

zustände beruht,<sup>[17]</sup> obwohl die Stabilität verschiedener Rotamere des Katalysators auch durch die Lösungsmittelpolarität beeinflußt werden könnte.<sup>[16, 17]</sup> Unsere Daten sind vollkommen in Einklang mit einem Polaritätseffekt, und es bedarf weder der Einbeziehung der Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels noch einer Clusterbildung nahe dem kritischen Punkt, um die Beobachtungen zu erklären.

SCFs sind einzigartige Hilfsmittel, um Lösungsmittelleffekte zu testen, weil mit ihnen die Eigenschaften eines einzigen Mediums kontinuierlich variiert werden können. Die durch den Druck kontrollierte Änderung der Dielektrizitätskonstante ermöglicht es dem Experimentator in diesem Beispiel, die Selektivität mit dem Druck einzustellen. Somit sind SCFs die „einstellbaren“ Analoga der flüssigen Lösungsmittel, genau wie die homogenen Katalysatoren die „einstellbaren“ Analoga der heterogenen Katalysatoren sind.

### Experimentelles

Die Reaktionen wurden in einem 160-mL-Hochdruckgefäß durchgeführt, in das der Dirhodium-Katalysator (0.69 µmol), Styrol (440 µmol) und ein Rührstab gegeben wurden. Das Gefäß wurde dann geschlossen und in einem Wasserbad auf 303 K erwärmt. Anschließend wurde es mit CHF<sub>3</sub> gefüllt und bis auf mindestens  $P_c$ , aber unterhalb des gewünschten Reaktionsdrucks, unter Druck gesetzt. Nach 10 min (um das Lösen des Styrols zu ermöglichen) wurden 56 µmol Methylphenyldiazoacetat über einen HPLC-Injektor zugegeben. Das Diazoacetat wurde dann mit dem verbleibenden CHF<sub>3</sub>, das zum Druckaufbau auf den gewünschten Wert benötigt wurde, in das Gefäß gespült. Nach 1 h wurde die Reaktion durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in ein Trockeneis/Aceton-Bad abgebrochen, bis der Druck sich auf ungefähr 1 bar entspannte. Das Gefäß wurde dann belüftet und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Produkt wurde in Aceton gelöst und der ee-Wert durch GC (Chirasil-DEX-CB-Säule, 170 °C) bestimmt. Versuche zur Reproduzierbarkeit und Löslichkeit werden in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Eingegangen am 10. September 1998 [Z12398]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1143–1144

**Stichwörter:** Druckeffekte • Enantioselektivität • Homogene Katalyse • Lösungsmittelleffekte • Überkritische Flüssigkeiten

- [1] L. F. Tietze, C. Ott, K. Gerke, M. Buback, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1536–1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1485–1486.
- [2] T. Oishi, H. Oguri, M. Hirama, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1241–1244.
- [3] O. Reiser, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 105–112.
- [4] D. Andrew, B. T. Des Islet, A. Margaritis, A. C. Weedon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6132–6133.
- [5] B. J. Hrnjez, A. J. Mehta, M. A. Fox, K. P. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2662.
- [6] S. V. Kamat, E. J. Beckman, A. J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8845–8846.
- [7] A. K. Chaudhary, S. V. Kamat, E. J. Beckman, D. Nurok, R. M. Kleyle, P. Hajdu, A. J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12891–12901.
- [8] S. G. Kazarian, M. Poliakoff, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8624–8628.
- [9] B. Subramaniam, M. A. McHugh, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, *25*, 1–12.
- [10] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, *AIChE J.* **1995**, *41*, 1723–1778.
- [11] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science* **1995**, *269*, 1065–1069.
- [12] P. G. Jessop, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 95–103.

