

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<sup>[2a]</sup>. Wir beschreiben nun die erste Totalsynthese eines Peptidalkaloids – des Mucronins B 2α<sup>[3]</sup> –, 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<sup>[2b]</sup>. 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-OCH<sub>3</sub> führten zum Tripeptid 7, das in den Pentafluorphenylester 9, das Edukt für den Ringschluß, umgewandelt wurde. Die Cyclisierung gelang durch „katalytische Hydrierung unter Verdünnungsbedingungen“<sup>[2c]</sup>. Die hohen Ausbeuten (85%) an den Ringverbindungen 10α + 10β<sup>[4]</sup> sind ein weiterer Hinweis auf die Überlegenheit dieses Ringschlußverfahrens zum Aufbau von 12- bis 15gliedrigen Cyclopeptiden gegenüber konventionellen Methoden<sup>[5]</sup>. Zur Reinigung wurde das Acetatgemisch 11α + 11β mit Trifluoressigsäure/Selenophenol zum Gemisch der diastereomeren Phenylselenide 12α + 12β umgesetzt. Oxidative Eliminierung (NaIO<sub>4</sub>) 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 $\eta^1$ -Ketenyl-Komplex<sup>[1]</sup>

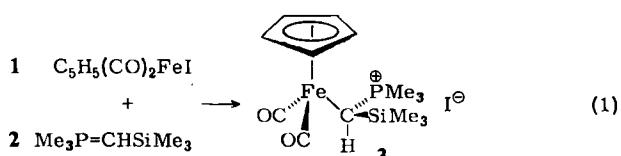
Von Siegfried Voran und Wolfgang Malisch\*

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

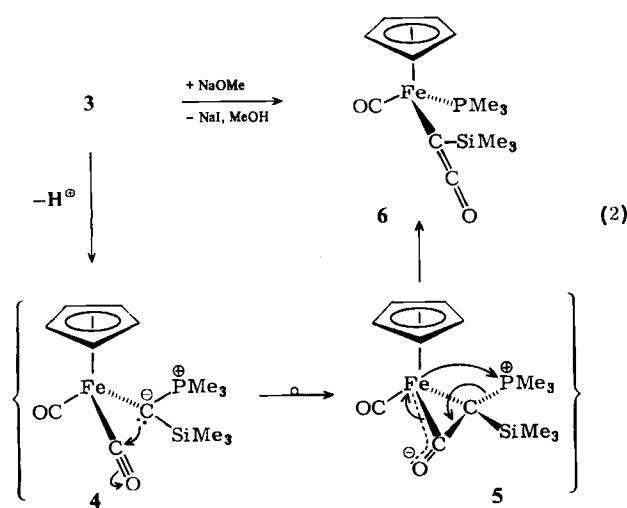
Als Vorstufe zur Synthese einer Modellverbindung bietet sich der aus dem Eiseniodid 1 und dem silylierten Phosphor-Ylid 2 erhältliche kationische Ylid-Komplex 3 an, da Silyl-Substituenten in der Regel die Bildung carbanionischer Zentren begünstigen.

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

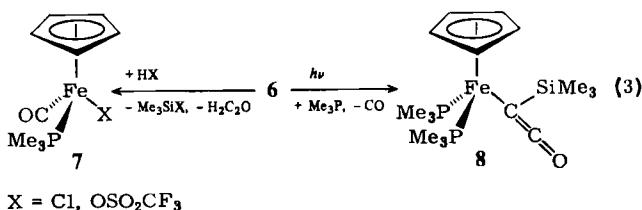
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg



**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  $\eta^1$ -gebundenem Ketenyli-Liganden, der formal aus der Insertion des Carbins  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  in eine Fe-CO-Bindung resultiert. **6** bildet tiefrote Kristalle ( $\text{Fp}=65^\circ\text{C}$ ), ist in Pentan und Cyclohexan extrem gut löslich und an Luft kurzzeitig beständig [IR (Pantan):  $\nu\text{CO}_{\text{Keten}} 2025$  (s),  $\nu\text{CO} 1938$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ ]. Die plausible Umlagerung **4**  $\rightarrow$  **5**  $\rightarrow$  **6** stellt einen für Metall-Ylide<sup>[5a,b]</sup> neuartigen Reaktionstyp dar.



Der Versuch eines  $\text{SiMe}_3/\text{H}$ -Austauschs an **6** mit  $\text{HCl}$  (oder  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$ ) führt zum Abbau der Metall-Ketenyli-Anordnung unter Bildung von **7**,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und Keten, das unter den Reaktionsbedingungen polymerisiert.



**6** lässt sich mit Trimethylphosphan photochemisch in **8** umwandeln, das ebensowenig wie **6**, in siedendem Benzol oder Acetonitril, die für Ketenyli-Komplexe des Molybdäns und Wolframs charakteristische  $\eta^2$ -Koordination unter Ligandeneliminierung zeigt<sup>[5b]</sup>.

Die in Schema (2) skizzierte intramolekulare Carbonylierung eines Carbin-Metall-Fragments ist unseres Erachtens im Zusammenhang mit der homogen sowie heterogen katalysierten Reduktion von CO mit  $\text{H}_2$ <sup>[7a,b]</sup> 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<sup>[7c]</sup>. Die aus solchen Spezies durch CO-Addition aufgebauten Ketenyli-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<sup>[8]</sup>.

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

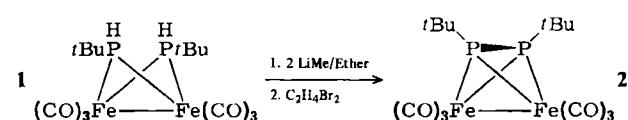
- [1] Zur Reaktion von Metall-koordiniertem Kohlenmonoxid mit Yilden. 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Werk Knapsack, unterstützt. – 8. Mitteilung: H. Blau, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) C1.
- [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. Kreißl, D. Stückler, E. W. Meineke, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3040;  
 b) F. R. Kreißl, 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 Tetrahedran-Baustein: Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}_2t\text{Bu}_2)]^{**}$

Von Heinrich Vahrenkamp\* und Doris Wolters

Freie Diorganodiphosphene  $\text{R}_2\text{P}_2$  sind nur mit sehr sperrigen Substituenten R stabil<sup>[1]</sup>. Als Komplex-Liganden waren sie unseres Wissens – anders als die analogen Verbindungen  $\text{Ph}_2\text{As}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{Sb}_2$ <sup>[2]</sup> – bisher unbekannt<sup>[\*\*\*]</sup>. Uns gelang jetzt der gezielte Aufbau einer  $\text{R}_2\text{P}_2$ -Spezies ( $\text{R}=t\text{Bu}$ ) in der Ligandensphäre eines Komplexes.

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



**2** wurde durch Elementaranalyse und Spektren identifiziert: IR ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\nu=2053$  (m), 2015 (s), 1988 (vs), 1968 (s), 1958 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.52$ ,  $J=22.0$  Hz; EI-MS:  $m/z$  456 ( $M^+$ ). Die Kristallstrukturanalyse ergab die in Figur 1 wiedergegebene Molekülgeometrie<sup>[4]</sup>.

Das Tetrahedran-Molekül **2** ist isoelektronisch und strukturverwandt mit den  $\text{R}_2\text{N}_2$ - und  $\text{S}_2$ -Analoga<sup>[5]</sup>. 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 Ein-kernkomplex von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}_2$  beschrieben: B. Deppisch, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 490 (1982) 129.