



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_{290K} = 2 mW, ENDOR: MW_{210K} = 50 mW, RF_{210K} = 25 W (14 MHz), MW_{260K} = 50 mW, RF_{260K} = 110 W (15 MHz). b) Triplet: ESR: MW_{310K} = 2 mW, ENDOR: MW_{260K} = 200 mW, RF_{260K} = 110 W (15 MHz), ESR: MW_{160K} = 6.3 mW, ENDOR: MW_{160K} = 200 mW, RF_{160K} = 110 W (ν_H), RF_{160K} = 330 W ($\nu_{^{13}\text{C}}$). Bei 160 K ist das Lösungsmittel Toluol glasartig erstarrt. c) Quartett: ESR: MW_{240K} = 2 mW, ENDOR: MW_{220K} = 20 mW, RF_{220K} = 55 W (14 MHz), MW_{250K} = 220 mW, RF_{250K} = 120 W (15 MHz).

Mono-, Di- und Triradikale zusammengestellt. Für alle Oxidationsstufen lassen sich ^1H - und ^{13}C -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 ^{13}C -Kerne jeweils zwei ENDOR-Linienpaare, die NMR-Übergänge 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 ^{13}C -ENDOR-Signale Diradikalen im Triplettzustand oder Triradikalen im Quartettzustand zuzuordnen sind. Für den Quartettzustand ($S=3/2$) gilt $|J| \gg |a|$, $a_{^{13}\text{C}}^q = -9.4$ MHz und $a_{^1\text{H}}^q = +1.2$ MHz bei kleiner dipolarer Kopplung ($D=22$ MHz).

Eingegangen am 22. September,
in veränderter Fassung am 22. November 1982 [Z 155]
Das vollständige Manuskript 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 Dicarboxylaten 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.

tall-Ionen und fungieren als Ionophore in Pflanzen. In der Mehrzahl sind sie aktiv gegen gram-positive Bakterien und Pilze. Einige hemmen die Energieübertragung in den Chloroplasten.

Über die erste Totalsynthese eines 13gliedrigen Peptidalkaloids – des Zizyphins A 1 – haben wir vor kurzem berichtet^[2a]. Wir beschreiben nun die erste Totalsynthese eines Peptidalkaloids – des Mucronins B 2α^[3] –, mit 15gliedrigem Ringsystem. Es enthält als charakteristische Struktureinheit einen Benzolring mit 12gliedrigem „Henkel“ über die *m*-Position. Im Unterschied zu den 12- und 13-gliedrigen Peptidalkaloiden, die biogenetisch aus Tyrosin entstanden sind und eine β-Phenoxyaminosäure im Ring enthalten, ist bei den 15gliedrigen Verbindungen der Henkel nicht über eine Phenoletherfunktion, sondern über eine C–C-Bindung mit dem Benzolring verknüpft. Die Biogenese dieser Verbindungen geht vermutlich von einem *m*-Phenyl-dialanin aus.

Zur Synthese von Mucronin diente die Dehydroaminoäure 3^[2b]. Nach *N*-Methylierung, Hydrierung und Einführung der Boc-Gruppe zu 4 wurde aus der Carboxygruppe die Aminoethanolseitenkette (4 → 5 → 6) aufgebaut. Hydrolyse von 6 zur Aminosäure und Verknüpfung mit Ile-Phe-OCH₃ führten zum Tripeptid 7, das in den Pentafluorphenylester 9, das Edukt für den Ringschluß, umgewandelt wurde. Die Cyclisierung gelang durch „katalytische Hydrierung unter Verdünnungsbedingungen“^[2c]. Die hohen Ausbeuten (85%) an den Ringverbindungen 10α + 10β^[4] sind ein weiterer Hinweis auf die Überlegenheit dieses Ringschlußverfahrens zum Aufbau von 12- bis 15gliedrigen Cyclopeptiden gegenüber konventionellen Methoden^[5]. Zur Reinigung wurde das Acetatgemisch 11α + 11β mit Trifluoressigsäure/Selenophenol zum Gemisch der diastereomeren Phenylselenide 12α + 12β umgesetzt. Oxidative Eliminierung (NaIO₄) ausschließlich zum (Z)-Olefin ergab Mucronin 2α und das diastereomere Iso-mucronin 2β, das sich durch Chromatographie vollständig abtrennen ließ. MS- und NMR-Daten sowie optische Drehung des synthetischen Mucronins waren mit denen des Naturstoffs identisch.

Eingegangen am 27. September,
in erweiterter Fassung am 29. Oktober 1982 [Z 158]

[1] Übersicht: R. Tschesche, E. K. Kaußmann in R. H. Manske: *The Alkaloids*, Vol. 15, Academic Press, New York 1975.

[2] a) U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Bökens, H. Griesser, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1026; b) U. Schmidt, A. Lieberknecht, U. Schanbacher, Th. Beutler, J. Wild, *ibid.* 94 (1982) 797 bzw. 21 (1982) 770; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1682; Beispiel 6d; c) U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, J. Talbiersky, *Angew. Chem.* 93 (1981) 271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 280; *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3261.

[3] H.-W. Fehlhaber, J. Uhendorf, S. T. David, R. Tschesche, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 759 (1972) 195.

[4] Bei 8–10 liegt ein Gemisch von je vier Diastereomeren vor. Die räumliche Anordnung an der Benzylstellung und an der Ile-Seitenkette werden bei der Bezeichnung jedoch nicht berücksichtigt.

[5] J. C. Lagarias, R. A. Houghton, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8202; D. Goff, J. C. Lagarias, W. C. Shih, M. P. Klein, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4813; F. Rocchiccioli, F. X. Jarreau, M. Pais, *Tetrahedron* 34 (1978) 2917.

Metall-induzierte Carbonylierung eines Phosphanstabilisierten „Carbinliganden“: Umwandlung eines Phosphorylid-Carbonylmethyl-Addukts in einen η^1 -Ketenyl-Komplex^[1]

Von Siegfried Voran und Wolfgang Malisch*

Trialkyl(alkyliden)phosphorane reagieren mit Metallkoordiniertem Carbonmonoxid unter Addition an dessen C-Atom und Umylidierung^[2]. Für die hierbei am Metall aufgebaute Einheit $R_3P^\oplus - CH=C(O^\ominus)$ – ist eine starke π -Wechselwirkung zwischen Ylid- und Acyl-Kohlenstoff nachgewiesen, die Carbonmonoxid zum Bestandteil einer Enolat-Gruppe macht^[2b]. Wir haben jetzt untersucht, ob Carbonyl-Ligand und ylidisches System sich auch dann miteinander verknüpfen, wenn letzteres direkt am Metallzentrum erzeugt wird.

Als Vorstufe zur Synthese einer Modellverbindung bietet sich der aus dem Eiseniodid 1 und dem silylierten Phosphor-Ylid 2 erhältliche kationische Ylid-Komplex 3 an, da Silyl-Substituenten in der Regel die Bildung carbanionischer Zentren begünstigen.

[*] Prof. Dr. W. Malisch, S. Voran

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg