

- [10] Auf Anfrage stellen die Autoren sowohl die explizite Funktion zur Verfügung, die das Chromatogramm eines D-HPLC-Experiments beschreibt, als auch das Computerprogramm zur Chromatogrammsimulation.
- [11] J. P. Foley, J. G. Dorsey, *J. Chromatogr. Sci.* 22 (1984) 40.
- [12] Bei Stoffen mit mittleren scheinbaren Retentionszeiten ($t_A < t' < t_B$) wurden die Mittelwerte $N' = (N_A + N_B)/2$ und $t' = (t_A + t_B)/2$ benutzt. Andere Arten der Abhängigkeit führen zu keiner signifikanten Änderung der Chromatogramme.
- [13] Die mit dieser Simulationsmethode erhaltenen \bar{k} - und \bar{k}' -Werte sind mit einer Schwankungsbreite von etwa 4% reproduzierbar. Diese Zahl wurde ermittelt, indem der Einfluß der chromatographischen (t , N und τ) und kinetischen Parameter (\bar{k} und \bar{k}') auf die Übereinstimmung von simulierten und experimentellen Chromatogrammen untersucht wurde.
- [14] Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten, die aus Chromatogrammsimulationen von D-HPLC-Versuchen bei konstanter Temperatur, aber mit unterschiedlichen Eluentenfließgeschwindigkeiten abgeleitet wurden, stimmten stets mit einer Standardabweichung von ca. 8% überein. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung des in [13] beschriebenen Befundes ein Fehler der Simulationsmethode von ca. 8%.
- [15] Die größte Differenz zwischen \bar{k}/\bar{k}' - und \bar{k}_m/\bar{k}'_m -Werten bei der Epimerisierung von 1 entspricht 35% von \bar{k}_m , was als unbedeutend eingestuft werden kann (siehe [16]). Die Gründe für diese Ähnlichkeit liegen in Nahbereichs- und schwachen Wechselwirkungen der Verbindungen mit der mobilen und der stationären Phase.
- [16] Sogar Abweichungen der Geschwindigkeitskonstanten von mehr als 50% ihres genauen Wertes führen nur zu Fehlern von ca. 2% bei der Berechnung der Energiebarriere mit der Eyring-Gleichung.
- [17] Dieser ΔG^\ddagger -Wert wurde aus $\Delta H^\ddagger[\text{meso} \rightarrow d \text{ (oder } h)] = 91 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger[\text{meso} \rightarrow d \text{ (oder } h)] = -24 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ berechnet, wobei die statistische Korrektur der Entropie mit einem Faktor $+ R \ln 2$ berücksichtigt wurde: J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [18] J. Veciana, M. I. Crespo, *1st Int. Symp. Separation of Chiral Molecules*, Paris 1988. Dieser ΔG^\ddagger -Wert wurde aus den thermodynamischen Parametern des Prozesses (M)-2 \rightleftharpoons (P)-2 berechnet, die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2 im Temperaturbereich 335–383 K durch Spektrensimulation (D-NMR4) bestimmt wurden.
- [19] O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5608.
- [20] Kapazitätsfaktoren sind mit den Verteilungskoeffizienten durch $K' = \beta k'$ verknüpft, wobei β das Phasenverhältnis ist; siehe C. F. Poole, S. A. Schuette: *Contemporary Practice of Chromatography*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [21] Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität hat für Schema 1 b die Form $K_B/k'_A = K_B/K_A = \bar{k}_m \bar{k}'_i / (\bar{k}_m \bar{k}'_i)$; siehe [3 b, 4].
- [22] Die Autoren danken Prof. A. Mannschreck und seiner Gruppe (Universität Regensburg) für die Möglichkeit, mehrere ihrer D-HPLC-Experimente mit dieser Methode zu analysieren.

