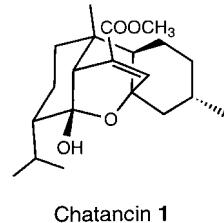


- [9] (*R*)-6,6'-Bis(trimethylsilyl)-, Dibrom- oder Dimethoxybinaphthol, 3,3'-Dimethyl- oder Difluorbinaphthol, 3-Hydroxymethylbinaphthol<sup>[19]</sup> und 4,4'-Dibrom- oder Dimethylbinaphthol lieferten weniger zufriedenstellende Ergebnisse.
- [10] Darüber hinaus wurden verwandte Verbindungen (6,6'-Bis((trialkylsilyl)ethinyl)binaphthol) bei katalytischen enantioselektiven Nitroaldolreaktionen eingesetzt: a) H. Sasai, T. Tokunaga, S. Watanabe, T. Suzuki, N. Itoh, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7388–7389; b) E. Takaoka, N. Yoshikawa, Y. M. A. Yamada, H. Sasai, M. Shibasaki, *Heterocycles* **1997**, *46*, 157–163.
- [11] Für eine Übersicht über Heterobimetall-Katalysatoren siehe: a) M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290–1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236–1256; b) H. Steinhagen, G. Helmchen, *ibid.* **1996**, *108*, 2489–2492 bzw. **1996**, *35*, 2339–2342.
- [12] Ga-Na-Bis(binaphthoxid)<sup>[20]</sup> (41 % Ausbeute, 52 % ee), Alkalimetallfreies Ga-Bis(binaphthoxid)<sup>[21]</sup> (22 % Ausbeute, 37 % ee) und AlLi-Bis(binaphthoxid)<sup>[22]</sup> (20 % Ausbeute, 72 % ee) führen zu weit weniger zufriedenstellenden Ergebnissen.
- [13] 10,10'-Dihydroxy-9,9'-biphenanthryl,<sup>[23]</sup> 3,3'-Dihydroxy-4,4'-biphenanthryl (BIPOL)<sup>[24]</sup> und *a,a',a'*-Tetraphenyl-2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL)<sup>[25]</sup> führten zu unbefriedigenden Ergebnissen.
- [14] D. J. Cram, R. C. Helgeson, S. C. Peacock, L. J. Kaplan, L. A. Domeier, P. Moreau, K. Koga, J. M. Mayer, Y. Chao, M. G. Siegel, D. H. Hoffman, G. D. Y. Sogah, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1930–1946.
- [15] Für enantioselektive Alkylierungen, die von einem Ti(H<sub>8</sub>-Binaphthoxid)-Komplex katalysiert werden: a) A. S. C. Chan, F.-Y. Zhang, C.-W. Yip, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4080–4081; b) F.-Y. Zhang, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3651–3655.
- [16] GaSO wurde ähnlich wie GaLB hergestellt (aus einer 1:2-Mischung aus GaCl<sub>3</sub> und Dinatrium-H<sub>8</sub>-binaphthoxid). Bei diesem Mischungsverhältnis wurden eine maximale Reaktivität und ein maximaler Enantiomerenüberschuss erzielt: Der Einfluß des Verhältnisses von GaCl<sub>3</sub> zu Dinatrium-H<sub>8</sub>-binaphthoxid auf die Reaktion von **3** mit **1** bei 50 °C wird durch die folgenden Ergebnisse deutlich: 1:1 (10 % Ausbeute, 30 % ee), 1:1.5 (53 % Ausbeute, 53 % ee), 1:2 (73 % Ausbeute, 56 % ee), 1:2.5 (65 % Ausbeute, 49 % ee), 1:3 (Spuren). Die Struktur von GaSO wurde durch Positiv-Ionen-Laserdesorptions-Ionisierungs-Flugzeit-Massenspektrometrie gestützt (LDI-TOF; Relektronenmodus): *m/z* 701 ([M<sup>+</sup>+Na] für <sup>71</sup>Ga).
- [17] Ga-Li-Bis(H<sub>8</sub>-binaphthoxid) (39 % Ausbeute, 33 % ee) und Ga-K-Bis(H<sub>8</sub>-binaphthoxid) (58 % Ausbeute, 52 % ee) lieferten weniger befriedigende Ergebnisse.
- [18] Vergleiche Takayas katalytische enantioselektive Hydrierungen mit H<sub>8</sub>-(S)-[2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyll]-Komplexen (H<sub>8</sub>-BINAP-Komplexen): T. Uemura, X. Zhang, K. Matsumura, N. Sayo, H. Kumobayashi, T. Ohta, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5510–5516.
- [19] M. Bougauchi, S. Watanabe, T. Arai, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2329–2330.
- [20] T. Arai, Y. M. A. Yamada, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1368–1372.
- [21] Dieser Komplex wurde aus GaCl<sub>3</sub> (1 mm), 1,1'-(R)-Binaphthol (2 mm) und nBuLi (3 mm) bei Raumtemperatur in THF hergestellt.
- [22] T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 103–105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 104–106.
- [23] F. Toda, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3607–3609.
- [24] K. Yamamoto, K. Nada, K. Okamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1065–1066.
- [25] a) D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 954–974; b) K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5340–5345.

