

- [3] P. Bonhôte, A. Lécas, E. Amouyal, *Chem. Commun.* **1998**, 885, zit. Lit.; V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**.
- [4] K. Warnmark, O. Heyke, J. A. Thomas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 2603; T. J. Rutherford, O. Van Gijte, Kirsch-De Mesmaeker, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4465; T. J. Rutherford, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3580.
- [5] Lehn und Mitarbeiter<sup>[1c]</sup> spekulierten über die mögliche Herstellung von Oligomeren und Polymeren mit dem Hexaphenylderivat von hat.
- [6] PLATON-Programm: A. L. Spek, *Acta Kristallogr. Sect. A* **1990**, 46, C34.
- [7] I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, *Zh. Strukt. Khim.* **1983**, 24, 158.
- [8] Die kristallographisch ermittelte Zahl der Nitromethanmoleküle und Perchlorat-Ionen pro Einheitszelle im tetragonalen  $[\text{Ag}(\text{hat})\text{ClO}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Kristall stimmte ausgezeichnet mit der Zahl überein, die mit dem PLATON-Programm<sup>[6]</sup> auf Basis der Elektronendichte in den Gerüst-Leerstellen berechnet wurde. Diese Übereinstimmung deutet darauf hin, daß die Zahl der im kubischen, hydratisierten Kristall vorhandenen Wassermoleküle ( $4\text{H}_2\text{O}$  pro  $[\text{Ag}(\text{hat})\text{ClO}_4]$ ), die in der gleichen Weise mit dem PLATON-Programm berechnet wurde, richtig ist. Darüber hinaus paßt es gut zum Ergebnis der Elementaranalyse ( $3.5\text{H}_2\text{O}$ ).
- [9] S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1888; S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gutlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9521; S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1451; Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12861; B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 1313; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.* **1996**, 1393; C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1998**, 31. Siehe auch S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programm zur Kristallstrukturermittlung, Universität Cambridge, GB, **1976**.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Kristallstrukturlösung, Universität Göttingen, **1986**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Kristallstrukturlösung, Universität Göttingen, **1997**.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.

## Die erste effiziente Palladium-katalysierte Cyclotrimerisierung von Arinen: Synthese von Triphenylenen\*\*

Diego Peña, Sonia Escudero, Dolores Pérez,\*  
Enrique Guitián\* und Luis Castedo

In den letzten 15 Jahren wurden große Anstrengungen auf dem Gebiet der Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen von Arinen unternommen.<sup>[1]</sup> Parallel durchgeführte Untersuchungen zur Reaktivität dieser Kom-

plexe, insbesondere derjenigen mit Ti, Zr<sup>[2]</sup> und Ni,<sup>[3]</sup> ergaben, daß zu den charakteristischen Reaktionen die Insertion von Molekülen mit Mehrfachbindungen (z. B. Alkene, Alkine, CO) in die Metall-Arin-Bindung zählt, was an die Chemie der Alkin Komplexe erinnert. Während Alkine jedoch an einer Vielzahl synthetisch wertvoller metallkatalysierter Reaktionen beteiligt sind,<sup>[4]</sup> sind die Anwendungen von Metall-Arin-Komplexen in der Synthese wegen des Mangels an allgemein anwendbaren und milden Methoden für deren Herstellung und wegen der dafür erforderlichen stöchiometrischen Mengen des Metalls beschränkt.

Als Teil unserer Bemühungen, neue Metallkomplex-vermittelte Reaktionen von Arinen zu entwickeln, berichten wir hier über die Metall-vermittelte Cyclotrimerisierung von Arinen. Unsere ersten Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion in Gegenwart katalytischer Mengen des Metalls abläuft und daß sie ein großes Potential für die Synthese von Triphenylenen birgt, die das Grundgerüst vieler discotischer Flüssigkristalle<sup>[5]</sup> bilden und deshalb das Ziel zahlreicher Synthesebemühungen sind.<sup>[6]</sup>