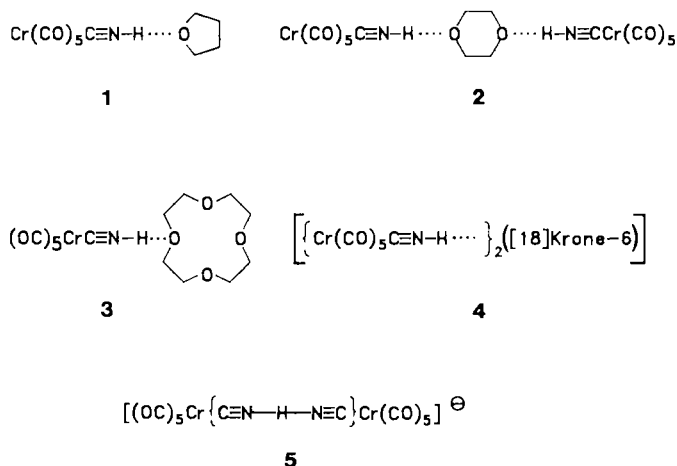
Molekulare und ionische Isoblausäureaddukte mit N-H...O- und „superkurzen“ N-H...N-Wasserstoffbrücken: Metall-stabilisierte Hydrogenbisisocyanide**

Von Eberhard Bär, Joachim Fuchs, Dirk Rieger, Francisco Aguilar-Parrilla, Hans-Heinrich Limbach und Wolf P. Fehlhammer*

Kurze und kürzeste Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie besonders in homonuclearen Molekül-Ion-Assoziaten AHA^\ominus ($\text{A}^\ominus = \text{Anionbase}$, z. B. Hal^\ominus) und BHB^\oplus ($\text{B} = \text{Neutralbase}$, z. B. N-Heterocyclen) auftreten, sind Gegenstand intensiver theoretischer wie experimenteller Untersuchungen^[1]. Dabei dürfte das Interesse an H-verbrückten Cyanid- und Blausäuresystemen^[2] über den bloßen Bin-

dungsaspekt hinaus wesentlich in deren Fähigkeit zu spontaner Aggregation und Selbstkondensation zu biologisch relevanten Folgeprodukten $[\text{HCN}]_n$ (n z. B. 2, 5 (Adenin)^[3] und größer) begründet sein. Diese Eigenschaft ist wiederum eng mit Fragen der chemischen Evolution verknüpft^[4, 5].

Auch die erst kürzlich in interstellaren Materiewolken entdeckte Isoblausäure HNC wird mit der präbiotischen organischen Synthese in Zusammenhang gebracht^[6]. Die ausgeprägte Neigung dieser Säure zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen entdeckten wir bei der Herstellung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$ in THF, bei der das sublimierbare (!) Etherat 1 erhalten wurde. Daraufhin synthetisierten wir gezielt weitere Addukte mit cyclischen Ethern (z. B. 2) und Kronenethern (3, 4), die selektiv ein oder zwei Isoblausäurekomplexmoleküle aufnehmen^[7]. Für 2 bestimmten wir röntgenographisch einen N(H)...O-Abstand von 2.877(11) Å^[8], dessen recht geringe Differenz zur Summe der van-der-Waals-Radien von Stickstoff und Sauerstoff (2.93 Å) eine nur schwache H-Bindung anzeigt. Allerdings sollte den Atomabständen aus dieser Messung aufgrund des mangelhaften Datensatzes kein zu hohes Gewicht zugemessen werden.



Stärkere Wasserstoffbrückenbindungen erwarteten wir in Addukten des (zumindest formal) symmetrischen Typs AHA^\ominus 5 ($\text{A}^\ominus = [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^\ominus$), der sich aus Pentacarbonyl(isoblausäure)chrom und dessen konjugierter Base bilden sollte. Seit langem weiß man, daß derartige Bauelemente in den Kristallstrukturen von „Cyanometallsäuren“ vorliegen und deren koordinationspolymeren Aufbau bedingen^[9]. Auch sind die bei diesem Brückentyp resultierenden N(H)...N-Abstände sehr kurz; der bislang kürzeste wurde mit 2.582(4) Å im hochsymmetrischen, dreidimensional H-vernetzten $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ gemessen^[10]. Beachtung verdient in diesem Zusammenhang die Voraussage einer überraschend hohen Stabilität für $[\text{NCHCN}]^\ominus$ ^[12], die von der Stabilität der „Isoform“ $[\text{CNHNC}]^\ominus$ noch übertroffen werden dürfte^[11].

