

# [[Pt(CN)(C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>)]<sub>6</sub>], ein lumineszierender, sechskerniger Platin(II)-Makrocyclus mit chelatisierenden Dicarben- und verbrückenden Cyanidliganden\*\*

Siu-Wai Lai, Kung-Kai Cheung, Michael Chi-Wang Chan und Chi-Ming Che\*

Übergangsmetallvermittelte Selbstorganisationen sind eine vielseitige Strategie für die Herstellung von Übermolekülen mit reizvollen strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften.<sup>[1–5]</sup> In diesem Zusammenhang interessieren uns lumineszierende Wirtmoleküle<sup>[6,7]</sup> mit quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexen als Baueinheiten, da derartige Verbindungen Anwendungen in der Wirt-Gast-Photochemie und als neuartige lumineszierende Sensoren finden könnten. Fujita et al.<sup>[1]</sup> und Stang et al.<sup>[5a,b]</sup> haben über die Herstellung vierkerniger Platin(II)-Verbindungen unter Verwendung von Pyridinderivaten als Liganden berichtet. Hier berichten wir über die röntgenographisch bestimmte Struktur eines neuartigen lumineszierenden sechskernigen Platin(II)-Makrocyclus, der chelatisierende Dicarben- und verbrückende Cyanidliganden enthält. Über die Synthese eines Platin(II)-Komplexes des Typs **1** mit einem C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>-Chelatliganden (R = CH<sub>3</sub>) durch Zugabe von Methylisocyanid und Hydrazin zu wässrigen Lösungen von K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] wurde schon vor längerer Zeit berichtet.<sup>[8]</sup> Später wurde gezeigt, daß die C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>-Einheit als monoanionischer, planarer, „resonanzstabilisierter“ Dicarbenligand vorliegt.<sup>[9]</sup> Die einstündige Reaktion von K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] mit *tert*-Butylisocyanid und Hydrazinhydrat in Wasser unter Rückfluß lieferte hingegen die Verbindung [[Pt(CN)(C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>)]<sub>6</sub> **2**, die nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether in Form gelber, acetonitrilhaltiger Kristalle erhalten wurde.

Die röntgenographisch bestimmte Struktur<sup>[10]</sup> von **2** (Abb. 1) läßt erkennen, daß **2** ein Beispiel für selten vorkommende Pt<sub>6</sub>-Makrocyclen ist.<sup>[11]</sup> Der Kern von **2** besteht aus sechs Platinatomen, die über kristallographisch fehlgeordnete<sup>[10]</sup> Cyanideinheiten verbunden sind; er liegt gefaltet in einer sesselartigen Konformation vor. Alternativ kann die Struktur des 18gliedrigen Rings als „offen cubanartig“ angesehen werden, wobei ein Paar gegenüberliegender Würfecken fehlt. Die anderen sechs Ecken sind von Platinatomen besetzt, und die verbrückenden Cyanidliganden bilden die Kanten. Die Winkel innerhalb des Kerns sind mit dieser Geometrie in Einklang: Die CN-Pt-CN-Winkel der Würfecken sind nahezu orthogonal (durchschnittlich 92.4°), während die PtCN- und PtNC-Gruppen fast linear sind (durchschnittlich 174°).

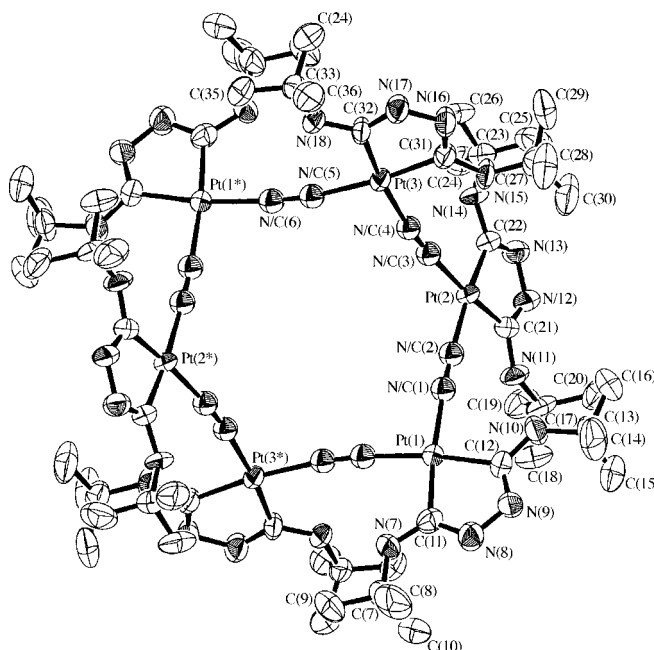
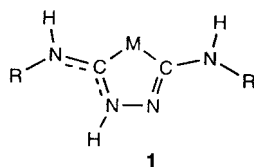


