; C. M. Kagawa, *Endocrinology* **67** (1960) 125.
- [2] O. Schmidt, K. Prezeworsky, G. Schulz, R. Wiechert, *Chem. Ber.* **101** (1968) 939; O. Schmidt, K. Prezeworsky, R. Wiechert, US-Pat. 3470160 (28. 3. 1967), Schering AG.
- [3] J. R. Hanson, A. W. Johnson, M. A. C. Kaplan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1978**, 263.
- [4] P. Wieland, *Helv. Chim. Acta* **62** (1979) 2276.
- [5] J. Casals-Stenzel, J. J. Brown, W. Losert, *Arch. Pharmacol.* **316** (1981), Suppl. R 49, 194; Y. Nishino, S. Beier, E. Schillinger, H. Steinbeck, *ibid.* **316** (1981), Suppl. R 49, 195; Y. Nishino, S. Beier, E. Schillinger, J. Casals-Stenzel, *Acta Endocrinol.* **99** (1982), Suppl. 246, 105; W. Seifert, Ch. Gross, T. Krais, U. Müller, *ibid.* **99** (1982), Suppl. 246, 106.

### $[(\text{S}_3\text{NNi})_3\text{S}_2]^\ominus$ – ein $\text{Ni}_3\text{S}_2$ -Cluster mit $\text{S}_3\text{N}^\ominus$ -Chelatliganden\*\*

Von Johannes Weiss\*

Professor Hermann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Einkernkomplexe wie **1** und **2** mit dem Chelatliganden  $[\text{S}=\text{N}=\text{S}=\text{S}]^\ominus$  sind lange bekannt als Nebenprodukte bei der Herstellung der  $\text{M}^{II}$ -Komplexe **3**<sup>[1]</sup>.

[\*] Prof. Dr. J. Weiss

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] 12. Mitteilung über Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen. – 11. Mitteilung: K. Hornemann, J. Weiss, *Angew. Chem.* **94** (1982) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 633.