

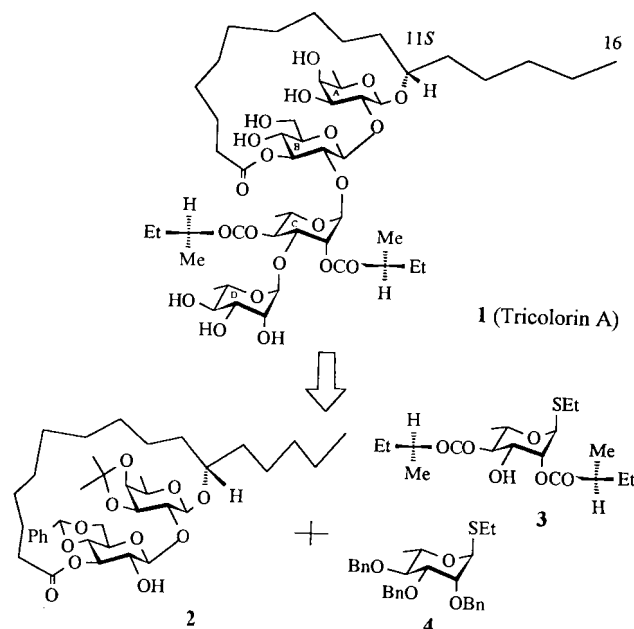
- [1] S. Kajigashi, M. Mariwashi, T. Tanabe, S. Fujisaki, T. Kakiuami, T. J. Okamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 897, zit. Lit.
 [2] a) S. E. Fuller, J. R. L. Smith, R. O. C. Norman, R. Higgins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 545; b) J. R. L. Smith, L. C. McKeer, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3117; c) A. Debon, S. Masson, A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 11, 2493; d) S. Kajigashi, T. Kakinami, H. Yamasaki, S. Fujisaki, M. Kondo, T. J. Okamoto, *Chem. Lett.* **1987**, 2109; e) A. I. Popov, R. E. Buckles, *Inorg. Synth.* **1957**, 5, 176; f) R. E. Buckles, D. F. Knaack, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 20; g) F. Manescalchi, A. Bongini, G. Cainelli, M. Contento, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1278.
 [3] A. Bongini, G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, *Synthesis* **1980**, 143.
 [4] E. N. Marvell, M. J. Joncich, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 973.
 [5] J. D. Prugh, W. C. McCarthy, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1351.

Erste Totalsynthese von Tricolorin A

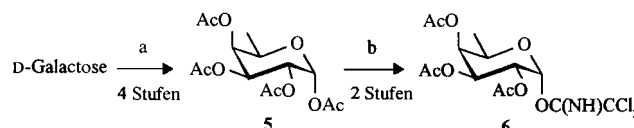
Shou-Fu Lu, QinQin O'yang, Zhong-Wu Guo,
Biao Yu* und Yong-Zheng Hui*

Tricolorin A, ein aus Harzen gewonnenes Glycosid, wurde erstmals 1993 von Pereda-Miranda et al. aus *Ipomoea tricolor cav.* (convolvulaceae) isoliert, einer Pflanze, die im traditionellen mexikanischen Ackerbau zur Unkrautbekämpfung eingesetzt wird.^[1] Bioassays ergaben, daß Tricolorin A entscheidend für die Unterdrückung des Unkrautwachstums ist und bedeutende cytotoxische Aktivität gegen kultivierte P-388- und menschliche Brustkrebszellen ($ED_{50} = 2.2 \mu\text{g mL}^{-1}$) aufweist.^[1a] Bei dem auch strukturell faszinierenden Tricolorin A handelt es sich um ein 19gliedriges Makrolacton mit einem Disaccharidrest, bei dem ein perfektes Gleichgewicht zwischen Hydrophobie und Hydrophilie besteht. Im Verlauf unserer Bemühungen um eine Totalsynthese dieser interessanten Verbindung vollendete Schmidt erstmals eine Totalsynthese eines anderen Harz-Glycosids (Calonyctin A).^[2] Heathcock berichtete über die Synthese der Makrolacton-Disaccharid-Untereinheit **2** von Tricolorin A,^[3] wobei uns auffiel, daß wir in unserer Totalsynthese die gleiche Strategie für diese Untereinheit benutzten. Wir stellen hier nun die Totalsynthese von Tricolorin A vor. Besonders interessant an dieser Synthese ist die regioselektive Makrolactonisierung eines 1-Hydroxycarbonylpentadec-10(s)-yl-Disaccharids zur Bildung von **2** durch Eintopf-Addition der beiden Monosaccharid-Donoren **3** und **4** an **2**^[4] (Schema 1).

