

- [1] J. Ficini, *Tetrahedron* 32 (1976) 1448.
[2] J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 871; H. G. Viehe, R. Fuks, M. Reinstein, *Angew. Chem.* 76 (1964) 571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 582.
[3] G. Hibbert, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 104.
[4] V. Jäger, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 82 (1970) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 795.
[5] J. J. Eisch, J. E. Galle, L. E. Hallenbeck, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1608. Die Autoren geben nur ^1H -NMR-Daten an und berichteten, daß die Hydrolyse des „Adduktes“ nicht-identifizierte Produkte liefert.
[6] Wir können zwar die in [5] angegebenen ^1H -NMR-Daten des Rohproduktes im wesentlichen bestätigen, doch ist uns eine definitive Strukturaussage über das Addukt und die daraus bei der Destillation neu gebildete Verbindung nicht möglich.
[7] Teil der Diplomarbeit von S. K.; Röntgen-Strukturanalyse von G. M.
[8] Cyclobutadiene als Zwischenstufen lassen sich nicht völlig ausschließen, scheinen uns jedoch aus energetischen Gründen nicht wahrscheinlich.
[9] 4a: Orthorhombisch, $a = 9.446(3)$, $b = 19.937(4)$, $c = 21.416(7)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; Raumgruppe Pca2₁, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle), $\rho_{\text{exp}} = 1.276$ g cm⁻³. Datensammlung: Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, 2633 unabhängige Reflexe mit $2.00 < \theta < 22.00^\circ$. Verfeinerung: $R = 0.087$, $R_w = 0.081$ (2279 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $w = 1/(c^2 + (0.023 F_0)^2)$), schwere Atome anisotrop, fehlgeordnete O-Atome der Sulfoxidgruppe isotrop, H-Atome mit $B = 7.0$ Å² nur in Struktur faktorechnung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50698, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Na_3P_{21} und Li_3P_{21} , die ersten Polyphosphide mit isolierten P_{21}^{3-} -Baugruppen**

Von Marianne Baudler*, Doris Düster, Klaus Langerbeins und Joachim Germeshausen

Vor kurzem haben wir über die Darstellung der Polyphosphide Li_3P_7 ^[1] und Li_2P_{16} ^[2] durch nucleophile Spaltung von weißem Phosphor mit Lithiumdihydrogenphosphid berichtet. Salze mit isolierten Anionen P_n^{m-} sind wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit Phosphorhydriden P_nH_m und Organophosphanen P_nR_m sowie wegen ihrer Verwendbarkeit als Synthesebausteine für neue Polyphosphorverbindungen von aktuellem Interesse. Uns gelang nun die Synthese eines Trinatrium- und eines Trilithium-henicospaphosphids mit isolierten P_{21}^{3-} -Baugruppen.

Na_3P_{21} 1^[3] entsteht bei der Reaktion von weißem Phosphor mit Natrium im Unterschub in 1,2-Dimethoxyethan oder Tetrahydrofuran (THF). Daneben werden Na_2P_{16} ^[4], Na_2HP_7 ^[4] und weitere, noch nicht näher charakterisierte Polyphosphide gebildet. Die Produktverteilung ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig: Die beste Rohausbeute an 1 (bis zu 75 P-% der löslichen Reaktionsprodukte) wird bei einem Verhältnis $\text{P}:\text{Na} = 2:1$ (nicht 7:1!) in siedendem THF erhalten. Durch Kristallisation bei -20°C kann $\text{Na}_3\text{P}_{21} \cdot 15\text{THF}$, ein Lösungsmitteladdukt von 1, analysenrein isoliert werden. Die orangefarbenen nadelförmigen Kristalle verlieren beim Trocknen einen Teil des Lösungsmittels und zersetzen sich zu Na_2P_{16} und anderen Polyphosphiden. Oberhalb von -10°C tritt Verflüssigung ein; bei Raumtemperatur findet langsame Disproportionierung statt. Das Henicosaphosphid ist nur wenig oxidations-, aber stark hydrolyseempfindlich.

Li_3P_{21} 2 entsteht bei der Reaktion von Li_3P_7 ^[1,5] mit Iod oder 1,2-Dibromethan sowie bei der Metallierung von

P_7H_3 ^[5] mit Lithiumdihydrogenphosphid oder *n*-Butyllithium bei geeigneter Reaktionsführung als Hauptprodukt^[6]. Außerdem wird 2 bei der Zersetzung von LiH_2P_7 ^[7] und Li_2HP_7 ^[7] bei Raumtemperatur sowie bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor^[8] gebildet. Wegen der Ähnlichkeit mit 1 haben wir 2 nicht isoliert.

