

Abb. 2. 2D- ^6Li , ^{15}N -HMQC-Spektrum (55.88/40.54 MHz) von $[^6\text{Li}]\text{-2}$ (0.24 M in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$) mit natürlichem ^{15}N -Gehalt (0.36 %); $1/2J = 129.9$ ms, Sweepweiten 65.9 Hz in F_1 (^{15}N) und 96 Hz in F_2 (^6Li); 12 t_1 -Experimente, 256 Datenspitzen in F_2 ; digitale Auflösung 5.49/0.38 (F_1/F_2), 768 Akkumulationen; Meßzeit 6.5 h [19].

tive Bindung führen wir deshalb auf die kurzen Li-N-Abstände im Festkörper zurück, die offensichtlich auch in Lösung erhalten bleiben. Bemerkenswerterweise korrelieren die Beiträge der Kopplungen mit den Li-N-Abständen, und die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Abstände liegen in einem Bereich, der eher für Li-N-Bindungen in Lithiumamiden^[15] als für koordinative Bindungen von Aminliganden (212–230 pm^[15]) typisch ist. Eine Korrelation zwischen dem Abstand der koppelnden Kerne und dem Betrag der skalaren Wechselwirkung wurde auch bei einer ^{15}N , ^{109}Ag -Kopplung in zweizähnigen Silber(I)-Komplexen mit Amin/Imin-Liganden festgestellt.^[16,17] Als mögliche Erklärung für diese ungewöhnliche Spin-Spin-Wechselwirkung bietet sich der Through-space-Mechanismus an, der für ^{19}F , ^{19}F - und ^1H , ^1H -Wechselwirkungen bei sterischer Kompression gut bekannt ist.^[18] Dynamische Prozesse könnten dafür verantwortlich sein, daß bei TMEDA-Liganden bisher keine ^6Li , ^{15}N -Kopplung festgestellt wurde.^[20]

Ein eingegangen am 6. Mai 1997 [Z 10414]

Stichwörter: Ligandeneffekte • Lithium • NMR-Spektroskopie

- [1] Übersichten: a) H. Günther in *Encyclopedia of NMR*, Vol. 5 (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, Chichester, 1996, S. 2807–2828; b) in *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry* (Hrsg.: M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer), Wiley, Chichester, 1996, S. 247–290; c) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 227–234; d) L. M. Jackman, J. Bortiatynski in *Advances in Carbanion Chemistry* (Hrsg.: V. Snieckus), Jai, Greenwich, CT, 1992, S. 45–87; e) W. Bauer, P. von R. Schleyer in *Advances in Carbanion Chemistry* (Hrsg.: V. Snieckus), Jai, Greenwich, CT, 1992, S. 89–175; f) R. D. Thomas in *Isotopes in the Physical and Biomedical Sciences* (Hrsg.: E. Buncel, J. R. Jones), Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 367–410.
- [2] a) G. Fraenkel, M. Henrichs, J. M. Hewitt, B. M. Su, M. J. Geckle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3345–3350; b) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 2046–2053; c) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *ibid.* **1983**, 66, 308–337; d) W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, 6, 2371–2379; e) H. Günther, D. Moskau, D. Schmalz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1242–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1212–1220.
- [3] a) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501–1523; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353–451.

