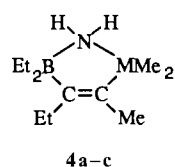


M' = Na, oder für **2b**, M' = K, in THF bei 25 °C ($\delta = -166.0$) gegenüber dem Wert bei -50 °C ($\delta = -175.6$) nur wenig ändert. Somit konkurriert in THF die Sn-N- mit der M'-N-Wechselwirkung bei Raumtemperatur erfolgreich, d.h. die koordinative Sn-N-Bindung ist stärker als die koordinative Si-N-Bindung. Für **2c**, M' = Na, wird in THF bei 25 °C nur ein sehr breites ^{207}Pb -NMR-Signal bei $\delta \approx -50$ gefunden, das ähnlich liegt wie das Signal in Toluol ($\delta = -56.0$). Nach Zugabe von [18]Krone-6 verschwindet das ^{207}Pb -NMR-Signal, was mit der Dynamik des Gleichgewichts (b) zu begründen ist. Dagegen wird durch den Kronenether das ^{29}Si -NMR-Signal von **2a**, M' = Na, in THF (25 °C) von $\delta = -18.6$ auf -78.7 verschoben. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß bei Raumtemperatur die Stärke der koordinativen M-N-Bindung in der Reihe $\text{Sn} > \text{Si} > \text{Pb}$ abnimmt.

Die $\delta(\text{M})$ -Werte von **2** werden deutlich von der Erhöhung der Koordinationszahl von M beeinflusst. Als bestes Bezugssystem bieten sich die neutralen Fünfring-Verbindungen **4**^[12] an: Eine der anionischen Gleichgewichtskomponenten



von **2** · (THF)_{n-1} [Gl (2)] unterscheidet sich von diesen nur durch eine zusätzliche Methylgruppe an M und die negative Gesamtladung. $\Delta\delta(^{29}\text{Si}) = [\delta(\text{Si}_{2a}) - \delta(\text{Si}_{4a})]$, Tabelle 1] liegt mit ca. -100 im gleichen Bereich wie $\Delta\delta(^{29}\text{Si})$ für spirocyclische pentakoordinierte und tetrakoordinierte Cyanosilicate^[4c]. Ebenso entspricht $\Delta\delta(^{119}\text{Sn}) = -291.6$ sehr gut dem $\Delta\delta(^{119}\text{Sn})$ -Wert von -277 für $[\text{Me}_3\text{Sn}]^\ominus$ und $\text{Me}_4\text{Sn}^{[7]}$.

Für pentakoordiniertes M in **2** wird eine verzerrt trigonalpyramidale Umgebung erwartet, wobei die NH₂-Gruppe bevorzugt axial^[13] und das olefinische C-Atom stets äquatorial ausgerichtet sein sollte. Die zweite axiale Position müßte demnach von einer Methylgruppe besetzt sein. Die niedrige Aktivierungsenergie für die Pseudorotation bei der Koordinationszahl 5 für M bedingt, daß die Signale für die MMe₃-Gruppe weder für **2a** noch für **2c** im ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektrum bis -95 °C aufgespalten sind. Bei **2c** wird das dynamische Verhalten offenkundig, da bei -90 °C keine ^{207}Pb -Satellitensignale [$^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$] mehr zu beobachten sind (anders als bei -80 °C). Bei **2b** sieht man für die Me₃Sn-Gruppe bei ca. -80 °C im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale im Verhältnis 1:2. Für die Aktivierungsenergie des Platzwechsels der Methylgruppen gilt $\Delta G^*_{-75^\circ\text{C}} = 42 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$. Die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale des Signals geringerer Intensität (SnMe_{ax}-Einheit) lassen sich nicht sicher zuordnen, während für das andere Signal (SnMe_{2(aq)}}-Einheit) $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 450 \text{ Hz}$ beträgt. Da der Mittelwert für $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ bei -20 °C (308.7 Hz) bekannt ist, ergibt sich für die axiale Methylgruppe $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 26 \text{ Hz}$, im Einklang mit dem erwartungsgemäß geringen s-Charakter des Sn-C_{ax}-Hybridorbitals (vgl. auch mit den extrapolierten Werten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ von 441 Hz und 17 Hz für die äquatorialen bzw. axialen Methylgruppen in $[\text{Me}_3\text{Sn}]^\ominus$ ^[7]).