## Totalsynthese von Chatancin\*\*

Josef Aigner, Edda Gössinger,\* Hanspeter Kählig, Georg Menz und Karin Pflugseder

Chatancin **1** wurde bei einem großen Projekt zur Suche nach physiologisch wirksamen Inhaltsstoffen aus niederen Meerestieren entdeckt.<sup>[1]</sup> Dieses tetracyclische Diterpen, das aus einer Weichkoralle (*Sarcophyton* sp.) isoliert wurde, ist ein Antagonist des Blutplättchen-aktivierenden Faktors (PAF) und ist somit ein potentielles Therapeutikum für niedrigen Blutdruck sowie Atemwegs-, Herz-Kreislauf- und entzündliche Erkrankungen.<sup>[2]</sup> Die physiologische Wirkung, besonders aber die Tatsache, daß diese sauerstoffüberbrückte Dodekahydrophenanthrenverbindung mit der ungewöhnlichen Anordnung ihrer Substituenten und den sieben stereogenen Zentren bisher nicht synthetisiert worden ist, haben uns veranlaßt, nach einem Syntheseweg zu suchen.

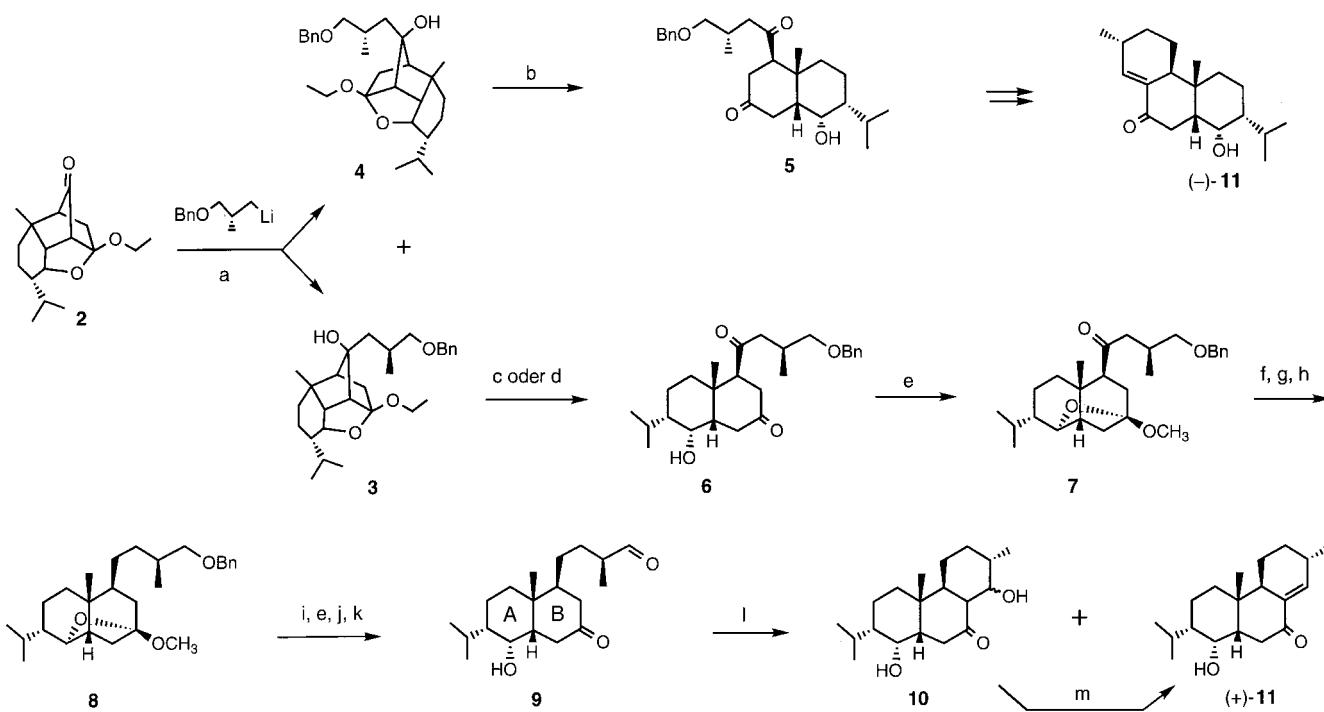


Chatancin **1**

Als Schlüsselschritt wählten wir eine von uns erarbeitete, stereoselektive Synthesemethode für mehrfach substituierte *cis*-Dekalinone.<sup>[3]</sup> Mit dieser Methode konnten vier der sieben stereogenen Zentren ausgehend von nichtchiralen Ausgangsverbindungen stereochemisch einheitlich aufgebaut werden. Um die Synthese enantioselektiv durchführen zu können, wurde zur Anellierung des dritten carbocyclischen Rings eine kleine chirale Seitenkette, die aus billigem, leicht zugänglichem (*R*)-3-Hydroxyisobuttersäuremethylester hergestellt wurde,<sup>[4]</sup> angeknüpft und damit das fünfte stereogene Zentrum eingebracht. Über die Synthese des dadurch erhaltenen enantiomerenreinen, mehrfach substituierten Dekalinonsystems haben wir berichtet.<sup>[5]</sup> Dabei wurde ausgehend von Thymochinon und 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien das tricyclische Diels-Alder-Addukt gebildet, das durch regio- und stereoselektive Umfunktionalisierungen in das tetracyclische Keton ( $\pm$ )-**2** überführt wurde. Dieses wurde mit (*S*)-3-Lithio-2-methyl-1-benzoyloxypropan umgesetzt und lieferte dabei die diastereomeren tertiären Alkohole (+)-**3** und (-)-**4** (Schema 1). Der Versuch, chirales Reagens zu sparen und im Unterschub einzusetzen, mißlang, weil das unerwünschte Diastereomer (-)-**4**, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert wurde, schneller

[\*] Prof. E. Gössinger, Dr. J. Aigner, Dr. H. Kählig, Dr. G. Menz, Dr. K. Pflugseder  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Währingerstraße 38, A-1090 Wien (Österreich)  
Fax: (+43) 131-367-2280  
E-mail: edgo@felix.orc.univie.ac.at

[\*\*] Versuche zur enantiomerenreinen Darstellung des Chatancin, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt P09643) unterstützt. J. A. und K. P. danken der Universität Wien für Forschungsstipendien. Wir danken Herrn Dr. Aiya Sato, New Lead Research Laboratories, Sankyo, für eine kleine Menge an natürlichem Chatancin und die Übersendung der Spektren von Chatancin und einigen Derivaten sowie für die Mitteilung experimenteller Daten zur Stabilität von Chatancin. Für Ihre Hilfe möchten wir uns besonders bei Frau Anna Fuchs bedanken. – 1. Mitteilung: Lit. [5].