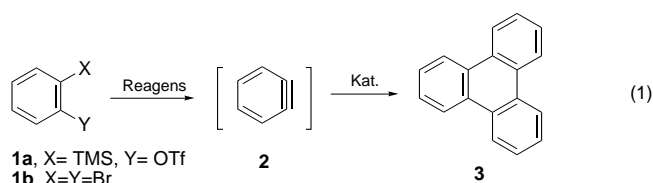
Es gibt mehrere Beispiele für die Triphenylenbildung unter Bedingungen, die zur Bildung von Arinen führen, insbesondere bei der Herstellung von Arinen über metallorganische Verbindungen.<sup>[7]</sup> So wurde Triphenylen in 85 % Ausbeute durch die Zersetzung von 2-Fluorphenylmagnesiumbromid in THF erhalten.<sup>[8]</sup> Unseren Untersuchungen ähnlicher war der Versuch, einen 1,2-Didehydrobenzol-Platin-Komplex herzustellen, wobei Triphenylen in 30 % Ausbeute isoliert wurde.<sup>[9]</sup> Weiterhin wurde über die Bildung von Triphenylen als Nebenprodukt einer Palladium-katalysierten Dominoreaktion berichtet.<sup>[10]</sup> Unseres Wissens war jedoch bisher keine effiziente Synthese für Triphenylen über eine Metall-katalysierte Reaktion von Arinen bekannt.

Die Entwicklung einer katalysierten Reaktion zur Trimerisierung von Arinen erfordert eine sorgfältige Auswahl des Katalysators und der Herstellungsmethode für das Arin. Der Katalysator wurde aus der Vielzahl der für die Alkintrimerisierung verwendeten Übergangsmetallkomplexe ausgewählt, worunter sich geeignete Verbindungen mit Metallen wie Ni, Co, Pd und Pt befanden. Wir entschieden uns, die ersten Versuche mit Palladiumkomplexen durchzuführen, weil diese leicht zu handhaben und normalerweise stabil sind. Aus den vielen verfügbaren Methoden zur Herstellung von Arinen<sup>[11]</sup> suchten wir ein Verfahren aus, das unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden konnte und ohne starke Basen oder Oxidationsmittel auskam. Die Methode der Wahl war die Fluorid-induzierte Eliminierung der Me<sub>3</sub>Si- und der TfO-Gruppe (Tf = Trifluormethansulfonyl), die bei Raumtemperatur abläuft.<sup>[12]</sup>

Erste Versuche ergaben, daß bei der Umsetzung von 2-Trimethylsilylphenyltrifluormethansulfonat **1a** mit CsF und einer katalytischen Menge an  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (3 Mol-%) in Acetonitril als einziges Produkt mit einer niedrigen Polarität Triphenylen **3** in 52 % Ausbeute erhalten wurde [Gl. (1)]. Um die Reaktionsbedingungen zu optimieren, führten wir zahlreiche Experimente durch, deren wichtigste Ergebnisse in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die besten Resultate erhielten wir bei Verwendung von 10 Mol-%  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ <sup>[13]</sup> und 2 Äquivalenten wasserfreiem CsF in Acetonitril bei Raumtemperatur

[\*] Dr. D. Pérez, Prof. E. Guitián, D. Peña, S. Escudero, Prof. L. Castedo  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad de Santiago de Compostela und  
Unidad Asociada al CSIC  
E-15706 Santiago (Spanien)  
Fax: (+34) 9-81-595012  
E-mail: qoenrgui@usc.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde für D.P. und S.E. von der DGES (PB96-0967) sowie durch Forschungstipendien vom spanischen Erziehungsministerium (MEC) gefördert.

Tabelle 1. Metall-katalysierte Synthese von Triphenylen 3.<sup>[a]</sup>

Nr.	Ausgangs- verbindung	Reagens	Katalysator (0.1 Äquiv.)	Zusätze	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	1a	CsF	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	–	83
2	1a	CsF	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	dppe	70
3	1a	CsF	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>	60
4	1a	Bu <sub>4</sub> NF	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	–	71
5	1b	BuLi	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	–	40
6	1a	CsF	–	–	–
7	1a	–	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	–	–

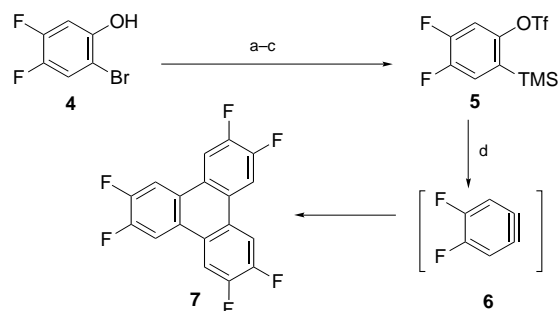
[a] Reaktionsbedingungen: MeCN, RT, 12 h (Nr. 1–3, 6, 7); THF, 0 °C, 12 h (Nr. 4, 5). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. – dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone, dppe = Ethan-1,2-diylbis(diphenylphosphan), Tol = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me.