Eingegangen am 21. Februar 1989 [Z 3188]

- [1] a) R. Damrauer, S. E. Danahey, *Organometallics* 5 (1986) 1490; b) S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. N. Alexeev, *Top. Curr. Chem.* 131 (1986) 191; c) V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, M. G. Voronkov, *Main Group Met. Chem.* 11 (1988) 109; d) D. Schinzer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 28.

- [2] a) R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *Tetrahedron* 39 (1983) 999; b) R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, M. Perrot, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1271; c) B. Becker, R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. Hemer, *J. Organomet. Chem.* 359 (1989) C 33; d) J. J. Eisch, C. S. Chiu, *ibid.* 358 (1988) C 1.
- [3] M. G. Voronkov, *Top. Curr. Chem.* 84 (1979) 77.
- [4] a) H. Bürger, *Angew. Chem.* 85 (1973) 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 474; b) R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 158; c) D. A. Dixon, W. R. Hertler, D. B. Chase, W. B. Farnham, F. Davidson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4012.
- [5] a) Ausnahmen: Gasphasen-Studien lassen auf kurzlebige anionische pentakoordinierte Spezies mit vier oder sogar fünf Si-C-Bindungen schließen [5b], und 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisilacyclododecan („[12]Silakrone-3“) hat Transporteigenschaften für Cl[⊖] und Br[⊖]-Ionen, die auf die Erhöhung der Koordinationszahl des Siliciums zurückgeführt werden [5c]; b) R. Damrauer, L. W. Burggraf, L. P. Davis, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6601; c) M. E. Jung, H. Xia, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 297.
- [6] K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) C 13.
- [7] H. J. Reich, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2102.
- [8] a) **1a**: P. Binger, R. Köster, *Synthese* 1973, 309; b) **1b**: G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1400; c) **1c**: B. Wrackmeyer, *Int. J. Spectrosc.* 1 (1982) 201.
- [9] Zu einer Suspension von 0.40 g (10 mmol) Natriumamid oder 0.56 g (10 mmol) Kaliumamid in 15 mL Toluol gibt man bei -78 °C äquimolare Mengen der Verbindungen **1a-c**, erwärmt die Mischungen auf 0 °C und rührt 2 h. Nach Abkondensieren von Toluol im Vakuum erhält man quantitativ **2a-c** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die sich mäßig in Toluol und Benzol, jedoch sehr gut in THF lösen. - ^1H -NMR (300 MHz) der Na-Verbindungen in $[\text{D}_6]\text{THF}$, -70 °C: **2a**: $\delta = -0.17$ (s, 9H; Me₃Si), 0.0 (m, 4H), 0.53 (t, 6H; Et₂B), 1.52 (s, 3H; =CMe), 1.95 (q, 2H), 0.73 (t, 3H; =CEt). - **2b**: $\delta [J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})/\text{Hz}] = -0.67$ (br. s, 2H; NH₂), -0.32 (br. s, 9H; Me₃Sn), -0.18 (m, 2H), 0.05 (m, 2H), 0.52 (t, 6H; Et₂B); 1.71 [71.7] (s, 3H; =CMe), 2.03 (q, 2H), 0.79 (t, 3H; =CEt). - **2c**: $\delta [J(^{207}\text{Pb}^1\text{H})/\text{Hz}] = -1.04$ [ca. 40] (br. s, 2H; NH₂), 0.21 [41.5] (s, 9H; Me₃Pb), -0.47 (m, 2H), 0.28 (m, 2H), 0.54 (t, 6H; Et₂B), 2.00 [149.8] (s, 3H; =CMe), 2.03 (q, 2H), 0.80 (t, 3H; =CEt).
- [10] **2a, b** lassen sich in Toluol sowie in THF nach Gleichung (1) erhalten. **2c** reagiert in THF rasch mit **1c** weiter, wobei unter anderem ein neues Tetraorganoborat-Ion, $(\text{E})[\text{Me}_3\text{PbC}(\text{Me})\text{C}(\text{Et})\text{BEt}_2\text{Me}]^\ominus$, nachgewiesen werden kann; charakteristische NMR-Daten: $\delta(^{13}\text{C})$ [$^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})/\text{Hz}$] 21.9 (BCH₂) [41.4], 10.3 (BCH₃) [42.5]; $\delta(^{11}\text{B}) = -13.9$, $\delta(^{207}\text{Pb})$ [$^1J(^{207}\text{Pb}^{11}\text{B})/\text{Hz}$] -66.7 [54.8]. Wird **2c** in Toluol hergestellt, sind seine Lösungen in THF stabil.
- [11] a) R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 972; b) R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 120 (1987) 669.
- [12] a) **4a**: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, unveröffentlicht; b) **4b**: S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 845; c) **4c**: K. Horchler, B. Wrackmeyer, unveröffentlicht.
- [13] a) R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 257; b) R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 433; c) R. Willem, M. Gielen, J. Meunier-Piret, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 335; d) D. Schomburg, R. Krebs, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1378.

