

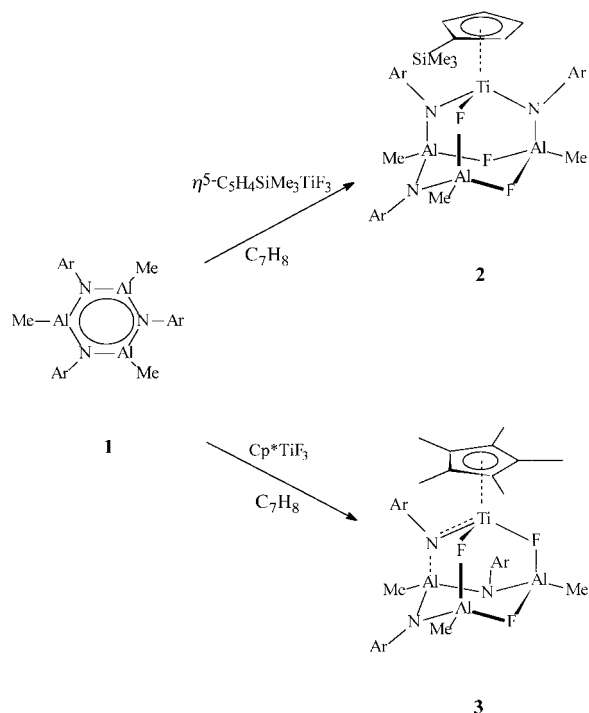
Bildung adamantanartiger Strukturen durch Reaktion von Titanocenfluoriden mit einem Iminoalan**

Helge Wessel, Mavis L. Montero, Carsten Rennekamp, Herbert W. Roesky,* Peihua Yu und Isabel Usón

Professor Sir John Meurig Thomas
zum 65. Geburtstag gewidmet

Imidoübergangsmetall-Komplexe spielen sowohl in biologischen Abläufen wie der Stickstoff-Fixierung als auch in einer Reihe industrieller Prozesse eine große Rolle.^[1] Vor allem Cycloadditionen, C-H-Aktivierungen und Ringöffnungspolymerisationen werden durch Imidokomplexe katalysiert.^[1, 2] In letzter Zeit wurde sowohl über zahlreiche Imidotitanchloride als auch über entsprechende sauerstoffhaltige Komplexe berichtet.^[3] Synthesen fluorhaltiger Imidoverbindungen waren bisher nicht gelungen.

Hier berichten wir über die Reaktion des trimeren Iminoalans **1**,^[4] das quasiaromatische Eigenschaften hat und Lewis-saure, dreifach koordinierte Aluminiumzentren enthält, mit Titanocenfluoriden. Die Reaktionen von **1** mit η^5 -C₅H₄SiMe₃TiF₃ und Cp*TiF₃ (Cp* = η^5 -C₅Me₅) in Toluol führen unter Fluor-Stickstoff-Metathese zu den adamantanartigen Käfigverbindungen **2** bzw. **3** (Schema 1). Diese neu-



Schema 1. Reaktionen von **1** mit Titanocenfluoriden. Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. H. Wessel, Dr. M. L. Montero, Dipl.-Chem. C. Rennekamp, Dipl.-Chem. P. Yu, Dr. I. Usón
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie und der Witco GmbH, Bergkamen, gefördert. H. W. und C. R. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Doktoranden-Stipendien.

artigen Titanocenverbindungen wurden IR- und NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die Verbindung **2**^[5] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ und enthält einen [(Al₃NF₂)-(TiN₂F)]-Adamantan-Kern (Abb. 1). Die Struktur von **2**

