

versetzt. Dabei wird jedesmal Gasentwicklung beobachtet. Nach dem Reaktionsende (ca. 0.5 h, IR-Kontrolle) wird die gelbe Lösung auf ca. 5 mL eingengt und mit 20 mL Hexan versetzt. Der farblose Niederschlag von **5** wird zur Entfernung von freiem PPh_3 mit Ether/Hexan gewaschen. Ausbeute: 905 mg (82%). Gegebenenfalls kann aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert werden. IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{PtH}) [\text{cm}^{-1}] = 2149$ w. IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1965$ m, 1900 s, 1870 s. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , TMS, 20°C): $\delta = -4.51$ (dt mit ^{195}Pt -Satelliten, 1 H, PtH, $^2J(\text{PtH}) = 197.6$, $^2J(\text{PH}) = 13.9$, $^1J(\text{PtH}) = 686$ Hz), 3.56 (s, 9 H, OMe), ca. 3.5 (2 H, CH_2 , Überlagerung mit dem OMe-Signal). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, C_6D_6 /Toluol, 20°C): ABX-Spinsystem; $\delta = 29.4$ (d mit ^{195}Pt -Satelliten, P(Pt), $J[\text{PP}(\text{Fe})] = 130$, $^1J(\text{PtP}) = 2074$ Hz), 32.0 (t mit ^{195}Pt -Satelliten, PPH_3 , $^2J(\text{PP}) = 10$, $^1J(\text{PtP}) = 3478$ Hz), 72.2 (dd mit ^{195}Pt -Satelliten, P(Fe), $J(\text{PP}) = 130$, 10 Hz, $^2J(\text{PtP}) = 88$ Hz).

Röntgenstrukturanalyse von **2**: Monoklin, $C2/c$, $Z = 8$, $a = 24.644(8)$, $b = 15.839(5)$, $c = 17.795(5)$ Å, $\beta = 112.95(2)^\circ$, $V = 6396(4)$ Å³, $M_r = 787.32$; $\rho_{\text{ber}} = 1.635$ g cm⁻³; $F(000) = 3184$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.69$ cm⁻¹. Siemens-AED-Diffraktometer, $\theta/2\theta$ -Scan-Technik und Nb-gefilterte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $3 < \theta < 25^\circ$, 6075 Reflexe, 3722 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix und anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert (SHELX-Computerprogramm; G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976). Einige Wasserstoffatome wurden eindeutig lokalisiert und isotrop verfeinert, die anderen wurden auf berechnete Positionen plziert und in die Strukturfaktor-Schlußrechnung mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren eingesetzt; $R = 0.0285$, $R_w = 0.0354$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54012, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 30. Mai 1989 [Z 3363]

- [1] a) M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem. Libr.* 17 (1985) 399; b) P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, J. Fischer, *Organometallics* 7 (1988) 332; c) G. B. Jacobsen, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2005.
- [2] a) P. Braunstein, J. Rosé in I. Bernal (Hrsg.): *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam 1989, im Druck; b) B. C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger (Hrsg.): *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, New York 1986; c) P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 768; d) P. Braunstein, R. Devnesh, P. Gallezot, B. T. Heaton, C. J. Humphreys, J. Kervennal, S. Mulley, M. Ries, M., *ibid.* 100 (1988) 972 bzw. 27 (1988) 927.
- [3] a) K. M. Mackay, B. K. Nicholson in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982, Kapitel 43; b) U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 215; c) C. Zybil, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 248; d) T. D. Tilley in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York 1988, Kap. 26; e) J. Powell, J. F. Sawyer, M. Shiralian, *Organometallics* 8 (1989) 577.
- [4] P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, unveröffentlicht.
- [5] P. Braunstein, N. Guarino, C. de Méric de Bellefon, J.-L. Richert, *Angew. Chem.* 99 (1987) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 88.
- [6] a) S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 389; b) R. T. K. Baker, S. J. Tauster, J. A. Dumesic, *Strong Metal – Support Interactions (1986) ACS Symp. Ser.* 298.
- [7] U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1079.