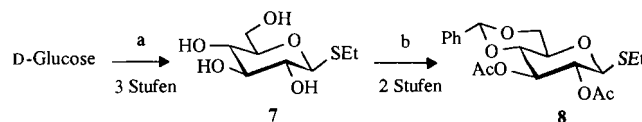
Zunächst wurden die vier Monosaccharid-Bausteine **6**,^[5] **8**,^[6] **3**^[7] und **4**^[4c] hergestellt (Schema 2–4). Alle sind Glycosyl-Donoren entweder mit einer beteiligten Nachbargruppe (**6**, **8**, **3**) oder mit starkem anomeren Effekt (**3**, **4**), um die hoch selektive δ - (für **6**, **8**) oder α -Glycosylierung (für **3** und **4**) zu ermöglichen. Methyl-11(s)-jalapinolat (Methyl-11(s)-hydroxyhexadecanoyl-ester) **14**^[8] wurde aus D-(+)-Mannit hergestellt (Schema 5).^[9]



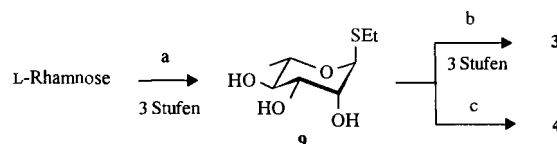
Schema 1. Retrosynthese von Tricolorin A.



Schema 2. Synthese des Monosaccharid-Synthons **6**: a) 1. wasserfreies Cu_2SO_4 , Aceton, H_2SO_4 (konz., kat.), RT, 29 h, 62%; 2. p -TsCl ($\text{Ts} = \text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), Pyridin (Py), 55°C , 4 h, 94%; 3. NaBH_4 , Me_2SO (DMSO), 120°C , 5 h, 75%; 4. $\text{Ac}_2\text{O}/\text{HOAc}$ (2/1), H_2SO_4 (konz., kat.), -15°C , 4 h, 20%; b) 1. NH_3 in MeOH/THF (3/7), 0°C , 3 h, 50%; 2. CNCCl_3 , 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), CH_2Cl_2 , RT, 14 h, 79%.



Schema 3. Synthese des Monosaccharid-Synthons **8**: a) 1. Ac_2O , NaOAc (kat.), Rückfluß, 4 h, 87%; 2. EtSH , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , RT, 15 min, 71%; 3. NaOMe (kat.), MeOH , 0°C , 2 h, 90%; b) 1. $\text{PhCH}(\text{OMe})_2$, p -TsOH, 50°C , 4.5 h, 61%; 2. Ac_2O , Py, 14 h, 84%.



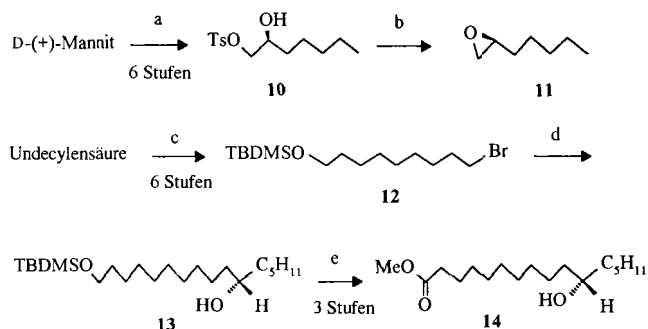
Schema 4. Synthese der Monosaccharid-Synthone **3** und **4**: a) 1. Ac_2O , Py, 87%; 2. EtSH , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , 74% ($\alpha:\beta = 4:1$); 3. NaOMe , HOMe , 99%; b) 1. Bu_3SnO , Toluol, Rückfluß, 1 h, dann p - $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ (PMBCl), CsF, Bu_4NI , DMF, RT, 33 h, 79%; 2. 2(s)-Methylbuttersäureanhydrid (2.0 Äquiv.), 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP), Py, RT, 27 h, 70%; 3. Cerammoniumnitrat (CAN) (2.0 Äquiv.), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (9/1), 25 min, 97%; b) BnBr , NaH , DMSO, 0°C , 11 h, 52%.