- [4] Übersicht: W. Bauer in *Lithium Chemistry—A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Saspe, P. von R. Schleyer), Wiley, Chichester, 1995, S. 125–172.
- [5] a) D. Sato, H. Kawasaki, I. Shimada, Y. Arata, K. Okamura, T. Date, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 761–763; b) L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2217–2225, 3529–3530.
- [6] H. J. Reich, B. Ö. Gudmundsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6074–6075.
- [7] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. J. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 79–80; b) H. J. Reich, D. P. Green, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3444–3445; c) H. J. Reich, J. P. Borst, R. J. Dykstra, D. P. Green, *ibid.* **1993**, 115, 8728–8741.
- [8] P. Wijkens, E. M. van Koten, M. D. Janssen, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 239–242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 219–222.
- [9] H. Günther, D. Hüls, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) O. Eppers, H. Günther, K.-D. Klein, A. Maercker, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, 1065–1067; b) O. Eppers, T. Fox, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 883–891; c) N. Chandrasekaran, H.-E. Mons, D. Hüls, H. Günther, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, 34, 715–718; siehe auch Lit[1].
- [11] a) W. Zarges, M. Marsch, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 543–549; b) G. Fraenkel, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10336–10344.
- [12] a) D. Moskau, F. Brauers, H. Günther, A. Maercker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5532–5534; b) H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *ibid.* **1988**, 110, 978–980.
- [13] J. H. Gilchrist, A. T. Harrison, D. J. Fuller, D. B. Collum, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, 30, 855–859; wir konnten das Experiment erstmals an einer Probe mit natürlicher ^{15}N -Häufigkeit durchführen.
- [14] K. B. Aubrecht, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8674, zit. Lit.; siehe auch Lit[1c].
- [15] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47–142.
- [16] a) G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1003–1010; b) G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4269–4278; c) G. van Koten, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1990**, 322, 1–18.
- [17] Für die von Reich et al. beschriebenen Systeme[6] liegen bisher keine Kristallstrukturdaten vor; die angegebenen Kopplungen sind mit 2.5–2.7 Hz kleiner als in unserem Fall.
- [18] a) J. Hilton, L. H. Sutcliffe, *Prog. NMR Spectrosc.* **1975**, 10, 27–39; b) L. Ernst, K. Ibrom, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2010–2012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1881–1882.
- [19] Wir weisen darauf hin, daß die Software für AMX-Geräte der Firma Bruker einen Fehler enthält, der bei X,Y-Korrelationen mit Hilfe des dritten Frequenzkanals zu spiegelverkehrten 2D-Spektren und damit falschen Signalzuordnungen führen kann.
- [20] Anmerkung bei der Korrektur (21. Oktober 1997): Soeben wurde über den Nachweis einer ^6Li , ^{15}N -Kopplung (2 Hz) im $[(^6\text{Li})\text{BuLi}_2](^{15}\text{N})\text{tmEDA}_2$ -Komplex ($[\text{D}_6]\text{Toluol}, -110^\circ\text{C}$) berichtet: D. Waldmüller, B. J. Kotsatos, M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5479–5480.

Neuartige Alkin(carben)wolfram-Komplexe**

Rong-Zhi Ku, Der-Yi Chen, Gene-Hsiang Lee, Shie-Ming Peng und Shiuh-Tzung Liu*

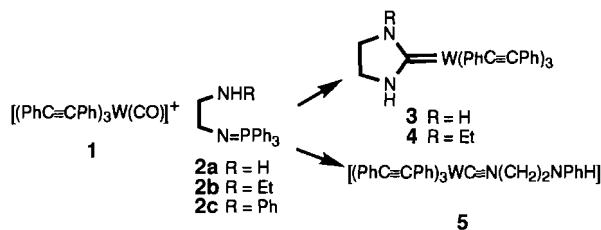
Seit der Entdeckung der Fischer-Carbenkomplexe^[1a] wurden zahlreiche Übergangsmetall-Carbenkomplexe synthetisiert.^[1b] Einige von diesen enthalten zusätzlich einen Alkinliganden.^[2,3] Solche Komplexe werden als wichtige Zwischenstufen der metallgesteuerten Alkinmetathese postuliert.^[2–4] Die grundlegenden Arbeiten von Dötz et al. belegen den großen Nutzen dieser Reaktion für die organische Synthese.^[4,5] Alle diese Carbenkomplexe enthalten dabei einen Carbonylliganden und das Übergangsmetall in einer niedrigen Oxidationsstufe. Wir beschreiben nun die Synthese und

[*] Prof. S.-T. Liu, R.-Z. Ku, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, Prof. S.-M. Peng
Department of Chemistry, National Taiwan University
1, Roosevelt Road, Sec. 4, Taipei, Taiwan 106 (Taiwan)
Telefax: Int. + 886/2/363-6359
E-mail: stliu@mail.ch.ntu.edu.tw

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science Council Taiwans (Nr. NSC86-2113-M002-21) gefördert. Wir danken Professor Gwo-Rong Her für Unterstützung bei der massenspektrometrischen Analyse der Polymere.