Tatsächlich kristallisieren aus Ether-überschichteten CH_2Cl_2 -Lösungen äquimolarer Mengen an $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$ und $(\text{ER}_4)[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ gelbe ($\text{ER}_4 = \text{NEt}_4$ (5a)) oder farblose Produkte ($\text{ER}_4 = \text{AsPh}_4$ (5b)) mit allen für das metallstabilisierte Hydrogenbisisocyanid-Ion 5 zu fordernden Eigenschaften. Dazu gehören in erster Linie extrem breite und langwellig verschobene $\nu(\text{NH})$ -Absorptionsbanden, die als ein dem IR-Bereich von ca. 1800–300 cm^{-1} überlagertes Kontinuum erscheinen. Auf starke Wasserstoffbrückenbindungen deuten auch die Tieffeldverschiebungen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Wasserstoffbrückenprotonen hin ($\delta =$

[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dr. E. Bär, Prof. Dr. J. Fuchs, D. Rieger Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

F. Aguilar-Parrilla, Prof. Dr. H.-H. Limbach Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

[**] Chemie der Isoblausäure, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert. – 6. Mitteilung: D. Rieger, F. E. Hahn, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 285.

11.2 (5a), 11.9 (5b)), die gut 2 ppm über die der NH...O-Addukte 1–4 hinausgehen. Daß die Wasserstoffbrücken überdies symmetrisch sind, wird durch nur einen Satz von ^{13}C -NMR-Resonanzsignalen ($\delta = 157.4$ s (CN), 216.5 (CO_{cis}), 219.1 (CO_{trans})) sowie durch die bandenarmen IR- und Raman-Spektren nahegelegt.

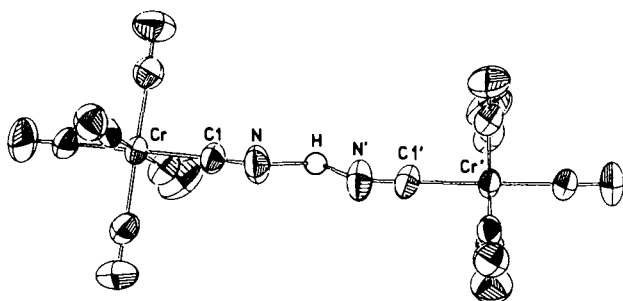
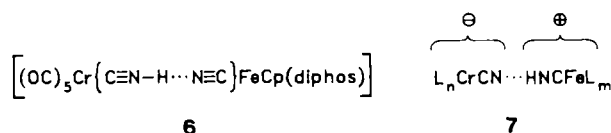


Abb. 1. Struktur von 5 in Kristallen von 5b (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.295(2)$, $b = 6.817(1)$, $c = 24.476(6)$ Å, $\beta = 100.85(1)^\circ$, $V = 1850.9$ Å 3 , $Z = 2$; 2824 gemessene Reflexe, davon 2552 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 271 verfeinerte Parameter, $R = 0.056$ ($R_w = 0.054$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Cr-C(O) $_{\text{trans}}$ 1.847(6), Cr-C(O) $_{\text{cis}}$ (Mittelwert) 1.894, Cr-C1 2.012(6), C1-N 1.167(8), N...N' 2.569(7); Cr-C1-N 178.8(5). Die aus der Differenz-Fourier-Synthese entnommene und verfeinerte H-Lage (ν -Koordinate) ist mit einem sehr hohen Auslenkungsparameter behaftet und damit nicht aussagekräftig (vgl. Text).

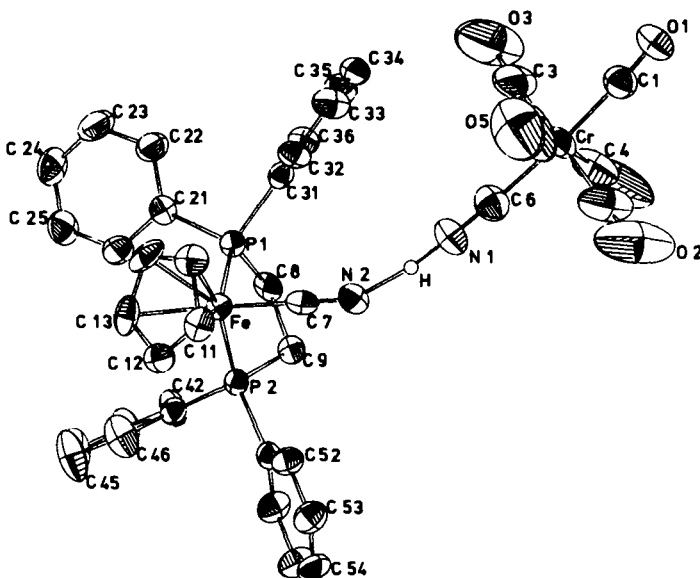
Die Röntgenstrukturanalyse von 5b (Abb. 1) $^{[12]}$ bestätigt die starke Brückenbindung: der N(H)...N-Abstand von 2.569(7) Å unterschreitet zumindest in der Tendenz selbst den in $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Da sich das Brücken-H-Atom nicht mit Sicherheit lokalisieren läßt, bleibt die Frage seiner *symmetrischen* Anordnung jedoch noch offen. Ohnehin ist wegen des mit dem Brückenmittelpunkt zusammenfallenden kristallographischen Symmetrieelements (C_2) keine Entscheidung darüber möglich, ob sich das Brücken-H-Atom in einem Einfach- oder einem Doppelminimumpotential bewegt $^{[13, 10b]}$.