HoAl₃Cl₁₂ in kristalliner Form **

Von Dietmar Hake und Werner Urland*

Der chemische Transport von Metallhalogeniden ist mit z. B. AlCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3 über die Bildung von Gaskomplexen möglich^[1]. So lassen sich die schwerflüchtigen Trichloride der Lanthanoide (LnCl_3) mit AlCl_3 transportieren^[2, 3], wobei sich nach spektroskopischen Untersuchungen Gaskomplexe der Zusammensetzung $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$ und $\text{LnAl}_4\text{Cl}_{15}$ bilden^[4], in denen das Lanthanoid-Ion entsprechend seiner

Größe wahrscheinlich neunfach oder sechsfach koordiniert ist^[5]. Hier wird erstmals über die Darstellung und Kristallstruktur von $\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ berichtet.

$\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ wurde durch Umsetzung von handelsüblichem Holmiumoxid mit Aluminiumtrichlorid und anschließenden chemischen Transport dargestellt^[6]; die Bruttozusammensetzung wurde durch ICP-Analyse und argentometrische Titration mit potentiometrischer Indikation ermittelt^[7]. Die lachsfarbene Verbindung ist feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich an der Luft innerhalb weniger Minuten.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[8] ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Es liegt hier ein Strukturtyp vor, in dem unseres Wissens erstmals ein Kation in Form eines qua-

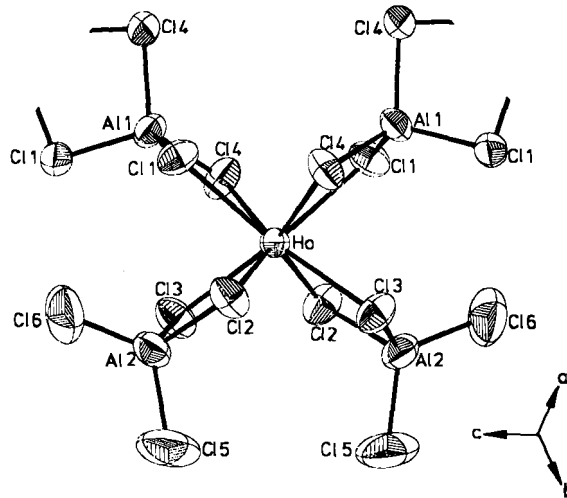


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ mit Koordinationspolyeder für Ho^{3+} . Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ho-Cl1 281.7(2), Ho-Cl2 273.4(2), Ho-Cl3 270.8(2), Ho-Cl4 287.7(2), Al1-Cl1 212.4(2), Al1-Cl4 213.6(3), Al2-Cl2 218.9(3), Al2-Cl3 220.0(3), Al2-Cl5 206.9(3), Al2-Cl6 206.7(4), Ho-Al1 368.2(1), Ho-Al2 366.8(2).

dratischen Antiprismas von Chloratomen umgeben ist. Gewöhnlich tritt bei Trichloriden der Lanthanoide im Falle der Koordinationszahl acht das trigonal zweifach überdachte Prisma als Koordinationspolyeder auf^[9, 10]. Das hier gefundene quadratische Antiprisma ist über Kanten mit vier AlCl_4 -Tetraedern verknüpft, von denen zwei die Verbindung zum nächsten HoCl_8 -Polyeder bilden. Diese Verknüpfung führt zu einer schraubenförmig angeordneten Kette entlang [001]. Die Ho-Cl-Abstände innerhalb des Antiprismas variieren von 270.8 bis 287.7 pm. Das Antiprisma ist geringfügig verzerrt, was sich besonders in den leicht gewellten, bei idealer Gestalt quadratisch-planaren Deckflächen ausdrückt (Abb. 1). Die terminalen Al-Cl-Abstände sind mit 206.7 bzw. 206.9 pm signifikant kürzer als die Al-Cl-Brücken. Dies ist in Einklang mit Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse von PdAl_2Cl_8 ^[11].