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall mit Numerierungsschema (Schwinge-ellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt(1)–N/C(1) 2.05(1), N/C(1)–N/C(2) 1.13(2), Pt(2)–N/C(2) 2.03(1), Pt(2)–N/C(3) 2.02(1), N/C(3)–N/C(4) 1.17(1), Pt(3)–N/C(4) 2.02(1), Pt(1)–C(11) 2.00(1), Pt(1)–C(12) 2.01(1), Pt(2)–C(21) 1.97(1), Pt(2)–C(22) 1.97(1), N(12)–C(21) 1.31(2), N(12)–N(13) 1.41(1), N(13)–C(22) 1.30(2), Pt(3)–C(31) 2.01(1), Pt(3)–C(32) 1.98(1); N/C(1)–Pt(1)–N/C(6) 92.2(5), N/C(2)–Pt(2)–N/C(3) 92.5(5), N/C(4)–Pt(3)–N/C(5) 92.4(5), Pt(1)–N/C(1)–N/C(2) 174(1), Pt(2)–N/C(2)–N/C(1) 175(1), Pt(2)–N/C(3)–N/C(4) 175(1), Pt(3)–N/C(4)–N/C(3) 174(1), C(11)–Pt(1)–C(12) 78.8(6), C(21)–Pt(2)–C(22) 78.2(6), C(31)–Pt(3)–C(32) 78.7(5), Pt(2)–C(22)–N(13) 117.5(10), Pt(2)–C(22)–N(14) 121(1), N(13)–C(22)–N(14) 120(1).

Das C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>-Motiv (siehe **1**, R = *t*Bu) entspricht der C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>-Gruppe aus den früheren Arbeiten,<sup>[8,9]</sup> somit liegt offensichtlich ein planarer, fünfgliedriger C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pt-Metallacyclus vor. Die Pt–C(Carben)-Abstände liegen zwischen 1.97(1) und 2.01(1) Å und ähneln denen in den Platin(II)-Komplexen *trans*-[Pt{C(NEt<sub>2</sub>)OC(O)Ph}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1.969(7) Å),<sup>[12]</sup> [Pt(H)(CH<sub>2</sub>CN){C(NC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)N(H)(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2.069(4) Å)<sup>[13]</sup> und *trans*-[Pt(Me){C(NMe<sub>2</sub>)Me}(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]-PF<sub>6</sub> (2.079(13) Å).<sup>[14]</sup> Interessanterweise ist der Pt–C(sp<sup>3</sup>)-Abstand (2.147(11) Å) in der letztgenannten Verbindung nur wenig größer, was auf den *trans*-Effekt des Carbens zurückgeführt werden kann. Dennoch ist die Beschreibung als Carben wegen der sp<sup>2</sup>-artigen Hybridisierung der entsprechenden Kohlenstoffzentren in **2** gerechtfertigt; so betragen die Winkel an C(21) 122.8(10), 121(1) und 115.7(9)°. Die Bildung von **2** kann folgendermaßen erklärt werden: Zwei koordinierende *t*BuNC-Einheiten reagieren mit Hydrazin zum Metallacyclus, außerdem findet eine Platin(II)-vermittelte Dealkylierung von *t*BuNC statt, aus der die Cyanidliganden hervorgehen. Bemerkenswerterweise entstand beim einstündigen Erhitzen einer wässrigen Lösung, die [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> und *t*BuNC enthielt, auf ähnliche Weise unter partieller Dealkylierung die Spezies [Pt(CN*t*Bu)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>].<sup>[15]</sup>

Im Absorptionsspektrum von **2** in Methanol (Abb. 2 a) tritt eine intensive Bande bei 356 nm auf. Der sehr hohe Extink-

[\*] Prof. C.-M. Che, S.-W. Lai, Dr. K.-K. Cheung, Dr. M. C.-W. Chan  
Department of Chemistry, The University of Hong Kong  
Pokfulam Road, Hong Kong (China)  
Telefax: Int. + 852/2857-1586  
E-mail: cmche@hkucc.hku.hk

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der University of Hong Kong, dem Hong Kong Research Grants Council und der Croucher Foundation unterstützt.

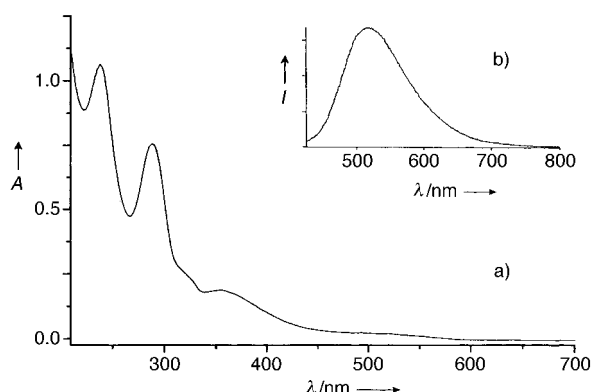


Abb. 2. a) UV/Vis-Spektrum von **2** in Methanol. b) Emissionsspektrum von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Intensität  $I$  in willkürlichen Einheiten.

tionskoeffizient von  $\epsilon_{\text{max}} = 18000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  weist auf einen spinerlaubten Charge-Transfer(CT)-Übergang hin, und vorläufig ordnen wir die Bande einem  $\text{Pt} \rightarrow \pi^*(\text{Carben})$ -Übergang zu. Wir schließen Übergänge innerhalb der Dicarbenchelatligen aus, da diese bei höheren Energien auftreten würden. Auch die Zuordnung als  $\text{Pt} \rightarrow \pi^*(\text{CN}^-)$ -Übergang erscheint uns falsch, da einkernige Platin(II)-cyanid-derivate mit  $\pi$ -Donor-Liganden wie Phosphanen oder Alkylisocyaniden bei  $\lambda > 300 \text{ nm}$  nicht stark absorbieren; so treten die Banden von  $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$  und  $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CN}t\text{Bu})_2]$  in Methanol mit der niedrigsten Energie bei 294 bzw. 282 nm<sup>[16]</sup> auf (dppe = 1,2-(Diphenylphosphanyl)ethan). Ferner tritt der  $\text{Pt} \rightarrow \pi^*(\text{CN}^-)$ -Übergang von  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  bei 280 nm auf.<sup>[17]</sup> Der relativ niedrigen Energie des  $\text{Pt} \rightarrow \pi^*(\text{Carben})$ -Übergangs zufolge ist der Carbenligand geeignet für Metall  $\rightarrow$  Ligand(ML)-CT-Photochemieuntersuchungen von Platin(II)-Derivaten.

Regt man kristallines **2** bei 301 K mit Licht der Wellenlänge 350 nm an, so tritt im Emissionsspektrum eine strukturlose, bei 514 nm zentrierte Bande auf, die bei 77 K nach 507 nm blauverschoben ist. Bei Verwendung entgaster Dichlormethanolösungen von **2** erhält man eine Emissionsbande bei 519 nm mit einer Lebensdauer von 0.22  $\mu\text{s}$  (Abb. 2b). Die Emission bei  $\lambda > 500 \text{ nm}$  ist ein weiterer Beleg für einen  $\text{Pt} \rightarrow \pi^*(\text{Carben})$ -Übergang, denn  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  liefert eine intensive Absorptionsbande bei 408 nm, die bei 460 nm nur eine Schulter aufweist.<sup>[17]</sup> Trotz vorangegangener Untersuchungen<sup>[18]</sup> glauben wir, daß hiermit erstmals ein Metall- $\pi^*(\text{Carben})$ -CT-Übergang in Lösung bei Raumtemperatur nachgewiesen wurde. Die hohe Lebensdauer und die hohe Energie (ca. 2.8 eV, für  $E_{0,0}$  wurde ein Wert von 450 nm angenommen) des angeregten Zustands legen nahe, daß diese Platin(II)-Spezies bimolekulare Photoreaktionen eingehen können, und erste Ergebnisse bestätigten, daß die Emission von **2** durch  $N,N'$ -Dimethyl-4,4'-bipyridiniumhexafluorophosphat in Dichlormethan gelöscht wird.