- [13] R. C. Downing, *Fluorocarbon Refrigerants Handbook*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1988**.
- [14] M. Kennedy, A. M. McKervey, A. R. Maguire, G. H. P. Roos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 361–362.
- [15] H. M. L. Davies, D. K. Hutcheson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7243–7246.
- [16] M. P. Doyle, Q.-L. Zhou, C. Charnsangavej, M. A. Longoria, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4129–4132.
- [17] H. M. L. Davies, P. R. Bruzinski, D. H. Lake, N. Kong, M. J. Fall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6897–6907.
- [18] Durch Interpolation der Daten aus: T. Moriyoshi, T. Kita, Y. Uosaki, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 589–596.

### Ein Diazoalkanderivat eines Polyoxometallats: Synthese und Struktur von [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NNC(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)]<sup>2-\*\*</sup>

Haidoo Kwen, Victor G. Young, Jr. und  
Eric A. Maatta\*

Professor Rupert A. D. Wentworth gewidmet

Diazoalkankomplexe des Typs  $[L_nM(N_2CR_2)]^{[1]}$  zeichnen sich durch ihre Verwendbarkeit bei wichtigen organischen Umsetzungen<sup>[2]</sup> sowie ihre vielfältigen Koordinationsmodi aus.<sup>[3]</sup> Man stellt sie durch direkte Umsetzung von  $R_2CN_2$  mit niedervalenten Metallkomplexen ( $\leq d^2$ ) her; bei ungewöhnlichen und bemerkenswerten Synthesen wurden Diazoalkankomplexe durch Funktionalisierungen von gebundenen  $N_2^{-}$ <sup>[4]</sup> und  $(NNH_2)$ -Gruppen<sup>[5]</sup> hergestellt. Im Vergleich zur Chemie von Diazoalkankomplexen ist die Chemie der ähnlichen Organoimidkomplexe des Typs  $[L_nM(NR)]^{[6]}$  weniger systematisch untersucht, was teilweise an den Einschränkungen der verwendbaren Synthesen liegt. Wir beschreiben hier eine mit hohen Ausbeuten durchführbare Metathese unter Beteiligung von Oxo- und Diazoalkanliganden, die es ermöglicht, Diazoalkanliganden in bisher nicht zugängliche Koordinationsumgebungen einzuführen.

Die Umsetzung von  $[Bu_4N]_2[Mo_6O_{19}]$  mit dem Phosphazin **1** in Pyridin bei 80 °C führt in 5 h zu  $Ph_3P=O$  und dem Diazoalkanhexamolybdatkomplex **2** (Schema 1). Nach dem Verdampfen des Solvens und Waschen des Rückstands mit Toluol zum Entfernen des Phosphinoxids erhält man **2** als analysenreines, dunkelorangefarbenes Pulver in 84 % Ausbeute. Unseres Wissens ist **2** der erste Diazoalkanpolyoxometallatkomplex.<sup>[7]</sup> Andere einfach funktionalisierte  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ -Derivate, die mehrfach gebundene Stickstoff-

[\*] Prof. E. A. Maatta, H. Kwen

Department of Chemistry, Kansas State University

Manhattan, KS 66506 (USA)