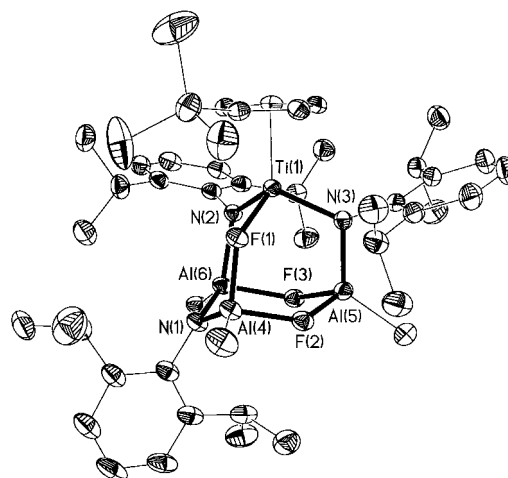
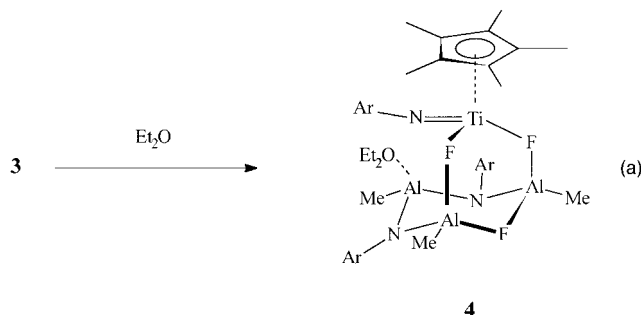


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Al(4)-F(1) 176(1), Al(4)-N(1) 178(2), Al(4)-F(2) 181(1), Al(5)-F(3) 175(1), Al(5)-N(3) 183(2), Al(6)-F(3) 187(1), Al(6)-N(2) 193(2), Ti(1)-F(1) 202(1), Ti(1)-N(3) 191(2); Al(5)-F(2)-Al(4) 132.6(8), Al(4)-F(1)-Ti(1) 131.1(7), Al(4)-N(1)-Al(6) 116.4(9), Ti(1)-N(2)-Al(6) 117.8(9), N(1)-Al(6)-F(3) 102.6(8).

besteht aus einem sechsgliedrigen Al₃NF₂-Ring mit μ_2 -verbrückenden Fluor- und Stickstoffatomen (mittlerer Al-F-Abstand: 180.3 pm, mittlerer Al-N-Abstand: 180.7 pm). Die Al₃-Ebene liegt in einer Sesselkonformation vor mit einem mittleren Al-F-Al-Winkel von 131.8° und einem Al-N-Al-Winkel von 116.4°. Die Al₃-Ebene ist durch einen μ_3 -F(NAr)₂TiC₅H₄SiMe₃-Liganden überdacht. Dabei beträgt der mittlere Ti-N-Abstand 188.9 pm und der Ti-F-Abstand 202.0 pm; der mittlere Ti-N-Al-Winkel beträgt 116.5° und der Ti-F-Al-Winkel 131.1°. Die Umgebung des Titanatoms ist pseudotetraedrisch. Der C₅H₄SiMe₃-Ligand vervollständigt diese Koordinationssphäre.

Die Behandlung von **3** mit dem Donorlösungsmittel Diethylether führt unter Aufbrechen einer Aluminium-Stickstoff-Bindung zu **4**. Dies ist die erste Verbindung, die eine



metathetisch erhaltene Titan-Stickstoff-Doppelbindung enthält, und erstmals wurde eine intramolekulare Stabilisierung einer solchen Doppelbindung durch Fluor festgestellt.^[8]

Die ^{19}F -NMR-Spektren von **2**, **3** und **4** enthalten Signale für die Al-Ti-verbrückenden Fluoratome (**2**: $\delta = -151.9$; **3**: $\delta = -168.2$, -158.4 ; **4**: $\delta = -168.1$, -158.4), die gegenüber denen der Ausgangsverbindungen ($\delta = 164.5$ und 124.0) stark hochfeldverschoben sind. Dies wurde auch bei anderen Verbindungen mit Ti-F-Al-Substrukturen festgestellt.^[9] Die Signale bei $\delta \approx -135$ lassen sich den Al-verbrückenden Fluoratomen zuordnen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Strukturen der Verbindungen im Festkörper und in Lösung ähnlich^[9, 10] sind und bestätigen eindeutig die für **3** formulierte Struktur.