Synthese von (S,S)-Diisotyrosin und dessen Einbau in ein Ansatripeptid**

Von Ulrich Schmidt*, Regina Meyer, Volker Leitenberger und Albrecht Lieberknecht

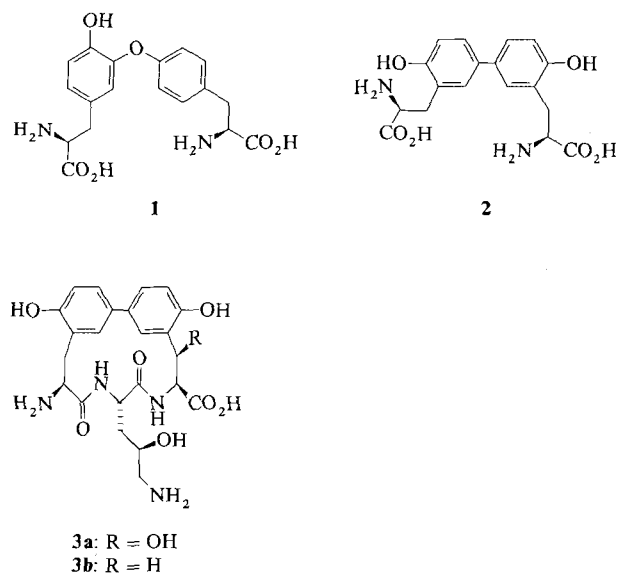
In zahlreichen biologisch hochaktiven Stoffwechselprodukten von Pilzen und Bakterien hat man als charakteristische Bausteine Diaminodicarbonsäuren aufgefunden, die – wie im Pflanzenstoffwechsel – biogenetisch durch dimerisierende, radikalische Oxidation hydroxylierter Phenylalanine entstanden sind.

* Prof. Dr. U. Schmidt, Dipl.-Chem. R. Meyer, Dipl.-Chem. V. Leitenberger, Dr. A. Lieberknecht
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

** Aminosäuren und Peptide, 72. Mitteilung; Cyclopeptide, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der BASF AG gefördert. – 71. Mitteilung: U. Schmidt, M. Kroner, H. Griesser, *Synthesis*, im Druck; 16. Mitteilung: U. Schmidt, U. Beutler, A. Lieberknecht, *Angew. Chem.* 101 (1989) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 333.

Diphenyletherstrukturen wurden in den Cyclopeptiden Piperazinomycin^[1], OF-4949 I–IV^[2], K-13^[3], Bouvardin und Desoxybouvardin^[4], RA I–VII^[5] und den sehr komplexen Glycopeptidantibiotica Vancomycin, Teicoplanin und Ristocetin^[6] gefunden. Isodityrosin **1** wurde im Rahmen der Synthese von Piperazinomycin^[7], Desoxybouvardin^[8], OF-4949^[9–11] und K-13^[11] hergestellt.