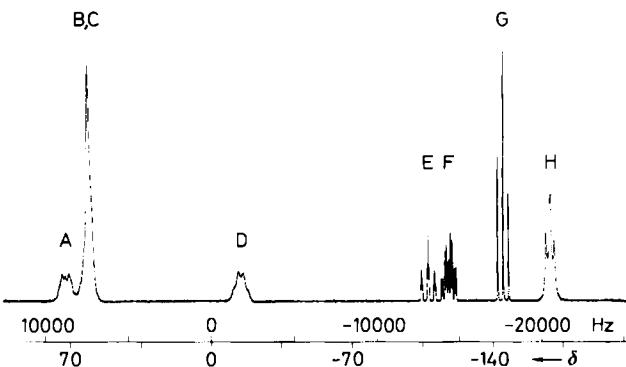
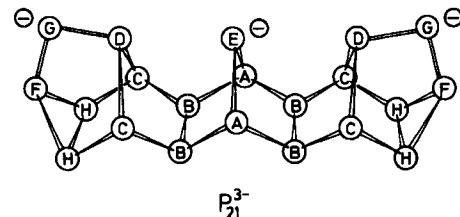


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von Na_3P_{21} in Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (ca. 2:1) bei 243 K (121.497 MHz).

1 und 2 zeigen übereinstimmende ^{31}P -NMR-Spektren, in denen sieben Signalgruppen bei $\delta = +72$, $+61$, -15 , -108 , -118 , -146 und -169 (Intensitätsverhältnis 2:8:2:1:2:2:4) auftreten (Abb. 1). Anzahl und Intensitäten der Gruppen weisen auf ein symmetrisches P_{21} -Gerüst



hin. Die Signalgruppen D, F, G und H sind aufgrund ihrer Aufspaltungsmuster, chemischen Verschiebungen und relativen Intensitäten jeweils fünf P-Atomen aus zwei äquivalenten P_{21} -Käfigen mit Nortricyclen-Struktur zuzuordnen^[9]. Als Verbindungsglied liegt ein P_7 -Norbornangerüst mit negativer Ladung am P-Atom der P_1 -Brücke vor, wie aus der triplattartigen Signalgruppe E ersichtlich ist. Von den restlichen Signalen röhrt aufgrund der Intensitätsverhältnisse die Tieffeldgruppe A von den beiden zentralen Brückenkopfatomen her^[10], während das benachbarte intensive Signal B,C von den verbleibenden jeweils vier äquivalenten P-Atomen hervorgerufen wird.

Die Konstitution des P_{21}^{3-} -Ions als Decacyclo-[9.9.1.0^{2,10},0^{3,7},0^{4,9},0^{6,8},0^{12,20},0^{13,17},0^{14,19},0^{16,18}]henicosaphosphid(3^-) wird durch das homoskalar-korrelierte 2D- ^{31}P -NMR-Spektrum (COSY-Spektrum^[11]) von 1 (Abb. 2) bestätigt. Sämtliche $^1\text{J}(\text{PP})$ -Kopplungen der direkt verbundenen und nicht-entarteten P-Atome treten als „cross-peaks“ auf.

Das P_{21}^{3-} -Ion ist die größte bekannte isolierte $\text{P}_n(m)$ -Baugruppe. In der von von Schnering et al.^[12] synthetisierten Verbindung K_4IP_{21} sind diese P_{21}^{3-} -Gruppen unter Öffnung ihrer Dreiringe zu einer polymeren $[\text{P}_7]$ -Struktur verknüpft. Das isolierte $\text{P}_{21}(3)$ -Gerüst ist als Konjunktio-Phosphan aus einer Norbornan-analogen $\text{P}_7(5)$ -Einheit und zwei Deltacyclan-analogen $\text{P}_9(3)$ -Strukturelementen aufgebaut, die über die Zweierbrücken als gemeinsame

[*] Prof. Dr. M. Baudler, D. Düster, Dr. K. Langerbeins, J. Germeshausen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 141. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 140. Mitteilung: M. Baudler, R. Heumüller, K. Langerbeins, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