Die Methode der Wahl, um detaillierte Informationen über Protonenbewegungen in NH...N-Wasserstoffbrücken zu erhalten, ist heute die hochauflösende Festkörper- ^{15}N -CPMAS-NMR-Spektroskopie (^1H -Kreuzpolarisation (CP), Probenrotation um den magischen Winkel (MAS)) unter ^1H -Entkopplung $^{[14]}$. Die bei 25 °C gemessenen Spektren $^{[15]}$ der Vergleichsverbindungen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}^{15}\text{NH}]$ und $\text{NaPr}_4[\text{Cr}(\text{C}^{15}\text{N})(\text{CO})_5]$ zeigen je ein Singulett bei $\delta \approx 135$ bzw. 273. Dagegen geben die beiden Stickstoffatome von ^{15}N -markiertem 5b (= 5b') zu nur einer Linie bei $\delta = 193$ ($\bar{\nu}_{1/2} = 38.5$ Hz) Anlaß, d. h. sie sind (wie nach der Röntgenstrukturanalyse von 5b zu erwarten) chemisch äquivalent. Der Wert von $\delta = 193$ ist dabei sowohl mit einem symmetrischen Doppelminimumpotential mit kleiner Energiebarriere als auch mit einem Einfachminimumpotential für die Protonenbewegung vereinbar. Überraschend werden jedoch für 5a' (= ^{15}N -markiertes 5a) zwei Signale bei $\delta = 209$ ($\bar{\nu}_{1/2} = 50.2$ Hz) und 178 ($\bar{\nu}_{1/2} = 53.5$ Hz) beobachtet. Dies bedeutet, daß die in 5b' festgestellte chemische Äquivalenz der beiden Stickstoffatome hier aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Ionen aufgehoben ist; die mittleren Abstände zwischen Brücken-H-Atom und den beiden Stickstoffatomen sind nicht mehr identisch. Messungen bei mehreren Temperaturen ergaben, daß die für 5a' beobachtete Signalaufspaltung, im Gegensatz zu der bei anderen durch intermolekulare Wechselwirkungen gestörten NH...N-Wasserstoffbrücken $^{[16]}$, von der Temperatur unabhängig ist. Wir werten das als einen ersten Hinweis darauf, daß der Protonenbewegung in 5a ein (unsymmetrisches) Einfachminimumpotential zugrunde liegt.

Das Handicap einer aufgezwungenen Kristallsymmetrie (siehe 5b) entfällt im heterodinuclearen *neutralen* Addukt 6 (diphos = Bis(diphenylphosphino)ethan), für das man frei-



lich auch keine ideal symmetrische H-Brücke erwartet. Dennoch überrascht auf den ersten Blick, wie asymmetrisch das hier eindeutig ermittelte Brücken-H-Atom zwischen den sich wiederum sehr nahen Cyano-N-Atomen positioniert ist (Abb. 2) $^{[12]}$.



(1.00 mmol) frisch sublimiertem $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$ in ebenfalls 20 mL CH_2Cl_2 getropft. Anschließend wird mit ca. 30 mL Diethylether vorsichtig überschichtet und auf -78°C gekühlt. Es entsteht ein schwach gelber kristalliner Feststoff (0.45 g, 55% Ausbeute; $\text{Fp} = 103^\circ\text{C}$ (Zers.)), der auf einer Glasfritte gesammelt und im Argonstrom getrocknet wird.

6: Eine Lösung von 220 mg (1.00 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$ und 545 mg (1.00 mmol) $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{Cp})\text{diphos}]$ [18] in 20 mL CH_2Cl_2 wird mit Petrolether (40–60°C) überschichtet. Bei -20°C bilden sich orangefarbene Kristalle in etwa 80% Ausbeute. $\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$ (Zers.).

