

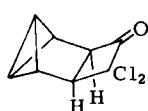
Tabelle 1. HOMO-Energie (1. Ionisationspotential) der Diene 1-5 und relative Geschwindigkeitskonstante für die Addition der Diene 1-5 an TCNE.

Dien	HOMO [eV]	Lit.	k_2 (rel., 20°C)	Lit.
1	7.82	[1]	3050000	[1]
4	8.54	[3]	1190000	[3]
5	8.27	[4]	250000	—
3	8.50	[4]	850	[2]
2	8.22	[1]	1	[1]

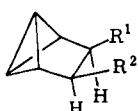
Wir haben jetzt die Titelverbindung **5** synthetisiert und ihre Umsetzung mit TCNE zu **6** (70% isolierte Ausbeute, $F_p = 164-166^\circ\text{C}$) in Benzol untersucht. Nach den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 2. Ordnung ($k_2 = 0.57$ und $0.25 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 22 bzw. 9°C) ist die relative Reaktivität von **5** nur 1/120 derjenigen des Tetramethyllderivats **1** (Tabelle 1). Die vier Methylgruppen in **1** beschleunigen also – wahrscheinlich wegen der Anhebung des HOMOs (Tabelle 1) – die TCNE-Addition. Ein ähnlicher Orbitaleffekt ist beim Übergang von **3** nach **2** in Rechnung zu stellen, jedoch wird die daraus resultierende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die sterische Hinderung der *syn*-ständigen Methylgruppen an C-5 und C-6 von **2** weit überkompensiert.

Der Faktor von ca. 300 zwischen den Additionskonstanten von **3** und **5** sollte als „systemimmanenter“ Effekt auch für **1** und **2** gelten, so daß fünf Zehnerpotenzen von deren Konkurrenzkonstante auf Methylgruppeneinflüsse zurückzuführen sind. Zur Erklärung des systemimmanenten Effekts reichen aber Unterschiede der HOMO-Energien (0.23 eV) und sterische Ansprüche von **3** und **5** aus, womit sich eine Erörterung von Orbitaleffekten in den Produkten^[1] erübrigt.

5 synthetisierten wir ausgehend vom Dichlorketen-Addukt **7**^[5] des Benzvalens, das mit Natriummethoxid zum Ester **8** (70% Ausbeute) umgesetzt wurde; dieser ergab mit Triphenylzinnhydrid die Monochlorverbindung **9** (92%), deren Reduktion mit LiAlH_4 zum (Chlormethyl)(hydroxymethyl)-Derivat **10** (93%) führte. Nach Umwandlung in das Mesylat **11** (94%) erfolgte zweifache Eliminierung mit Kalium-*tert*-butoxid in Dimethylsulfoxid zu **5** (28% nach präparativer GC).



7



- 8, $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CHCl}_2$
 9, $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Cl}$
 10, $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Cl}$
 11, $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Cl}$

Die analytischen und spektroskopischen Daten stehen in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen der neuen Verbindungen. Bemerkenswert sind die NMR-Spektren von **5** und **6**^[6]. Während die chemischen Verschiebungen von **5** nur wenig von den Erwartungswerten für ein gewöhnliches Bicyclo[1.1.0]butan-System abweichen, zeigt **6** die vom Benzvalen^[7] her bekannten Anomalien; die zentralen Bicyclo[1.1.0]butan-CH-Gruppen (C-3,4; 3,4-H) in **6** absorbieren bei sehr tiefem Feld, obwohl in **5** und **6** die σ -

Systeme jeweils durch zwei sp^2 -hybridisierte C-Atome verbrückt sind. Die Ursache dafür liegt möglicherweise in der unterschiedlichen Symmetrie der π^* -Orbitale^[7a] der Dien- und der Monoenbrückeneinheit in **5** bzw. **6**.