Die Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 2). Die Struktur von **4** besteht aus einem sechsgliedrigen $\text{Al}_3\text{N}_2\text{F}$ -Ring mit μ_2 -verbrückenden Fluor-

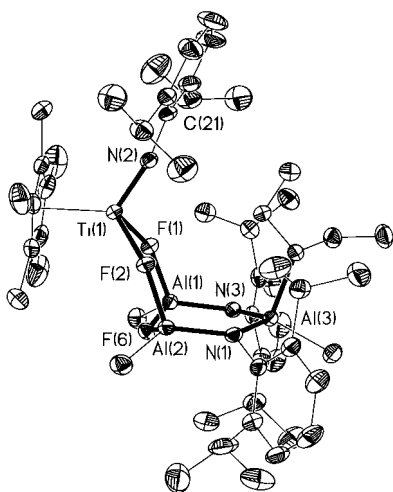


Abb. 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ti(1)-N(2) 173(2), Ti(1)-F(2) 204(2), N(1)-Al(2) 180(2), F(1)-Al(1) 178(2), F(2)-Al(2) 178(2), F(6)-Al(1) 181(2); C(21)-N(2)-Ti(1) 167.9(2), N(1)-Al(3)-N(3) 113.2(11), Al(1)-F(6)-Al(2) 129.6(9), Al(1)-F(1)-Ti(1) 142.3(9).

und Stickstoffatomen (mittlerer Al-F-Abstand: 181.4 pm, mittlerer Al-N-Abstand: 182.4 pm). Die Al_3 -Ebene liegt in einer Sesselkonformation vor mit einem Al-F-Al-Winkel von 129.6° und einem Al-N-Al-Winkel von 125.6° . Die Atome Al(1) und Al(2) sind durch einen μ_2 -F₂TiCp*(NAr)-Liganden überbrückt, wobei der mittlere Ti-F-Al-Winkel 142.4° beträgt. Ein Diethylethermolekül ist an Al(3) koordiniert. Die Umgebung des Titanatoms ist pseudotetraedrisch, wobei der Cp*-Ligand diese Koordinationssphäre vervollständigt. Der mittlere Ti-F-Abstand beträgt 204.4 pm. Die Ti(1)-N(2)-Bindungslänge ist mit 173.0 pm^[7] wesentlich kürzer als die in **2**, in Einklang mit den Längen von Ti-N-Doppelbindungen anderer Verbindungen.^[8]

Experimentelles

2: Zu einer Lösung von $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3\text{TiF}_3$ (0.48 g, 2.0 mmol) in Toluol (40 mL) werden bei 0°C 1.3 g (2.0 mmol) **1** in Toluol (40 mL) tropfenweise unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12 h. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand mit *n*-Hexan (30 mL) gewaschen. Man erhält 1.16 g (65%) **2** als roten, mikrokristallinen Feststoff. Einkristalle erhält man bei -22°C aus Toluol innerhalb von 4 Wochen. Schmp.: 190°C ; ^1H -NMR (250 MHz, C_7D_8 , TMS): $\delta = -1.12$ (d, 3 H; AlCH_3), -0.68 (t, 3 H; AlCH_3),

-0.53 (dd, 3 H; AlCH_3), 0.21 (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.09–1.65 (m, 36 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.02 (sept., 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.31 (sept., 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.49 (sept., 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.89 (m, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.53, 6.04, 6.11, 6.79 (4 m, je 1 H; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.90–7.15 (m, 9 H; arom. H); ^{19}F -NMR (235 MHz, C_7D_8 , CFCl_3): $\delta = -151.9$ (d, 1 F), -133.4 (m, 1 F), -132.4 (m, 1 F); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 1588, 1422, 1308, 1250, 1179, 1108, 1045, 891, 776, 637, 563, 432\text{ cm}^{-1}$; EI-MS: m/z (%): 891 (20, M^+), 162 (100, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{73}\text{Al}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{SiTi}$: C 63.1, H 8.2, F 6.4, N 4.7; gef.: C 62.7, H 8.2, F 6.3, N 4.7.

