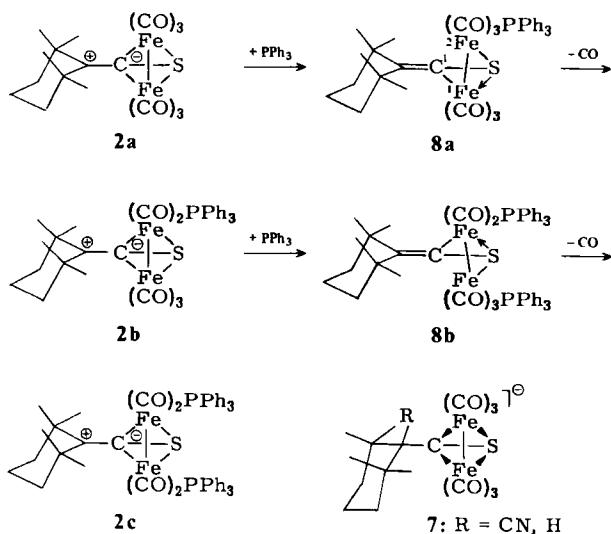


Fig. 1. Struktur des Thioketen-Komplexes **2a** im Kristall. $R = 0.045$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: C1–Fe1 206.4(9), C1–Fe2 193.8(10), C1–S 173.3(10), Fe1–S 222.9(3), Fe2–S 222.0(3), Fe1–Fe2 251.8(2), C1–C2 136.1(14); C2–C1–Fe1 113.4(7), C2–C1–Fe2 155.2(8), C2–C1–S 129.8(8), C3–C2–C1 118.7(9), C7–C2–C1 121.7(9), C7–C2–C3 118.3(9) [5].

Addition und erneute CO-Eliminierung lässt sich dieser Reaktionsszyklus bis zur Bildung der disubstituierten Verbindung **2c** wiederholen. Alle CO-Eliminierungen sind reversibel. Der schrittweise Austausch von CO durch PPh_3 in **2** stabilisiert das Carbenium-Ion deutlich [^{13}C -NMR: $\delta = 219.3$ (**2a**), 210.4 (**2b**), 183.7 (**2c**)].



Anders als Phosphane werden Anionen wie CN^- oder H^- (aus BH_4^-) von **2a** zu den negativ geladenen Komplexen **7** addiert, wobei der geschlossene tetraedrische Cluster erhalten bleibt.

Eingegangen am 30. September,
in veränderter Fassung am 12. November 1982 [Z 161]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 156–168

[1] Übergangsmetall-Thioketen-Komplexe, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 3. Mitteilung: D. Wormsbächer, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1332.

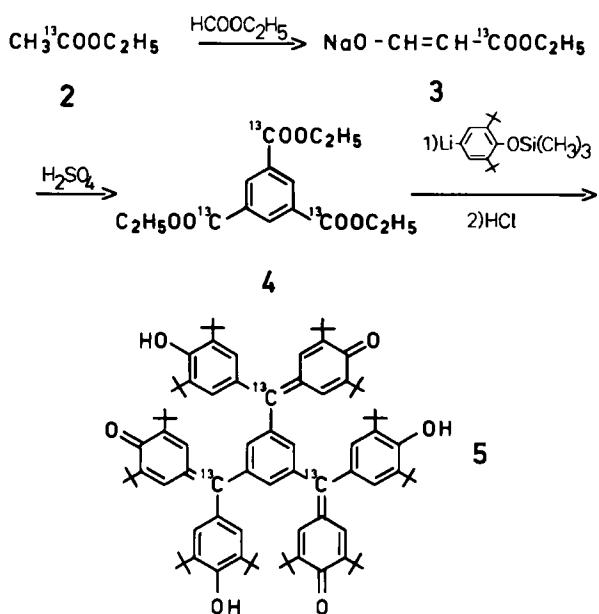
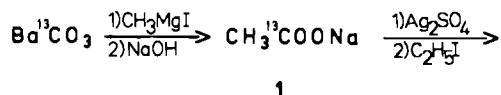
[4] D. Wormsbächer, Dissertation, Universität Hamburg 1982. - Ausgewählte Atomabstände in **8a**: C1–Fe1 198.6(8), C1–Fe2 310.7(8), C1–S 173.5(8), Fe1–S 218.2(2), Fe2–S 227.9(2), Fe1–Fe2 267.5(1), C=C 134.0(12) pm.

