

(m), 1510 (m, br.), 1465 (m), 1440 (m), 1426 (m), 1385 (w), 1347 (m), 1256 (s), 1231 (m), 1218 (w), 1192 (m), 1165 (w), 1028 (m); MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 671 (0.63) [$M^+(^{81}\text{Br})$], 669 (0.59) [$M^+(^{79}\text{Br})$], 627 (2) [$M^+(^{81}\text{Br}) - \text{CO}_2$], 625 (2) [$M^+(^{79}\text{Br}) - \text{CO}_2$], 583 (10) [$M^+(^{81}\text{Br}) - 2\text{CO}_2$], 581 (10) [$M^+(^{79}\text{Br}) - 2\text{CO}_2$], 503 (29) [583 - Br], 502 (100) [581 - Br]; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{NO}_{10}\text{Br}$ (670.51): C 57.32, H 4.81, N 2.08, Br 11.91; gef.: C 57.16, H 4.88, N 2.09, Br 11.88.

7: 6 (130 mg, 0.19 mmol) wird mit Blei(IV)-acetat (84.2 mg, 0.19 mmol) in 40 mL absolutem EtOAc 1 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Der Reaktionsverlauf wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Bei unvollständiger Umsetzung wird weiteres Pb(OAc)₄ zugegeben und bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt. Man läßt abkühlen, filtriert und versetzt mit 20proz. Citronensäure. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 7 (90 mg, 71%) als gelbes Pulver. Schmp. 297 °C; UV/Vis (CH₃OH): λ_{max} (qualitativ, nm) = 206, 288, 326; ¹H-NMR (600.13 MHz, [D₆]DMSO): δ = 12.42 (s, br., 1H), 7.06 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 7.03 (s, 2H), 6.85 (s, 1H), 6.83 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 6.61 (s, 1H), 6.38 (s, 1H), 5.08 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.57 (s, 3H), 3.28 (s, 3H), 3.11 (d, 2H); ¹³C-NMR (150.92 MHz, [D₆]DMSO): δ = 174.66 (COOH), 161.64 (-COO-), 154.35 (C-OCO), 149.18 (C-OCH₃), 148.75 (C-OCH₃), 148.60 (C-OCH₃), 148.52 (C-OCH₃), 148.26 (C-OCH₃), 145.68 (C-OCH₃), 145.41 (q, C), 131.12 (q, C), 128.86 (q, C), 126.54 (q, C), 123.45 (CH), 122.58 (CH), 116.78 (q, C), 115.66 (q, C), 114.14 (q, C), 114.04 (CH), 114.00 (CH), 111.96 (CH), 109.07 (q, C), 104.49 (CH), 100.95 (CH), 56.09 (OCH₃), 56.05 (OCH₃), 55.86 (OCH₃), 55.74 (OCH₃), 55.46 (OCH₃), 55.00 (OCH₃), 46.14 (N-CH₂), 37.09 (CH₂); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3434 (m, br.), 2940 (w, br.), 1719 (s), 1665 (w), 1539 (m), 1510 (s), 1491 (m), 1464 (m), 1445 (m), 1406 (m), 1384 (w), 1258 (s), 1242 (m), 1221 (s), 1191 (m), 1158 (m), 1038 (m), 1025 (m); MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 669 (37) [$M^+(^{81}\text{Br})$], 668 (13) [$M^+(^{79}\text{Br}) + 1$], 667 (38) [$M^+(^{79}\text{Br})$], 625 (18) [$M^+(^{81}\text{Br}) - \text{CO}_2$], 624 (5) [$M^+(^{79}\text{Br}) + 1 - \text{CO}_2$], 623 (15) [$M^+(^{79}\text{Br}) - \text{CO}_2$], 589 (20) [$M^+(^{79}\text{Br}) + 1 - \text{Br}$], 588 (13) [$M^+(^{79}\text{Br}) + 1 - \text{Br}$], 545 (22) [589 - CO₂], 544 (60) [588 - CO₂], 543 (59) [$M^+(^{79}\text{Br}) - \text{Br} - \text{CO}_2$], 518 (33), 517 (100) [545 - CO₂], 394 (18) [545 - C₉H₁₁O₂]; MS-HR ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{NO}_{10}\text{Br}$: 667.1053; gef.: 667.1028.