3: Zu einer Lösung von Cp^*TiF_3 (0.36 g, 1.5 mmol) in Toluol (40 mL) werden bei 0°C 0.99 g (1.5 mmol) **1** in Toluol (30 mL) tropfenweise unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12 h. Es werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird mit *n*-Hexan (30 mL) gewaschen. Man erhält 0.81 g (60%) **3** als dunkelroten Feststoff. Schmp.: 105°C (Zers.); ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = -0.80$ (s, 3 H; AlCH_3), -0.60 (m, 3 H; AlCH_3), -0.15 (m, 3 H; AlCH_3), 1.10–1.41 (m, 36 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.98 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.60 (sept., 2 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.05 (sept., 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.25 (m, 2 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.80 (sept., 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.88–7.15 (m, 9 H; arom. H); ^{19}F -NMR (188 MHz, C_6D_6 , CFCl_3): $\delta = -168.2$ (d, 1 F), -158.4 (t, 1 F), -135.9 (s, 1 F); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 1455, 1422, 1383, 1268, 1178, 1040, 901, 793, 670, 571\text{ cm}^{-1}$; EI-MS: m/z (%): 593 (5, M^+ – $\text{Cp}^* - 4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 162 (100, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{79}\text{Al}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{Ti}$: C 65.7, H 8.8, F 6.3, N 4.7; gef.: C 65.3, H 8.9, F 5.6, N 4.6.

4: 0.90 g (1.0 mmol) **3** werden bei Raumtemperatur unter Rühren in Diethylether (40 mL) gelöst und weitere 2 h gerührt. **4** kristallisiert bei -22°C innerhalb von 12 h. Man erhält 0.75 g (77%) als dunkelroten, kristallinen Feststoff. Schmp.: 120°C (Zers.); ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = -0.75$ (s, 3 H; AlCH_3), -0.60 (m, 3 H; AlCH_3), -0.15 (m, 3 H; AlCH_3), 0.85 (t, 6 H; CH_2CH_3), 1.10–1.41 (m, 36 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.98 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.55–3.70 (mehrere sept., 6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.25 (q, 4 H; CH_2CH_3), 6.88–7.15 (m, 9 H; arom. H); ^{19}F -NMR (188 MHz, C_6D_6 , CFCl_3): $\delta = -168.1$ (m, 1 F), -158.4 (m, 1 F), -139.4 (m, 1 F); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 1590, 1430, 1380, 1260, 1187, 1101, 1040, 891, 796, 671, 566, 438\text{ cm}^{-1}$; EI-MS: m/z (%): 162 (100, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{53}\text{H}_{85}\text{Al}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{OTi}$: C 65.6, H 8.7, Al 8.4, F 5.8, N 4.3; gef.: C 65.0, H 8.6, Al 8.5, F 5.3, N 4.5.

Eingegangen am 9. September 1997 [Z10906]