Eingegangen am 6. Juli 1983 [Z 453]

- [1] H. Hogewe, W. F. J. Huerdeman, D. M. Kok, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 871.
 [2] L. Schwager, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1176.
 [3] R. Sustmann, M. Böhm, J. Sauer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 883.
 [4] Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter, Universität Heidelberg, für diese Daten.
 [5] G. E. Gream, L. R. Smith, J. Meinwald, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3461; L. R. Smith, G. E. Gream, J. Meinwald, *ibid.* 42 (1977) 927.
 [6] 5: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.48$ (t, $J_{1,2} = 1.8 \text{ Hz}$, 1,6-H), 2.72 (t, 2,5-H), 4.90 und 5.10 (jeweils br. s, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 11.7$ (d, 219.5 Hz, C-1,6), 39.2 (d, 172.3 Hz, C-2,5), 98.8 (t, 157.9 Hz, CH_2), 150.1 (s, C-3,4). – 6: $^1\text{H-NMR}$ (D_2O)/Aceton): $\delta = 3.48$ (s, 7,10-H), 2.24 (t, $J_{2,3} = 3.0 \text{ Hz}$, 2,5-H), 4.06 (t, 3,4-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O)/Aceton): $\delta = 32.7$ (t, 139.7 Hz, C-7,10), 38.6 (d, 168.9 Hz, C-2,5), 40.2 (s, C-8,9), 46.3 (d, 211.2 Hz, C-3,4), 112.4 (s, CN), 135.3 (s, C-1,6).
 [7] a) M. Christl, R. Herbert, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 150; b) M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529.

Einfache Synthese des (\pm) -6-Desoxycarminomycinons aus Aloe-Emodin**

Von Karsten Krohn* und Burkhard Sarstedt

Professor Hans Brockmann zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Gruppe der als Antitumor-Antibiotika eingeführten Daunorubicine^[5] wurde kürzlich durch die Entdeckung analoger 6-Desoxyverbindungen (zum Beispiel **2b**) erweitert, die möglicherweise weniger toxisch sind^[2]. Wir berichten hier über eine siebenstufige Synthese des racemischen 6-Desoxycarminomycinons **2a**^[***] aus dem gut zugänglichen Aloe-Emodin **5a**.

Das Acetal des Ketobromids **7**, das aus **5a** in drei Stufen (70% Ausbeute) hergestellt werden kann^[18], cyclisiert nach Reduktion zur Leukoform überraschenderweise nicht zum linear kondensierten Naphthacenchinon **3a**, sondern zu einem Benz[a]anthracen^[18]. Da Aldehyde an Phenole stets in *ortho*-Position zur OH-Gruppe addiert werden, synthetisierten wir den Aldehyd **9**, um dessen Cyclisierung zu studieren.

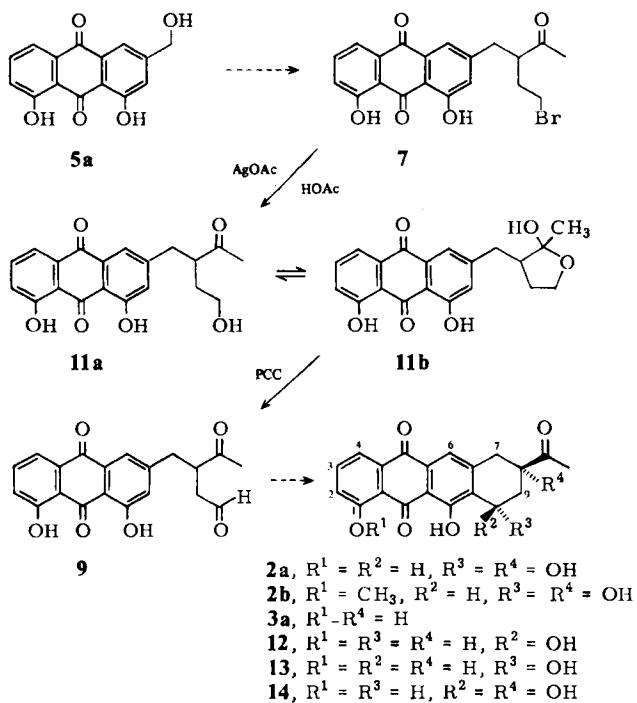
Das Bromid **7** reagiert mit Silberacetat in Eisessig (87%) zu einem Produkt, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) als Gemisch des Ketoalkohols **11a** und des cyclischen Halbacetals **11b** vorliegt. Durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) entsteht aus **11a/11b** der Ketoaldehyd **9** (53%). Der Reduktion des Aldehyds **9** mit alkalischer Dithionit zum Leuko-Anthrachinon folgt innerhalb weniger Minuten die spontane Cyclisierung zum 3:1-Gemisch der Alkohole **12** und **13** (88%). Die *cis*- und *trans*-Verbindungen **12** bzw. **13** lassen sich chromatographisch leicht trennen; aufgrund der *trans*-diazialen Wechselwirkung von 9(a)-H mit 10-H in **12** kann die Struktur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch problemlos zugeordnet werden. Zur Synthese von **2a** ist nur noch die Hydroxylierung an