8: 7 (30 mg, 0.044 mmol), Palladium(II)-acetat (9.8 mg, 0.044 mmol), Triphenylphosphan (11.5 mg, 0.044 mmol) und Triethylamin (1.0 mL) werden mit Acetonitril (10.0 mL) im Druckrohr auf 150 °C erhitzt. Nach 5 h nimmt man die Lösung in 50 mL EtOAc auf, wäscht mit 20proz. Citronensäure, trocknet (Na_2SO_4) und dampft im Vakuum ein. Anschließend reinigt man chromatographisch (SiO_2 , Chloroform) und erhält das weiße, pulverige Produkt (17.7 mg, 74%). Schmp. 235 °C; UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (qualitativ, nm) = 244, 280, 316 (sh); ¹H-NMR (399.52 MHz, CDCl₃): δ = 7.12 (dd, ⁴J = 1.9, ³J = 8.1 Hz, 1H), 7.08 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 7.05 (d, ³J = 1.9 Hz, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.67 (s, 1H), 4.78 (m, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.13 (t, ³J = 6.7 Hz, 2H); ¹³C-NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ = 155.54 (-COO-), 149.79 (C-OCO), 149.01 (C-OCH₃), 148.88 (C-OCH₃), 148.83 (C-OCH₃), 147.51 (C-OCH₃), 146.11 (C-OCH₃), 145.52 (C-OCH₃), 135.92 (q, C), 128.17 (q, C), 128.02 (q, C), 126.62 (CH), 120.06 (q, C), 114.76 (q, C), 114.05 (CH), 113.77 (q, C), 111.93 (CH), 111.02 (CH), 110.31 (q, C), 108.71 (CH), 104.54 (CH), 100.55 (CH), 56.24 (OCH₃), 56.14 (OCH₃), 56.05 (OCH₃), 55.92 (OCH₃), 55.50 (OCH₃), 55.17 (OCH₃), 42.43 (N-CH₂), 28.71 (CH₂); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3440 (w, br.), 2980 (w, br.), 1707 (s), 1616 (w), 1610 (w), 1543 (m), 1514 (m), 1487 (m), 1465 (m), 1415 (s), 1339 (w), 1321 (w), 1272 (s), 1241 (s), 1215 (s), 1166 (s), 1152 (m), 1042 (m, br.), 1013 (m); MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 544 (30) [$M^+ + 1$], 543 (100) [M^+]; MS-HR ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NO}_8$: 543.1893; gef.: 543.1897.

Eingegangen am 6. September 1996 [Z 9531]

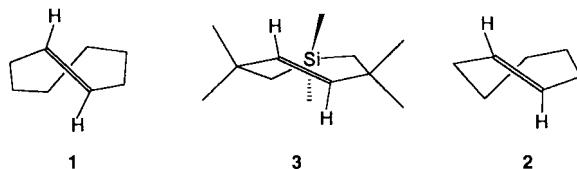
Stichworte: Alkaloide · Arene · Heck-Reaktionen · Naturstoffe · Synthesemethoden

- [1] a) R. J. Andersen, D. J. Faulkner, H. Cun-Heng, G. Van Duyne, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5492–5495; b) N. Lindquist, W. Fenical, G. D. Van Duyne, J. Clardy, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4570–4574; c) A. R. Carroll, B. F. Bowden, J. C. Coll, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 489–501; d) M. Köck, B. Reif, W. Fenical, C. Griesinger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 363–366; B. Reif, M. Köck, R. Kerssebaum, H. Kang, W. Fenical, C. Griesinger, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1996**, *118*, 282–5; e) S. Urban, R. J. Capon, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 711–713.
- [2] Lycogäsäure-A-dimethylester: R. Fröde, C. Hinze, I. Josten, B. Schmidt, B. Steffan, W. Steglich, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1689–1690.
- [3] Polycitrin A: A. Terpin, K. Polborn, W. Steglich, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9941–9944.
- [4] D. I. Davies, C. Waring, *J. Chem. Soc.* **1967**, 1639–1642.
- [5] Phenylbrenztraubensäure 3 wurde nach der klassischen Erlenmeyer-Azlaconsynthese hergestellt: E. Erlenmeyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1893**, *275*, 1–20.
- [6] J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.* **1953**, 200–202.