Stichwörter: Aluminium • Imidokomplexe • Käfigverbindungen • Metathese • Titan

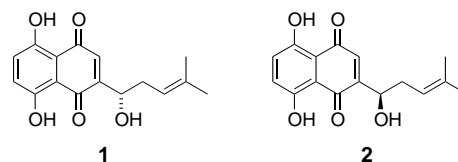
- [1] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 239.
- [2] V. C. Gibson, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 37.
- [3] a) D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3917; b) P. J. McKarns, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5968.
- [4] K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1699.
- [5] Kristallstrukturanalysen:^[11] **2**: $\text{C}_{47}\text{H}_{73}\text{Al}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{SiTi}$, $M_r = 894.01$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1312.9(3)$, $b = 1316.7(3)$, $c = 1662.6(3)$ pm, $\alpha = 74.62(3)$, $\beta = 81.93(3)$, $\gamma = 61.99(3)^\circ$, $V = 2.446(1)\text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.214\text{ mg m}^{-3}$, $F(000) = 956$, $\lambda = 71.073\text{ pm}$, $T = 133\text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.299\text{ mm}^{-1}$. Kristallabmessungen: $0.3 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}^3$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$; von den 51 623 gesammelten Reflexen waren 9959 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung von 541 Parametern verwendet. Die R -Werte sind $R1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o = 0.0424$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{0.5} = 0.1152$ (sämtliche Daten); min./max. Restelektronendichte = $-412/365\text{ e nm}^{-3}$. **4**: $\text{C}_{53}\text{H}_{85}\text{Al}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{OTi}$, $M_r = 1114.32$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1622.2(6)$, $b = 2698(2)$, $c = 3047(2)\text{ pm}$, $\beta = 97.98(2)^\circ$, $V = 13.20(1)\text{ nm}^3$, $Z = 18$, $\rho_{\text{ber}} = 1.122\text{ mg m}^{-3}$, $F(000) = 4832$, $\lambda = 71.073\text{ pm}$, $T = 133\text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.155\text{ mm}^{-1}$. Kristallabmessungen: $0.2 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}^3$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$; von den 226 699 gesammelten Reflexen waren 23 381 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung von 1479 Parametern mit 481 Restraints verwendet. Die R -Werte sind $R1 = 0.0559$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.1225$ (sämtliche Daten); min./max. Restelektronendichte: $-547/792\text{ e nm}^{-3}$.

- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
 [7] G. M. Sheldrick, SHELXL-93/96, Programm für die Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.
 [8] a) Y. Bai, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 47, 603; b) H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 669; c) H. W. Roesky, T. Raubold, M. Witt, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 595; d) A. J. Blake, P. E. Collier, L. H. Gade, M. McPartlin, P. Mountford, M. Schubart, I. J. Scowen, *Chem. Commun.* **1997**, 1555.
 [9] P. Yu, H. W. Roesky, A. Demers, T. Albers, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1766.
 [10] Die F-Atome sind in den ^{19}F -NMR-Spektren sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 70°C inäquivalent, was auf sterische Effekte der Liganden zurückzuführen ist.
 [11] Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer mit einem Siemens-CCD-Flächendetektor gesammelt. Die Intensitäten wurden mit φ - und ω -Scans aufgenommen. Die Daten wurden mit dem Programm SAINT integriert. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90/96)^[6] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert.^[7] Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert in die Verfeinerung einbezogen. Alle Fehlordnungen konnten mit Abstands- und ADP-Restraints aufgelöst und anisotrop verfeinert werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100627“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Kurze und effiziente Totalsynthesen von Alkannin und Shikonin**

Kyriacos C. Nicolaou* und David Hepworth

Im Altertum wurden in Europa Wurzelextrakte von *Alkanna tinctoria* und im Orient solche von *Lithospermum erythrorhizon* als natürliche Purpurfarbstoffe eingesetzt. Ihre Verwendung in Salben zur Wundheilung beschrieb Dioskorides.^[1] Zu Beginn dieses Jahrhunderts wurden die enantiomeren Naphthochinone Alkannin **1** und Shikonin **2** aus den Wurzelextrakten isoliert^[2] und identifiziert (Schema 1).^[3] Diese



Schema 1. Strukturen von Alkannin **1** und Shikonin **2**.