Mit Methyl-11(s)-Jalapinolat **14** und den Monosaccharid-Donoren **6** und **8** in Händen versuchten wir nun, **2** herzustellen (Schema 6). Der Alkohol **14** konnte problemlos mit dem Imidat **6** nach der Vorschrift von Schmidt et al.^[10] zu **15** glycosyliert werden. Nach Desacetylierung und Einführung der Isopropylidenschutzgruppe wurde der Alkohol **16** mit freier 2'-OH-Gruppe erhalten. Dieser wurde mit dem Thioglycosid-Donor **8** in

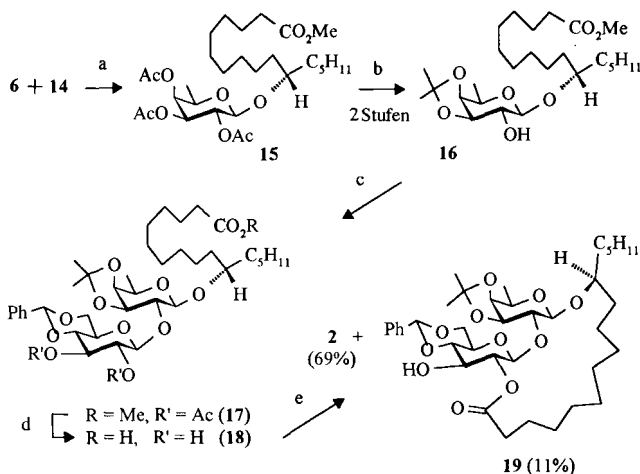
[*] Dr. B. Yu, Prof. Y.-Z. Hui, S.-F. Lu, Z.-W. Guo
State Key Laboratory of Bio-organic and Natural Products Chemistry
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences
354 Fenglin Road, Shanghai 200032 (China)
Telefax: Int. + 21/64166128
E-mail: BYUSIOC@fudan.ac.cn

Q. O'yang
Textile University (China)

[**] Diese Arbeit wurde vom staatlichen Wissenschafts- und Technologie-Komitee Chinas gefördert. Wir danken Prof. Hou-Ming Wu für die Mithilfe bei den 600-MHz-NMR-Untersuchungen sowie Prof. R. Pereda-Miranda für die freundliche Überlassung der authentischen Probe und der NMR-Spektren von Tricolorin A.



