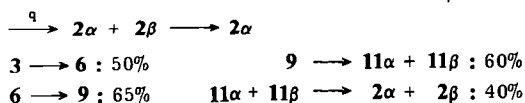
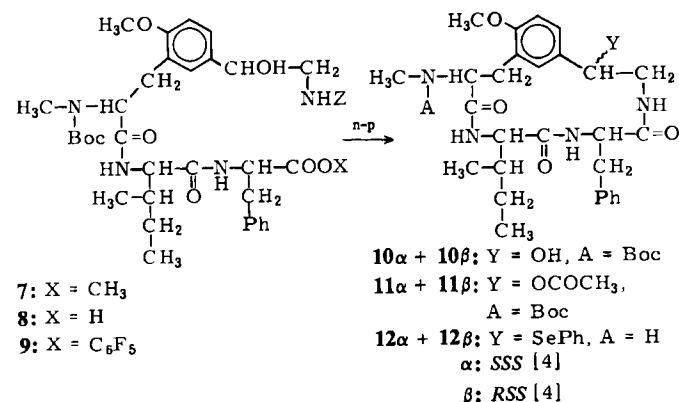
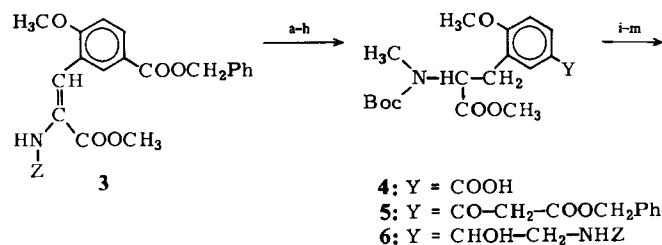
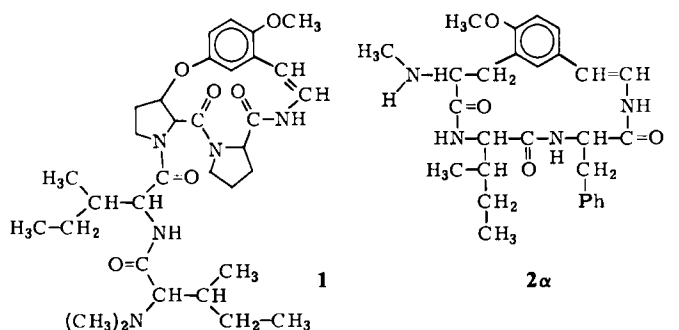


tall-Ionen und fungieren als Ionophore in Pflanzen. In der Mehrzahl sind sie aktiv gegen gram-positive Bakterien und Pilze. Einige hemmen die Energieübertragung in den Chloroplasten.

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 **2a**^[3] –, mit 15gliedrigem Ringsystem. Es enthält als charakteristische Struktureinheit einen Benzolring mit 12gliedrigem „Henkel“ über die *m*-Position. Im Unterschied zu den 12- und 13gliedrigen Peptidalkaloiden, die biogenetisch aus Tyrosin entstanden sind und eine β -Phenoxyamino-säure im Ring enthalten, ist bei den 15gliedrigen Verbindungen der Henkel nicht über eine Phenoetherfunktion, sondern über eine C–C-Bindung mit dem Benzolring verknüpft. Die Biogenese dieser Verbindungen geht vermutlich von einem *m*-Phenyl-dialanin aus.



a: CH₃I, K₂CO₃, DMF, RT, 3 d; b: H₂/Pd, CH₃OH, RT, 3 bar, 5 h; c: (tBuOCO)₂O Dioxan/H₂O, NaHCO₃, 10 h; d: Carbonyldiimidazol, THF, RT, 0.5 h; e: Mg(OOC-CH₂-COOCH₂Ph)₂, THF, 50 °C, 5 h; f: NaNO₂, CH₃COOH/H₂O (2:1), 0 °C, 2 h; g: H₂/Pd, CH₃COOH, RT, 9 h; h: ClCO-OCH₂Ph/Dioxan/H₂O, NaHCO₃, 0 °C, 10 h; i: NaOH, H₂O/Dioxan, RT, 4 h; k: Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD), (S,S)-H-Ile-Phe-OCH₃, CH₂Cl₂, 0 °C, 10 h; l: NaOH, H₂O/Dioxan, RT, 4 h; m: DCCD, C₆F₅OH, CH₂Cl₂, 0 °C, 10 h; n: H₂/Pd, Dioxan, 95 °C, 5 h; o: Ac₂O, Pyridin, RT, 20 h; p: IOCF₃COOH, I.2PhSeH, 50 °C, 20 h; q: 3NaIO₄, THF/CH₃OH/H₂O (1:2:1), RT, 0.5 h. - Z = PhCH₂OCO, Boc = tBuOCO.