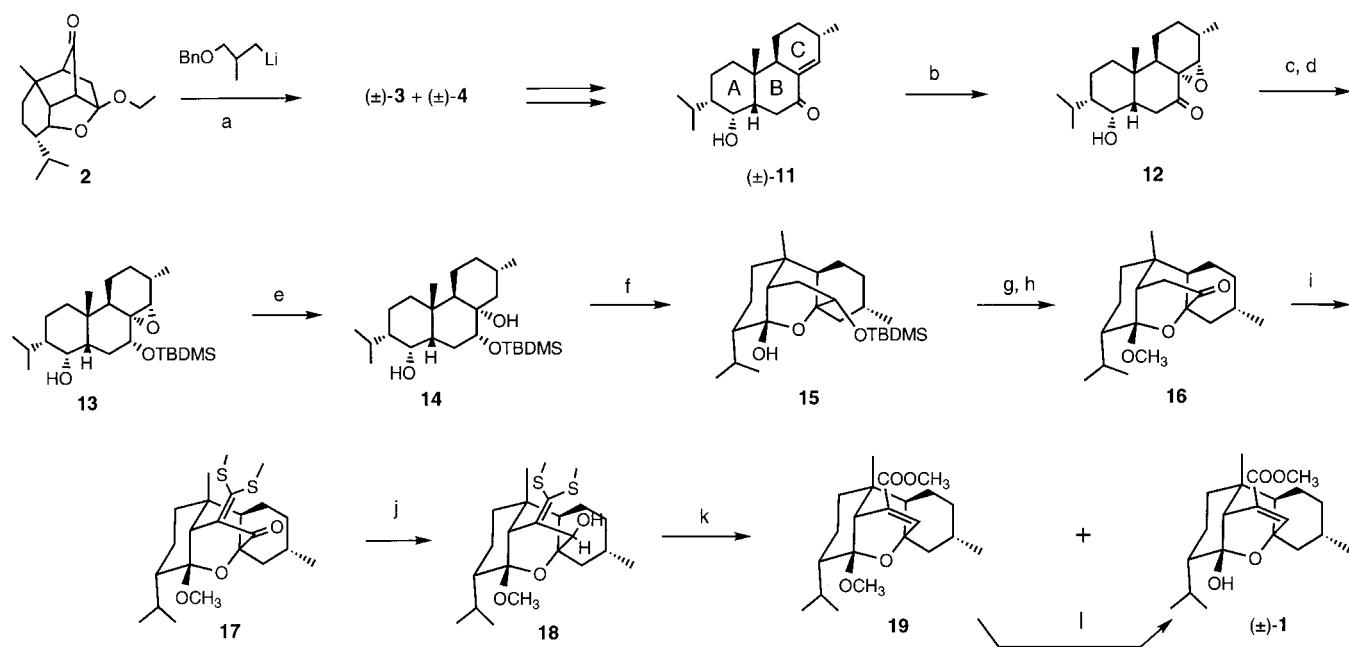
Schema 1. a) Toluol: $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (1:2),  $-60 \rightarrow 20^\circ\text{C}$  (RT); RT, 22 h, 89%; b) 10 Äquiv.  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $-15^\circ\text{C}$ , 4 h, 85%; c) 10 Äquiv.  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $-15^\circ\text{C}$ , 2 d, 95%; d) 5 M  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , RT, 6 h, 99%; e)  $\text{HC(OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , RT, 4 h, 97%; f)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ ; RT, 4 h, 92%; g)  $\text{ClCOCOOCH}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , DMAP,  $30^\circ\text{C}$ , 3 h, 97%; h)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , AIBN, Toluol, Rückfluß, 8 h, 70–75%; i)  $\text{H}_2$ , Pd(10%)/C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 15 h, 85%; j) Dess-Martin-Periodinan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 2 h, 93%; k) 2% wäsr.  $\text{HCl}$ :THF (1:1), RT, 40 min, 99%; l)  $\text{KOtBu}$ ,  $\text{HOtBu}$ , Argon, RT, 45 min; m)  $\text{H}^+$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Argon, RT, 60 h, 86% über zwei Stufen.  $\text{Bn}$  = Benzyl, DMAP = 4-Dimethylaminopyridin, AIBN = Azobisisobutyronitril.

gebildet wird. Die zweifache Ringöffnung unter sauren Bedingungen führt beim Diastereomerenpaar  $(+)$ -3/ $(-)$ -4 zu den diastereomeren *cis*-Dekalinonen  $(+)$ -6 bzw.  $(-)$ -5, die auf Grund der sehr unterschiedlichen Fragmentierungsgeschwindigkeit der beiden Diastereomere kinetisch getrennt werden konnten.<sup>[5]</sup>