[5] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50259, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Erstmalige ^{13}C -ENDOR-Untersuchung eines organischen Triradikals im Quartettzustand; Synthese eines dreifach ^{13}C -markierten Trisgalvinols**

Von Klemens Schubert, Burkhard Kirste und Harry Kurreck*

Bisher konnte die ^1H -ENDOR(Elektron-Kern-Doppelresonanz)-Spektroskopie zum Studium organischer Multispinsysteme mit schwacher dipolarer Elektronenwechselwirkung bis zu einem Tetraradikal im Quintettzustand erfolgreich angewendet werden^[2], während ^{13}C -ENDOR-Untersuchungen – neben solchen an Doublettmolekülen – nur an Diradikalen im Triplettzustand bekannt waren^[3]. Wir berichten über die Synthese des dreifach ^{13}C -markierten Trisgalvinols **5**, das als Schlüsselverbindung für die Erzeugung von Mono-, Di- und Triradikalen dient. Das Schema zeigt den Aufbau des markierten Trimesinsäureesters **4** aus 97proz. angereichertem $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ und die Umsetzung von **4** zu **5**.



In Figur 1 sind die ESR- und ENDOR-Spektren der aus **5** durch alkalische $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oxidation zugänglichen

[*] Prof. Dr. H. Kurreck, Dr. K. Schubert
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Dr. B. Kirste
z. Zt. Department of Chemistry, University of Massachusetts
Boston, MA 02125 (USA)

[**] Teilweise auf der Gordon Research Conference "Radical Ions" (1980) vorgetragen. - Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

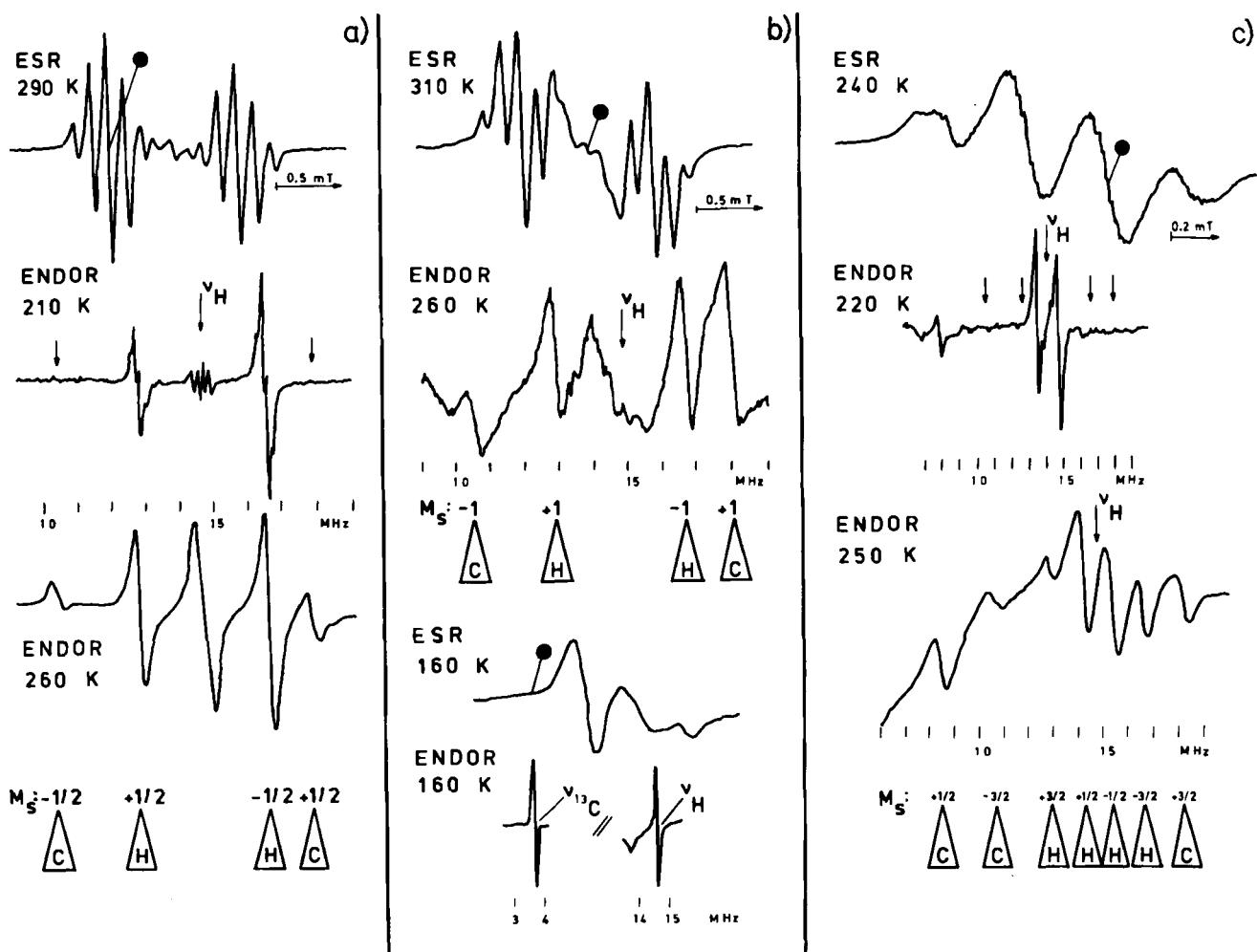


Fig. 1. ESR- und ENDOR-Spektren von 5 in verschiedenen Oxidationsstufen (in Toluol). Die Pfeile bezeichnen berechnete Resonanzpositionen, deren Signale erst bei höheren Temperaturen und RF-Leistungen auftreten. Die dicken Punkte geben die für die ENDOR-Messungen gewählten ESR-Positionen an. Die RF-Leistungen (P) sind naturgemäß Resonator-abhängig und damit nur Relativwerte. Sie lassen sich angenähert in Feldstärken im rotierenden Koordinatensystem umrechnen, $B_{\text{rot}} [\text{mT}] \approx 0.07 \sqrt{P} [\text{W}]$. In unserer Spektrometerkonfiguration ist die RF-Leistung nicht über die Frequenz konstant. - a) Dublett: ESR: MW_{290 K} = 2 mW, ENDOR: MW_{210 K} = 50 mW, RF_{210 K} = 25 W (14 MHz), MW_{260 K} = 50 mW, RF_{260 K} = 110 W (15 MHz). b) Triplet: ESR: MW_{310 K} = 2 mW, ENDOR: MW_{260 K} = 200 mW, RF_{260 K} = 110 W (15 MHz), ESR: MW_{160 K} = 6.3 mW, ENDOR: MW_{160 K} = 200 mW, RF_{160 K} = 110 W (ν_H), RF_{160 K} = 330 W (ν_{13C}). Bei 160 K ist das Lösungsmittel Toluol glasartig erstarrt. c) Quartett: ESR: MW_{240 K} = 2 mW, ENDOR: MW_{220 K} = 20 mW, RF_{220 K} = 55 W (14 MHz), MW_{250 K} = 220 mW, RF_{250 K} = 120 W (15 MHz).

Mono-, Di- und Triradikale zusammengestellt. Für alle Oxidationsstufen lassen sich ¹H- und ¹³C-ENDOR-Signale nachweisen. Entsprechend der ENDOR-Resonanzbedingung $\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_N - M_S a|$ ergibt das Triradikal unter der Voraussetzung $|J| \gg |a|$ für die 12 äquivalenten *m*-Protonen und für die drei äquivalenten ¹³C-Kerne jeweils **zwei** ENDOR-Linienpaare, die NMR-Übergängen in den M_S -Zuständen $\pm 1/2$ bzw. $\pm 3/2$ entstammen.

Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung organischer Multispinsysteme beweisen die Überlegenheit der ENDOR-Spektroskopie gegenüber der konventionellen ESR. Neben der wesentlich größeren Auflösung und der Möglichkeit, die gewünschte Spezies in einer Mischung durch geeignete Positionierung des externen Magnetfeldes zu selektieren, zeigt erst das ENDOR-Experiment **eindeutig**, daß sowohl die ¹H- als auch die ¹³C-ENDOR-Signale Diradikalen im Triplettzustand oder Triradikalen im Quartettzustand zuzuordnen sind. Für den Quartettzustand ($S = 3/2$) gilt $|J| \gg |a|$, $a_{\text{H}}^{3/2} = -9.4$ MHz und $a_{\text{H}}^{1/2} = +1.2$ MHz bei kleiner dipolarer Kopplung ($D = 22$ MHz).

Eingegangen am 22. September,
in veränderter Fassung am 22. November 1982 [Z 155]
Das vollständige Manuscript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 128–139

[2] a) B. Kirste, W. Harrer, H. Kurreck, *Angew. Chem.* 93 (1981) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 873; b) B. Kirste, H. van Willigen, H. Kurreck, K. Möbius, M. Plato, R. Biehl, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7505, zit. Lit. – Kürzlich konnten ¹H-ENDOR-Experimente auch an Dicarboxylat-Systemen im Quintettzustand (teilpolymerisierte Diacetylen-Einkristalle) durchgeführt werden; W. Hartl, Thesis, Universität Bayreuth 1981.

[3] B. Kirste, H. Kurreck, W. Lubitz, K. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2292; B. Kirste, H. Kurreck, K. Schubert, *Tetrahedron Lett.* 1978, 777.

Totalsynthese des Mucronins B**

Von *Ulrich Schmidt** und *Ute Schanbacher*

In den letzten 20 Jahren wurden ca. 80 Peptidalkaloide isoliert und aufgeklärt¹¹¹. Sie komplexieren Erdalkalime-

[*] Prof. Dr. U. Schmidt, U. Schanbacher
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Synthese von Peptidalkaloiden, 8. Mitteilung; Über Aminosäuren und Peptide, 40. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Degussa AG und der BASF AG unterstützt. Wir danken Dr. W. Rozdzinski für zahlreiche Massenspektren und Prof. Dr. K.-D. Jany für *allo*-Isoleucin-Bestimmungen. – 7. Mitteilung: *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck; 39. Mitteilung: *Angew. Chem.*, im Druck.