Ein stabiles Hetero-*trans*-cyclohepten**

Adolf Krebs*, Karl-Ingo Pforr, Walter Raffay, Bernd Thölke, Wilfried A. König*, Ingo Hardt und Roland Boese*

trans-Cycloocten 1 ist das kleinste unsubstituierte *trans*-Cycloalken, das bei Raumtemperatur beständig ist.^[1] Dagegen isomerisiert *trans*-Cyclohepten 2, das bei niedrigen Temperaturen erzeugt und spektroskopisch sowie durch Absangreaktionen nachgewiesen werden kann, bei Raumtemperatur schnell zu *cis*-Cyclohepten.^[2] Bei Raumtemperatur isolierbare *trans*-Cycloheptene können erhalten werden, wenn man eine CH₂-Gruppe in 2 durch ein größeres Heteroatom ersetzt und damit die Ringspannung erniedrigt.^[3] Außerdem kann durch Einführung von vier Methylgruppen in α -Stellung zur Doppelbindung die Dimersisierungstendenz herabgesetzt^[3] und die Barriere der *trans*-*cis*-Isomerisierung erhöht werden.



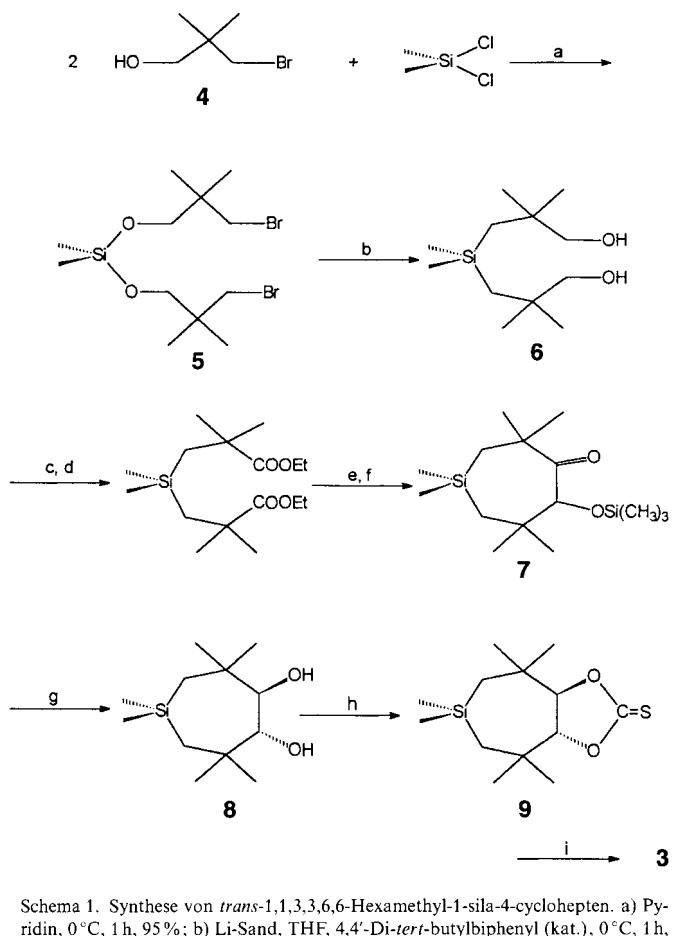
Wir haben daher *trans*-1,1,3,3,6,6-Hexamethyl-1-sila-4-cyclohepten 3 auf folgendem Weg synthetisiert (Schema 1): Aus dem käuflichen Bromalkohol 4 wird mit (CH₃)₂SiCl₂ das Dibromsiloxan 5 erhalten, dessen Umsetzung mit Lithium das Diol 6 liefert.^[4] Nach Oxidation zur Dicarbonsäure^[5] und deren Veresterung wird der Siebenring durch eine Acyloin-Kondensation geschlossen. Reduktion des silylierten Acyloins 7 mit LiAlH₄ führt zum *trans*-1,2-Diol 8, während die direkte Reduktion des nicht silylierten Acyloins mit LiAlH₄ nur das entsprechende *cis*-Diol ergibt. Eine Corey-Winter-Eliminierung des Thiocarbonats 9 unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen ergibt das *trans*-Cycloalken 3.^[6]

