

AgTe₃ 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 AgTe₃ abweichender Zusammensetzung keine Lücken im Te-Teilgitter auftreten, sondern ein Ersatz von Tellur durch Silber entsprechend der Formulierung Ag_{1+x}Te_{3-x} stattfindet. Etwa ein Drittel des Tellurs im AgTe₃ kann durch Selen ersetzt werden, ohne daß sich die Struktur verändert. Versuche zur Herstellung von CuTe₃ und AuTe₃ waren bisher erfolglos. Verwandt mit AgTe₃ ist vermutlich eine Phase, die Luo und Klement^[5b] 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 γ-Te mit β-Polonium-Struktur hat zwar jedes Telluratom sechs äquidistante Nachbarn, die Valenzwinkel (103°) weichen jedoch stark von 90° 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.

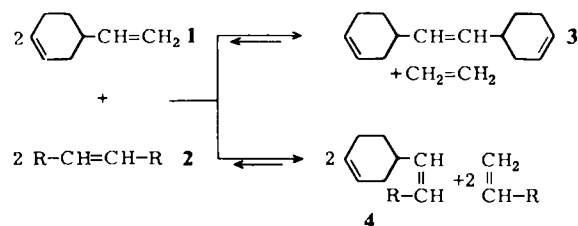
Synthese primärer Alkylarene ohne Benzol via Olefin-Metathese**

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 (C₁₀-C₁₃) hergestellt, wobei stets Gemische von Stellungsisomeren resultieren^[1]. 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^[5]. Das Kohlenstoffgerüst der primären Alkylarene wurde durch Metathese von 1 mit symmetrischen Monoolefinen 2 erhalten (Katalysator: WCl₆/Et₂O/Sn(n-C₄H₉)₄ oder Re₂O₇/Al₂O₃).



[*] Prof. Dr. S. Warwel, Dr. H. Ridder, W. Winkelmüller
 Institut für Technische Chemie und Petrochemie
 der Technischen Hochschule
 Woringer 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.

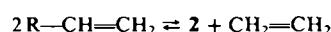
Von den beiden möglichen Parallelreaktionen - Homometathese von 1 zu 1,2-Dicyclohexenylethylen 3 und Comethese von 1 mit 2 zu 1-(3-Cyclohexenyl)-1-alkenen 4 - erwies sich letztere bei Überschuß von 2 als deutlich bevorzugt (siehe Tabelle 1).

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

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

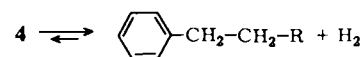
[a] Katalysator: WCl₆:Et₂O:Sn(n-C₄H₉)₄ = 1:1:2; WCl₆:1:2 = 1:165:330; CHCl₃ als Lösungsmittel; 50 °C; 1 h.

Die verwendeten symmetrischen Olefine 2 wurden mit Ausnahme von 2-Buten durch Metathese von α-Olefinen gemäß



hergestellt^[7], jedoch konnten die α-Olefine auch direkt zur Synthese von 4 herangezogen werden.

Die Umwandlung von 4 in primäre Alkylarene gelang durch isomerisierende Dehydrierung an K/Al₂O₃ (K: 4 = 1:10; 120 °C; 2 h; Umsatz: 100%; Selektivität 88-95%).



Der von Ruckelshauß und Kosswig^[10] zur Herstellung von Ethylbenzol aus 1 verwendete Isomerisierungskatalysator Na/Al₂O₃ war nicht ausreichend aktiv.

Eine wesentliche Verbesserung dieser Synthesestufe war mit typischen Hydrier-Dehydrier-Katalysatoren möglich. An Pd/Al₂O₃ oder Pt/Al₂O₃ konnte 4 in der Gasphase bei 350 °C und kontinuierlicher Versuchsführung im Durchflußreaktor - unabhängig von der Kettenlänge der Alkylgruppe - 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) C39; DOS 2350689 (1972); *Chem. Abstr.* 81 (1974) 25013.
 [7] S. Warwel, H. Ridder, G. Hachen, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
 [10] G. Ruckelshauß, K. Kosswig, *Chem.-Ztg.* 101 (1977) 103.

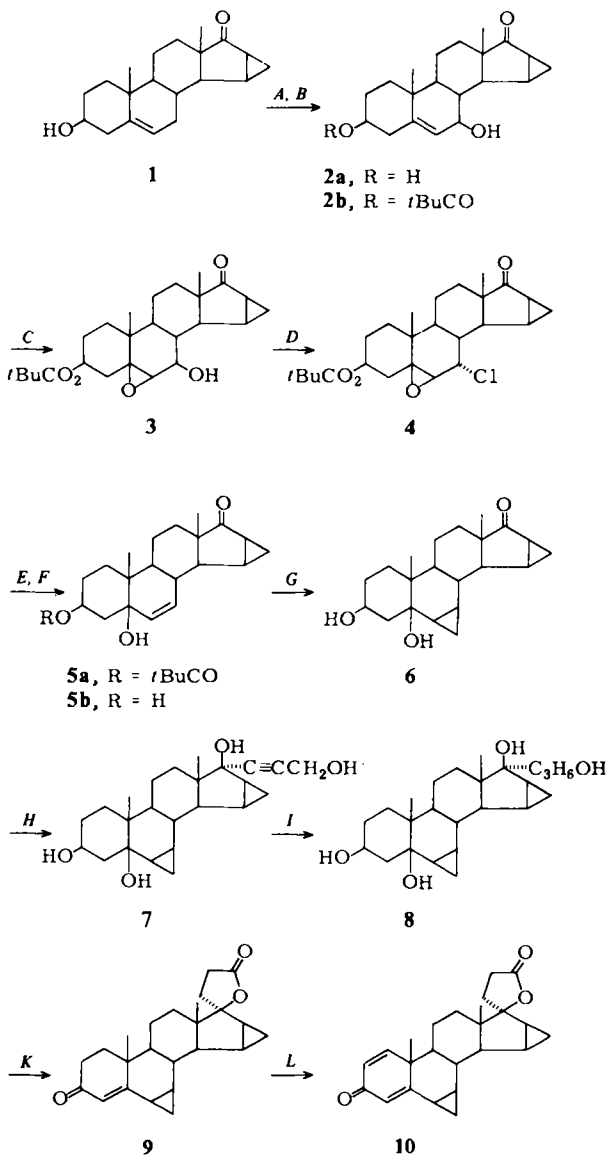
Synthese von Spirorenon, einem neuen stark wirksamen Aldosteron-Antagonisten