Charakterisierung der ersten carbonylfreien Alkin(carben)-wolfram-Komplexe **3** und **4**.

Umsetzung äquimolarer Mengen des Komplexes **1** und des aminosubstituierten Iminophosphorans **2a** in Dichlormethan lieferte den Diaminocarbenkomplex **3** in 53 % Ausbeute. Die



Carbenfunktion bildet sich dabei vermutlich in zwei Schritten: Zunächst abstrahiert das Iminophosphoran das Sauerstoffatom des Carbonylliganden, wobei ein Isocyanidkomplex entsteht. Dieser wird anschließend intramolekular durch die Amineinheit angegriffen.^[6] **3** ist an Luft stabil und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Das ¹³C-NMR-Signal des Carben-Kohlenstoffatoms ist mit $\delta = 220.2$ gegenüber dem Analogons mit fünf Carbonylliganden anstelle der Alkinliganden ($\delta = 204.0$ ^[6]) tieffeldverschoben.

Das Vorhandensein einer Carbeneinheit wird durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **3**, dem ersten Wolframkomplex mit nur

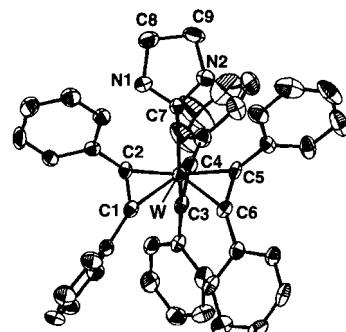


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (der Übersichtlichkeit halber ohne Numerierung der aromatischen Kohlenstoffatome). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: W-C7 2.167(8), W-C1 2.049(9), W-C2 2.064(8), W-C3 2.062(9), W-C4 2.067(9), W-C5 2.098(8), W-C6 2.053(8), C1-C2 1.32(1), C3-C4 1.31(1), C5-C6 1.30(1); W-C7-N1 124.4(6), W-C7-N2 132.9(6).

Alkin- und Carbenliganden. Aus dem Vergleich der Abstände und Winkel von **3** und **1** folgt eine nahezu unveränderte Koordinationsgeometrie am Zentralatom.^[7] Offenbar hat der Austausch des π -sauren Carbonylliganden gegen einen nucleophilen Carbenliganden^[8] nur wenig Einfluß auf die Struktur. Der M-C7-Abstand (2.167(8) \AA) befindet sich im üblichen Bereich für M-C-Doppelbindungen und ist nur wenig kürzer als der von Dötz et al. für $[(\text{CO})_4\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CPh})]$ angegebene M-C-Abstand (2.181(5) \AA).^[2a]

Die *N*-Ethyl-Verbindung **4** ließ sich ausgehend von **2b** analog gewinnen; mit dem phenylsubstituierten Iminophosphoran **2c** jedoch blieb die Bildung des entsprechenden cyclischen Carbens aus: Die Reaktion lief lediglich bis zum Isocyanidkomplex **5**, was wir sterischen Effekten sowie der geringeren Nucleophilie des aromatischen Amins zuschreiben.

Auch die Alkinsubstituenten beeinflussen den Reaktionsverlauf. So reagierte weder $[(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3\text{W}(\text{CO})]$ noch $[(\text{EtC}\equiv\text{CPh})_3\text{W}(\text{CO})]$ mit **2a** in der gewünschten Weise. Statt dessen wurde die eingesetzte Wolframverbindung zurückgewonnen. Dies verdeutlicht die Grenzen des Einsatzes von Iminophosphoranen, um aus Carbonylliganden das Sauerstoffatom zu abstrahieren.^[6] Trotz dieser Einschränkungen eröffnete die zu **3** und **4** führende Reaktion einen weiteren Zugang zu Diaminocarbenkomplexen.^[9]