Die Verbindung 3 ist bei Raumtemperatur flüssig, kristallisiert aber bei tiefen Temperaturen, so daß eine Röntgenstrukturanalyse bei –148 °C durchgeführt werden konnte.^[7] Im Kristall hat 3 C_1 -Symmetrie. Bemerkenswert ist der C=C=C=C-Diederwinkel von nur 130.97°; er ist um fast 9° kleiner als im entsprechenden carbocyclischen Achtring-Derivat, dem *trans*-3,3,8,8-Tetramethyl-1-cycloocten (139.68°);^[8] damit zeigt 3 von den bei Raumtemperatur isolierbaren nicht überbrückten *trans*-Cycloalkenen die stärkste Deformation der Doppelbindung. Dagegen unterscheiden sich die H=C=C=H-Diederwinkel an der Doppelbindung von 3 mit 173.1° wie auch die C=C=C-Winkel mit 121° nicht sehr von normalen Werten. Die C_1 -Symmetrie von 3 und die starke Verdrillung der Doppelbindung sind in Abbildung 1 gut zu erkennen. Die Länge der C-C-Doppelbindung ist trotz der hohen Ringspannung mit 133 pm normal, während die Si-C 2(C7)-(191 pm) und die C2-C 3(C6-C7)-Bindungen (156 pm) erheblich gedehnt sind. Ab-initio-Berechnungen von 3 mit dem Programm GAUSSIAN 92^[9] auf dem

[*] Prof. Dr. A. Krebs, Prof. Dr. W. A. König, Dr. K.-I. Pforr, Dipl.-Chem. W. Raffay, Dipl.-Chem. B. Thölke, Dr. I. Hardt
Institut für Organische Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. +40/4123-2893

Prof. Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Universitätstraße 5–7, D-45117 Essen

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



Schema 1. Synthese von *trans*-1,1,3,3,6,6-Hexamethyl-1-sila-4-cyclohepten. a) Pyridin, 0°C, 1 h, 95%; b) Li-Sand, THF, 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl (kat.), 0°C, 1 h, 95%; c) $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 25°C, 5 h, 87% [5]; d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Toluol}, \text{H}_2\text{SO}_4$ (kat.), 16 h Rückfluß, 76%; e) Na, Toluol, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, 8 h Rückfluß, EtOH, 10% H_2SO_4 , 87%; f) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, Pyridin, 0°C, 1 h, 95%; g) LiAlH_4 , THF, 2 h Rückfluß, 95%; h) CSCl_2 Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin (kat.), CH_2Cl_2 , 25°C, 1 h, 78%; i) 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaphospholidin, 40°C, 48 h, 38%.

6-31 G**-Niveau ergaben Strukturparameter, die sehr gut mit den experimentell ermittelten übereinstimmen.

Das *trans*-Silacyclohepten 3 ist thermisch recht beständig, die Halbwertszeit beträgt bei 123°C etwa 5.7 d; unter diesen Bedingungen isomerisiert es zur entsprechenden *cis*-Verbindung. Mit Sauerstoff reagiert 3 langsam zu noch nicht näher charakterisierten Produkten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz) zeigt zwei Singulets für die Methylgruppen am Kohlenstoff, ein Singulett für die Methylgruppen am Silicium, ein Singulett für die olefinischen Protonen und ein AB-System für die Methylengruppen; auch bei höheren (bis 100°C) und niedrigeren (bis -90°C) Temperaturen ändert sich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht. Die Tatsache, daß für die Methylgruppen am Silicium auch bei tiefen Temperaturen nur ein Signal beobachtet wird, legt nahe, daß die Barriere für das Umlappen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe niedrig ist. Auf der anderen Seite bestätigt die Invarianz des Spektrums bei höherer Temperatur die Vorstellung, daß 3 chiral und die Racemisierungsbarriere hoch ist. Eine experimentelle Bestimmung der Racemisierungsbarriere ist nicht möglich, da 3 schneller zur entsprechenden *cis*-Verbindung isomerisiert. Eine Enantiomerentrennung von 3 gelang durch Gaschromatographie an einer Kapillarsäule mit der chiralen Phase 2,6-Dimethyl-3-pentyl- β -cyclodextrin.^[10] Präparative Trennungen^[11] lieferten Proben mit einem Enantiomerenüberschluß von 58%, aus denen durch Extrapolation eine spezifische Drehung von $[\alpha]_{589}^{20} = -296^\circ$ für das reine (-)-Enantiomer ermittelt wurde.

In der Reaktion mit Phenylazid, einem sterisch wenig anspruchsvollen 1,3-Dipol, ist 3 deutlich reaktiver als *trans*-Cycloocten: 3 addiert Phenylazid etwa 160mal schneller als *trans*-Cycloocten.^[12] Auch Furan kann mit 3 im Sinne einer Diels-Alder-Addition umgesetzt werden.