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von $\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ und analogen Verbindungen sind für die Bestimmung thermodynamischer Daten zum besseren Verständnis des chemischen Transportes und im Hinblick auf die Rolle dieser Stoffe in Hochdruckentladungslampen^[12] von besonderem Interesse.

Eingegangen am 7. Juni 1989 [Z 3383]

[*] Prof. Dr. W. Urland, Dipl.-Chem. D. Hake
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] H. Schäfer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 713.

[2] H. Schäfer, M. Binnewies, W. Domke, J. Karbinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 403 (1974) 116.

- [3] H. Gunsilius, W. Urland, R. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 550 (1987) 35.
 [4] H. A. Øye, D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2229.
 [5] G. N. Papatheodorou, G. M. Kucera, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 385.
 [6] In einer zylindrischen Transportampulle aus Duranglas werden 378 mg H_2O_2 (1 mmol) und 475 mg AlCl_3 (≈ 3.5 mmol) vorgelegt. Nach Abschmelzen der Ampulle unter Schutzgas wird die Reaktion mit einem Handbrenner ausgelöst. Anschließend transportiert man im Zweizonenofen im Temperaturgefälle von 250 °C nach 160 °C (Transportdauer drei Tage). Das lachsfarbene Produkt schlägt sich auf der kälteren Seite in Form trigonaler Trapezoeder nieder.
 [7] Bestimmung der Bruttozusammensetzung (Ho und Al durch I(nductively) C(oupled) P(lasma)-Analyse, Cl argentometrisch): Ho 25.5% (ber. 24.6%), Al 12.2% (ber. 12.0%), Cl 60.4% (ber. 63.4%).
 [8] $\text{HoAl}_2\text{Cl}_{12}$: $P_3, 12$, $a = 1050.04(7)$, $c = 1562.24(9)$ pm (25 °C), $V = 1491.73 \times 10^6$ pm³, $Z = 3$, Siemens-AED-2-Diffraktometer. MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Meßbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, ω -2 θ -Scan, 5915 gemessene Reflexe, 1770 symmetrieunabhängige Reflexe, Absorptionskorrektur mit ψ -Scan, anisotrope Verfeinerung, $R = 0.035$ für 74 freie Parameter, $R_w = 0.025$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53974, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
 [9] H. Gunsilius, H. Borrmann, A. Simon, W. Urland, *Z. Naturforsch.* B43 (1988) 1023.
 [10] D. Hake, W. Urland, *Z. Kristallogr.* 186 (1989), im Druck.
 [11] W. Lenhard, H. Schäfer, H.-U. Hürter, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 482 (1981) 19.
 [12] C. Hirayama, P. M. Castle, C. S. Liu, R. J. Zollweg, *J. Illum. Eng. Soc.* 6 (1977) 209.

Synthese und pharmakologische Eigenschaften eines neuartigen herzwirksamen Steroids**

Von Ulrich Werner, Uwe Möller, Petra Wagner, Peter Welzel*, Christa Zylka, Siegfried Mechmann, Hermann Pusch und Helfried Günther Glitsch*