Fax: (+1) 785-532-6666

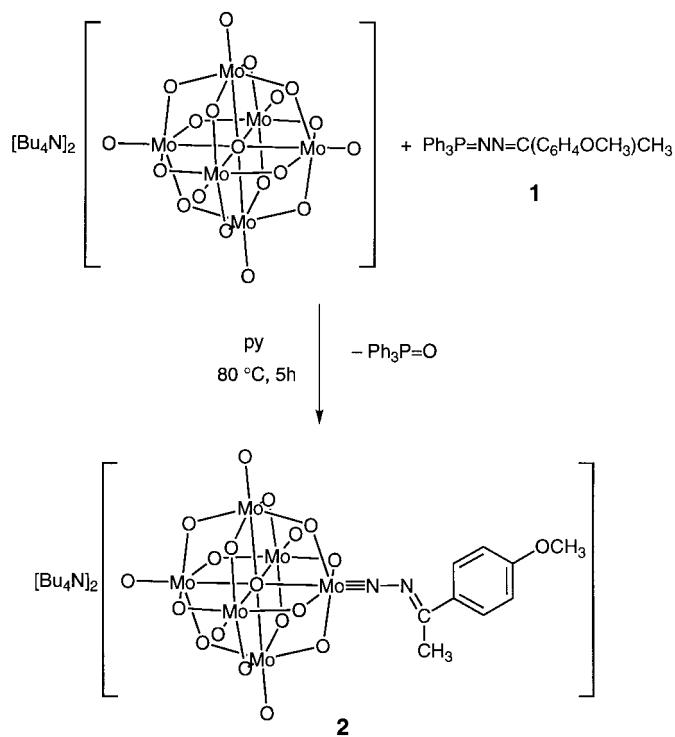
E-mail: eam@ksu.edu

Dr. V. G. Young, Jr.

X-Ray Crystallographic Laboratory

Department of Chemistry, University of Minnesota  
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, unterstützt.



Schema 1. Synthese von **2** durch Metathese. py = Pyridin.

liganden enthalten, sind [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NO)]<sup>3-</sup><sup>[8]</sup> [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NNAr)]<sup>3-</sup><sup>[9]</sup> [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NNMePh)]<sup>2-</sup><sup>[10]</sup> sowie einige Organooimidkomplexe des Typs [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NR)]<sup>2-</sup><sup>[11]</sup>.

Im IR-Spektrum von **2** tritt das Signal für die C=N-Streckschwingung bei 1610 cm<sup>-1</sup> auf. Im Bereich der Mo=O-Streckschwingungen liegt eine scharfe und gut aufgelöste Schulter bei 986 cm<sup>-1</sup> über dem Hauptsignal bei 956 cm<sup>-1</sup>; dieses Muster ist für viele monosubstituierte Hexamolybdat-spezies charakteristisch.<sup>[11]</sup> Die Bande niedrigster Frequenz im UV-Spektrum von **2** in CH<sub>3</sub>CN liegt bei  $\lambda_{\max} = 397$  nm ( $\epsilon = 7.3 \times 10^4$ ), und wir ordnen diese Bande einem N → Mo-Ladungsübergang zu. Eine zweite starke Bande bei  $\lambda_{\max} = 311$  nm ( $\epsilon = 7.3 \times 10^4$ ) ordnen wir einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang im (N<sub>2</sub>CMeAr)-Liganden zu. Im Spektrum des entsprechenden Hydrazons H<sub>2</sub>NNCMeAr weist diese Bande eine Wellenlänge von  $\lambda_{\max} = 271$  nm auf ( $\epsilon = 3.2 \times 10^4$ ).

Zwischen +1.0 V und -1.0 V gegen das Ag/Ag<sup>+</sup>-Redoxpaar als Standard aufgenommene Cyclovoltamogramme von **2** (CH<sub>3</sub>CN, 298 K, Pt-Elektrode, [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] als Leitelektrolyt, Durchlaufgeschwindigkeit 100 mV s<sup>-1</sup>) enthielten eine Ein-Elektronen-Reduktionswelle bei -0.894 V ( $\Delta E_p = 0.147$  V). Unter diesen Bedingungen zugefügtes [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> wies einen Redoxübergang bei  $E_{1/2} = -0.706$  V ( $\Delta E_p = 0.085$  V) auf. Das stärker negative Redoxpotential von **2** gegenüber dem von [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> ähnelt den Potentialen einiger anderer [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NR)]<sup>2-</sup>-Komplexe,<sup>[11]</sup> was darauf hinweist, daß die Donorfähigkeit der (N<sub>2</sub>CMeAr)-Gruppe größer als die des Oxoliganden und ähnlich der von (NR)-Gruppen ist.