[*] Prof. Dr. K. Krohn, Dr. B. Sarstedt

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

[**] Synthetische Anthracyclinone, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. F. Arcamone (Farmitalia, Mailand) danken wir für eine Probe 6-Desoxycarminomycinon. – 23. Mitteilung: K. Krohn, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[***] Die Bezifferung richtet sich nach der IUPAC-Nomenklatur.



C-8 notwendig; dazu ist eine Trennung der Stereoisomere 12 und 13 nicht erforderlich.

Die Oxygenierung des aus 12/13 erhältlichen Enolats (Dimethylformamid, Kalium-*tert*-butoxid, -20°C) in Gegenwart von Triethylphosphit führt zu einem Gemisch aus (±)-6-Desoxycarminomycinon 2a (11%) und dem Epimer 14 (32%), das sich mit Trifluoressigsäure äquilibrieren lässt (2a : 14 = 8 : 1)^[3]. Die spektroskopischen Daten von racemischem 2a (Fp = 215–216°C) stimmen mit Literaturwerten überein^[8]. (±)-2a verhält sich chromatographisch wie optisch aktives 6-Desoxycarminomycinon (Fp = 176–177°C), das durch Methyletherspaltung (AlCl₃) aus natürlichem 6-Desoxydaunomycinon 2b^[2] gewonnen wurde^[28].

Eingegangen am 7. Juli 1983 [Z 455]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1267–1282

- [2] F. Arcamone, G. Cassinelli, F. Di Matteo, S. Forenza, M. C. Ripamonti, G. Rivola, A. Vigevani, J. Clardy, T. McCabe, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1462.
- [3] H. Sekizaki, M. Jung, J. M. McNamara, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7372.
- [5] F. Arcamone: *Doxorubicin*, Academic Press, New York 1981.
- [8] A. S. Kende, S. D. Boettger, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2799.
- [18] K. Krohn, W. Baltus, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1579.
- [28] Anmerkung bei der Korrektur: 2a wurde auch als Naturstoff gefunden: G. Cassinelli, G. Rivola, D. Ruggieri, F. Arcamone, A. Grein, S. Merli, C. Spalla, A. M. Casazza, A. Di Marco, G. Pratesi, *J. Antibiot.* **35** (1982) 176.

SbF²⁺ als Lewis-Säure in Na(SbF)PO₄·nH₂O (n=2–4) und NH₄(SbF)PO₄·H₂O

Von Rainer Mattes* und Klaus Holz

SbF₃ bildet mit zahlreichen sauerstoffhaltigen Verbindungen Addukte, wobei es sich als Lewis-Säure verhält; untersucht wurden z. B. die Addukte mit Alkalimetall- oder Ammonium-sulfaten und -nitraten. Kürzlich wurden auch Verbindungen mit SbF₂⁺-Gruppen beschrieben,

nämlich M^I(SbF₂)SO₄ mit M^I = Rb, Cs^[3], K(SbF₂)HPO₄^[4] sowie (SbF₃·SbF₅)₂^[5]. Aus wässrigen 0.1–0.3 M Lösungen von SbF₃ und NaH₂PO₄ bzw. NH₄H₂PO₄ kristallisierten nach Filtration vom sofort ausgefallenen Niederschlag die neuartigen Verbindungen Na(SbF)PO₄·nH₂O (n=2–4) **1** und NH₄(SbF)PO₄·H₂O **2**. Sie enthalten die bisher nicht bekannte SbF²⁺-Gruppe, die koordinativ nur wenig abgesättigt und daher eine sehr starke Lewis-Säure ist.