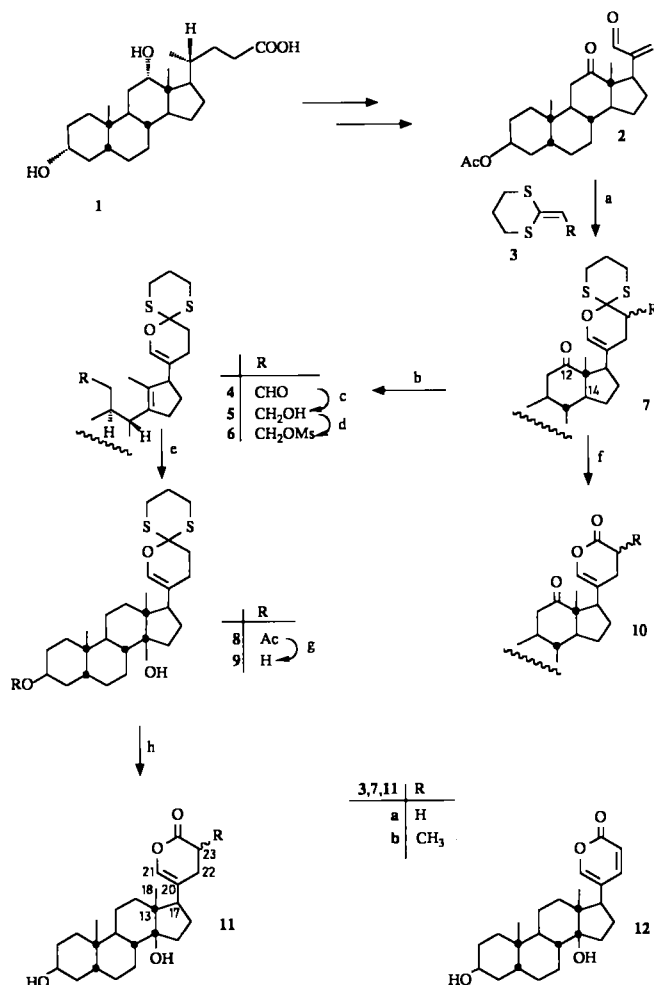
Die Na^+ -Pumpe tierischer Zellen erzeugt und erhält die Na^+ - und K^+ -Gradienten über der Zellmembran. Die Ionengradienten sind für die elektrische Erregbarkeit der Plasmamembran essentiell. Darüber hinaus dient der Na^+ -Gradient als Energiequelle für den transmembranären Transport bestimmter Substanzen, z. B. für den Zucker- und Aminosäuren-Import oder den Ca^{2+} -Transport aus der Zelle^[1].

Herzwirksame Glycoside hemmen die Na^+ -Pumpe und erhöhen dadurch die intrazelluläre Na^+ -Konzentration. Dementsprechend nimmt der Na^+ -Gradient über dem Sarkolemm ab und damit die Energie, die dem Ca^{2+} -Auswärtstransport durch den $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ -Austausch zur Verfügung steht. Dies führt letztendlich zu dem (medizinisch genutzten) positiv inotropen Effekt dieser Substanzen^[2].

Die molekulare Basis der Na^+ -Pumpe ist eine Mg^{2+} -abhängige, Na^+ - und K^+ -aktivierbare ATPase in der Plasmamembran. Die ATPase besteht aus einer großen katalytischen α -Untereinheit und einer kleineren β -Untereinheit bislang unbekannter Funktion. Die komplette Aminosäuresequenz der α -Untereinheit ist kürzlich bestimmt worden^[1]. Die Proteinkette durchspannt die Plasmamembran vermutlich achtmal. Von mindestens zwei der vier extrazellulären Bereiche wird angenommen, daß sie an der Bindung des Steroidteils der Herzglycoside beteiligt sind; der genaue Ort

und die Art der Bindung(en) sind aber noch zu klären^[1]. Wir haben nun versucht, einen flexiblen Zugang zu herzwirksamen Steroiden zu entwickeln, die eine (latente) reaktive Gruppe im Lactonring enthalten, um die Lacton-Bindungsstelle der ATPase durch Affinitätsmarkierung^[3] zu lokalisieren. Zielverbindungen waren die bisher unbekannten Bufenolide vom Typ 11, die sich von den klassischen Bufadienoliden, z. B. Bufalin 12, durch die fehlende Doppelbindung zwischen C-22 und C-23 unterscheiden.