(Nr. 1), wobei Triphenylen in 83 % Ausbeute erhalten wurde. Der Einsatz anderer Quellen für Pd<sup>0</sup> (Nr. 2 und 3) oder anderer Fluoride (Nr. 4) führte zu etwas geringeren Ausbeuten. Bei alternativen Methoden zur Herstellung von 1,2-Didehydrobenzol, wie bei der Reaktion von 1,2-Dibrombenzol 1b mit *n*BuLi in Gegenwart von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (Nr. 5), waren die Ausbeuten ebenfalls schlechter. Bemerkenswert ist außerdem, daß im Reaktionsgemisch kein Triphenylen nachgewiesen wurde, wenn 1a mit CsF ohne Pd-Katalysator umgesetzt wurde (Nr. 6), und daß bei der Umsetzung von 1a mit [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ohne Fluorid die Ausgangsverbindung unverändert vorlag (Nr. 7). Diese beiden Kontrollexperimente deuten auf das Vorliegen von 1,2-Didehydrobenzol als reaktive Zwischenstufe und belegen, daß der Metallkomplex die Reaktion fördert, indem er als Templat wirkt.

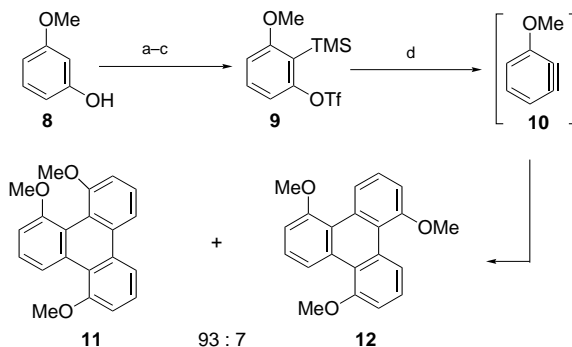
Der nächste Schritt war die Anwendung der für 1,2-Didehydrobenzol entwickelten, optimierten Cyclotrimerisierungsmethode auf die substituierten Arine 6 und 10, um zu prüfen, ob dabei Donor- und Acceptorsubstituenten am Arin toleriert werden, und um den regiochemischen Verlauf der Reaktion zu bestimmen. Weiterhin sollte die generelle Anwendbarkeit der Reaktion für die Synthese von funktionalisierten Triphenylenen untersucht werden.

Die Vorstufe für 1,2-Didehydro-4,5-difluorbenzol 6 war 4,5-Difluor-2-trimethylsilylphenyltriflat 5, das aus käuflichem 2-Brom-4,5-difluorphenol 4 in drei Stufen hergestellt wurde. Die Umsetzung von 5 mit CsF in Gegenwart von 10 Mol-% [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] lieferte 2,3,6,7,10,11-Hexafluortriphenylen 7 in 52 % Ausbeute (Schema 1). Die Herstellung von 1,2-Didehydro-3-methoxybenzol 10 aus dem Triflat 9 unter den gleichen Bedingungen lieferte ein Gemisch aus 1,5,12- und 1,5,9-Trimethoxytriphenylen (11 bzw. 12) im Verhältnis von 93:7 und in 81 % Gesamtausbeute (Schema 2).

Eine ähnlich hohe Regioselektivität wurde für metallkatalysierte Cyclotrimerisierungen von Alkinen berichtet,<sup>[14]</sup> woraus man schließen kann, daß die Alkin- und die Arin-

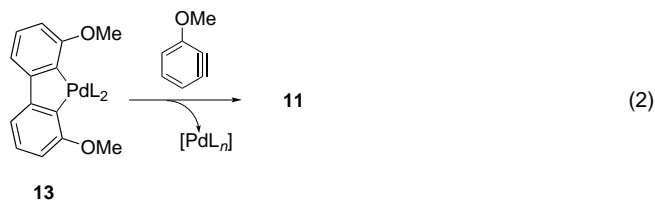


Schema 1. Synthese von 7 über die Zwischenstufe 6. a) HMDS. b) 1. *n*BuLi; 2. TMSCl, THF, –78 °C. c) 1. *n*BuLi; 2. Tf<sub>2</sub>O, 0 °C. d) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (0.1 Äquiv.), CsF, CH<sub>3</sub>CN, RT. – HMDS = 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan, TMS = Trimethylsilyl.