Zur Synthese von Mucronin diente die Dehydroamino-säure **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 Isomucronin **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. Böken, 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. Uhlendorf, 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.

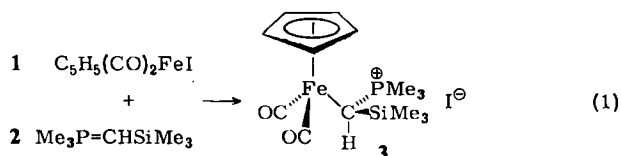
Metall-induzierte Carbonylierung eines Phosphan-stabilisierten „Carbinliganden“: Umwandlung eines Phosphorylid-Carbonylmetall-Addukts in einen η^1 -Ketenyl-Komplex^[1]

Von Siegfried Voran und Wolfgang Malisch*

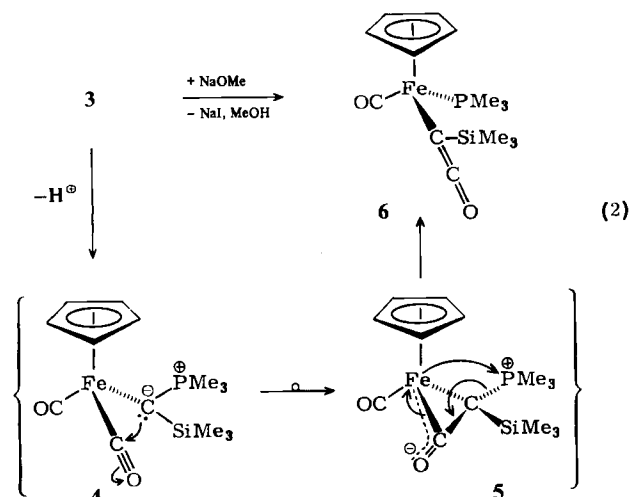
Trialkyl(alkyden)phosphorane reagieren mit Metall-koordiniertem Carbonmonoxid unter Addition an dessen C-Atom und Umylidierung^[2]. Für die hierbei am Metall aufgebaute Einheit R₃P⁺–CH=C(O[–])– ist eine starke π -Wechselwirkung zwischen Ylid- und Acyl-Kohlenstoff nachgewiesen, die Carbonmonoxid zum Bestandteil einer Enolat-Gruppe macht^[2]. 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.

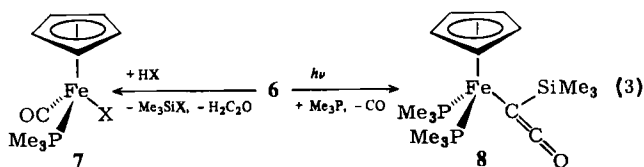
[*] Prof. Dr. W. Malisch, S. Voran
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg



3 ist zwar gegen Umylidierung mit 2 oder $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ inert, kann aber mit Natrium-methanolat glatt deprotoniert werden. Dabei entsteht nicht der korrespondierende neutrale Komplex 4, sondern sein Isomer 6 mit η^1 -gebundenem Ketenyl-Liganden, der formal aus der Insertion des Carbins C(SiMe_3) in eine Fe-CO-Bindung resultiert. 6 bildet tiefrote Kristalle (Fp = 65 °C), ist in Pentan und Cyclohexan extrem gut löslich und an Luft kurzzeitig beständig [IR (Pentan): $\nu_{\text{CO}_{\text{Keten}}}$ 2025 (s), ν_{CO} 1938 (s) cm^{-1}]. Die plausible Umlagerung 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 stellt einen für Metall-Ylide^[5a, b] neuartigen Reaktionstyp dar.



Der Versuch eines SiMe_3/H -Austauschs an 6 mit HCl (oder HOSO_2CF_3) führt zum Abbau der Metall-Ketenyl-Anordnung unter Bildung von 7, Me_3SiCl und Keten, das unter den Reaktionsbedingungen polymerisiert.



X = Cl, OSO_2CF_3

6 läßt sich mit Trimethylphosphan photochemisch in 8 umwandeln, das ebenso wenig wie 6, in siedendem Benzol oder Acetonitril, die für Ketenyl-Komplexe des Molybdäns und Wolframs charakteristische η^2 -Koordination unter Ligandeneliminierung zeigt^[5b].