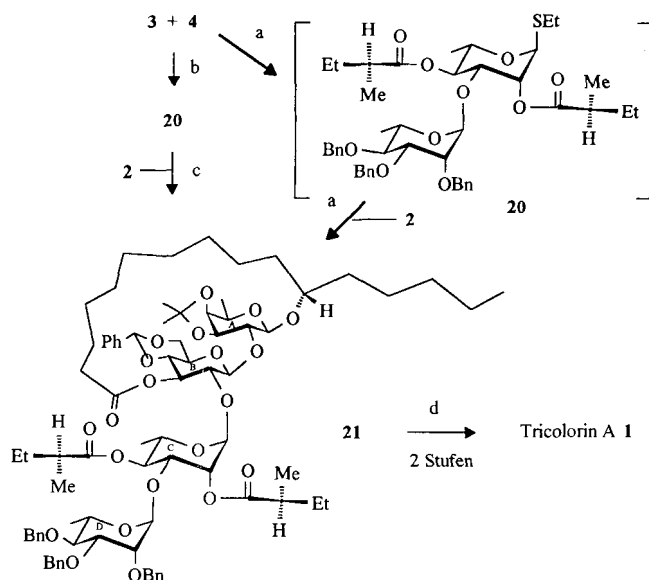
Schema 5. Synthese von Methyl-11(s)-jalapinatol **14**: a) 1. ZnCl_2 , Aceton, RT, 21 h, 32%; 2. NaIO_4 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (20/1), RT, 1 h, 97%; 3. $\text{Ph}_3\text{P}^+(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Br}^-$, THF, $n\text{BuLi}/\text{Hexan}$, $-78 \rightarrow 0^\circ\text{C}$, 2.5 h, 64%; 4. H_2 , 10% Pd/C (kat.), 3 d; 5. 80proz. HOAc, 40°C , 20 h, 77% (2 Schritte); 6. $p\text{-TsCl}$, CH_2Cl_2 , 0°C , 16 h, 44%; b) $t\text{BuLi}/\text{Pentan}$ (1.5 mol mL^{-1}), $-30^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 1 h, 70%; c) 1. LiAlH_4 , THF, Rückfluß, 12 h, 95%; 2. Ac_2O , Py, RT, 2 h, 95%; 3. KMnO_4 , Benzol/ H_2O /HOAc (4/4/1), Bu_4NI , RT, 14 h, 91%; 4. Br_2 , HgO , CCl_4 , Rückfluß, 5 h, 83%; 5. $p\text{-TsOH}$ (kat.), CH_3OH , Rückfluß, 1.5 h, 92%; 6. $t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$ (TBDMSCl), Imidazol, RT, 3 h, 97%; d) Mg, THF, Rückfluß, 2 h, dann CuI (kat.), **11** (1.0 Äquiv.), $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 2.5 h, 66%; e) 1. Ac_2O , Py, RT, 14 h, 91%; 2. Jones-Reagens, Aceton, RT, 1.5 h, 89%; 3. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (3.0 Äquiv.), MeOH, 40°C , 4 h, 97%.



Schema 6. Synthese des Makrolacton-Disaccharids **2**: a) **6** (0.9 Äquiv.), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.2 Äquiv.), CH_2Cl_2 , -15°C , 1 h, 66%; b) 1. 1proz. NaOMe in MeOH, -15°C , 25 min; 2. $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$, $p\text{-TsOH}$, Aceton, 14 h, 82% (2 Schritte); c) **8** (1.6 Äquiv.), NIS (3.0 Äquiv.), AgOTf (1.0 Äquiv.), 4Å-Molekularsieb, CH_2Cl_2 , -15°C , 0.5 h, 76%; d) 3proz. KOH, MeOH/ H_2O (9/1), Rückfluß, 24 h, 91%; e) $(\text{PyS})_2$, Ph_3P , Toluol, Rückfluß, 7 d, 69% für **2**, 11% für **19**.

Gegenwart von *N*-Iodsuccinimid (NIS) und AgOTf (Tf = F_3CSO_2) in CH_2Cl_2 bei -15°C zum Disaccharid **17** in 76% Ausbeute umgesetzt, das mit 3proz. KOH in MeOH/ H_2O (9/1) zur Säure **18** mit freier 2''- und 3''-OH-Gruppe verseift wurde. Die regioselektive Makrolactonisierung von **18** nach der Vorschrift von Corey und Nicolaou^[11] lieferte das gewünschte 3''-OH-makrolactonisierte Produkt **2** in 69 sowie das 2''-OH-makrolactonisierte Produkt **19** in 11% Ausbeute.^[12]