Die Struktur<sup>[12]</sup> des anionischen Clusters von **2** ist in Abbildung 1 gezeigt. Der Diazoalkanligand ist einzähnig terminal gebunden. Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit dem Vorliegen einer dianionischen „Hydrazon-

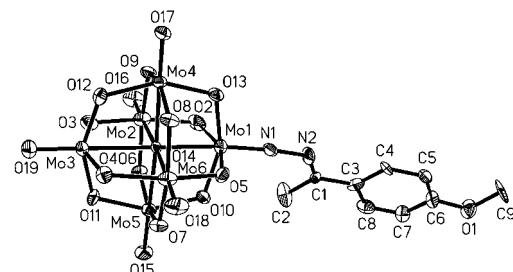
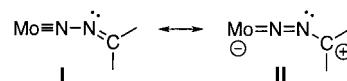


Abbildung 1. Ansicht der Struktur des Clusteranions von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Mo1-N1 1.738(11), N1-N2 1.337(14), N2-C1 1.31(2), Mo1-O5 1.954(8), Mo1-O2 1.963(9), Mo1-O13 1.949(8), Mo1-O10 1.990(8), Mo1-O14 2.164(7), Mo3-O3 1.923(8), Mo3-O4 1.913(9), Mo3-O11 1.892(9), Mo3-O12 1.926(9), Mo3-O14 2.399(7); Mo1-N1-N2 172.0(10), N1-N2-C1 117.3(11).

artigen“ Spezies unter Beteiligung der Resonanzstrukturen **I** und **II** überein, wobei die Form **I** dominiert.



Die Mo-O<sub>b</sub>-Bindungslängen unterscheiden sich nicht merklich und liegen im engen Bereich zwischen 1.679 und 1.698 Å. Damit ähneln sie sehr stark denen in [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>[13]</sup> Die zum äquatorialen Gürtel des Clusters gehörenden O-Atome weisen gleichmäßig alternierende Bindungslängen auf:<sup>[14]</sup> Jedes O<sub>b</sub>-Atom bildet eine lange (2.00 Å) und eine kurze (1.88 Å) Bindung zu den beiden benachbarten Mo-Atomen. Die Bindungslängen der äquatorialen Mo-Atome zum zentralen O-Atom O14 liegen zwischen 2.335 und 2.346 Å, und damit sind auch diese dem analogen Mo-O-Abstand in [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> (2.32 Å) ähnlich. Die verbrückenden O-Atome, die an Mo1 gebunden sind (das den Diazoalkanliganden trägt), sind von diesem deutlich weiter entfernt, als die entsprechenden O-Atome an der gegenüberliegenden Seite des Clusters von Mo3 entfernt sind, das einen terminalen Oxoliganden trägt: Die Mo1-O<sub>b</sub>-Abstände betragen zwischen 1.949 und 1.990 Å (im Durchschnitt 1.964 Å), die Mo3-O<sub>b</sub>-Abstände zwischen 1.892 und 1.926 Å (im Durchschnitt 1.914 Å). Da der (N<sub>2</sub>CMeAr)-Ligand ein besserer Elektronendonator als der Oxoligand ist, bietet diese longitudinale Verschiebung von Elektronendichte an O<sub>b</sub> weg von Mo1 eine Möglichkeit, die Valenzen an Mo1 und Mo3 anzugelichen. Das auf der Mo1-Mo3-Achse liegende zentrale Atom O14 ist deutlich näher an Mo1 (2.164 Å) als an Mo3 (2.399 Å). Der große Unterschied bei diesen recht schwachen Wechselwirkungen war zu erwarten, da terminalen Oxoliganden einen wesentlich stärkeren *trans*-Effekt ausüben als mehrfach gebundene Stickstoffliganden.<sup>[15]</sup>

Wir haben eine neue Syntheseroute zu Metallkomplexen mit Diazoalkanliganden beschrieben. Wie an der Synthese von **2** deutlich wird, verspricht diese Metathese Komplexe zugänglich zu machen, die Diazoalkanliganden in bisher unzugänglichen Koordinationsumgebungen enthalten. Derzeit untersuchen wir, welche Diazogruppen, die übertragbar sein könnten, verwendbar sind und wie allgemein diese Reaktion mit anderen Oxometallkomplexen genutzt werden kann.