### Experimentelles

**2:** Eine Lösung von 0.20 g (0.48 mmol)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , 0.20 mL (1.93 mmol) *tert*-Butylisocyanid und 0.10 mL (2.06 mmol) Hydrazinhydrat in Wasser wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde mit einer Acetonitril/

Diethylether-Mischung extrahiert. Beim langsamen Verdampfen dieser Lösung bei 5 °C wurden gelbe Kristalle in 32 % Ausbeute erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 27 °C):  $\delta = 1.40$  (s; *t*Bu); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3453$ , 3412 (N-H); 2141 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1562, 1535  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); UV/Vis (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 238 (95000), 288 (68000), 316 (22000), 356 nm (18000); Fast-atom-bombardment-MS:  $m/z$  (%): 2510 (100)  $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_4)]^+$ , 1255 (50)  $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_4)]^+$ . Befriedigende Elementaranalyse.

Eingegangen am 14. August 1997 [Z10816]

**Stichwörter:** Carbenkomplexe • Lumineszenz • Makrocyclen • Platin • Selbstorganisation

- [1] a) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1471–1482; b) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469–471.
- [2] J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319–327.
- [3] J. M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1095–1097.
- [4] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154–1196.
- [5] a) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6273–6283; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 798–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 732–736; c) P. J. Stang, N. E. Persky, J. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4777–4778.
- [6] R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4096–4097.
- [7] B. C. Tzeng, W. C. Lo, C. M. Che, S. M. Peng, *Chem. Commun.* **1996**, 181–182.
- [8] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 37–42.
- [9] a) G. Rouschias, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2097–2104; b) W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 451–457.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **2**:  $\text{C}_{66}\text{H}_{126}\text{N}_{30}\text{Pt}_6 \cdot 10 \text{ C}_2\text{H}_3\text{N}$ ;  $M_r = 2920.94$ , triklin, Raumgruppe  $P1$  (Nr. 2),  $a = 14.713(6)$ ,  $b = 18.186(6)$ ,  $c = 14.042(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.03(3)$ ,  $\beta = 105.84(4)$ ,  $\gamma = 113.83(3)^\circ$ ,  $V = 3106(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.561 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 67.55 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1420$ ,  $T = 301 \text{ K}$ . Ein gelber Kristall mit den Abmessungen  $0.25 \times 0.20 \times 0.35 \text{ mm}^3$  wurde zur Datensammlung bei 301 K auf einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer (graphitmonochromatisierte  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) verwendet.  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan-Modus,  $\omega$ -Scan-Winkel  $(0.73 + 0.35 \tan \theta)^\circ$ , Scangeschwindigkeit  $16.0^\circ \text{ min}^{-1}$  (bis zu sechs Scans für Reflexe mit  $I < 15\sigma(I)$ ). Meßbereich:  $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$ ;  $h$  von 0 bis 16,  $k$  von –19 bis 19,  $l$  von –15 bis 15; drei Standardreflexe wurden nach jeweils 300 Reflexen gemessen und wiesen einen Intensitätsverlust von 3.74 % auf. Die Intensitätsdaten wurden hinsichtlich des Intensitätsabfalls, der Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert, und eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt, die auf dem  $\psi$ -Scan von sechs starken Reflexen (min./max. Transmissionsfaktoren 0.671/1.000) beruhte. 9041 Reflexe wurden gemessen, davon waren 8644 unabhängig mit  $R_{\text{int}} = 0.026$ . 5738 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden detektiert und bei der Strukturanalyse verwendet. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst, mit Fourier-Methoden erweitert (PATTY) sowie nach der Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methode mit dem Programmpaket TeXsan auf einem Silicon-Graphics-Indy-Computer verfeinert. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Hälfte des Komplexes und fünf Molekülen Acetonitril. Die sechs CN-Gruppen, die den 18gliedrigen Ring bilden, waren fehlgeordnet, wobei alle Atomlagen halb von N- und halb von C-Atomen besetzt waren. Die Atome N(1) bis N(6) sowie C(1) bis C(6) wurden mit der Besetzungszahl 0.5 isotrop verfeinert, wobei die Lagen und die thermischen Parameter der C-Atome an die der entsprechenden N-Atome geknüpft wurden (d. h. N/C(1) bis N/C(6)). Die C- und N-Atome der fünf Solvensmoleküle wiesen große Temperaturfaktoren auf und wurden auch isotrop verfeinert. Die anderen Nichtwasserstoffatome des Komplexes wurden anisotrop verfeinert. Die an die N-Atome der Ligandmoleküle gebundenen H-Atome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen nicht lokalisiert