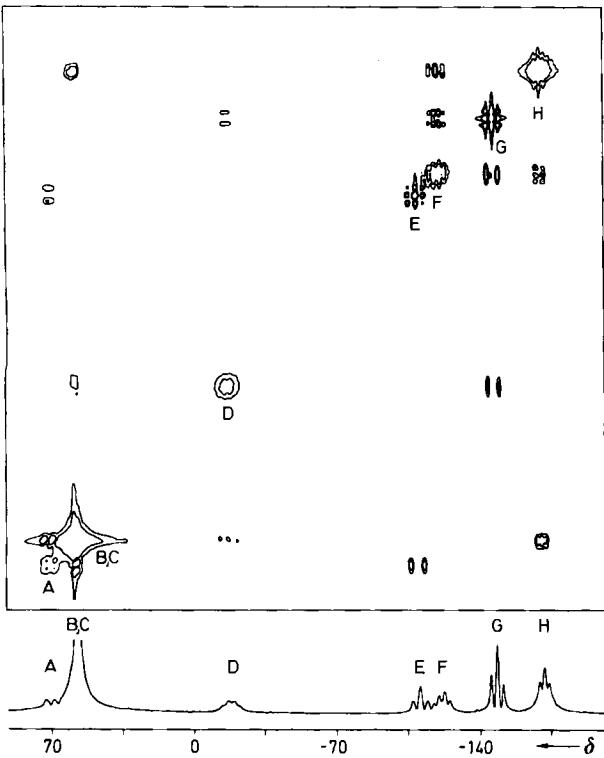


Abb. 2. Oben: Homoskalar-korreliertes 2D-³¹P-NMR-Spektrum (COSY-90) von Na_3P_{21} in Tetrahydrofuran/Dimethylformamid/[D₆]Dimethylformamid bei 243 K, Multiplikation der FIDs mit einer Gauß-Funktion ($\text{LB} = -100$, $\text{GB} = 0.05$) in beiden Dimensionen, Matrixgröße 512 × 2048, Transformationsgröße 1024 × 2048, Meßfrequenz 121.497 MHz, Meßzeit ca. 42 h. Unten: Projektion auf die F₂-Achse.

Nullbrücken zu zwei Pentalan-analogen $\text{P}_8(6)$ -Teilgerüsten verbunden sind. Das entsprechende Polycycloalkan $\text{C}_{21}\text{H}_{24}$ ist seit einiger Zeit bekannt^[13].

Eingegangen am 21. Dezember 1983 [Z 660]

[1] M. Baudler, W. Faber, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3394.

[2] M. Baudler, O. Exner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1268.

[3] Arbeitsvorschrift für 1: Unter Inertgas werden 3.0 g (0.097 g-atom) frisch destillierter weißer Phosphor in 150 mL THF mit 1.1 g (0.048 g-atom) Natriumpulver unter langsamem Röhren 2.5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung rot färbt und ein feiner schwarzer Niederschlag ausfällt. Nach Abfiltrieren des Feststoffs (Unterdruck) bei Raumtemperatur bewahrt man das Filtrat zur Kristallisation bei -20°C auf. Das ausgefallene Rohprodukt wird in der Kälte abfiltriert (ohne Unterdruck!) und fünfmal mit je 10 mL kaltem THF gewaschen. Lösen in 20 mL THF bei 0°C und erneute Kristallisation bei -20°C ergibt reines 1, das kalt abfiltriert und 15 s im Öl pumpenvakuum getrocknet wird; Ausb. 3.0 g Na_3P_{21} , 15 THF (36%). Weiteres 1 kann aus den Mutterlauge gewonnen werden.

[4] M. Baudler, D. Düster, unveröffentlicht.

[5] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch.* B 34 (1979) 1690.

[6] M. Baudler, K. Langerbeins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[7] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.

[8] M. Baudler, O. Exner, unveröffentlicht.

[9] M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger, W. Faber, *Z. Naturforsch.* B 35 (1980) 517; M. Baudler, T. Pontzen, *ibid.* 38 (1983) 955; M. Baudler, R. Heumüller, J. Hahn, unveröffentlicht.

[10] M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 20.

[11] R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350.

[12] H. G. von Schnering in A. L. Rheingold: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 327.

[13] J. J. Mrowca, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4012.

Stereoselektive Totalsynthese von Chlamydocin und Dihydrochlamydocin**

Von Ulrich Schmidt*, Albrecht Lieberknecht,
Helmut Griesser und Frank Bartkowiak

Chlamydocin **8**^[1], ein cyclisches Tetrapeptid von höchster cytostatischer Aktivität in vitro, wurde zusammen mit Dihydrochlamydocin **7** 1974 aus Kulturfiltraten von *Diheterospora chlamydosporia* isoliert und strukturell aufgeklärt^[1, 2]. Wir berichteten kürzlich^[3] über eine Synthese, bei der ein Gemisch aus Chlamydocin und *epi*-Chlamydocin entstand, denn die Epoxidation des entsprechenden Vinylketons verlief ohne asymmetrische Induktion durch den Peptidring^[***]. Wir beschreiben nun die stereoselektive Totalsynthese von **7** und **8** (Schema 1), bei der die *S,S*-Konfiguration an C⁸ und C⁹ der substituierten Aminodecan-säure mit (*R,R*)-Weinsäure gebildet und die *S*-Konfiguration an C² durch enantioselektive Hydrierung erhalten wird.

Für den Aufbau des C⁷-C¹⁰-Segmentes der (2*S*,8*S*,9*S*)-2-Amino-8-hydroxy-9,10-epoxydecansäure in **7** dient der Aldehyd **1**, der aus (*R,R*)-Weinsäure leicht zugänglich ist^[4]. Kondensation mit Triphenyl(4-trimethylsiloxy-butylienen)phosphoran^[7] und folgende Oxidation führt zum C₈-Aldehyd **2** (*E/Z*-Mischung), der mit *N*-Benzylloxycarbonyl-2-(dimethoxyphosphinyl)glycinmethylester^[8] zum Dehydroaminosäureester **3** (Diastereomerengemisch) kondensiert wurde.

Durch enantioselektive homogene Hydrierung der *E/Z*-Mischung mit dem Monsanto-Katalysator^[9] wurde mit hoher Enantioselektivität (*ee* > 98%) das (*S*)-Aminosäurederivat erhalten. Heterogene Hydrierung der C⁶-C⁷-Doppelbindung, Hydrogenolyse des Benzylethers und der Benzylloxycarbonyl-Schutzgruppe, Wiedereinführung der letztgenannten Schutzgruppe, Ersatz von OH durch Cl und Verseifung führten zur Aminosäure **4**, aus der nach konventionellen Methoden der Tetrapeptid-pentafluorophenylester **5** aufgebaut wurde. Ringschluß nach der von uns entwickelten Methode^[10] ergab in hoher Ausbeute das Cyclopeptid **6**. Dabei wurde auch nicht die geringste Racemisierung am Prolin beobachtet, die zu einem Cyclotetrapeptid mit drei (*S*)-Aminosäuren führen müßte. Solche Isomere bilden sich in dieser Reihe nur in äußerst geringer Ausbeute und sind bei der Chromatographie leicht zu erkennen. – Hydrolyse des Ketals und Epoxidbildung ergaben Dihydrochlamydocin **7**, das mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD)/Dimethylsulfoxid (DMSO)/Dichloressigsäure zu Chlamydocin **8** oxidiert wurde. NMR-Spektren und α_D^{20} -Werte der Syntheseprodukte waren mit denen der Naturstoffe identisch. Die Übereinstimmung der CD-Spektren zeigt Abbildung 1.

[*] Prof. Dr. U. Schmidt, Dr. A. Lieberknecht, Dipl.-Ing. (FH) H. Griesser, Dipl.-Chem. F. Bartkowiak
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Über Aminosäuren und Peptide, 45. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der BASF unterstützt. Wir danken Dr. K. E. Koenig (Monsanto Research Corporation Laboratories) für [$\text{Rh}(\text{cod})(\text{dipamp})\text{BF}_3$], Dr. A. Closse (Sandoz AG) für eine Probe Dihydrochlamydocin und Chlamydocin, Dr. W. Rozdzinski für Massenspektren, Dr. J. Müller für zahlreiche CD-Spektren und Prof. Dr. P. Fischer für die Analyse von NMR-Spektren. – 44. Mitteilung: *U. Schmidt, Chimia* 37 (1983) 302.

[***] Anmerkung bei der Korrektur: Nach Einreichung des Manuskripts wurde eine weitere, nichtstereoselektive Synthese von Chlamydocin/*epi*-Chlamydocin bekannt: D. H. Rich, J. Gardner, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5305.