## Experimentelles

*p*-Methoxyacetophenonhydrazone<sup>[16]</sup> wurde durch Reaktion mit Ph<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub> in Benzol in Gegenwart von Et<sub>3</sub>N (2 Äquiv.) in das entsprechende Triphenylphosphazin **1** überführt.<sup>[17]</sup> **1** (0.46 g, 1.1 mmol) sowie [Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>[18]</sup> (1.00 g, 0.73 mol) wurden in Pyridin (10 mL) bei 80 °C 5 h unter N<sub>2</sub> gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, flüchtige Bestandteile im Vakuum verdampft und der rote Rückstand nacheinander mit Et<sub>2</sub>O und Toluol gewaschen, wobei 0.93 g (84%) **2** als analysenreiner, dunkelorangefarbener Feststoff erhalten wurden. Kristalle wurden gezüchtet, in dem man Et<sub>2</sub>O-Dampf bei 25 °C in eine CH<sub>3</sub>CN-Lösung von **2** diffundieren ließ. Elementaranalyse für C<sub>41</sub>H<sub>82</sub>Mo<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>19</sub> (%): ber.: C 32.60, H 5.47, N 3.71; gef.: C 32.84, H 5.54, N 3.82; <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25 °C): δ = 7.85, 7.83, 6.98, 6.96 (AA'BB', 4H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.85 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.09 (m, 16H; NCH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 16H; CH<sub>2</sub>), 1.34 (m, 16H; CH<sub>2</sub>), 0.96 (t, 24H; CH<sub>3</sub>); IR (Nujol): ν = 1610 (C=N), 986, 956 (Mo-O) cm<sup>-1</sup>; UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) = 397 (7.7 × 10<sup>4</sup>), 311 nm (7.3 × 10<sup>4</sup>).

Eingegangen am 6. Oktober 1998 [Z12496]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1145–1146

**Stichwörter:** Diazoverbindungen • Mehrfachbindungen • Molybdän • N-Liganden • Polyoxometallate

- [1] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 855–867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 800–812; b) D. Sutton, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 995–1022.
- [2] J. L. Polse, A. W. Kaplan, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6316–6328, zit. Lit.
- [3] G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1537–1548.
- [4] a) P. C. Bevan, J. Chatt, R. A. Head, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 509–510; b) R. Ben-Shosan, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, C9–C10; c) J. Chatt, R. A. Head, P. B. Hitchcock, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, C1–C4; d) P. C. Bevan, J. Chatt, A. A. Diamantis, R. A. Head, G. A. Heath, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1711–1715.
- [5] M. Hidai, Y. Mizobe, M. Sato, T. Kodama, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5740–5748.
- [6] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239–482.
- [7] P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77–111.
- [8] a) P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1377–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1363–1364; b) A. Proust, R. Thouvenot, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5299–5304.
- [9] a) T.-C. Hsieh, J. A. Zubietta, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1655–1657; b) S. Bank, S. Liu, S. N. Shaikh, X. Sun, J. Zubietta, P. D. Ellis, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3535–3543.
- [10] H. Kang, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1192–1193.
- [11] a) Y. Du, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 345–346; b) J. B. Strong, R. Ostrander, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3601–3602; c) A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *224*, 81–95; d) W. Clegg, R. J. Errington, K. A. Fraser, S. A. Holmes, A. Schäfer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 455–456; e) J. L. Stark, V. G. Young, Jr., E. A. Maatta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2751–2753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2547–2548.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2**: M<sub>r</sub> = 1510.75, orthorhombisch, Pbca, a = 15.6577(3), b = 16.9507(3), c = 42.9741(6) Å, V = 11405.7(3) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>ber.</sub> = 1.760 g cm<sup>-3</sup>, T = 173(2) K, Kristallabmessungen 0.13 × 0.12 × 0.02 mm<sup>3</sup>, μ = 1.348 mm<sup>-1</sup>, λ = 0.71073 Å; 51 189 Reflexe (davon 10034 unabhängige) wurden auf einem Siemens-SMART-System ( $2\theta_{\text{max}} = 50.06^\circ$ ) aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden gegen F<sup>2</sup> und Differenz-Fourier-Cyclen verfeinert (SHELXTL V5.0). Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt (SADABS; G. M. Sheldrick, 1996,  $T_{\min}/T_{\max} = 0.818$ ). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden idealisiert isotrop behandelt. Die abschließenden Gütekoeffizienten ( $I > 2\sigma(I) = 6536$ ) waren R1 =