Biphenylstrukturen hat man in einigen Glycopeptidantibiotica^[6] nachgewiesen. WS-43708 A (**3a**) und B (**3b**)^[12], hochwirksame antibakterielle Stoffwechselprodukte aus *Streptomyces griseorubiginosus* No-43708, enthalten als charakteristischen Baustein Diisotyrosin **2** (3,3'-(*p,p'*-Dihydroxybiphenyl-*m,m'*-diyl)dialanin) und sein β -Hydroxyderivat.



Wir synthetisierten Diisotyrosin ethermaskiert und mit vier differenzierten Schutzgruppen an Amino- und Carboxygruppen (Schema 1, **11a, b**; physikalische Daten siehe Tabelle 1).

Das Biphenylgerüst wurde durch eine Pd⁰-katalysierte Arylborsäure-Arylbromid-Kupplung^[13] aus **6** und **8** gebildet. Schlüsselreaktionen beim Aufbau der Aminosäureinheiten waren Kondensationsreaktionen der Aldehyde **4** und **9** mit (Dialkoxylphosphoryl)glycinestern^[14] zu Didehydroaminosäureverbindungen und deren enantioselektive und diastereoselektive Hydrierung. Da der Homogenkatalysator [Rh(dipamp)][®]^[15] nur sehr langsam und ohne hohe

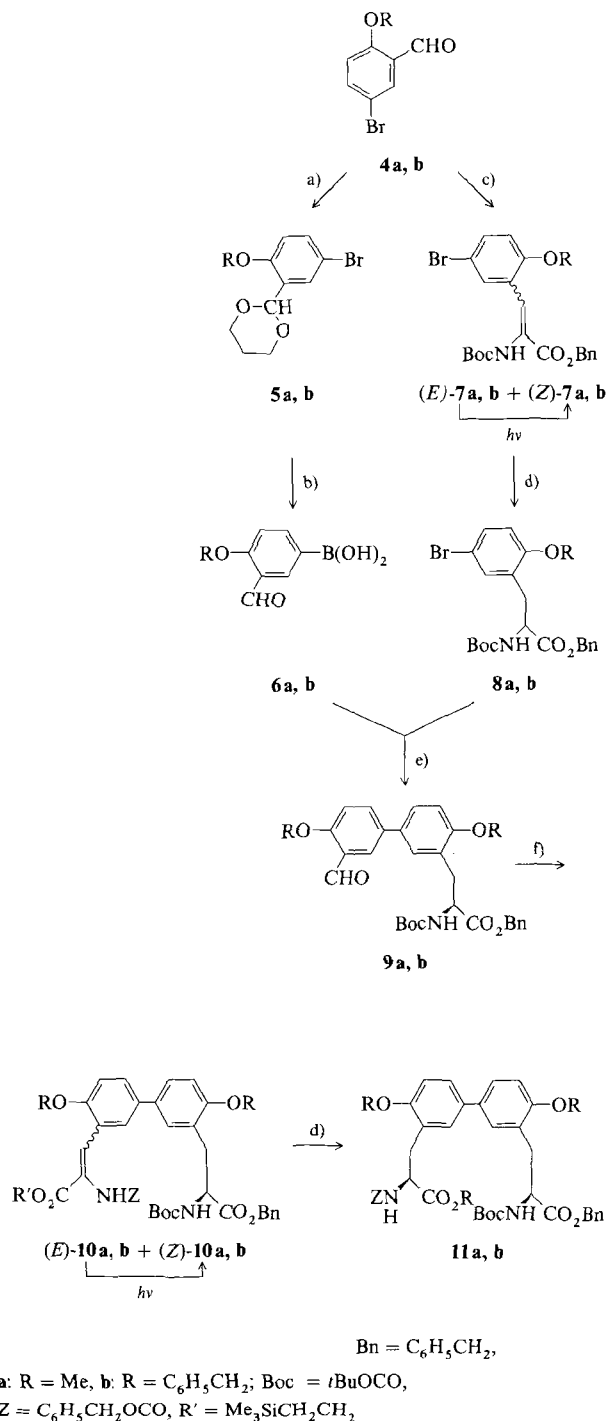


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **11a, b** und **16**.