Unseres Wissens ist 3 das am stärksten gespannte, nicht überbrückte *trans*-Cycloalken, das noch bei Raumtemperatur rein isolierbar ist. Seine relativ hohe Beständigkeit läßt vermuten, daß noch stärker gespannte *trans*-Cycloalkene ähnlichen Substitutionsmusters isoliert werden können.

Eingegangen am 25. Juli 1996 [Z 9382]

Stichworte: Cycloalkene · Gespannte Moleküle · Enantiomerentrennung · Kohlenwasserstoffe · Ringspannung

- [1] a) K. Ziegler, H. Wilms, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, 567, 1–43; b) A. C. Cope, R. A. Pike, C. F. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3212–3215.
- [2] M. Squillacote, A. Bergman, J. De Felippis, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6805–6808, zit. Lit.
- [3] Dieser Einfluß wurde bereits in Siebenring-Alkinen beobachtet: A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 109, 189–233.
- [4] Eine analoge Reaktion (Retro-Brook-Umlagerung) wurde schon früher, allerdings mit niedrigeren Ausbeuten, bei anderen Verbindungen unter Verwendung von Natrium beobachtet: J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1003–1010.
- [5] Bei der Oxidation des Diols 6 mit $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ wird neben der Dicarbonsäure auch ein Achtring-Lacton gebildet, das aber nach Hydrolyse zur ω -Hydroxycarbonsäure auch zur Dicarbonsäure oxidiert werden kann.
- [6] Spektroskopische Daten von 3: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = -0.04$ (s, 6 H, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 0.625 (AB, $\delta(\text{H}_A) = 0.57$, $\delta(\text{H}_B) = 0.68$, $J_{AB} = 15.0$ Hz, 4 H, $\text{Si}-\text{CH}_2$), 1.18/1.26 (2 s, je 6 H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 5.59 (s, 2 H, $\text{C}-\text{H}_{\text{olef}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0.33$ ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 26.11/31.99 (C_q-CH_3), 38.00 (C_q), 39.00 ($\text{Si}-\text{CH}_2$), 138.22 (C_{olef}), $^1\text{J}(\text{Si}_{\text{olef}}-\text{H}) = 148.95$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}_1-\text{H}_{\text{olef}}) = 17.3$ Hz; MS (70 eV): m/z : 196 (M^+), 140, 127, 126, 125 (100%); passende C,H-Analyse.
- [7] Ein zylindrischer Kristall von 3 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Si}$) mit einem Durchmesser von 0.3 mm wurde durch ein Miniatur-Zonenschmelzverfahren bei 262 K mit einem Infrarotlaser [13] auf dem Diffraktometer mit dem Siemens-Challenge-System nach einem beschriebenen Verfahren erzeugt. Die Datensammlung erfolgte mit einem R 3m/V-Nicolet-Vierkreisdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator) bei 125 K. Kristallsystem monoklin, Zeldimensionen (aus Diffraktometerwinkel von 50 zentrierten Reflexen, 20-Bereich 20–25°): $a = 9.341(2)$, $b = 12.996(3)$, $c = 11.482(2)$ Å, $\beta = 111.104(14)^\circ$, $V = 1300.4(5)$ Å³; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.003$ Mg m⁻³, $\mu = 0.142$ mm⁻¹. Datensammlung $2\theta_{\text{max}} = 75^\circ$, 8099 gemessene, 6840 unab-

Abb. 1. Molekülstruktur von 3 als 50 % Ellipsoiddarstellung, die mit 8 % als fehlgeordnet gerechneten Atome sind weggelassen. Wichtigste Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Si1-C2 1.9061(11), C2-C3 1.5577(14), C3-C4 1.5165(14), C4-C5 1.3306(14), C5-C6 1.5253(14), C6-C7 1.5622(14), C7-Si1 1.9078(11), Si1-C8 1.8726(12), Si1-C9 1.8689(12), C3-C10 1.518(2), C3-C11 1.5298(14), C6-C12 1.523(2), C6-C13 1.535(2); C2-Si-C7 114.31(4), Si1-C2-C3 119.83(6), C2-C3-C4 99.91(8), C3-C4-C5 121.97(10), C4-C5-C6 121.16(10), C5-C6-C7 102.94(7), C6-C7-Si1 118.75(6), C3-C4-C5-C6 –130.97(11), C2-C3-C4-C5 –81.29(12), C4-C5-C6-C7 –59.05(12), Si1-C2-C3-C4 42.01(10), Si1-C7-C6-C5 22.51(10), C7-Si1-C2-C3 –55.09(9), C2-Si1-C7-C6 –64.66(8).