Schema 2. Synthese von 11 und 12 über die Zwischenstufe 10. a) HMDS. b) 1. LDA; 2. TMSCl. c) 1. *n*BuLi; 2. Tf<sub>2</sub>O. d) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (0.1 Äquiv.), CsF, CH<sub>3</sub>CN, RT. – LDA = Lithiumdiisopropylamid.

Cyclotrimerisierung nach ähnlichen Mechanismen ablaufen. Wenn das der Fall ist, kann die Isolierung des asymmetrisch substituierten Isomers 11 als Hauptprodukt mit der selektiven Bildung des Metallacyclus 13 als Zwischenstufe erklärt



werden, die das Ergebnis der C-C-Bindungsbildung zwischen den Kohlenstoffatomen mit der geringeren sterischen Hinderung ist [Gl. (2)]. Unser Ansatz erlaubt somit die effiziente Herstellung von 1,12-disubstituierten Triphenylenen, die gegenwärtig aufgrund ihrer möglichen Anwendung als chirale Grundgerüste für flüssigkristalline Verbindungen von Interesse sind.<sup>[15]</sup>

### Experimentelles

Eine Lösung der Arinvorstufe (1, 5 oder 9, 1 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (2 mL) wurde zu einer Suspension aus fein gepulvertem, wasserfreiem CsF (2 mmol) und [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (0.1 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (1 mL) gegeben. Die Mischung wurde unter Argon 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde zur Isolierung der Trimerisierungsprodukte an Kieselgel chromatographiert.<sup>[16]</sup>

Eingegangen am 31. März 1998 [Z11669]

**Stichwörter:** Arine • Cyclotrimerisierungen • Palladium • Triphenylene

- [1] a) S. J. McLain, R. R. Schrock, P. R. Sharp, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 263–265; b) M. A. Bennett, T. W. Hambley, N. K. Roberts, G. B. Robertson, *Organometallics* **1985**, *4*, 1992–2000; c) S. L. Buchwald, B. T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7411–7414; d) M. A. Bennett, H. P. Schwemlein, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1296–1320; e) J. F. Hartwig, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3404–3418; f) J. Cámpora, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1993**, *12*, 4182–4187; g) K. Mashima, Y. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, *14*, 5642–5651.
- [2] „Transition Metal Alkyne Complexes: Zirconium-Benzyne Complexes“: S. L. Buchwald, R. D. Broene in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 771–784, zit. Lit.
- [3] M. A. Bennett, E. Wenger, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1029–1042, zit. Lit.
- [4] a) „Transition Metal Alkyne Complexes: Transition Metal-Catalyzed Cyclotrimerization“: D. B. Grotjahn in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 741–770; b) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119; c) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–556.
- [5] a) S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 3–14; b) N. Boden, R. S. Bushby, J. Clements, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5920–5931.
- [6] a) P. T. Wright, I. Gillies, J. D. Kilburn, *Synthesis* **1997**, 1007–1009; b) S. Kumar, M. Manickam, *Chem. Commun.* **1997**, 1615–1616.
- [7] a) C. M. Buess, D. D. Lawson, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 313–330; b) K. D. Bartle, H. Heaney, D. W. Jones, P. Lees, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 3289–3296.
- [8] H. Heaney, P. Lees, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 3049–3052.
- [9] T. L. Gilchrist, F. J. Graveling, C. W. Rees, *J. Chem. Soc.* **1971**, 977–980.
- [10] G. Dyker, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 103–105.
- [11] a) R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, **1967**; b) H. Hart in *The Chemistry of Functional Groups*, Suppl. C2: *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1994**, S. 1017–1134.
- [12] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 1211–1214.
- [13] In unserem Labor nach folgender Methode hergestellt: „Palladium in Organic Synthesis“: L. S. Hegedus in *Organometallics in Synthesis: A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, **1994**. Käufliches Material ergab geringere Ausbeuten.
- [14] a) L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kinnerly, R. N. Reusch, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5155–5163; b) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1907–1912.
- [15] a) N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, S. Duckworth, G. Headdock, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 601–605; b) K. Praefcke, A. Eckert, D. Blunk, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 113–119.
- [16] Triphenylen und die substituierten Derivate ergaben korrekte analytische und spektroskopische Daten. **3**: Schmp. 194 °C (Lit. [6a]: 198 °C). **7**: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]THF): δ = 8.42 (t, J = 10.3 Hz, 6H); MS: m/z (%): 336 (100), 168 (16); HR-MS: ber. für C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>: 336.0374, gef.: 336.0364. **11**: Schmp. 188 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.04 (dd, J = 8.5, 0.8 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.00 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.48 (m, 3H), 4.04 (s, 3H), 3.97 (s, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 158.2, 157.9, 157.0, 133.0, 132.6, 131.9, 127.3, 127.0, 126.8, 121.1, 118.8, 118.4, 118.1, 115.9, 115.0, 110.4, 108.7, 108.5, 56.1, 55.8, 55.7; MS: m/z (%): 318 (100), 303 (25), 288 (15); HR-MS: ber. für C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>: 318.1256, gef.: 318.1268. **12**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.00 (dd, J = 8.5, 1.2 Hz, 3H), 7.48 (t, J = 8.2 Hz, 3H), 7.14 (dd, J = 8.1, 1.0 Hz, 3H), 4.02 (s, 9H); MS: m/z (%): 318 (100), 303 (22), 288 (30).