0.114 und wR2 = 0.1840. Max./min. Restelektronendichte 0.989/–0.996 e Å<sup>-3</sup>. GOF ( $F^2$ ) = 1.186. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102874“ 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).

- [13] H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shawl, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2963–2968.
- [14] T. M. Che, V. W. Day, L. C. Francesconi, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4055–4062.
- [15] a) E. M. Shustorovich, M. A. Porai-Koshits, Y. A. Buslaev, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 1–98; b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, S. 155–157.
- [16] M. Oki, Y. Urushibara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1952**, *25*, 109.
- [17] H. J. Bestmann, H. Fritzsche, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2477–2485.
- [18] M. Che, M. Fournier, J. P. Launay, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1954–1960.

## Metaboliten aus marinen Ciliaten mit einem neuartigen C<sub>30</sub>-Rückgrat\*\*

Graziano Guella, Fernando Dini und Francesco Pietra\*

*In memoriam Antonino Fava*

Einzellige Organismen der Klasse Ciliophora (Ciliaten = Wimpertierchen) haben vor kurzem das Interesse an Sekundärmetaboliten mariner Einzeller verstärkt, da diese Organismen bereits höchst ungewöhnliche Sesqui- und Diterpene zugänglich gemacht haben.<sup>[1]</sup> Wir beschreiben hier zwei Verbindungen mit einem ungewöhnlichen C<sub>30</sub>-Rückgrat aus tropischen Unterarten von *Euplates vannus*, einem Organismus, der eine fundamentale Rolle im Stoffkreislauf des Ökosystems Meer spielt.

Die neuen Verbindungen, Vannusal A **1** und Vannusal B **2**, wurden aus den Stämmen Sil21 und BUN3 von *Euplates vannus* isoliert, wobei im Fall von Sil21 mehr Vannusal A **1** und im Fall von BUN3 mehr Vannusal B **2** gewonnen wurde. Bis auf die absolute Konfiguration wurden ihre Strukturen und die ihrer Derivate **3–7** (Schema 1) massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) vollständig aufgeklärt.

[\*] Dr. F. Pietra

Centro Linceo Interdisciplinare „Beniamino Segre“  
Accademia Nazionale dei Lincei  
Via della Lungara 10, I-00165 Roma (Italien)

Fax: (+39) 0583-469277  
E-mail: fpietra@discat.unipi.it

Dr. G. Guella  
Laboratorio di Chimica Bioorganica  
Facoltà di Scienze MFN, Università di Trento (Italien)

Dr. F. Dini  
Dipartimento di Etiologia, Ecologia ed Evoluzione  
Università di Pisa, Pisa (Italien)

[\*\*] Wir danken L. Bongiorni, die die Sandproben in Indonesien gesammelt hat, A. Sterni für die Aufnahme der Massenspektren sowie dem MURST und CNR in Rom für finanzielle Unterstützung.