Schließlich wurde das Makrolacton-Tetrasaccharid **21** durch eine einfache zweistufige Eintopf-Glycosylierung von **2** mit den Thioglycosid-Donoren **3** und **4** in Gegenwart von NIS/TfOH (kat.) in 43% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes **2**) hergestellt^[4] (Schema 7). Alternativ dazu wurde **21** auch schrittweise hergestellt. Das Synthon **20**, das Intermediat in der obigen Eintopfreaktion, wurde effizient durch die Reaktion der Thioglycoside **3** und **4**, unter Einbeziehung des bekannten „Armed-disarmed“-Glycosylierungs-Ansatzes,^[13] in Gegenwart von Ioddi-*sym*-collidinperchlorat (IDCP),^[14] synthetisiert. Die Glycosylierung



Schema 7. Synthese von Tricolorin A **1**: a) **3** (1.2 Äquiv.), **4** (1.0 Äquiv.), NIS (1.4 Äquiv.), TfOH (kat.), 4Å-Molekularsieb, $\text{Et}_2\text{O}/\text{DCE}$ (1/1; DCE = 1,2-Dichlorethan), -15°C , 15 min, dann **2** (1.6 Äquiv.), NIS (1.4 Äquiv.), TfOH (kat.), 4Å-Molekularsieb, RT, 1 h, 43% (bezogen auf **2**); b) IDCP (2.3 Äquiv.), 4Å-Molekularsieb, CH_2Cl_2 , RT, 0.5 h, 98%; c) NIS (4.5 Äquiv.), AgOTf (0.5 Äquiv.), 4Å-Molekularsieb, CH_2Cl_2 , RT, 1 h, 86%; d) 1. DDQ (3.0 Äquiv.), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (9/1), Rückfluß, 4 h, 80%; 2. H_2 (6 MPa), 10% Pd/C, 60°C , 7 h, 88%.

von **2** mit dem Disaccharid-Donor **20** in Gegenwart eines Promotors (NIS/AgOTf)^[15] lieferte die wichtige Vorstufe **21** von Tricolorin A in guter Ausbeute (86%). Abschließende Abspaltung der 3',4'-*O*-Isopropyliden- und der 4'',6''-*O*-Benzylidenschutzgruppe mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ)^[16] und hydrogenolytische Entfernung der Benzylgruppen lieferten Tricolorin A in 70.4% Ausbeute. Die physikalischen Daten stimmten gut mit den Literaturwerten überein.^[1, 17]

Wir haben damit die erste Totalsynthese von Tricolorin A in insgesamt 45 Schritten, mit der längsten linearen Sequenz von 20 Schritten und in einer Gesamtausbeute von 0.65%, ausgehend von D-(+)-Mannose, durchgeführt. Der Syntheseweg ist wegen der regioselektiven Makrolactonisierung eines Disaccharids unter Bildung eines 19gliedrigen Ringes und der Eintopf-Glycosylierung zur Konstruktion eines Makrolacton-Tetrasaccharids beachtenswert.

Eingegangen am 28. April 1997 [Z10392]

Stichwörter: Eintopfreaktionen · Glycosylierungen · Makrocyclen · Totalsynthesen · Tricolorin A

- [1] a) R. Pereda-Miranda, R. Mata, A. L. Anaya, D. B. M. Wickramaratne, J. M. Pezzuto, A. D. Kinghorn, *J. Nat. Prod.* **1993**, 56, 571–582; b) M. Bah, R. Pereda-Miranda, *Tetrahedron* **1996**, 52, 13063–13080.
- [2] a) Z.-H. Jiang, A. Geyer, R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2730–2734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2520–2524; b) Z.-H. Jiang, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 645–651.
- [3] D. P. Larson, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5208–5209.
- [4] Zu bisher durchgeführten Eintopf-Glycosylierungen siehe: a) P. Grice, S. V. Ley, J. Pietruszka, H. M. I. Osborn, H. W. M. Priepe, S. L. Warriner, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 431–440; b) M.-K. Cheng, N. L. Douglas, B. Hinnen, S. V. Ley, X. Pannecoucke, *Synlett* **1997**, 257–260; c) S. V. Ley, H. W. M. Priepe, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2412–2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2292–2294; d) P. Grice, S. V. Ley, J. Pietruszka, H. W. M. Priepe, E. P. E. Walther, *Synlett* **1995**, 781–784; e) H. Yamada, T. Harada, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7919–7920; f) H. K. Chenault, A. Castro, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9145–9148; g) H. Yamada, T. Harada, H. Miyazaki, T. Takahashi, *ibid.* **1994**, 35, 3979–3982; h) S. Raghavan, D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1580–1581.