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

Spirolacton (7α-Acetylthio-3-oxo-17α-pregn-4-en-21,17-carbolacton)^[1] ist ein kompetitiver Antagonist des

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

Aldosterons, des wirksamsten natürlichen Mineralcorticoids. 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 β ,7 β :15 β ,16 β -Dimethylen-3-oxo-17 α -pregna-1,4-dien-21,17-carbolacton **10**, Spirorenon, synthetisiert.



Schema 1. A: *Botryodiplodia malorum*, Substratkonzentration 1 g/L, Fermentationszeit 40 h; B: [(CH₃)₃CCO]₂O, Dimethylaminopyridin in Pyridin, RT, 72 h; C: *tert*-Butylhydroperoxid, VO(C₅H₇O₂)₂ in Toluol, 80 °C, 2 h; D: P(C₆H₅)₃ in CCl₄/CH₂Cl₂/Pyridin, 0 °C → RT, 2 h; E: Zn-Pulver in Ac₂O/Tetrahydrofuran (THF), 70 °C, 1.5 h; F: KOH, NaClO₄ in THF/MeOH, RT, 2.5 h; G: Zn/Cu, CH₂I₂ in Ethylenglykoldimethylether, 55 °C, 5 h; H: HC≡CCH₂OH, KOEt in THF, RT, 2 h; I: Pd/CaCO₃, H₂ in 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 [α]_D²²-Werte [°] (c = 0.5 in CHCl₃): **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 EtOH); **7**: 69, 198.5, –87 (c = 0.5 in EtOH); **8**: 95, 181.3, –25; **9**: 62, 201.3, –182; **10**: 59, 259.8, –159.

Als Edukt diente das aus 3 β -Hydroxy-5,15-androsta-17-on durch Corey-Cyclopropanierung erhältliche

Keton **1**^[2], das mikrobiologisch mit dem Pilzstamm *Botryodiplodia malorum* in 7 β -Position hydroxyliert wurde. Die selektive Veresterung der 3 β -Hydroxygruppe in **2a** gelang mit Pivalinsäureanhydrid. Nach Hanson et al.^[3] lassen sich 7 β -Hydroxy- Δ^5 -steroiden mit *tert*-Butylhydroperoxid Vanadium(IV)-oxid-acetylacetonat-katalysiert stereospezifisch in 5 β ,6 β -Epoxide umwandeln, die mit Ph₃P/CCl₄ in Pyridin zu 7 α -Chlor-Derivaten reagieren. Auf **2b** übertragen lieferte diese Sequenz das Chlorepoxyd **4**, das durch reduktive Eliminierung des Chloratoms (Zn/CH₃CO₂H) das 5 β -Hydroxy- Δ^6 -Derivat **5a** ergab. Nach Verseifung mit KOH/NaClO₄ in Methanol resultierte das 3 β ,5 β -Diol **5b**, die Schlüsselverbindung für die stereospezifische Cyclopropanierung nach Simmons-Smith (**5b** → **6**)^[4]. 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 α,β -ungesättigten Ketons und des Lactonringes zur Verbindung **9** [UV (MeOH): ϵ_{265} = 19000; charakteristische ¹H-NMR-Daten (CDCl₃): δ = 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): ϵ_{245} = 12 100, ϵ_{286} = 9950; charakteristische ¹H-NMR-Daten (CDCl₃): δ = 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^[5].

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

- [1] J. A. Cella, C. M. Kagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4808; C. M. Kagawa, *Endocrinology* 67 (1960) 125.
- [2] O. Schmidt, K. Prezewowsky, G. Schulz, R. Wiechert, *Chem. Ber.* 101 (1968) 939; O. Schmidt, K. Prezewowsky, R. Wiechert, US-Pat. 3470 160 (28. 3. 1967), Schering AG.
- [3] J. R. Hanson, A. W. Johnson, M. A. C. Kaplan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 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. Kraus, U. Müller, *ibid.* 99 (1982), Suppl. 246, 106.

[(S₃NNi)₃S₂][–] – ein Ni₃S₂-Cluster mit S₃N[–]-Chelatliganden**

Von Johannes Weiss*

Professor Hermann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Einkernkomplexe wie **1** und **2** mit dem Chelatliganden [S=N–S–S][–] sind lange bekannt als Nebenprodukte bei der Herstellung der M^{II}-Komplexe **3**^[1].

[*] 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.