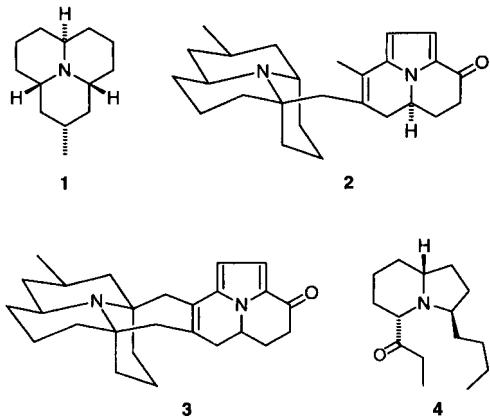
hängige, 4978 beobachtete [$I > 2\sigma(I)$] Intensitäten ($R_{\text{merg}} = 0.0243$). Strukturlösung mit SHELXS und Verfeinerung nach F^2 (SHELXTL-5.03 SGI-Version), 151 Parameter, anisotrope Versetzungs faktoren für C und Si, Wasserstoffatome als „reitende“ Gruppen mit individuellen isotropen Versetzungs faktoren $R1 = 0.0490$, $wR2 = 0.1250$, $R1$ (alle Daten) = 0.0734, $wR2 = 0.1435$, $\text{GOOF}(F^2) = 1.025$, maximale/minimale Restelektronendichte 0.592/–0.288 e \AA^{-3} . Die Atome C4 und C5 wurden mit einem Besetzungsfaktor von 0.921 (3) verfeinert, wobei die jeweils sich ergänzenden C-Atome mit isotropen Versetzungs faktoren in Positionen gefunden wurden, welche die invertierte Konformation bezüglich der Doppelbindung (ebenfalls *trans*-Konfiguration) repräsentieren. Die zugehörigen Wasserstoffatome befinden sich dadurch etwa in gleicher Position. Hierbei konnte nicht eindeutig unterschieden werden, ob es sich um eine Fehlordnung oder einen Zwillingsanteil handelt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturunterscheidung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59366 angefordert werden.

- [8] R. Boese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, *GAUSSIAN 92, Revision B*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1992.
- [10] W. A. König, B. Gehrke, *J. High Resol. Chromatogr.* 1993, 16, 175–181.
- [11] I. Hardt, W. A. König, *J. Chromatogr. A* 1994, 666, 611–615.
- [12] D. Boeckh, Dissertation, Universität München, 1986, S. 158.
- [13] R. Boese, M. Nussbaumer in *Correlations, Transformations, and Interactions in Organic Crystal Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: D. W. Jones, A. Katrusiak), Oxford University Press, Oxford, England, 1994, S. 20–37.

Myrmicarin 663: ein neues, decacyclisches Alkaloid aus Ameisen**

Frank Schröder, Volker Sinnwell, Horst Baumann, Manfred Kaib und Wittko Francke*

Alkaloide mit unverzweigtem Kohlenstoffskelett, deren Biogenese auf Vorstufen aus dem Acetat-Pool zurückgeht, sind in Tieren und Pflanzen weit verbreitet. Während aus Marienkäfern das Präcoccinellin 1 bereits lange bekannt ist,^[1] wurden erst kürzlich Verbindungen wie 2 und 3 beschrieben,^[2] die aus zwei unverzweigten Ketten bestehen und als „Dimere“ des Präcocc-



[*] Prof. W. Francke, F. Schröder, V. Sinnwell
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-3834
E-mail: fschroed@chemie.uni-hamburg.de

H. Baumann, M. Kaib
Lehrstuhl Tierphysiologie der Universität Bayreuth

[**] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung (Projekte Fr507/8-3 und Ka526/4-4).

nellins anzusehen sind. In Ameisen wurden bisher mono- und bicyclische Alkaloide vorwiegend mit 13 oder 15 Kohlenstoffatomen identifiziert.^[3] Wir berichten hier nun über die Isolierung und die Strukturaufklärung eines decacyclischen Alkaloids, das aus drei Ketten mit jeweils 15 Kohlenstoffatomen aufgebaut ist und als „Trimer“ eines disubstituierten Indolizidins wie die in der Ameise *Myrmicaria eumenoides* gefundene Verbindung 4 angesehen werden kann.^[4]