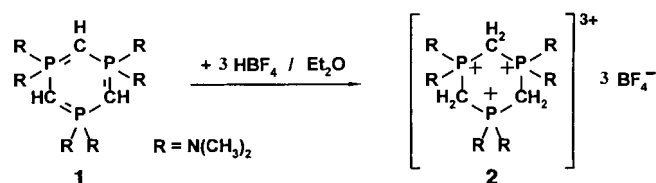
- [5] **5** wurde hergestellt nach: L. M. Lerner, *Carbohydr. Res.* **1993**, *41*, 291–294.
- [6] **7** wurde hergestellt nach: B. Erbing, B. Lindberg, *Acta Chem. Scand. B* **1976**, *30*, 611–612.
- [7] Das Verfahren ist analog zur Herstellung von Methyl-3-O-(4-methoxybenzyl)-1-thio(L-rhamnopiranosid): P. Kovac, *Carbohydr. Res.* **1993**, *245*, 219–231.
- [8] Zur Synthese von 11(s)-Jalapolinat siehe: a) N. Nodo, M. Ono, K. Miyahara, T. Kawasaki, M. Okabe, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1889–1902; b) H. Shibaya, I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 260–262; c) M. Ono, K. Kubo, K. Miyahara, T. Kawasaki, *ibid.* **1989**, *37*, 241–244.
- [9] **10** wurde hergestellt nach: J. Barry, H. B. Kagan, *Synthesis* **1981**, 453.
- [10] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 201–202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 731–732.
- [11] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5614–5616.
- [12] **2**: weiße Nadeln; $R_f = 0.47$ (Petroether/EtOAc, 7/3); Schmp. = 209–211 °C; $[\alpha]_D^{20} = -59.09$ ($c = 0.07$ in CHCl_3); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3484$ (OH), 1742 und 1722 (CO_2), 1458, 1372, 1243, 1184, 1094, 1075, 1038, 1005, 867, 800, 748, 697 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.45$ –7.35 (m, 5H, Ph), 5.52 (s, 1H, PhCH), 5.22 (t, $J(3'',2'') = J(3'',4'') = 8.82$ Hz, 1H, H-3''), 5.06 (d, $J = 7.43$ Hz, 1H, H-1''), 4.30–4.23 (m, 2H, H-6'', H-1'), 4.16 (t, $J(3',4') = J(3',2') = 6.03$ Hz, 1H, H-3'), 3.97–3.73 (m, 5H), 3.60–3.54 (m, 2H), 3.42 (m, 1H), 2.79 (br. s, 1H, 2''-OH), 2.51 und 2.31 (je m, 2H, CH_2 -2), 1.67–1.25 (m, 22H, 11 CH_2), 1.49 und 1.34 (je s, 6H, Me_2C), 1.38 (d, $J(6',5') = 6.72$ Hz, 3H, H-6'), 0.88 (t, $J = 6.92$ Hz, 3H, H-16); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.9$ (CO_2), 137.2, 129.2, 128.3, 109.9 (Me_2C), 102.5 (PhCH), 101.8 ($\text{C}-1'$), 98.9 ($\text{C}-1''$), 83.2, 79.5, 78.4, 75.2, 74.8, 68.9, 66.3, 36.0, 35.7, 34.8, 32.0, 30.6, 29.8, 29.4, 28.5, 28.4, 27.9, 27.0, 26.6, 25.9, 22.7, 16.8, 14.2; ESI-MS: m/z : 713 ($M + \text{Na}^+$), 729 ($M + \text{K}^+$); C,H-Analyse [%]: ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_{11}$: C 66.07, H 8.46; gef.: C 65.88, H 8.59; – **19**: amorph fest; $R_f = 0.71$ (Petroether/EtOAc, 7/3); $[\alpha]_D^{20} = -38.60$ ($c = 0.27$ in CHCl_3); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3484$ (OH), 1751 (CO_2), 1458, 1382, 1182, 1133, 1099, 1076, 869, 699 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.50$ –7.36 (m, 5H, Ph), 5.55 (s, 1H, PhCH), 5.23 (d, $J = 7.43$ Hz, 1H, H-1''), 4.91 (t, $J = 8.05$ Hz, 1H, H-2''), 4.28 (dd, $J = 4.77$, 10.43 Hz, 1H, H-6''), 4.16 (d, $J = 8.29$ Hz, 1H, H-1'), 4.07 (m, 1H), 4.00 (m, 1H), 3.92–3.67 (m, 5H), 3.50 (m, 2H), 3.07 (br. s, 1H, OH-3'), 2.45 (m, 2H), 1.53 und 1.36 (je s, 6H, Me_2C), 1.75–1.26 (m, 25H, 22 CH_2 , Me-5'), 0.88 (t, $J = 6.16$ Hz, 3H, H-16); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.8$ (CO_2), 137.1, 129.2, 128.3, 126.3, 110.0, 101.8, 100.4, 97.3, 80.0, 79.4, 75.2, 75.1, 73.0, 68.8, 68.7, 66.1, 35.1, 33.7, 31.9, 27.9, 26.8, 26.5, 26.33, 26.27, 26.1, 25.2, 23.8, 23.6, 22.6, 16.6; FAB-MS: m/z : 690 (M^+); C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_{11}$: C 66.07, H 8.46; gef.: C 66.22, H 8.76.
