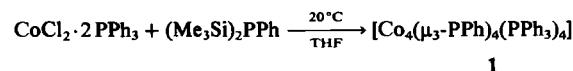


Neue Cluster von Cobalt und Nickel mit Organophosphorliganden**

Von Dieter Fenske*, Ramazan Basoglu,
Johannes Hachgenei und Friedhelm Rogel

Als Produkte der Reaktionen von Übergangsmetallhalogeniden mit silylierten Phosphanen^[1] wurden auch zweikernige Metallkomplexe erhalten^[2]. Wir haben nun auf diesem Wege sogar einen einfachen Zugang zu mehrkernigen Clustern gefunden.

Wird $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{PPh}_3$ in Tetrahydrofuran (THF) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PPh}$ umgesetzt, so lässt sich der Vierkerncluster **1** isolieren (Ausbeute ca. 70%)^[3a].



Die dunkelgrüne Verbindung **1** ist diamagnetisch. In THF-Lösung kann sie reversibel zu 1^\ominus und $1^{2\ominus}$ oxidiert werden^[4]. Mit Br_2 oder I_2 reagiert **1** unter Bildung von

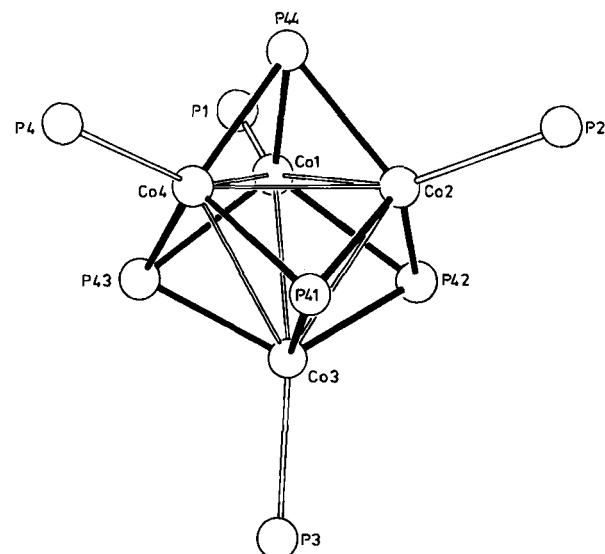


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** bzw. 1^\ominus im Kristall (die Phenylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt). P1, P2, P3 und P4 bedeuten die P-Atome der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden, P41, P42, P43 und P44 die P-Atome der $\mu_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden. **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Co}_4\text{P}_8\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_8$, Kristalle aus Toluol. Gitterkonstanten (180 K): $a = b = 1414.4(3)$, $c = 8295.0(30)$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; Raumgruppe R3, $Z = 6$. Datensammlung: Syntex P21, $\text{MoK}\alpha$ bis $2\theta = 45^\circ$; 3098 Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Atome (ohne H) führt mit allen Daten zu $R_1 = 0.078$, $R_2 = 0.066$. **2**: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{Co}_5\text{P}_5$, Kristalle aus Essigsäureethylester. Gitterkonstanten (293 K): $a = 5094.6(31)$, $b = 1478.7(4)$, $c = 3932.1(11)$ pm, $\beta = 132.07(3)^\circ$; Raumgruppe C2/c, $Z = 8$. Datensammlung: Syntex R3, $\text{MoK}\alpha$, bis $2\theta = 45^\circ$; 8703 Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung für Co, P und Cl (starre Phenylgruppen mit C-C 139.5 pm) führt mit allen Daten zu $R_1 = 0.084$, $R_2 = 0.078$ (vgl. auch Abb. 2) [7].

$\text{CoX}_2 \cdot 2\text{PPh}_3$ ($X = \text{Br}, \text{I}$), CHCl_3 , CCl_4 sowie $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ oxidieren **1** unter Bildung von $1^\ominus\text{Cl}^\ominus$. In Toluol entsteht aus CH_3COCl und **1** oberhalb 330 K ein grünes Öl, dessen Kristallisation das salzartige Produkt **2** mit der Zusammensetzung $1^\ominus[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^\ominus$ ergibt^[3b]. Umsetzung von **2** mit $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+[\text{PF}_6]^-$ führt zu $1^{2\ominus}[\text{PF}_6]^-$ **3**. Die Verbindungen **2** und **3** sind paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 4.55$ bzw. $2.50\mu_B$ bei 300 K)^[5].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** erscheinen für die Phenylprotonen des Anions $[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^\ominus$ breite Signale bei $\delta = 13.60$, -3.10 und -3.70 ^[6]. Für die Phenylprotonen der $\mu_3\text{-PPh}$ -Liganden im Kation **1** $^\oplus$ beobachtet man eine starke Entschirmung ($\delta = 15.06$, 11.06 und 10.52), welche bei den PPh_3 -Liganden weniger deutlich wird ($\delta = 7.53$, 6.09 und 6.02). Die entsprechenden Signale im Spektrum von neutralem **1** erscheinen bei $\delta = 6.7$ – 7.6 .

Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, kristallisiert **1** zusammen mit PPh_3 im Verhältnis 1:1. Die Molekülstruktur von **1** enthält einen Co_4 -Cluster. Jede Tetraederfläche dieses Clusters ist von einem $\mu_3\text{-PPh}$ -Liganden koordiniert, und an jedes Co-Atom ist ein PPh_3 -Ligand gebunden. In **1** weist der Cluster eine dreizählige Achse auf (die Atome Co1, P1 und P41 besetzen die Lagen 6c, Co2, P2 und P3 die Lagen 18f; als Folge dieser Besetzung ist der Phenylring an P41 statistisch fehlgeordnet). **2** enthält einen Cluster gleicher Struktur als Kation und $[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^\ominus$ als Anion. Die Abbildungen 1 und 2 geben deren Struktur wieder.

In **1** und **1** $^\oplus$ ist jedes Co-Atom verzerrt-tetraedrisch von drei $\mu_3\text{-P}$ - und einem einzähnig koordinierten P-Atom umgeben (($\mu_3\text{-P}$) $\text{-Co-(}\mu_3\text{-P)}$ 103 – 105° , P-Co-($\mu_3\text{-P}$) 114 – 117°).

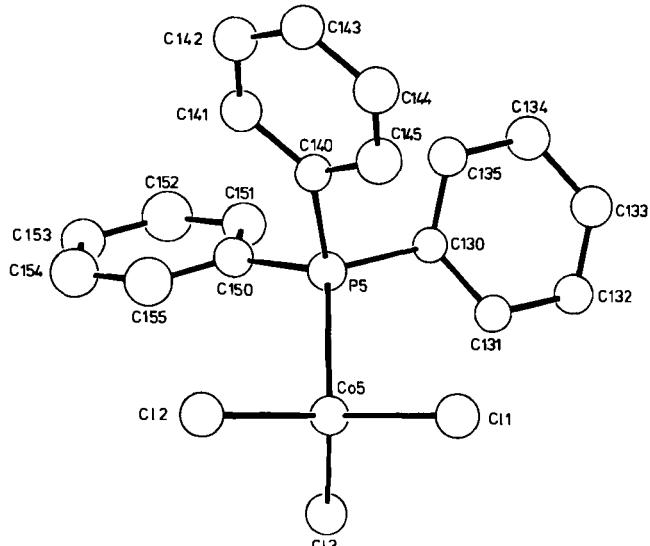


Abb. 2. Molekülstruktur des Anions $[\text{CoCl}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^\ominus$ im Kristall von **2**. Bindungslängen [pm]: $\text{Co}_5\text{-Cl}1$ 226.9(6), $\text{Co}_5\text{-Cl}2$ 223.8(9), $\text{Co}_5\text{-Cl}3$ 222.2(9), $\text{Co}_5\text{-P}5$ 239.4(8); Bindungswinkel [°]: $\text{Cl}-\text{Co}_5-\text{Cl}$ 113–116, $\text{Cl}-\text{Co}_5-\text{P}5$ 103–105.

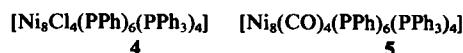
Die Co-Atome bilden ihrerseits ein Tetraeder (**1**: $\text{Co}_1\text{-Co}_2$ $3 \times 258.6(2)$, $\text{Co}_2\text{-Co}_2\text{A}$ $3 \times 257.1(3)$ pm; **1** $^\oplus$: $\text{Co}_1\text{-Co}_2$ 256.6(3), $\text{Co}_1\text{-Co}_3$ 261.1(6), $\text{Co}_1\text{-Co}_4$ 259.6(5), $\text{Co}_2\text{-Co}_3$ 254.1(6), $\text{Co}_2\text{-Co}_4$ 252.7(6), $\text{Co}_3\text{-Co}_4$ 254.9(4) pm), die Bindungswinkel im Co_4 -Cluster betragen 59.6–60.1(1)° für **1** und 58.6–61.3(1)° für **1** $^\oplus$. In Einklang mit der Edelgasregel (60 Valenzelektronen) hat der Co_4 -Clu-

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. R. Basoglu, Dipl.-Chem. J. Hachgenei, Dipl.-Chem. F. Rogel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. H. G. von Schnering, Stuttgart, danken wir für Diskussionsbeiträge, dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe für Messung der Kristalldaten.

ster in 1 nahezu T_d -Symmetrie; in 1^\ominus (nur 59 Valenzelektronen) wird das Tetraeder hingegen verzerrt^[8].

Bei der analogen Umsetzung von NiCl_2 mit PPh_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PPh}^{[3c]}$ wird das Silylphosphoran nicht vollständig verbraucht. Zugabe von Acetylchlorid bewirkt eine Farbänderung von braun nach grün und Bildung eines kristallinen Niederschlags. Durch fraktionierende Kristallisation aus Essigsäureethylester lassen sich die Cluster 4 und 5 isolieren.



Der Reaktionsverlauf ist im einzelnen noch ungeklärt, das Verhältnis der Produkte 4 und 5 hängt von der Reaktionszeit ab. Offenbar entsteht zunächst überwiegend 5, das mit CH_3COCl zu 4 reagiert^[9]. Umgekehrt kann 5 durch Umsetzung von 4 mit Natriumamalgam unter CO hergestellt werden^[3c]. Versuche, die Cl-Liganden in 4 durch Br^\ominus oder I^\ominus auszutauschen, schlugen fehl. Ein Cluster der Zusammensetzung $[\text{Ni}_8\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_6(\text{PPh}_3)_4]$ entsteht aber durch Reaktion von 5 mit $\text{Br}_2^{[10]}$.

Wie aus den Abbildungen 3 und 4 hervorgeht, enthalten die beiden Verbindungen 4 und 5 einen Würfel aus acht Ni-Atomen, bei dem jede Fläche von einem $\mu_4\text{-PPh}_3$ -Liganden koordiniert ist. Ni ist nahezu tetraedrisch von den daran gebundenen Liganden umgeben. In 5 ist Ni alternierend an CO ($\tilde{\nu}\text{CO} = 1948 \text{ cm}^{-1}$) oder PPh_3 , gebunden. Zählt man den Brückenzugliganden PPh_3 als 4e-Donor, so enthält 5 120 Valenzelektronen und ist somit isoelektronisch mit einem bereits von Dahl et al. beschriebenen Cluster $\text{Ni}_8(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_6$ ^[12]. Die Struktur von 4 kann aus der von 5 durch Austausch von CO durch Cl^\ominus abgeleitet werden. Jedoch enthält der Cluster 4 nur 116 Valenzelektronen und entspricht nicht der Edelgasregel. Also stehen in 4 bzw. 5

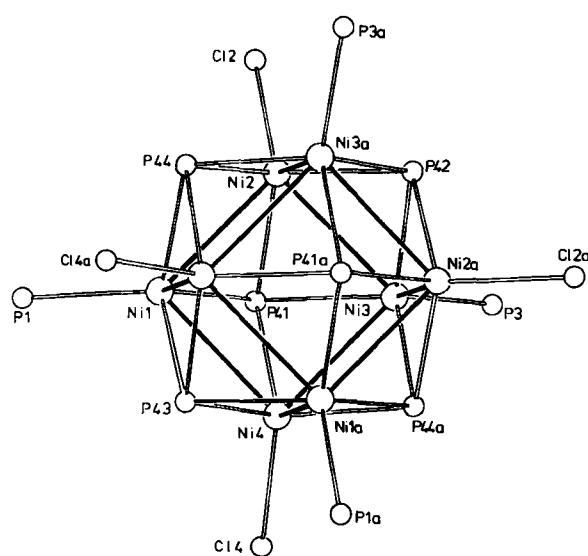


Abb. 3. Molekülstruktur des Clusters 4 (ohne Phenylgruppen). P1 und P3 bzw. P41-P44 bedeuten die P-Atome der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ - bzw. PC_6H_5 -Liganden. 4: $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Cl}_4\text{Ni}_8\text{P}_{10}$, Kristalle aus Toluol, 4 kristallisiert mit Toluol im Verhältnis 1:1, Raumgruppe C2/c, Gitterkonstanten (293 K): $a = 1943.7(8)$, $b = 2678.4(11)$, $c = 2228.8(9)$ pm, $\beta = 90.22(3)^\circ$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 15.4 \text{ cm}^{-1}$. Datensammlung: Syntex R3, bis $2\theta = 45^\circ$; 7695 Reflexe, davon 6178 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Patterson-Methode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (ohne H) führt zu $R_1 = 0.067$, $R_2 = 0.067$ [7]. Wichtigste Abstände [pm]: Ni–Ni 259.2–262.1(10), Ni–($\mu_4\text{-P}$) 220.4–222.4(9), Ni1–P1 224.5(9), Ni3–P3 224.7(9), Ni2–Cl2 223.7(9), Ni4–Cl4 225.1(9). Wichtigste Winkel ($\pm 0.2^\circ$): Ni–Ni–Ni 89.6–90.3, P1–Ni1–($\mu_4\text{-P}$) 109.5–111.6, ($\mu_4\text{-P}$)–Ni–($\mu_4\text{-P}$) 107.5–108.7, Cl2–Ni2–($\mu_4\text{-P}$) 110.3–111.9, Ni–($\mu_4\text{-P}$)–Ni 71.6–72.5.

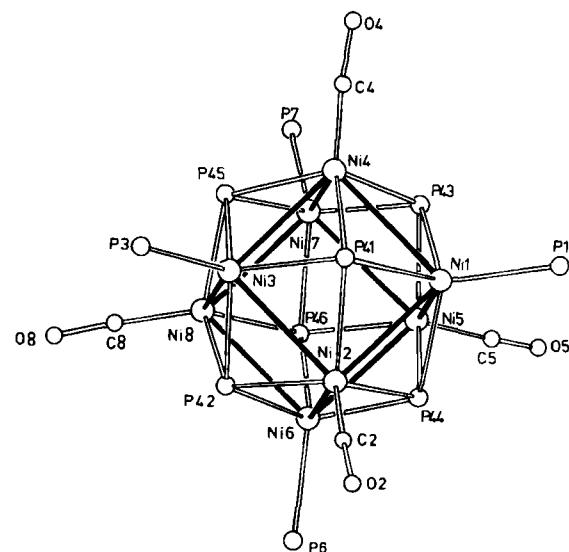


Abb. 4. Molekülstruktur des Clusters 5 (ohne Phenylgruppen). P1, P3, P6, P7 bzw. P41–P46 bedeuten die P-Atome der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ - bzw. PC_6H_5 -Liganden. 5: $\text{C}_{112}\text{H}_{90}\text{O}_4\text{Ni}_8\text{P}_{10}$, Kristalle aus Essigsäureethylester [11], 5 kristallisiert mit Essigsäureethylester im Verhältnis 1:2, Raumgruppe P2₁/c. Gitterkonstanten (293 K): $a = 2471.5(10)$, $b = 1561.8(7)$, $c = 2893.0(9)$ pm, $\beta = 90.45(3)^\circ$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 15.2 \text{ cm}^{-1}$. Datensammlung: Syntex R3, bis $2\theta = 40^\circ$; 11830 Reflexe, davon 9350 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Patterson-Methode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (ohne H) führt zu $R_1 = 0.088$, $R_2 = 0.090$ [7]. Wichtigste Abstände [pm]: Ni–Ni 265.3–268.8(2), Ni–($\mu_4\text{-P}$) 218.0–221.0(3), Ni–P 225.9–228.8(4), Ni–CO 176.2–184.5(15), C–O 109.5–114.2(29). Wichtigste Winkel [$^\circ$]: Ni–Ni–Ni 88.3–91.5(1), P–Ni–($\mu_4\text{-P}$) 110.7–116.3(1), ($\mu_4\text{-P}$)–Ni–C 113.1–116.4(6), Ni–($\mu_4\text{-P}$)–Ni 74.2–76.0(1), Ni–C–O 176.7–179.1(12).

für Ni–Ni-Bindungen 20 bzw. 24 Elektronen zur Verfügung. Dies macht sich in den Ni–Ni-Bindungslängen bemerkbar, die in 4 (259.2–262.1 pm) deutlich kürzer sind als in 5 (265.3–268.8 pm).

Erwartungsgemäß ist 5 diamagnetisch, hingegen zeigt 4 paramagnetisches Verhalten und ein temperaturabhängiges magnetisches Moment^[5i] ($\mu_{\text{eff}} = 2.37$ (300 K), 2.48 (200 K), 2.54 (100 K), 2.44 (25 K), 1.86 (10 K), 1.34 (5 K), 0.94 μ_B (4 K)). In einer formalen Betrachtung sind für den Ni_8 -Cluster in 4 zwei Oxidationszustände zu diskutieren: zum einen hat der Cluster mit den Liganden PPh_3^{2+} und Cl^\ominus die Ladung $[\text{Ni}_8]^{16\oplus}$ und besteht aus $8 \times \text{Ni}^{2\oplus}$, zum anderen liegt $[\text{Ni}_8]^{4\oplus}$ vor, wenn die Liganden als Cl^\ominus und PPh_3^0 angesehen werden. Im zweiten Fall ist 4 eine Verbindung, die Nickel in zwei verschiedenen Oxidationsstufen enthält ($4 \times \text{Ni}^0$, $4 \times \text{Ni}^{1\oplus}$), und das magnetische Verhalten kann mit einer antiferromagnetischen Kopplung von $\text{Ni}^{1\oplus}$ beschrieben werden.

Eingegangen am 26. Oktober,
in veränderter Fassung am 28. November 1983 [Z 605/606]

[1] E. Abel, J. Sabherwal, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 491.

[2] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 467 (1980) 105.

[3] Arbeitsvorschriften: a) Zur Lösung von 23.5 g (0.036 mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 250 mL wasserfreiem THF werden 10 mL (0.037 mol) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ getropft (Farbänderung blau → grün). Nach 24 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Hierbei kann 1- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit 70% Ausbeute isoliert werden. – b) Zu 3.96 g (0.002 mol) 1 in 100 mL Toluol gibt man 10 mL Acetylchlorid und erwärmt 3 h auf 350 K. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach blau, und ein grünes Öl scheidet sich ab. Durch Kristallisation des Öls aus Essigsäureethylester wird 2 mit ca. 50% Ausbeute erhalten. – c) 9.72 g (0.075 mol) wasserfreies NiCl_2 und 20 g (0.076 mol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ werden in 250 mL THF suspendiert und mit 20 mL (0.075 mol) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ vereinigt. Nach 4 d wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Zu dem in 100 mL Toluol gelösten Rückstand gibt man 20 mL CH_3COCl . Nach 12 h wird der kristalline Niederschlag mit CH_3OH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Gemisch aus 4 und 5 läßt sich durch fraktionierende Kristallisation (Essig-

säureethylester) trennen: Ausbeute an **4** 60–70%. Zur Umwandlung in **5** werden 4.2 g **4** unter CO mit Natriumamalgam (0.2 g Na in 40 g Hg) in 100 mL THF umgesetzt (Farbänderung grün → braun). Umkristallisation des Niederschlags aus Essigsäureethylester ergibt **5** mit einer Ausbeute von 50–60%.