Ameisen der Gattung *Myrmicaria* zeichnen sich durch ein außergewöhnlich großes Giftdrüsenservoir aus, das bis zu 0.5 µL eines in Kohlenwasserstoffen vollständig löslichen Sekrets enthalten kann.^[5] Giftdrüsensekret der Art *Myrmicaria striata* enthält, wie durch gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse festgestellt wurde, neben leichtflüchtigen Monoterpenkohlenwasserstoffen ein schwerflüchtiges Alkaloid als Hauptkomponente. Diese Verbindung ist außerordentlich luft- und temperaturempfindlich, so daß alle Schritte zur Isolierung und Charakterisierung unter Schutzgas durchgeführt werden mußten. Das reine Alkaloid zerfällt sich bei 20 °C an Luft innerhalb von 1–2 h zu etwa 50%.

Durch CI-Massenspektrometrie wurde die relative Molekülmasse M_r der Substanz zu 663 bestimmt („Myrmicarin 663“). Hochauflöste EI-Massenspektren zeigen neben einem intensiven Molekülionensignal für $C_{45}H_{65}N_3O$ zwei charakteristische Signale (m/z : 606 (Basispeak), 634) für Fragmentionen, die durch Abspaltung von C_3H_5O bzw. C_2H_5 aus dem Molekülion hervorgehen. Das Alkaloid kann durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid oder durch Extraktion des in Pentan gelösten Sekrets mit Salzsäure rein erhalten werden. Aus über 300 Giftdrüsenservoirn wurden 14 mg des Alkaloids als gelber Sirup mit einer Reinheit von etwa 95% isoliert (NMR).

Das IR-Spektrum von Myrmicarin 663 zeigt intensive Bänder bei 1712 und 1651 cm $^{-1}$, die auf Carbonyl- bzw. Enaminfunktionen hindeuten. Die Hydrierung von Myrmicarin 663 lieferte ein Gemisch aus Verbindungen mit $M_r = 671$, entsprechend der Hydrierung von vier Doppelbindungen. Von den 15 Doppelbindungsäquivalenten, die sich aus der Summenformel ergeben, verbleiben unter der Annahme einer Carbonylfunktion und von vier C-C-Doppelbindungen noch 10, die auf eine decacyclische Struktur hinweisen.

Die weitere Strukturaufklärung erfolgte auf der Grundlage NMR-spektroskopischer Experimente. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1) treten neben dem Signal eines einzelnen Protons bei $\delta = 4.21$ und einem Multiplett bei $\delta = 3.3$ –3.5 ausschließlich sich stark überlagernde Signale aliphatischer Protonen auf. Durch $^{13}\text{C-NMR}$ - und ($^{13}\text{C}, ^1\text{H}$)-Korrelationsexperimente wurden sechs Methyl-, 18 Methylen-, elf Methingruppen und zehn quartäre Kohlenstoffatome, von denen sieben chemische Verschiebungen aufweisen, die auf C-C-Doppelbindungen hindeuten, sowie eine Carbonylgruppe ($\delta = 211.5$) identifiziert (Tabelle 1). Über phasensensitive DQ-($^1\text{H}, ^1\text{H}$)-COSY-NMR-Experimente wurden die 65 Protonen vier größeren Spinsystemen (I–IV, Schema 1) sowie drei isolierten Ethylgruppen zugeordnet (siehe Tabelle 2). Die Spinsysteme I und II sind über kleine Kopplungen von 1–3 Hz zwischen den Protonen an C-6 und C-22 miteinander verknüpft. Wegen des geringen Unterschieds der chemischen Verschiebungen der Protonen 20-H und 21-H ließ sich die Kopplung $J_{20,21}$ im Spinsystem II durch ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)-COSY-Messungen nicht eindeutig nachweisen. Zur Bestätigung dieser Kopplung wurde daher ein Two-step-RELAY-Experiment durchgeführt.^[6] Darin geben 20-H und das gut separierte Proton 22-H $_c$, ein weiterer Kopplungspartner von 21-H, ein Kreuzsignal, das einem Magnetisierungstransfer von 20-H über 21-H nach 22-H $_c$ entspricht. Bestätigt wird die Verknüpfung der beiden Methingruppen in Position 20 und 21 durch