- [13] D. R. Mootoo, P. Konradsson, U. Udodong, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5583–5584.
- [14] a) R. U. Lemieux, A. R. Morgan, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 2190–2198; b) G. H. Veeneman, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 275–278; c) H. M. Zuurmond, P. H. van der Meer, P. A. M. van der Klein, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *J. Carbohydr. Chem.* **1993**, *12*, 1091–1103; d) K. Zegelaar-Jaarsveld, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10133–10148.
- [15] a) P. Konradsson, U. E. Udodong, B. Fraser-Reid, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4313–4316; b) K. Takeo, K. Nagayoshi, K. Nishimura, S. Kitamura, *J. Carbohydr. Chem.* **1994**, *13*, 1159–1177.
- [16] Für die Entfernung des Acetals oder Ketals durch DDQ siehe: a) J. M. G. Fernandez, C. D. Mellet, A. M. Marin, J. Fuentes, *Carbohydr. Res.* **1995**, *274*, 263–268; b) A. Oku, M. Kinugasa, T. Kamada, *Chem. Lett.* **1993**, 165–168; c) K. Tanemura, T. Suzuki, T. Horaguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 979–980.
- [17] Tricolorin A: amorpher Feststoff; $R_f = 0.56$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, 17/3); $[\alpha]_D^{20} = -27.27$ ($c = 0.89$ in CH_3OH); $[\alpha]_D^{20} = -30.32$ ($c = 1.5$ in CH_3OH)[1]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3429$ (OH), 2934, 1739, 1463, 1384, 1249, 1137, 1070 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$): $\delta = 5.82$ –5.76 (m, 3H), 5.69 (t, $J = 9.6$ Hz, 1H), 5.55 (br. s, 1H), 5.50 (br. s, 1H), 4.77 (m, 1H), 4.71 (m, 1H), 4.65 (m, 1H), 4.50 (br. s, 1H), 4.40 (m, 1H), 4.34 (m, 1H), 4.23 (m, 3H), 4.12 (m, 2H), 4.01 (br. s, 1H), 3.89 (m, 1H), 3.82 (m, 2H), 3.47 (m, 1H), 2.98 (m, 1H), 2.45 (m, 1H), 2.38 (m, 1H), 2.31 (m, 1H), 1.70 (d, $J = 5.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.63 (d, $J = 5.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.57 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3), 1.16 (d, $J = 7.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.10 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 0.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3), 0.82 (m, 6H, 2 CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$): $\delta = 175.6$, 175.5, 172.1, 104.5, 102.9, 99.7, 98.2, 80.8, 80.5, 78.8, 76.2, 76.1, 75.8, 74.5, 73.23, 73.18, 73.0, 72.6, 72.4, 72.2, 71.1, 70.4, 69.4, 67.1, 61.1, 41.7, 41.4, 41.3, 35.0, 34.3, 31.9, 31.6, 29.8, 29.4, 28.1, 27.8, 26.9, 26.7, 26.5, 25.5, 24.6, 23.5, 22.7, 18.4, 18.2, 17.2, 16.83, 16.78, 14.1, 11.7; ESI-MS: m/z : 1046 ($M + \text{Na}^+$), 1069 ($M + 2\text{Na}^+$).