Der Komplex **3** eignet sich als Katalysator für die Polymerisation von Diphenylacetylen. In einem typischen Ansatz erhielt man eine Mischung aus **3** (10 Mol-%) und $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ in Chlorbenzol 48 h am Rückfluß. Man erhielt Polydiphenylacetylen als gelben Niederschlag in 66 % Ausbeute (bezogen auf umgesetztes Diphenylacetylen). In der Reaktionslösung ließen sich Pentaphenylbenzol (1.3 %), Pentaphenylcyclopentadien (2.3 %) und Hexaphenylbenzol (3.7 %) nachweisen. Die Benzolderivate sind dabei das Resultat einer Trimerisierung, während wir für die Bildung des Pentaphenylcyclopentadiens einen ähnlichen Verlauf annehmen, wie er von Green et al. für die Reaktion von $[(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3\text{W}(\text{NCMe})]$ mit *o*-Diphenylphosphanylstyrol angegeben wird.^[10] Polydiphenylacetylen ist ein gelber Feststoff und unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln einschließlich siedendem Dichlorbenzol. Die Charakterisierung erfolgte anhand von Festkörper-¹³C-NMR- und Massenspektrum: Der Molekülpeak bei m/z 3402 entspricht 19 Diphenylacetylen-Einheiten, und im ¹³C-NMR-Spektrum sind die aromatischen C-Atome durch ein Signal bei $\delta = 125$, die olefinischen durch eines bei $\delta = 144$ gekennzeichnet. Mögliche Anwendungen dieses Polydiphenylacetylyens sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Experimentelles

3: Eine Lösung von **1**^[7] (300 mg, 0.4 mmol) und dem Iminophosphoran **2a** (141 mg, 0.44 mmol) in Dichlormethan (20 mL) wurde 16 h bei 25°C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand über Kieselgel (15 g) mit Dichlormethan/Hexan (2/5, v/v) als Laufmittel chromatographiert. Aus dem Eluat erhielt man nach dem Einengen **3** als weißen Feststoff. Schmp. 178–180°C (Zers.); ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.48$ –7.13 (m, 30H, Ph), 6.50 (s, 2H, NH), 3.47 (s, 4H, CH_2); ¹³C-NMR (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 220.2$ (W=C), 198.9 (PhC), 181.7 (PhC), 143.9–125.5 (Phenyl-C), 45.8 (CH_2); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{W}$: C 68.53, H 4.60, N 3.55; gef. C 68.38, H 4.62, N 3.39.

Durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan erhielt man farblose Einzelkristalle von **3**. Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{W}$, $M_r = 788.63$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 20.589(5)$, $b = 20.463(6)$, $c = 16.503(6)$ \AA , $V = 6953(4)$ \AA^3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.507 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu = 34.246 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 3144$, $T = 298 \text{ K}$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.35 \times 0.70 \text{ mm}^3$; alle Messungen mit einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer. Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung; $R_F = 0.039$, $R_w = 0.040$ für 3344 Reflexe mit $I_o > 2.0\sigma(I_o)$ und 434 Variable; die Berechnungen wurden mit dem NRCVAX-Programm durchgeführt.^[11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-100570 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

4: weißer Feststoff, Schmp. 182–183°C (Zers.); ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.48$ –7.16 (m, 30H), 3.81 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.3 \text{ Hz}$, 2H), 3.26 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.3 \text{ Hz}$, 2H), 2.27 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 0.03 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 3H); ¹³C-NMR (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 219.9$, 198.5, 181.6, 143.8–125.5 (Phenyl-C), 47.4, 45.4, 43.2, 11.9; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{W}$: C 69.12, H 4.94, N 3.43; gef. C 69.10, H 4.91, N 3.38.