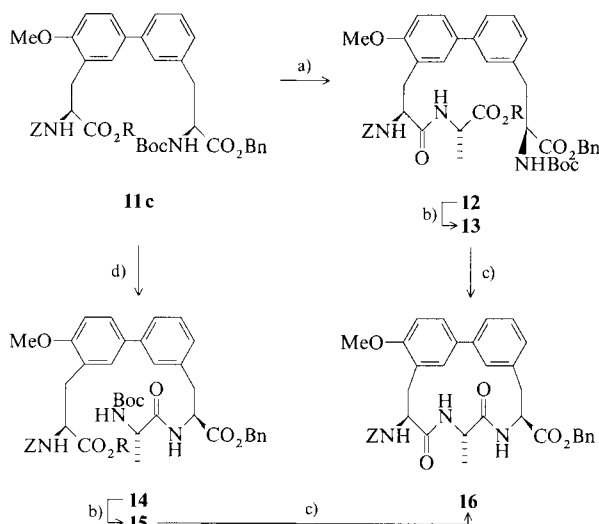
11a : ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 0.01 (s; 9 H), 0.93 (dd, <i>J</i> = 7.8, 9.3 Hz; 2 H), 1.36 (s; 9 H), 3.05–3.15 (m; 4 H), 3.83 (s; 3 H), 3.84 (s; 3 H), 4.14–4.22 (m; 2 H), 4.57–4.62 (m; 2 H), 5.04 (d, <i>J</i> = 0.9 Hz; 2 H), 5.12 (s; 2 H), 5.27 (d, <i>J</i> = 0.9 Hz; 2 H), 5.52 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz; 1 H), 6.83–6.89 (m; 2 H), 7.24–7.38 (m; 14 H); korrekte Elementaranalyse; [α] _D ²⁰ = +3.95 (<i>c</i> = 1.60; CHCl ₃)
11b : ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = −0.03 (s; 9 H), 0.88 (t, <i>J</i> = 8.3 Hz; 2 H), 1.35 (s; 9 H), 3.06–3.25 (m; 4 H), 4.07–4.17 (m; 2 H), 4.58–4.65 (m; 2 H), 5.00–5.12 (m; 8 H), 5.37 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz; 1 H), 5.60 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz; 1 H), 6.92 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz; 2 H), 7.23–7.47 (m; 24 H); korrekte Elementaranalyse; [α] _D ²⁰ = +11.23 (<i>c</i> = 1.44; CHCl ₃)
16 : ¹ H-NMR (300 MHz, [D ₆]DMSO): δ = 1.19 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz; 3 H), 2.79 (dd, <i>J</i> = 2.0, 12.6 Hz; 1 H), 3.01–3.27 (m; 3 H), 3.57 (s; 3 H), 4.68–4.87 (m; 3 H), 5.06 (d, <i>J</i> = 2.6 Hz; 2 H), 5.20 (s; 2 H), 6.30 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz; 1 H), 6.97 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz; 1 H), 7.10 (s; 1 H), 7.26–7.52 (m; 15 H), 8.74 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz; 1 H), 9.07 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz; 1 H); MS (20 eV): <i>m/z</i> 635.5 (<i>M</i> ⁺ , 22%), 527.3 (<i>M</i> ⁺ − 108, 100)

Schema 1. a) 1,3-Propandiol/BF₃ · Et₂O/Toluol/Rückfluß/4 h, **5a**: 87%, **5b**: 81%. b) 1. Mg/THF/20 °C/2 h, 2. B(OCH₃)₃/−60 bis 20 °C/6 h, 3. H⁺/H₂O, **6a**: 64%, **6b**: 50%. c) *N*-*tert*-Butoxycarbonyl-2-(dimethoxyphosphoryl)glycinbenzylester/KOtBu/CH₂Cl₂/−60 bis 20 °C/14 h, **7a**: 84% (*E*:*Z* 30:70), **7b**: 80% (*E*:*Z* 37:63). d) [Rh(dipamp)][®]/H₂/CH₃OH/20 °C/72 h, quant. e) Pd(PPh₃)₄/THF/2 m Na₂CO₃/Rückfluß/14 h, **9a**: 86%, **9b**: 62%. f) *N*-Benzoyloxycarbonyl-2-(dimethoxyphosphoryl)glycin-(2-trimethylsilylethyl)ester/KOtBu/CH₂Cl₂/−60 bis 20 °C/14 h, **10a**: 89% (*E*:*Z* 41:59), **10b**: 91% (*E*:*Z* 37:64).