Ein 1,3,5-Triphosphinatrium-Ion**

Ekaterina Gorbunowa, Gernot Heckmann, Ekkehard Fluck,* Matthias Westerhausen und Rudolf Janoschek

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

1976 gelang es uns, durch Umsetzung von P_4S_{10} mit Kaliumcyanat das kugelförmige, sechsfach negativ geladene $[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]^{6-}$ herzustellen.^[1] Trotz der räumlichen Nähe der Ladungsträger ist das Anion sowohl thermisch als auch hydrolysestabil. Als thermisch stabil erweist sich auch das 1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 ,5 λ^5 -triphosphinatrium-Kation **2**. Im sechsgliedrigen Ring sind die Ladungsträger jeweils nur durch eine CH_2 -Gruppe voneinander getrennt. Cyclische Phosphoniumsalze mit zwei positiv geladenen Phosphor- und symmetrisch angeordneten Phosphor-Kohlenstoff-Einheiten wurden bereits früher beschrieben.^[2–7] In den bislang bekannten, vierfach positiv geladenen P-C-Heterocyclen liegen allerdings drei oder vier Methylengruppen zwischen den einzelnen Phosphoratomen, so daß 16- bzw. 20gliedrige Ringe vorliegen.^[4] Ein von Karsch^[8] synthetisiertes cyclisches Dikation mit zwei Phosphoniumzentren und einem Phosphanzentrum in 1,3,5-Position konnte nicht zum 1,3,5-Trikation quaternisiert werden, vielmehr traten Ringöffnungen ein. **2** entsteht dagegen einfach bei der Reaktion von 1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)-1,3,5-triphosphinin **1** mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Diethylether in einer Ausbeute von 79.3 %. Die kristalline, farblose Verbindung schmilzt bei 211–212 °C und ist in Acetonitril löslich.



Das Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** bei $\delta = 45.21$ deutet auf einen auf der NMR-Zeitskala planaren Ring hin. Es ist gegenüber dem Signal der ylidischen PCP-Triade des Eduktes **1** um 20.2 ppm zu höherem Feld in den Bereich der λ^5 -1,3-Diphosphete verschoben.^[9] Der schmale Linienfuß des Singulets wird von zwei ^{13}C -Satellitenpaaren flankiert.^[10] Gemeinsam mit dem im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 18.26$ beobachteten Triplett, das unterschiedlich strukturierte Einzellinien aufweist, ermöglichen diese vier ^{13}C -Satelliten, das A_2BX -Spinsystem des $[\text{P}_3\text{C}_3]^{3+}$ -Isotopomers von **2** vollständig auszuwerten. Ein ^{13}C -DEPT-Experiment belegt zweifelsfrei die endocyclischen CH_2 -Gruppen. Charakteristisch für eine P– CH_2 –P-Gruppierung ist die kleine geminale P–P-Kopplungskonstante

[*] Prof. Dr. E. Fluck

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft
Varrentrappstraße 40/42, D-60486 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/7917-391
E-mail: fluck.gmelin-institut.Ffm.@T-online.de

Dr. E. Gorbunowa, Dr. G. Heckmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Prof. Dr. M. Westerhausen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München

Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Strassoldogasse 10, A-8010 Graz

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.