[4] 10^{-3} M Lösung in Tetrahydrofuran (10^{-1} mol $[(C_4H_9)_4N]PF_6$) als Leitsalz: $1 \xrightarrow{0.42\text{ V}} 1^\ominus \xrightarrow{1.09\text{ V}} 1^{2\ominus}$.

[5] Prof. A. Simon und Dr. W. Urlaub, Stuttgart, danken wir für Hilfe bei der Messung und Interpretation der magnetischen Eigenschaften.

[6] Lim You Yan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73* (1977) 446.

[7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50657, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] Trinh-Toan, W. P. Fehlhammer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 3389; W. A. Neumann, Trinh-Toan, L. F. Dahl, *ibid. 94* (1972) 3383.

[9] Vgl. H. Klein, H. Karsch, *Chem. Ber. 109* (1976) 2525.

[10] Das Bromoderivat kristallisiert in der Raumgruppe C2/c. Gitterkonstanten bei 170 K: $a = 1934.0(15)$, $b = 2573.5(20)$, $c = 2256.1(16)$ pm, $\alpha = 92.12(3)^\circ$, $Z = 4$; $2\theta_{\max} = 40^\circ$, 2735 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, isotrope Verfeinerung, $R_1 = 0.088$, $R_2 = 0.087$. Ni–Ni 259.2–262.3(5), Ni–(μ -P) 220.8–222.9(6), Ni–P 224.6–227.2(6), Ni–Br 237.2–239.0(5) pm.

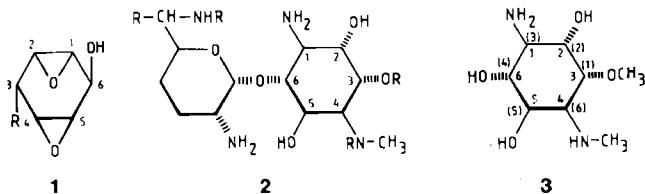
[11] **5** kristallisiert noch in einer anderen Modifikation, Raumgruppe P3. Gitterkonstanten bei 170 K: $a = b = 2909.1(20)$, $c = 3450.7(25)$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 8$, $2\theta_{\max} = 40^\circ$, 7500 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.098$, $R_2 = 0.092$.

[12] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 5046.

Totalsynthese eines Fortimicin-Aglycons**

Von Jürgen Schubert, Reinhard Schwesinger und Horst Prinzbach*

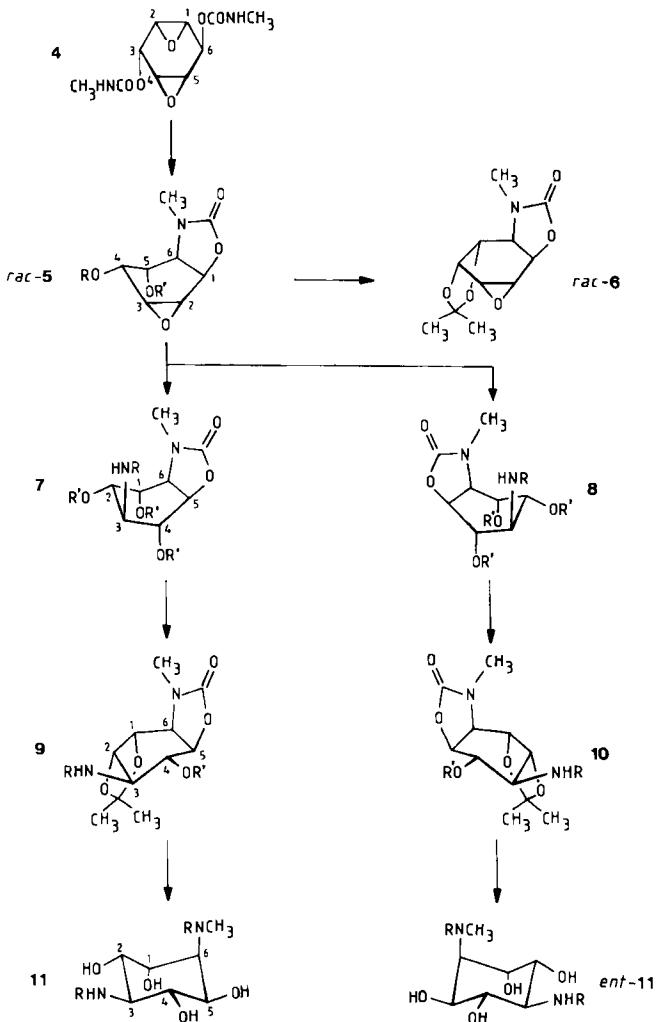
Mit den aus Benzol zugänglichen (Desoxy)Anhydroinositen wie **1** ($R = H, OH$) wurden leistungsfähige Synthesen für eine breite Palette von *cis*-1,3- und *cis*-1,4-(Desoxy)Inosadiaminen entwickelt^[1]. Solche *cis*-1,4-(Desoxy)Inosadiamine sind die Aglycon-Bestandteile mehrerer neuer, breit wirkender und strukturell einfacher Aminoglycosid-Antibiotika (Fortimicine **2**^[2], Istamycine^[3], Sannamycine^[4]).