## Untersuchungen zur Hypothese der Manzaminalkaloid-Biosynthese\*\*

Jack E. Baldwin,\* Timothy D. W. Claridge, Andrew J. Culshaw, Florian A. Heupel, Victor Lee, David R. Spring, Roger C. Whitehead, Robert J. Boughtflower, Ian M. Mutton und Richard J. Upton

Im vergangenen Jahrzehnt hat es einen Aufschwung bei der Entdeckung biologisch aktiver Naturstoffe aus Meereschwämmen gegeben.<sup>[1]</sup> Anders als bei Landpflanzen und mikrobiellen Systemen ist über die Biosynthese von Schwamm-metaboliten nur wenig bekannt.<sup>[2]</sup> Eine Gruppe cytotoxischer Schwamm-metaboliten, die in jüngster Zeit das Interesse der Organiker geweckt hat, ist die der Manzaminalkaloide. Als erstes Beispiel wurde 1986 Manzamin A **1** (Abb. 1) von Higa

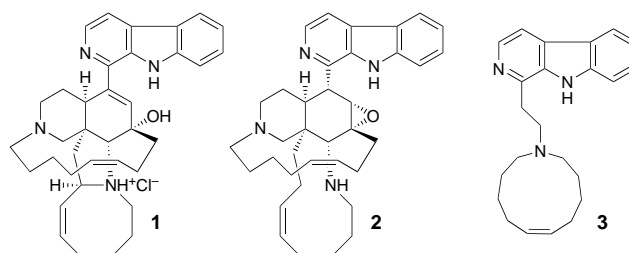


Abb. 1. Strukturvergleich der Manzamine A **1**, B **2** und C **3**.

et al. isoliert<sup>[3]</sup> und kürzlich erstmalig synthetisiert.<sup>[12]</sup> Die völlig neuartige Struktur ließ die Autoren zu dem Schluß kommen, daß „no obvious biogenetic path“ vorstellbar sei, der zu **1** führen würde. Aus derselben Schwamm-spezies wurden später die Manzamine B **2** und C **3** isoliert.<sup>[4]</sup>

1992 stellten wir eine Hypothese zur Biogenese der Manzamine vor.<sup>[5]</sup> Wir schlugen vor, daß jede Struktur auf vier verschiedene Bausteine zurückgeführt werden könne: Ammoniak, eine C<sub>10</sub>-Einheit (einen symmetrischen Dialdehyd), eine C<sub>3</sub>-Einheit (ein Acroleinäquivalent) sowie Tryptophan, wie in Schema 1 für Manzamin B **2** dargestellt. Der

[\*] Prof. J. E. Baldwin, Dr. T. D. W. Claridge, Dr. A. J. Culshaw, Dr. F. A. Heupel, Dr. V. Lee, Dr. R. Spring, Dr. R. C. Whitehead  
The Dyson Perrins Laboratory  
University of Oxford  
South Parks Road, Oxford OX1 3QY (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1865-275 632  
E-mail: jack.baldwin@chem.ox.ac.uk  
R. J. Boughtflower, I. M. Mutton, Dr. R. J. Upton  
Glaxo Wellcome Research and Development  
Gunnels Wood Road, Stevenage, Hertfordshire SG1 2NY (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (A.J.C. und D.R.S.) und vom Rhodes Trust (F.A.H.) unterstützt. Wir danken Prof. Raymond J. Andersen (Department of Chemistry, University of British Columbia, Kanada) und Prof. Jun'ichi Kobayashi (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University, Japan) für ihre großzügigen Spenden an Keramaphidin B sowie dem massenspektrometrischen Dienst des EPSRC (Swansea) für die Messung der hochauflösenden Massenspektren.