Die in Schema (2) skizzierte intramolekulare Carbonylierung eines Carbin-Metall-Fragments ist unseres Erachtens im Zusammenhang mit der homogenen sowie heterogen katalysierten Reduktion von CO mit H_2 ^[7a, b] von Bedeutung, wenngleich es für das Auftreten von $\text{M}\equiv\text{CR}$ -Einheiten als primäre, für die CC-Verknüpfung wesentliche Spezies bei der Fischer-Tropsch-Synthese bisher nur in einem Fall Hinweise gibt^[7c]. Die aus solchen Spezies durch CO-Addition aufgebauten Ketenyl-Derivate kommen unter anderem auch als Zwischenstufen bei der Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen in Frage. Reaktion (2)

zeigt darüber hinaus, daß das CR-Teilchen einer metallgebundenen Ylid-Einheit $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}$ synthetisch verfügbar ist und sich wie ein Carbin-Ligand verhält^[8].

Eingegangen am 28. September,
in veränderter Fassung am 8. November 1982 [Z 159]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 114–119

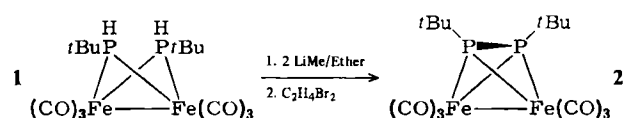
- [1] Zur Reaktion von Metall-koordiniertem Kohlenmonoxid mit Yliden, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Werk Knapsack, unterstützt. – 8. Mitteilung: H. Blau, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) C1.
[2] H. Blau, W. Malisch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1020; H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C33; S. Voran, H. Blau, W. Malisch, U. Schubert, *ibid.* 232 (1982) C33; W. Malisch, H. Blau, U. Schubert, *Chem. Ber.*, im Druck.
[5] a) F. R. Kreib, D. Stückler, E. W. Meineke, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3040; b) F. R. Kreib, K. Eberl, W. Uedelhoven, *ibid.* 110 (1977) 3782; 112 (1979) 3376.
[7] a) C. K. Rofer-De Poorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117; c) R. W. Joyner, *J. Catal.* 50 (1977) 176.
[8] M. R. Churchill, H. J. Wasserman, S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Organometallics* 1 (1982) 766.

Ein Diphosphen als Tetraederbaustein: Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}^t\text{Bu}_2)]^{**}$

Von Heinrich Vahrenkamp* und Doris Wolters

Freie Diorganodiphosphene R_2P_2 sind nur mit sehr sperrigen Substituenten R stabil^[1]. Als Komplex-Liganden waren sie unseres Wissens – anders als die analogen Verbindungen Ph_2As_2 und Ph_2Sb_2 ^[2] – bisher unbekannt^[***]. Uns gelang jetzt der gezielte Aufbau einer R_2P_2 -Spezies ($\text{R} = t\text{Bu}$) in der Ligandensphäre eines Komplexes.

Der doppelt $t\text{BuPH}$ -verbrückte Zweikernkomplex 1^[3] wurde mit MeLi (Ether, 0 °C) deprotoniert; in-situ-Oxidation der Zwischenstufe mit 1,2-Dibromethan (Ether, 0 °C \rightarrow RT) ergab nach Einengen zur Trockne, Aufnehmen in n -Hexan und Chromatographie (Silicagel, n -Hexan/Benzol 10:1) den Komplex 2 (rote Kristalle, Fp = 120 °C (Zers.), 11% Ausbeute).



2 wurde durch Elementaranalyse und Spektren identifiziert: IR (C_6H_{12}): $\nu = 2053$ (m), 2015 (s), 1988 (vs), 1968 (s), 1958 (m) cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): $\delta = 1.52$, $J = 22.0$ Hz; EI-MS: m/z 456 (M^+). Die Kristallstrukturanalyse ergab die in Figur 1 wiedergegebene Molekülgeometrie^[4].

Das Tetraeder-Molekül 2 ist isoelektronisch und strukturverwandt mit den R_2N_2 - und S_2 -Analoge^[5]. Während jedoch die N-N-Bindung in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{N}_2\text{Me}_2)]$ und die S-S-Bindung in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ etwa so lang sind wie eine normale N-N- bzw. S-S-Einfachbindung, ist die P-P-Bin-

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, D. Wolters
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Dr. K. Steinbach, Marburg, für Massenspektren.

[***] Anmerkung bei der Korrektur (10. 1. 1983): Kürzlich wurde ein Einkernkomplex von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}_2$ beschrieben: B. Deppisch, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 490 (1982) 129.