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C,H,N).

Eingegangen am 4. Oktober 1990 [Z 4114]

CAS-Registry-Nummern:

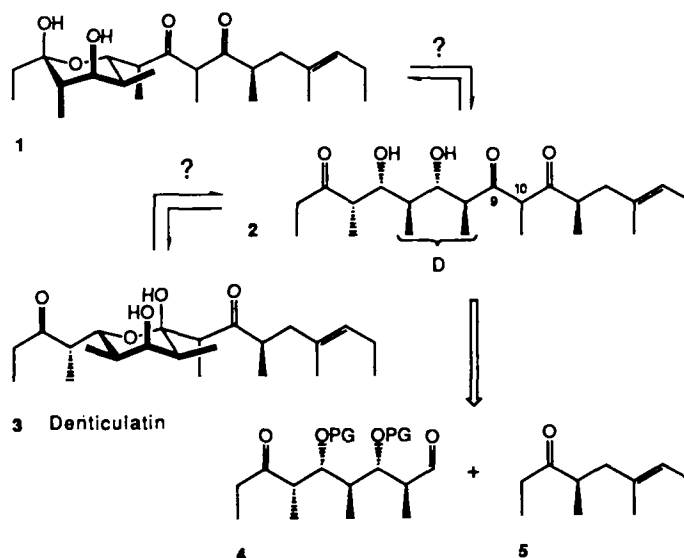
2, 131130-23-9; 3, 131105-42-5; 5a, 131105-43-6; 5b, 131105-45-8; 6, 131105-44-7; $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$, 15040-33-2; $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$, 82675-16-9; $\text{AsPh}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$, 131105-46-9; $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{Cp})\text{diphos}]$, 70460-15-0; [12]Krone-4, 294-93-9.

- [1] Vgl. z. B. a) J. Emsley, D. J. Jones, J. Lucas, *Rev. Inorg. Chem.* 3 (1981) 105; b) B. S. Ault, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 103; c) D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 391; d) H. J. Berthold, W. Preibsch, E. Vonholdt, *ibid.* 100 (1988) 1581 bzw. 27 (1988) 1527.
- [2] a) M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4694; b) G. L. Johnson, L. Andrews, *ibid.* 105 (1983) 163; c) J. W. Larson, T. B. McMahon, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2029.
- [3] F. Seel, M. von Blon, A. Dessauer, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 820.
- [4] K. Dose, H. Rauchfuss: *Chemische Evolution und der Ursprung lebender Systeme*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1975, S. 105 ff.
- [5] J. P. Ferris, W. J. Hagan, Jr., *Tetrahedron* 40 (1984) 1093.
- [6] a) G. Winnewisser, *Top. Curr. Chem.* 99 (1981) 39; b) D. W. McPherson, M. L. McKee, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6493.
- [7] Diverse $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$ -Addukte mit acyclischen Diethern sind in einer Patentschrift niedergelegt: R. E. Maginn, US Pat. 3136798 (1964), Ethyl Corporation, New York.
- [8] Kristallographische Daten von 2: STOE-Vierkreis-Diffraktometer, CuK_α -Strahlung, Nickel-Filter; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 17.376(3)$, $b = 10.742(3)$, $c = 5.898(1)$ Å; $\beta = 94.54(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.59$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.58 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 2$. 1293 unabhängige Reflexe, davon 1134 beobachtet ($F > 2\sigma(F)$). Für die Verfeinerung wurden jedoch nur Reflexe mit ungeradem l sowie die (gesondert skalierten) Äquatorreflexe benutzt, da es sich bei dem Kristall um einen Zwilling handelt, bei dem für $l = 2n$ die Reflexe h,k,l des einen Individuums mit den Reflexen $h+1/2, -k, -l$ des anderen zusammenfallen. $R = 0.075$.
- [9] a) D. F. Evans, D. Jones, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 3164; W. Beck, H. Smedal, *Z. Naturforsch. B* 20 (1965) 109; c) H. U. Güdel, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 4984.
- [10] a) R. Haser, B. Bonnet, J. Roziere, *J. Mol. Struct.* 40 (1977) 177; b) ähnlich kurze und sogar noch geringfügig kürzere $\text{N(H)} \cdots \text{N}$ -Abstände findet man in den Protonenschwämmen. Allerdings handelt es sich hierbei um intramolekulare H-Brücken: H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* 100 (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 865; vgl. auch R. W. Alder, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1215.
- [11] CNH ist ein wesentlich stärkerer Protonendonator als HCN: P. Kollman, J. McKelvey, A. Johansson, S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 955.
- [12] 5b(6): STOE-Vierkreis-Diffraktometer, $\text{CuK}_\alpha(\text{MoK}_\alpha)$ -Strahlung, $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ ($4^\circ < 2\theta \leq 50^\circ$); ω -Scan; Strukturlösungen mit direkten Methoden. Verwendete Programme: X-ray 76, Multan-77, ORTEP. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54867, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Vgl. beispielsweise A. Novak, *Struct. Bonding (Berlin)* 18 (1974) 177.
- [14] Vgl. beispielsweise J. A. S. Smith, B. Wehrle, F. Aguilar-Parrilla, H.-H. Limbach, M. C. Foces-Foces, F. H. Cano, J. Elguero, A. Baldy, M. Pierrot, M. M. T. Khurshid, J. B. Larcombe-McDuell, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7304, zit. Lit.
- [15] Die ^{15}N -CPMAS-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-CXP-100-Spektrometer (Protonenresonanzfrequenz 90.02 MHz) und einem CPMAS-Probenkopf der Fa. Doty-Scientific, Columbia, USA, aufgenommen. Die Rotationsfrequenzen der 7 mm-Rotoren lagen zwischen 2.5 und 3.5 kHz. Dadurch wurden rotationsseitenbandenfreie Spektren erhalten. Die chemischen Verschiebungen der ^{15}N -Kerne sind auf externes $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen.
- [16] Beispiele: H.-H. Limbach, B. Wehrle, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 929; B. Wehrle, H. Zimmermann, H.-H. Limbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 941; B. Wehrle, H. Zimmermann, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7014.
- [17] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- [18] G. J. Baird, S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 215.