Die so enantiomerenrein hergestellte Verbindung  $(+)$ -6<sup>[5]</sup> wird nun für den weiteren Aufbau des Dodekahydrophenanthrengerüsts eingesetzt. Um die Entfernung der nunmehr überflüssigen Ketogruppe in der Seitenkette zu erreichen, wird das cyclische Keton als intramolekulares Ketal,  $(-)$ -7, geschützt. Die Desoxygenierung der sterisch stark gehinderten Ketogruppe gelingt über folgenden Weg: Das Keton  $(-)$ -7 wird mit Lithiumaluminiumhydrid zu den epimeren Alkoholen reduziert und dann in die gemischten Oxalester umgewandelt,<sup>[6]</sup> die mit Tributylstannan zu  $(-)$ -8 desoxygiert werden.<sup>[7]</sup> Die Hydrogenolyse der Benzylgruppe geht zum Teil einher mit einer Ringöffnung, die zum Hydroxyketon führt. Da es wichtig ist, daß die sekundäre Hydroxygruppe im Ring A auf dieser Stufe eine Schutzgruppe trägt, wird das cyclische Ketal durch Behandeln mit Orthoameisensäuremethylester in säurehaltigem Methanol regeneriert. Anschließend wird der primäre Alkohol mit dem Dess-Martin-Reagens<sup>[8]</sup> zum Aldehyd oxidiert und die Ketogruppe anschließend mit verdünnter, wässriger Säure freigesetzt. Der Ketoaldehyd  $\mathbf{9}$  wird unter basischen Bedingungen in eine Mischung aus dem Aldol  $(-)$ -10 und dem Enon  $(+)$ -11 umgewandelt. Nachfolgende Behandlung mit säurehaltigem Chloroform vervollständigt die Dehydratisierung zum sauerstoffempfindlichen Enon  $(+)$ -11.

Diese Reaktionsfolge, auf das diastereomere Dekalinon-derivat  $(-)$ -5 angewendet, führt unter den Bedingungen der Aldolreaktion zu vollständiger Epimerisierung der Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Formylgruppe und damit ausschließlich zu  $(-)$ -11. Dieses unerwartete Ergebnis bietet mehrere Vorteile: Erstens haben wir damit eine stereodivergente Synthese für das Enon  $\mathbf{11}$  erreicht, die es erlauben sollte, ohne Verlust an Ausgangsmaterial sowohl  $(+)$ -Chatancin als auch das nichtnatürliche  $(-)$ -Chatancin in enantiomerenreiner Form für physiologische Untersuchungen zur Verfügung zu stellen. Zweitens kann die Synthese ökonomischer geführt werden, wenn nur eines der beiden Enantiomere hergestellt werden soll, denn es kann in jedem Fall der bevorzugt gebildete Alkohol  $\mathbf{4}$  verwendet werden und damit die chirale Lithiumalkylverbindung im Unterschuß eingesetzt werden. So kann für den Aufbau von natürlichem  $(+)$ -Chatancin ausgehend von  $(\pm)$ -2 und  $(R)$ -3-Lithio-2-methyl-1-benzyl-oxypropan im Unterschuß über  $(+)$ -4 das Enon  $(+)$ -11 gebildet werden. Drittens kann beim Einsatz der racemischen Lithiumalkylverbindung das gesamte Ausgangsmaterial für den Aufbau von racemischem Chatancin genutzt werden.