5: weißer Feststoff, Schmp. 163–164°C (Zers.); ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.53$ –6.35 (m, 35H), 4.07 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, 2H), 3.43 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, 2H); ¹³C-NMR (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 193.7$, 177.9, 145.8, 142.2–112.8 (Phenyl-C), 44.2, 42.4; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{W}$: C 70.84, H 4.66, N 3.24; gef. C 70.77, H 4.73, N 3.33.

Polydiphenylacetylen: Diphenylacetylen (225 mg, 1.263 mmol) und **3** (100 mg, 0.126 mmol) in Chlorbenzol wurden 48 h am Rückfluß erhitzt. Durch Zentrifu-

gieren erhielt man einen gelben Niederschlag (149 mg, 66%) sowie unumgesetztes Ausgangsmaterial (108 mg). Festkörper-¹³C-NMR (75 MHz): δ = 144, 125; IR (KBr): ν = 1598, 1578, 1492, 1441 cm⁻¹; MS (DCI): m/z 3402 ([$M+NH_4$]⁺), 3224 ([$M+NH_4$ - 178]⁺), 3046 ([$M+NH_4$ - 2 \times 178]⁺) etc.

Eingegangen am 2. Mai 1997 [Z 10409]

Stichwörter: Alkinkomplexe • Carbenkomplexe • Polymerisationen • Wolfram

- [1] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580–581; b) P. Quayle in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Vol. 5 (Hrsg.: A. L. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 931–959.
- [2] a) K. H. Dötz, T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1257–1259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1236–1238; b) S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 2131–2139; c) N. M. Agh-Atabay, J. L. Davidson, G. Douglas, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 549–551; d) E. M. Carnahan, J. D. Protasiewicz, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 90–97; e) G. A. McDermott, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 580–582; f) J. D. Protasiewicz, A. Masschelein, S. J. Lippard, *ibid.* **1993**, *115*, 808–810, zit. Lit.
- [3] a) J. Bao, W. D. Wulff, J. B. Dominy, M. J. Fumo, E. B. Grant, A. C. Rob, M. C. Whitcomb, S.-M. Yeung, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3392–3405; b) H. Rudler, A. E. Chelain, D. R. Goumont, A. Massound, A. Parlier, P. M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 503–531.
- [4] K. H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. tom Dieck, A. de Meijere), Springer, Berlin, **1988**.
- [5] a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608; b) *ibid.* **1975**, *87*, 672–673 bzw. **1975**, *14*, 644–645.
- [6] C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1055–1061.
- [7] R. M. Laine, R. E. Moriarty, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1402–1403.
- [8] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725–728, zit. Lit.
- [9] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780; b) K. Öfele, M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 775–776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 739–740; c) B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 906–912.
- [10] G. A. Cairns, N. Carr, M. Green, M. F. Mahon, *Chem. Commun.* **1996**, 2431–2432.
- [11] F. E. Gabe, F. L. Lee, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, S339.

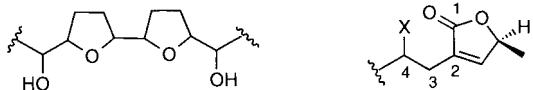
Eine konvergente Synthese von (+)-Parviflorin, (+)-Squamocin K und (+)-(5S)-5-Hydroxyparviflorin

Barry M. Trost,* Trevor L. Calkins und Christian G. Bochet

Die Annonaceae-Acetogenine haben wegen ihrer unterschiedlichen biologischen Aktivitäten als antitumoraktive, immunosuppressive, pestizide, antiprotozoäre, antihelminthische und antimikrobielle Wirkstoffe beträchtliche Aufmerksamkeit erregt.^[1,2] Die meisten Acetogenine enthalten das Butenolidfragment **A** als charakteristische Struktureinheit. Die biologisch aktivsten Verbindungen dieser Klasse enthalten häufig eine Hydroxygruppe an C-4 von **A** und eine

[*] Prof. Dr. B. M. Trost, Dr. T. L. Calkins, Dr. C. G. Bochet
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)
Telefax: Int. + 650/725-0259
E-mail: bmstrost@leland.stanford.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (General Medical Sciences), von der National Science Foundation, vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (C. G. B.) und durch ein NIH-Postdoc-Stipendium (T. L. C.) gefördert. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir der Mass Spectrometry Facility der University of California, San Francisco; sie wurden von der NIH Division of Research Resources finanziert.