werden. Die anderen 69 H-Atome (auch die der Solvensmoleküle) wurden auf berechneten Lagen mit thermischen Parametern eingeführt, die 1.3mal so groß waren wie die der C-Atome, an die sie gebunden waren. Diese H-Atome wurden nicht verfeinert. Bei 490 Parametern konvergierte die Verfeinerung gegen  $F$  mit dem Wichtungsschema  $w = 4F^2/\sigma^2(F^2)$  ( $\sigma^2(F^2) = [\sigma^2(I) + (0.035F^2)^2]$ ) für 5738 Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$  zu  $R = 0.038$  und  $wR = 0.056$  und  $GOF = 1.67$ . ( $\Delta/\sigma$ )<sub>max.</sub> = 0.04 für Atome des Komplexes. Die abschließende Fourier-Karte wies keine aussagekräftigen Charakteristika auf, und die max./min. Restelektronendichte betrug 2.4/−0.71 e Å<sup>−3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100633“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [11] a) J. Lorberth, W. Massa, M. E.-Essawi, L. Labib, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1194–1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1160–1161; b) B. Longato, G. Bandoli, G. Trovó, E. Marasciulo, G. Valle, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1745–1750.
- [12] J. T. Chen, W. H. Tzeng, F. Y. Tsai, M. C. Cheng, Y. Wang, *Organometallics* **1991**, *10*, 3954–3955.
- [13] R. A. Michelin, R. Bertani, M. Mozzon, L. Zanotto, F. Benetollo, G. Bombieri, *Organometallics* **1990**, *9*, 1449–1459.
- [14] R. F. Stepianiak, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 797–801.
- [15] L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, London, **1969**, S. 169.
- [16] S. W. Lai, C. M. Che, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] J. W. Schindler, R. C. Fukuda, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3596–3600.
- [18] a) H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targos, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064–3073; b) A. D. Rooney, J. J. McGarvey, K. C. Gordon, R.-A. McNicholl, U. Schubert, W. Hepp, *Organometallics* **1993**, *12*, 1277–1282; c) L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105–4128.

## Eine konvergente Route zur Totalsynthese der Eleutheside\*\*

Xiao-Tao Chen, Clare E. Gutteridge, Samit K. Bhattacharya, Bishan Zhou, Thomas R. R. Pettus, Tony Hascall und Samuel J. Danishefsky\*

Die Meeresfauna bietet neben pflanzlichen Quellen und der Fermentation einen wichtigen Zugang zu biologisch aktiven Verbindungen, z. B. aus Korallen.<sup>[1]</sup> Vom Standpunkt

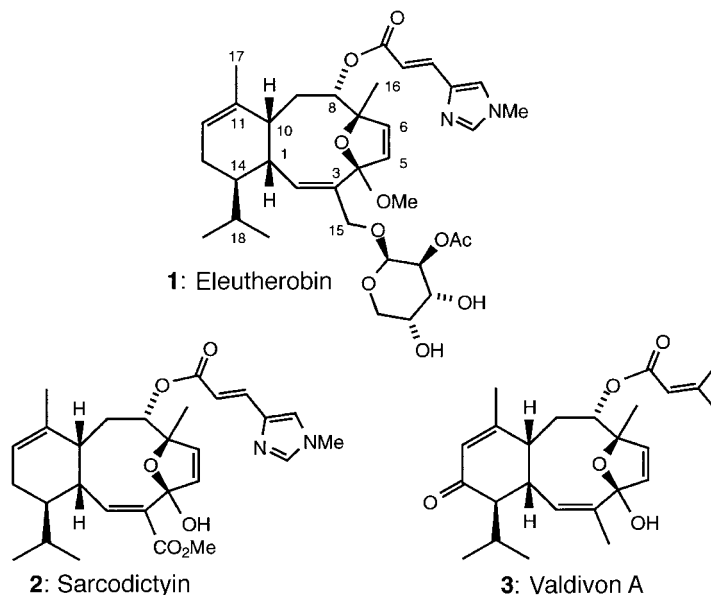
[\*] Prof. S. J. Danishefsky,<sup>[+]</sup> X.-T. Chen, Dr. C. E. Gutteridge, Dr. S. K. Bhattacharya, B. Zhou, Dr. T. R. R. Pettus, T. Hascall  
Department of Chemistry, Columbia University  
Havemeyer Hall, New York, NY 10027 (USA)