Auf Grund der anfänglichen Schwierigkeiten, auf die wir bei der Erarbeitung der nächsten Schritte unseres Syntheseplans stießen,<sup>[9]</sup> entschlossen wir uns, den weiteren Syntheseweg zum Chatancin vorerst mit racemischem Material zu erschließen. Dazu wird ausgehend von 2-Methyl-1,3-propanediol durch Monobenylierung,<sup>[10]</sup> Umsetzung des primären Alkohols ins Iodid und nachfolgenden Halogen-Metall-Austausch mit *tert*-Butyllithium ( $\pm$ )-3-Lithio-2-methylbenzyl-oxypropan hergestellt,<sup>[5]</sup> das mit dem Keton  $(\pm)$ -2 umgesetzt



Schema 2. a) Toluol:O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (1:2), -60°C → RT; RT, 22 h, 89%; b) *m*-Chloroperbenzoic acid, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4°C, 12 h, 85%; c) NaBH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, 0°C → RT; RT, 4 h; d) TBDMSCl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, DMF, RT, 2 h, 70% über zwei Stufen; e) 8 Äquiv. LiB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, Rückfluss, 12 h, 93%; f) Jones-Reagens, Aceton, 0°C, 20 min, 91%; g) HC(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>; CH<sub>3</sub>OH, 0°C, 40 min, 96%; h) Dess-Martin-Periodinan, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 2 h, 90%; i) LiHMDS, HMPTA, THF, -78°C, 1 h; CS<sub>2</sub>, 0°C, 2 h; LiHMDS, -78°C, 30 min; CH<sub>3</sub>I, RT, 2 h, 77%; j) LiB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, Rückfluss, 1 h, 99%; k) PIFA, CH<sub>3</sub>OH, RT, 12 h; l) 0.2% wässr. HCl:THF (1:1), RT, 12 h, 30% über zwei Stufen. TBDS = *tert*-Butyldimethylsilyl, LiHMDS = Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, HMPTA = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

wird. Das erhaltene Gemisch der tertiären Alkohole  $(\pm)$ -3 und  $(\pm)$ -4 wird nun in der für  $(+)$ -11 beschriebenen Weise zu  $(\pm)$ -11 umgesetzt (Schema 2).

Das Enon  $(\pm)$ -11 wird unter Nutzung der dirigierenden Wirkung der *endo*-Hydroxygruppe<sup>[11]</sup> im Ring A durch *m*-Chlorperbenzoic acid in das *endo*-Epoxid  $\mathbf{12}$  überführt und damit das sechste stereogene Zentrum von Chatancin aufgebaut. Um konstant gute Ausbeute an  $\mathbf{12}$  zu erhalten, benötigen wir bei der Persäureoxidation den von Kishi et al.<sup>[12]</sup> beschriebenen Einsatz von Radikalfängern. Anschließend wird mit Natriumborhydrid die Ketogruppe von  $\mathbf{12}$  stereoselektiv reduziert. Um die dirigierende Wirkung der neu entstandenen Hydroxygruppe im Ring B bei der nachfolgenden reduktiven Epoxidspaltung zu unterbinden, wird regioselektiv diese Hydroxygruppe geschützt; man erhält  $\mathbf{13}$ . Die reduktive Öffnung des Epoxidrings erweist sich als schwierig, und erst drastische Bedingungen, nämlich Behandeln von  $\mathbf{13}$  mit einem großen Überschuß an Lithiumtriethylborhydrid über 12 h unter Rückfluß, lassen in hohen Ausbeuten den erwünschten, tertiären Alkohol  $\mathbf{14}$  entstehen. Jones-Oxidation der sekundären Hydroxygruppe im Ring A führt über die Ketonbildung unter spontanem Ringschluß zum cyclischen Halbketal  $\mathbf{15}$ , das mit säurehaltigem Methanol und Orthoameisensäuremethylester in das gemischte, cyclische Ketal unter gleichzeitiger Abspaltung der TBDS-Gruppe umgewandelt wird. Damit wird das letzte der sieben stereogenen Zentren von Chatancin erhalten.

Nun wird der sekundäre Alkohol zum Keton  $\mathbf{16}$  oxidiert, um die nachfolgende Einführung der Carboxygruppe zu ermöglichen. Sämtliche Versuche, durch Claisen-Kondensation mit aktivierten Kohlensäurederivaten die Estereinheit

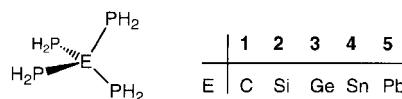
von  $\mathbf{1}$  einzubauen, schlugen fehl. Wegen der außerordentlich sterischen Hinderung findet ausschließlich O-Acylie rung statt. Deshalb wird aus dem tetracyclischen Keton das Lithiumenolat gebildet und mit Schwefelkohlenstoff und Methyljodid das Dimethyldithioketalketen  $\mathbf{17}$  hergestellt. Lithiumtriethylborhydrid reduziert die benachbarte Keto gruppe quantitativ zur *exo*-Hydroxygruppe, wodurch  $\mathbf{18}$  erhalten wird. Dessen Umwandlung in das Methylcarboxylat wird mit Phenyljod(m)ibistrifluoracetat (PIFA) erreicht.<sup>[13]</sup> Dabei entsteht unter spontaner Dehydratisierung als Haupt produkt *O*-Methylchatancin  $(\pm)$ - $\mathbf{19}$  und in geringen Mengen  $(\pm)$ -Chatancin  $\mathbf{1}$ . Durch Behandeln mit stark verdünnter wässriger Salzsäure in THF kann  $\mathbf{19}$  ebenfalls in  $\mathbf{1}$  überführt werden. Damit wird Chatancin ausgehend von Thymochinon und 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien in 33 Stufen und einer Gesamtausbeute von 0.7% hergestellt. Alle spektroskopischen Daten der somit erstmals synthetisierten Verbindung stimmen mit denen von natürlichem Chatancin überein.

Eingegangen am 2. März 1998 [Z11539]

**Stichwörter:** Chatancin • Naturstoffe • Terpenoide • Totalsynthesen

- [1] M. Sugano, T. Shindo, A. Sato, Y. Iijima, T. Oshima, H. Kuwano, T. Hata, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5803–5805.
- [2] P. Braquet, L. Touqui, T. Y. Shen, B. B. Vargraftig, *Pharm. Rev.* **1987**, *39*, 97–145; K. Cooper, M. Parry, *Annu. Rep. Med. Chem.* **1989**, *24*, 81–90.
- [3] a) E. Gössinger, R. Müller, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1377–1390; b) K. Böhm, E. Gössinger, R. Müller, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1391–1408; c) E. Gössinger, R. Müller, T. Pittner, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 407–422.

- [4] J. D. White, M. Kawasaki, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5292–5300.  
[5] W. D. Aichberger, J. Aigner, E. Gössinger, K. Gruber, G. Menz, *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 991–1010.  
[6] G. A. Flynn, D. W. Beight, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 423–426.  
[7] a) A. Kakefuda, Y. Yoshimura, T. Sasaki, A. Matsuda, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8513–8528; b) Y. Yoshimura, T. Iino, A. Matsuda, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6003–6006.  
[8] a) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277–7287; b) R. E. Ireland, L. Liu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2899–2899.  
[9] Spektroskopische Daten und experimentelle Details werden zusammen mit der Beschreibung der Synthese von enantiomerenreinem Chatancin veröffentlicht werden.  
[10] E. L. Eliel, L. Clawson, D. E. Knox, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2707–2710.  
[11] H. B. Henbest, R. A. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1958–1965.  
[12] Y. Kishi, M. Aratani, H. Tanino, T. Fukuyama, T. Goto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 64–65.  
[13] G. Stork, K. Zhao, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 287–290.



über die Existenz dieser erwartungsgemäß extrem reaktiven Moleküle bisher nichts bekannt war, konnten im Falle der Polyphosphanylsilane lediglich HSi(PH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>[1]</sup> und verwandte Organotriphosphanylsilane<sup>[2]</sup> isoliert werden. Ein hervorragend geeignetes, nucleophiles Übertragungsreagens für die PH<sub>2</sub>-Gruppe ist das Tetraphosphanylalanation im Li[Al(PH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], das bereits bei –80 °C mit Halogen/PH<sub>2</sub>-Austausch reagiert.<sup>[1, 3]</sup> Früheren Untersuchungen zufolge liefert die Umsetzung von SiX<sub>4</sub> und GeX<sub>4</sub> (X = Halogen) mit Li[Al(PH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] nicht **2** und **3**, sondern gemischte Si-H- und Ge-H-haltige Phosphanylderivate.<sup>[4]</sup> Wir stellten dagegen fest, daß die Titelverbindungen **2** und **3** bei schonender Reaktionsführung und rascher Aufarbeitung doch zugänglich sind. Während **2** erstmalig isoliert sowie NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte, ließ sich **3** bisher nur gaschromatographisch und massenspektrometrisch identifizieren.