Röntgen-Strukturanalysen an **1** und **2** ergaben, daß beide Verbindungen in hochsymmetrischen, fast identischen Schichtstrukturen kristallisieren. Die vier Sauerstoffatome der Anionen PO₄³⁻ sind jeweils an verschiedene SbF²⁺-Gruppen gebunden. Die Antimonatome sind oktaedrisch koordiniert, betrachtet man das stereochemisch aktive 5s-Elektronenpaar als sechsten Liganden. Der Sb–F-Abstand beträgt 193.4(4) pm in **1** und 192.3(4) pm in **2**, die Sb–O-Abstände variieren von 216 bis 220 pm. Aufgrund des höheren Platzbedarfs für das freie Elektronenpaar sind alle F–Sb–O-Winkel kleiner als 79°. PO₄-Tetraeder und SbFO₄-Oktaeder bilden, über die Sauerstoffatome vernetzt, Schichten mit tetragonaler Symmetrie, in denen die Fluoratome abwechselnd nach oben und unten orientiert sind. Mit VOPO₄·2H₂O und NbOPO₄·3H₂O sind erst zwei weitere Beispiele für das hier verwirklichte, einfache Strukturprinzip (Fig. 1), die abwechselnde Verknüpfung von Tetraedern und Oktaedern über je vier Ecken zu ebenen Schichten, bekannt. Diese Verbindungen interessieren wegen ihres Intercalationsverhaltens^[6].

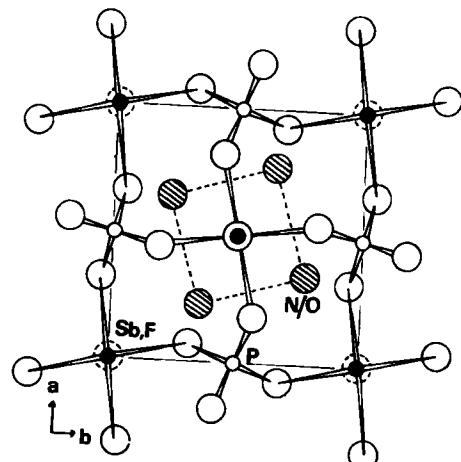


Fig. 1. Struktur einer Schicht von **2** im Kristall (gefüllte Kreise: Sb; F liegt über oder unter Sb). Raumgruppe I4, $a = 656.5(2)$, $c = 1439.8(5)$ pm, $Z = 4$; 646 Reflexe mit $F > 3.92\sigma(F)$, 46 Parameter, $R = 0.025$, $R_w = 0.035$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50609, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Schichten sind in **1** und **2** unterschiedlich gestapelt. Der innenzentrierten Elementarzelle entsprechend stehen in **2** die Fluoratome und freie Elektronenpaare benachbarter Schichten gegeneinander. Der Schichtabstand (1/2 der c -Achse) beträgt 714.9(3) pm. Zwischen den Schichten befinden sich, statistisch über eine Punktlage verteilt, die NH₄⁺-Ionen und die H₂O-Moleküle. Sie bilden über N–H...O-Wasserstoffbrücken der Länge 290.0(8) pm cyclische Gruppen (NH₄–OH₂)₂⁺, die über weitere Wasserstoffbrücken der Länge 278.6(2.6) bzw. 304.2(2.5) pm an die Sauerstoffatome der darüber- bzw. darunterliegenden Schicht gebunden sind. Die Wasserstoffbrückensysteme sind zur Stabilisierung der Gesamtstruktur von Bedeutung:

* Prof. Dr. R. Mattes, K. Holz

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Corrensstraße 36, D-4400 Münster