Wir berichten über einen von 1,2:4,5-Dianhydro-*epi*inosit **1** ($R = OH$) ausgehenden, auch für die Totalsynthese chemisch modifizierter Fortimicine brauchbaren Zugang zu enantiomerenreinem 3-Des-O-methylfortamin **11a**^[5]. (In die Formel von Fortamin **3** sind die „Fortimicin-Numerierung“ und – eingeklammert – die „Inositol-Numerierung“ eingetragen.) Das in Schema 1 skizzierte Vorgehen ist durch hohe Selektivität der Epoxidöffnung (in **4/5d**) und eine leistungsfähige Racematspaltung (chromatographische Trennung der diastereomeren (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin-addukte **9a/10a**) ausgezeichnet; es trägt dem Befund Rechnung, daß über **1** zwei unterschiedliche N-Funktionen wegen ungenügender kinetischer Differenzierung der Teilschritte nicht selektiv eingeführt werden konnten^[1,6].

Das aus **1** mit Methylisocyanat hergestellte Bisurethan **4** (Dioxan, 100°C, 3 h, 95%, $F_p = 203$ –205°C^[7]) wird durch starke, wenig nucleophile Basen, vorzugsweise Tris(dime-

thylamino)-methyliminophosphoran^[8] (Acetonitril, 60°C, 3 h), regiospezifisch unter Angriff an C-1 zum Oxazolidon **rac-5a** cyclisiert. Die *a priori* nicht unwahrscheinliche Konkurrenz^[9] des Angriffs an C-2 ist in keinem Fall nachweisbar (<2%). In Kauf genommen werden muß allerdings die „Umesterung“ zum Gemisch der vier Komponenten **rac-5a-d** (zusammen 97%). Nach Verseifung mit Natriumethanolat/Ethanol (60°C, 1.5 h) isoliert man reines **rac-5d** (72–75%, $F_p = 152$ –155°C (nicht optimiert), daneben bis zu 5% des Adduktes von $C_2H_5O^\ominus$ an C-3)^[10]. Eher glückhaft als erwartet ist die Spezifität, mit der der Halbsessel **rac-5d** (D_2O , $J_{3,4} = 1.0$, $J_{4,5} = 4.0$, $J_{5,6} = 3.5$ Hz) an C-3



Schema 1. Substituenten der Verbindungen **rac-5**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11** und **ent-11**.

rac-5	a	b	c	d
R	CONHMe	H	CONHMe	H
R'	H	CONHMe	CONHMe	H
7, 8	a		b	
R	(<i>R</i>)-CHMePh		(<i>R</i>)-CHMePh	
R'	H		Ac	
9, 10	a	b	c	d
R	(<i>R</i>)-CHMePh	(<i>R</i>)-CHMePh	(<i>R</i>)-CHMePh	H
R'	H	Ac	MeOCH ₂ CH ₂ OCH ₂	Cbz
11, ent-11	a		b	
R		H	Cbz	

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, J. Schubert, Dr. R. Schwesinger
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.