Die Umsetzung von SiCl<sub>4</sub> mit Li[Al(PH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] in Tetraethylenglykoldimethylether bei –30 °C führt zu einer orangefarbenen Lösung, aus der durch fraktionierende Kondensation **2** in 18% Ausbeute isoliert wird. **2** ist eine farblose Verbindung mit einem Schmelzpunkt von –25 °C, die unterhalb –10 °C im Vakuum und unter Inertgas problemlos haltbar ist. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff verbrennt oder explodiert sie spontan. Im EI-Massenspektrum wird das Molekülion bei *m/z* = 160 mit ca. 30% relativer Intensität nachgewiesen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett eines Multipletts höherer Ordnung bei δ = 2.04. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abb. 1) weist als M-Teil des A[MX]<sub>4</sub>-Spinsystems (A = <sup>29</sup>Si, M = <sup>31</sup>P, X = <sup>1</sup>H) ein Triplet eines komplexen Multipletts bei charakteristisch hohem Feld (δ = –205.0) auf. Die <sup>31</sup>P-Kerne in **2** sind etwas stärker entschirmt als diejenigen in HSi(PH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (δ = –216).<sup>[4]</sup> Die Analyse des Multipletts durch Spektrensimulation<sup>[5]</sup> ergibt für die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(P,H) = 185.51,

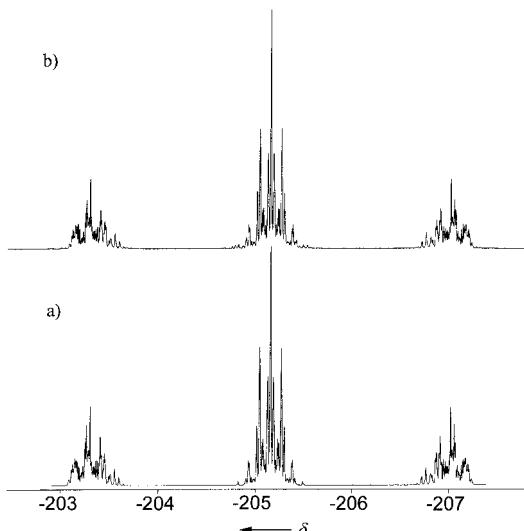


Abb. 1. <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **2**. a) gemessen; b) simuliert.

## Synthese und Kristallstrukturanalyse von Tetraphosphanyl silan und Nachweis von Tetraphosphanylgerman\*\*

Matthias Driess,\* Christian Monsé, Roland Boese und Dieter Bläser

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die leichte Funktionalisierbarkeit der Phosphanylgruppe (PH<sub>2</sub>) durch elektrophile und nucleophile Reagentien ermöglicht einen bequemen Zugang zu einer breiten Palette von molekularen Phosphorverbindungen. Polyphosphanyl-elementverbindungen ohne organische Substituenten sind auch als potentielle Einkomponenten(single source)-Vorstufen für die CVD (Chemical Vapor Deposition) zur Synthese von metastabilen Elementphosphiden und zur Oberflächenveredlung vielversprechend. Nur durch PH<sub>2</sub>-Gruppen substituierte Elementhydride waren aber bisher nicht bekannt. Wir beschäftigen uns daher mit der Synthese von Tetraphosphanylverbindungen der Elemente der 14. Gruppe (**1–5**). Während

[\*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. C. Monsé  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Fakultät für Chemie  
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum  
Fax: (+49) 234-7094378  
E-mail: driess@ibm.anch.ruhr-uni-bochum.de

Prof. Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH  
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen  
E-mail: boese@structchem.uni-essen.de

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Universität Bochum sowie dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Unterstützung. Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. A. Kuhn und Priv.-Doz. Dr. C. van Wüllen (Universität Bochum) danken wir für die Aufnahme von Matrix-Infrarotspektren und für die Durchführung von Ab-initio-MO-Berechnungen sowie Prof. Dr. J. Hahn (Universität Köln) für NMR-Spektrensimulationen.