Stereoselektivität *E*-Didehydroaminosäurederivate hydriert, haben wir nur *Z*-**7a, b** und *Z*-**10a, b** hydriert und die *E*-Verbindungen durch photochemische Isomerisierung in die *Z*-Verbindungen überführt. Die Enantioselektivität bzw. Diastereoselektivität der Hydrierungen war > 99%. Die für die spätere Cyclopeptidsynthese erforderlichen Amino- und Carboxy-Schutzgruppen am Diisotyrosin wurden schon

beim Aufbau der Didehydroaminosäuren mit entsprechend geschützten (Dialkoxyphosphoryl)glycinestern^[14] eingeführt.

Mit der Monomethoxyverbindung **11c** – analog **11a**, **b** synthetisiert – und (*S*)-Alanin wurde das Ansatripeptid **16** aufgebaut (Schema 2). Für den erfolgreichen Ringschluß über ω -Amino-pentafluorphenylester^[16] zum Ansapeptid ist oft die Verknüpfungsstelle entscheidend, und wir haben deshalb die Cyclisierung an der Carboxygruppe und an der Aminogruppe des Diisotyrosins untersucht. Dazu wurden mit konventionellen Methoden die Peptide **12** und **14** aufgebaut, die Trimethylsilylether mit Fluorid-Ionen gespalten und die Carbonsäuren mit EDCI^[17]/Pentafluorphenol zu den Pentafluorphenylestern **13** und **15** umgesetzt. Nach Deblockierung der *N*-Schutzgruppe mit Trimethylsilyltriflat in Dichlormethan ließ man die Lösung der offenkettigen



11c, **12**, **14**: R = Me₃SiCH₂CH₂; **13**, **15**: R = C₆F₅

Schema 2. a) 1. Bu₄NF/DMF/1 h, 2. (*S*)-Alanin-(2-trimethylsilylethyl)ester/EDCI/Hydroxybenzotriazol/CH₂Cl₂/–15 °C bis 20 °C/14 h, 82%. b) 1. Bu₄NF/DMF/1 h, 2. C₆F₅OH/EDCI/CH₂Cl₂/–15 bis 20 °C/14 h. c) 1. Me₃SiOSO₂CF₃/CH₂Cl₂/–40 bis 20 °C/2 h, 2. CHCl₃/gesätt. NaHCO₃/20 °C/3 h, 80%. d) 1. Me₃SiOSO₂CF₃/CH₂Cl₂/–40 bis 20 °C/2 h, 2. Boc-(*S*)-Ala-OH/EDCI/CH₂Cl₂/–15 bis 20 °C/14 h, 85%.

Pentafluorophenylester in eine stark gerührte Mischung aus CHCl₃/gesätt. NaHCO₃ eintropfen und isolierte die Ringverbindung **16** (Tabelle 1) in 80 % Ausbeute aus beiden Vorstufen **13** und **15**.

Eingegangen am 28. Februar 1989 [Z 3209]