Naturstoffe wurden in zahlreichen Boraginaceae-Spezies^[4] als freie Alkohole sowie in Form ihrer Ester nachgewiesen, wobei das Enantiomerenverhältnis nicht nur von Spezies zu Spezies, sondern auch von Derivat zu Derivat variiert.^[5]

In neuerer Zeit wurden die wundheilenden Eigenschaften dieser Wurzelextrakte, die man sich mehr und mehr in der Volksheilkunde zunutze machte, experimentell durch Papa-georgiou bestätigt und die aktiven Verbindungen als **1**, **2** und nahe verwandte Derivate identifiziert.^[6] Weitere interessante biologische Eigenschaften dieser Naturstoffe umfassen ihre antibakterielle,^[7] fungizide,^[8] entzündungshemmende,^[9] cytotoxische,^[10] schmerzstillende,^[9a, 11] fiebersenkende^[12] und immunstimulierende^[13] Wirkung. Zwar sind die Strukturen von **1** und **2** offensichtlich sehr einfach, doch mangelte es bislang an kurzen und effizienten Synthesen. Dies war neben den außergewöhnlichen biologischen Eigenschaften dieser Naturstoffe der Anlaß dafür, daß wir uns den Totalsynthesen von **1** und **2** zuwandten.

Die bislang beschriebenen Synthesen von **1** und **2** beruhten mit einer Ausnahme^[15] auf der Verwendung von 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin.^[14] Zwar ermöglichte diese Schutzgruppenstrategie für den 5,8-Dihydroxynaphthochinon(Naphthazarin)-Kern den Einbau der Seitenkette auf unterschiedlichen Wegen,^[14] doch verliefen die abschließenden Entschützungs-schritte, die die Chinon-Einheit des Naturstoffes lieferten, umständlich und mit schlechten Ausbeuten. Drei Hauptprobleme resultieren aus der Verwendung dieser geschützten Verbindungen: a) Die anfängliche Oxidation mit Cerammoniumnitrat (CAN) führt zu zwei regioisomeren Dimethoxynaphthochinonen mit keiner oder nur geringer Selektivität,^[14, 16] und nur eines dieser Isomere kann in einem Schritt zum Naturstoff umgesetzt werden.^[14c, f, 17] b) Das Entfernen des zweiten Paares der Methylschutzgruppen erfordert drastische Reaktionsbedingungen ($\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$, HNO_3 , Dioxan), und das Naphthazarin wird nur in schlechten Ausbeuten gebildet.^[14a-f, 18] c) Da das Aren unter drastischen Bedingungen entschützt wird, ist der vorherige Schutz der Seitenketten-Hydroxygruppe erforderlich.^[14e] Darüber hinaus muß die Empfindlichkeit des Naturstoffes gegenüber sauren Bedingungen^[4a, 14b] sowie gegenüber Licht und Sauerstoff bei der Entwicklung effizienter Synthesen berücksichtigt werden.^[19]

Wir beabsichtigten, eine neue Schutzgruppenmethode für die Naphthochinon-Einheit zu verwenden, die in einem Schritt unter milden Bedingungen entfernt werden kann, so daß die ungeschützte Hydroxygruppe nicht beeinträchtigt und das Problem der Regioselektivität der Oxidation umgangen wird. Wir planten, Bismethylenacetale vom Typ **A** zu einzusetzen (Schema 2). Die Isomere **D** und **E** sollten wegen des elektronenschiebenden Effekts der Alkylgruppen rasch zugunsten der gewünschten Form **D** tautomerisieren.^[20]

[*] Prof. K. C. Nicolaou, Dr. D. Hepworth
 Department of Chemistry and
 The Skaggs Institute for Chemical Biology
 The Scripps Research Institute
 10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
 Fax: (+1)619-784-2469
 E-mail: kcn@scripps.edu

und

Department of Chemistry and Biochemistry
 University of California, San Diego
 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)

[**] Wir danken Prof. V. P. Papa-georgiou für authentische Proben von Alkannin und Shikonin, Dr. M. R. Ghadiri und D. H. Lee für ihre Hilfe bei der Aufnahme der CD-Spektren sowie Dr. D. H. Huang und Dr. G. Suizdak für ihre Hilfe bei der Aufnahme der NMR- bzw. der Massenspektren. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (USA) und vom Skaggs Institute for Chemical Biology gefördert.