Der in fünf Schritten aus Desoxycholsäure 1 zugängliche ungesättigte Aldehyd 2^[4] (siehe Schema 1) ergab mit *See-*



Schema 1. Alle Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Edukt. Die Reaktionsmischungen wurden nach Aufarbeiten (Verteilen zwischen Wasser und CH_2Cl_2 , Trocknen der organischen Phase, Eindampfen) durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether-Essigester- oder Petrolether-Aceton-Gemischen geeigneter Polarität gereinigt: a) 2 + 23.9 Äquiv. 3a und 0.05 Äquiv. $[\text{D}_{27}]/\text{Eu}(\text{fod})_3$, CHCl_3 , 20 °C, 18 h; 96%. b, c) 7 + 1.9 Äquiv. $\text{LiAlH}(\text{O}i\text{Bu})_3$, Toluol/ i BuOH (4/1), $h\nu$ (Philips HPK 125, Pyrex-Filter), -20 °C, 22 h; 59%. d) 5 + 2.5 Äquiv. NEt_3 , 2.5 Äquiv. MsCl , CH_2Cl_2 , -78 °C, 10 min. e) 6 + 24 Äquiv. wäßrige Oxalsäure (0.2 mol L^{-1}), Aceton, 50 °C, 2 h; 55% (bezogen auf 5). f) 7 + 4.7 Äquiv. CuO , 3.2 Äquiv. CuCl_2 , Aceton/ H_2O (10/1), 20 °C, 22 h; 78%. g) 8 + 5.5 Äquiv. $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, THF/ H_2O (7.5/1), 20 °C, 2 d; 97%. h) 9 + 4.6 Äquiv. CuO , 3.2 Äquiv. CuCl_2 , Aceton/ H_2O (10/1), 20 °C, 42 h; 93%. - 11a: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.81$ (s, 3 H, CH_3 -18), 0.92 (s, 3 H, CH_3 -19), 1.20 (m, 6 β -H), 1.23–1.31 (m, 4-H, 7-H, 11 β -H), 1.24 (m, 12 α -H), 1.42 (m, 12 β -H), 1.48 (m, 8-H), 1.50 (m, CH_2 -2), 1.52 (m, 9-H), 1.56 (m, 15-H), 1.63 (m, 7-H, 11 α -H), 1.70 (m, 5-H), 1.74 (m, 16-H), 1.85 (m, 6 α -H), 1.92 (m, 16-H), 1.94 (m, 4-H), 1.98 (m, 15-H), 2.25–2.34 ("t", 1 H, 17-H), 2.32–2.41 (m, 1 H, 22-H), 2.48–2.62 (m, 3 H, 22-H, CH_2 -23), 4.10 (m, 1 H, $W_{1/2} = 7.3$ Hz, 3 α -H), 6.33 (m, 1 H, $W_{1/2} = 3$ Hz, 21-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.67$ (CH_3 , C-18), 20.65 (CH_2 , C-22), 21.38 (CH_2 , C-7), 21.42 (CH_2 , C-11), 23.75 (CH_3 , C-19), 25.47 (CH_2 , C-16), 26.53 (CH_2 , C-6), 27.89 (CH_2 , C-2), 28.64 (CH_2 , C-23), 29.62 (CH_2 , C-1), 32.73 (CH_2 , C-15), 33.26 (CH_2 , C-4), 35.36 (C_q , C-10), 35.64 (CH , C-9), 35.98 (CH , C-5), 41.21 (CH_2 , C-12), 42.45 (CH , C-8), 48.40 (C_q , C-13), 53.16 (CH , C-17), 66.85 (CH , C-3), 85.06 (C_q , C-14), 122.48 (C_q , C-20), 138.07 (CH , C-21), 169.56 (C_q , C-24).

* Prof. Dr. P. Welzel, Dr. U. Werner, Dipl.-Chem. U. Möller, Dipl.-Chem. P. Wagner
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum

Prof. Dr. H. G. Glitsch, Dr. H. Pusch, Dr. S. Mechmann, Dipl.-Biol. C. Zylka
 Fakultät für Biologie der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (We 595/12-3; Forschergruppe „Konzell“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.