Effiziente stereoselektive Totalsynthese der Denticulatine A und B**

Von Marc W. Andersen, Bernhard Hildebrandt und Reinhard W. Hoffmann*

Die stereoselektive Synthese von Naturstoffen polyketiden Ursprungs, speziell solcher, die die Stereotriade D enthalten, ist noch immer eine Herausforderung^[1]. Zu diesen Stoffen zählen die Denticulatine 3^[2], die aus Siphonarien isoliert werden können, deren biologische Bedeutung aber noch nicht geklärt ist. Denticulatin liegt als Polyhydroxypolyketo-Verbindung in Form eines Halbacetals vor. Für die Synthese des Denticulatins ist es von Interesse, ob offenkettige Vorstufen wie 2 zum richtigen Denticulatin-Isomer 3 cyclisieren oder ob andere Halbacetale, etwa 1, zum gewünschten Produkt isomerisieren (Schema 1).



Schema 1. Mögliche Synthesewege zum Denticulatin. PG = Schutzgruppe.

Ziegler und Becker^[3] haben kürzlich erstmals 3 durch Cyclisierung offenkettiger Edukte synthetisiert. Wir beschreiben hier einen Zugang zu den Denticulatinen über das Halbacetal 1, der sich als kürzer erwies.

Das Synthesekonzept sieht wie das von Ziegler eine Verknüpfung zwischen C9 und C10 vor. Der eigentliche Fortschritt unserer Herstellungsmethode liegt im raschen Aufbau des Bausteins 4 über drei stereoselektive Allylborierungsreaktionen. Dabei wird die Kohlenstoffkette von C1 bis C9 ähnlich der Biogenese durch Verknüpfung von Propionaldehyd-Syntheseäquivalenten aufgebaut (Schema 2). Im ersten Schritt wurde entsprechend Propionaldehyd mit dem Reagens 6^[4] syn-diastereo- und enantioselektiv zum Alkohol 7 verlängert. Schutz der OH-Gruppe und anschließende Ozonolyse gab den früher auf längeren Wegen gewonnenen Aldehyd 8^[5]. Über die anti-diastereoselektive Kettenverlängerung durch Crotylborierung unter Substratkontrolle der

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, M. W. Andersen, MSc, Dr. B. Hildebrandt Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. J. Faulkner, San Diego, USA, und Dr. M. Garson, Wollongong, Australien, für Spektren und Proben natürlichen Denticulatins. Unser Dank gilt ebenso Frau Sonja Wißner, Frau Sabine Gärtner und Herrn Georg Dahmann für ihre Hilfe bei den Experimenten.