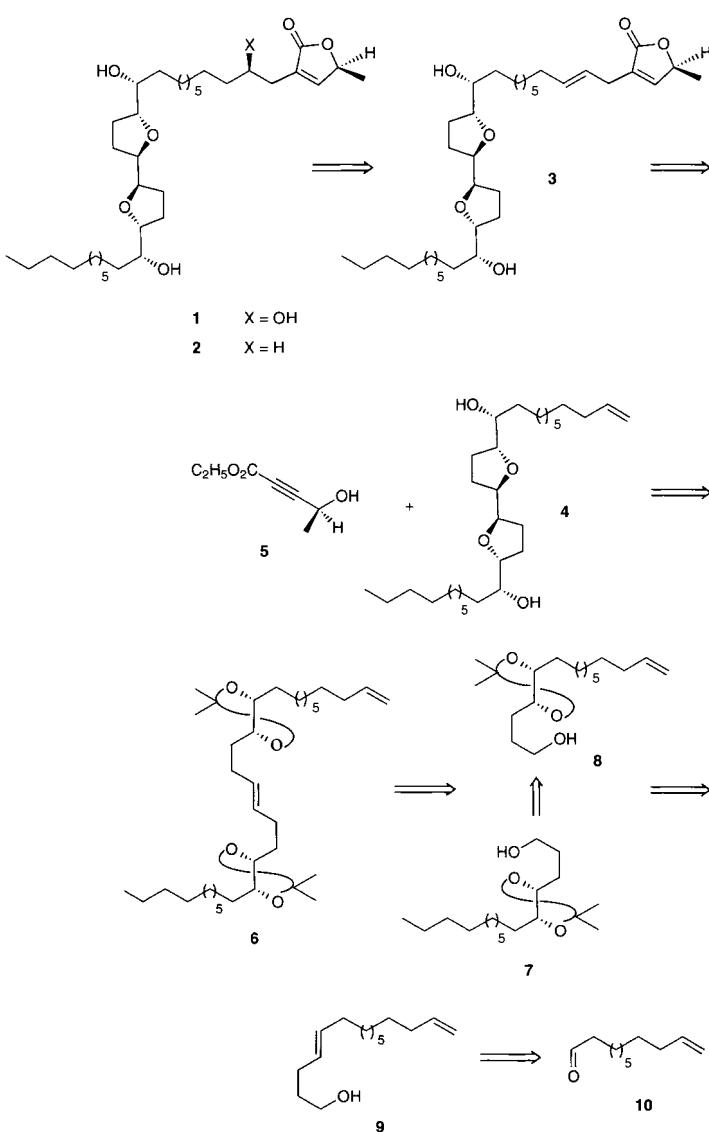


B

A

Bis(hydroxy)bistetrahydrofuran-Einheit **B** in der aliphatischen Kette.

Die Acetogenine mit besonders spezifischer Zell-Cytotoxizität sind von speziellem Interesse. So betragen die ED₅₀-Werte von Parviflorin **1** (Squamocin E^[3]) gegenüber menschlichen Lungen-, Brust- und Dickdarmkarzinomen 1.3×10^{-15} , 1.7 bzw. 0.5. Um eine konvergente generelle Strategie zu diesen biologisch aktiven Acetogeninen zu entwickeln, wählten wir **1**. Unsere retrosynthetische Analyse (Schema 1) offenbarte eine versteckte Symmetrie von **1**. Die Möglichkeit einer regio- und diastereoselektiven Einführung der Hydroxygruppe an C-4 ausgehend von einem Alken ließ uns **3** in Betracht ziehen. Solch eine Vorstufe ist besonders nützlich, da durch chemoselektive Oxidation der Doppelbindung oder in deren unmittelbarer Nachbarschaft weitere Acetogenine wie



Schema 1. Retrosynthese von Parviflorin **1**.