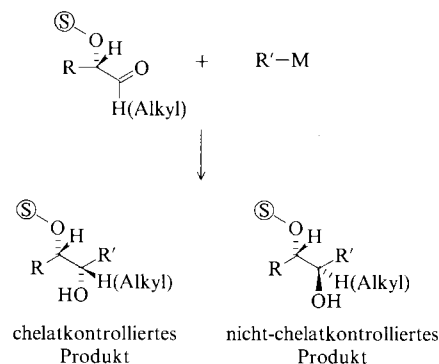
- [6] Übersicht: D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 364.
 [7] S. Nishiyama, K. Nakamura, Y. Suzuki, S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4481.
 [8] T. Inaba, I. Umezawa, M. Yuasa, T. Inoue, S. Mihashi, H. Itokawa, K. Ogura, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2958.
 [9] S. Nishiyama, Y. Suzuki, S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 559.
 [10] U. Schmidt, D. Weller, A. Holder, A. Lieberknecht, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3227.
 [11] D. A. Evans, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1063.
 [12] Isolierung und Struktur: M. Ezaki, M. Iwami, M. Yamashita, S. Hashimoto, T. Komori, K. Umehara, Y. Mine, M. Kohsaka, H. Aoki, H. Imanaka, *J. Antibiot.* 38 (1985) 1453; I. Uchida, N. Shigematsu, M. Ezaki, M. Hashimoto, H. Aoki, H. Imanaka, *ibid.* 38 (1985) 1462; I. Uchida, M. Ezaki, N. Shigematsu, M. Hashimoto, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1342; R. Kannan, D. H. Williams, *ibid.* 52 (1987) 5435.
 [13] M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5093.
 [14] U. Schmidt, A. Lieberknecht, J. Wild, *Synthesis* 1984, 53.
 [15] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5946; dipamp = *P,P'*-Ethylenbis[*o*-methoxyphenyl(phenyl)phosphan].
 [16] U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, J. Talbiersky, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3261; im zweiphasigen System: U. Schmidt, R. Utz, A. Lieberknecht, H. Griesser, B. Potzoli, J. Bahr, K. Wagner, P. Fischer, *Synthesis* 1987, 236; U. Schmidt, M. Kroner, H. Griesser, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 4407.
 [17] EDCI = 1-[3-(Dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimid-hydrochlorid.

Nicht-chelatkontrollierte Additionen von 1-Brom-1-lithio-1-alkenen an *O*-geschützte Lactaldehyde**

Von Manfred Braun* und Hellmut Mahler

In memoriam Hans Musso

Acyclische chirale α -Alkoxyaldehyde und α -Alkoxyketone reagieren mit Grignardreagentien^[1] sowie mit einer Reihe anderer Organometallverbindungen^[2] nach Cram's cyclischem Modell^[3] und liefern so bevorzugt das „chelatkontrollierte“^[4] Produkt (Schema 1, links). Dagegen ist die „Nicht-Chelatkontrolle“ (Schema 1, rechts), gelegentlich



Schema 1. ⊙: Schutzgruppe; M: z. B. Li, MgX, ZnX, TiX₃.

- [1] Isolierung und Struktur: S. Tamai, M. Kaneda, S. Nakamura, *J. Antibiot.* 35 (1982) 1130; M. Kaneda, S. Tamai, S. Nakamura, T. Hirata, Y. Kushi, T. Suga, *ibid.* 35 (1982) 1137.
 [2] Isolierung und Struktur: S. Sano, K. Ikai, H. Kuroda, T. Nakamura, A. Obayashi, Y. Ezure, H. Enomoto, *J. Antibiot.* 39 (1986) 1674; S. Sano, K. Ikai, K. Katayama, K. Takesako, T. Nakamura, A. Obayashi, Y. Ezure, H. Enomoto, *ibid.* 39 (1986) 1685.
 [3] Isolierung und Struktur: H. Kase, M. Kaneko, K. Yamada, *J. Antibiot.* 40 (1987) 450; T. Yasuzawa, K. Shirahata, H. J. Sano, *ibid.* 40 (1987) 455.
 [4] Isolierung und Struktur: S. D. Jolad, J. J. Hoffman, S. J. Torrance, R. M. Weidhopf, J. R. Cole, S. K. Arora, R. B. Bates, R. L. Gargiulo, G. R. Kriek, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8040.
 [5] Isolierung und Struktur: H. Itokawa, K. Takeya, N. Mori, T. Hamanaka, T. Sonobe, K. Mihara, *Chem. Pharm. Bull.* 32 (1984) 284; H. Itokawa, K. Takeya, K. Mihara, N. Mori, T. Hamanaka, T. Sonobe, Y. Iitaka, *ibid.* 31 (1983) 1424.

[*] Prof. Dr. M. Braun, Dipl.-Chem. H. Mahler
 Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität
 Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF AG (Chemikalienspenden) gefördert.