[+] Weitere Adresse:  
Laboratory for Bioorganic Chemistry  
Sloan-Kettering Institute for Cancer Research  
1275 York Avenue, New York, NY 10021 (USA)  
Telefax: Int. +212/772-8691  
E-mail: c-kandell@ski.mskcc.org

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (HL 25848) unterstützt. X.-T. C. und B. Z. danken für Doktorandenstipendien (Kanagawa Academy of Science and Technology bzw. Pharmacia-Upjohn), C. E. G. und T. R. R. P. für Postdoktorandenstipendien (The Royal Commission for the Exhibition of 1851 bzw. The National Science Foundation). Wir danken Vinka Parmakovich und Barbara Sporer von der Columbia University für die Aufnahme von Massenspektren sowie Prof. G. Parkin für die Unterstützung von T. H. bei der Strukturlösung.

der Organischen Chemie aus betrachtet verdient die aquatische Biomasse wegen der Vielfalt der daraus isolierbaren Verbindungen besondere Aufmerksamkeit. Als Quelle großer Mengen an Naturstoffen ist sie aber oft weniger geeignet als die pflanzlichen und mikrobiologischen Quellen. Daher können marine Naturstoffe ausgezeichnete Möglichkeiten und Herausforderungen für die organische Synthese bieten, wie dies bei den strukturell ähnlichen Verbindungen, die unter dem Namen „Eleutheside“ zusammengefaßt werden, der Fall ist.

Zu den Eleuthesiden gehören Eleutherobin **1**,<sup>[2]</sup> Sarcodictyin **2**<sup>[3]</sup> und Valdivon **3**,<sup>[4]</sup> die alle aus unterschiedlichen marinen Quellen isoliert wurden. Diese Verbindungen haben



vor allem großes Interesse auf sich gezogen, nachdem Fenical et al.<sup>[2]</sup> über die ausgesprochene Antitumoraktivität von Eleutherobin gegenüber mehreren Tumorzelllinien berichtet hatten. Der Mechanismus der Cytotoxizität beruht auf der Stabilisierung der Mikrotubuli.<sup>[2]</sup> Damit hat von diesen Verbindungen zumindest Eleutherobin **1** einen ähnlichen Wirkungsmechanismus wie Taxol, Epothilon und Discodermolide.<sup>[5]</sup> Nicht nur die Antitumoraktivität von **1**, sondern auch die interessanten Strukturen der Eleutheside sowie ihre schwere Zugänglichkeit aus natürlichen Quellen machen diese Verbindungen zu einer Herausforderung für eine kreative Synthese.

Hier berichten wir über eine flexible, konvergente Synthese der Eleutheside. Wir strebten nicht nur den erfolgreichen Abschluß einer mehrstufigen Naturstoffsynthese an, sondern wollten auch größere Mengen der Produkte für ein sorgfältiges biologisches Screening zugänglich machen, um detaillierte Kenntnisse der Struktur-Wirkungs-Beziehungen zu erhalten. Der Synthesepfad ist in Schema 1 dargestellt. Als chirale Ausgangsverbindung wählten wir das leicht zugängliche (*R*)-(−)- $\alpha$ -Phellandren **4**.<sup>[6]</sup> Aus diesem wird durch Cycloaddition von Dichlorketen ein Cyclobutanonderivat erhalten, an das ein C<sub>1</sub>-Baustein angeknüpft werden kann. Durch Öffnung des Cyclobutanonrings sind dann Verbindungen des Typs **5** zugänglich, deren Seitenketten vielfältige Möglichkeiten für weitere Umwandlungen bieten.