

re/n-Butylamin in Gegenwart eines Pd⁰-Katalysators bei Raumtemperatur abgespalten und nachfolgend die *tert*-Butyl-Schutzgruppen mit Trifluoressigsäure entfernt. Die Entschützung der Hydroxygruppen gelang mit Hydrazinhydrat in Methanol.

Schließlich wurde an das Glycophosphoheptapeptid **17** durch N-Acylierung mit Biotinyl-6-aminocapronsäure-N-hydroxysuccinimid **18** (Biotin-ACA-NHS; siehe Schema 3) ein Biotinbaustein geknüpft. Das dabei gebildete biotinylierte Peptidkonjugat **19** kann als effiziente molekulare Sonde dienen: Der Biotinbaustein kann durch die Bindung an das Protein Streptavidin aufgespürt werden, das fluoreszenzmarkiert oder modifiziert mit kolloidalem Gold erhältlich ist. Der so gebildete, äußerst stabile Komplex ist ein Modell für ein glycosyliertes und phosphoryliertes Protein und kann z.B. nach Mikroinjektion in eukaryontische Zellen durch Fluoreszenz- bzw. Elektronenmikroskopie detektiert werden.^[13]

Wir haben eine neue und effiziente Strategie für die Synthese glycosylierter und phosphorylierter Peptide entwickelt, die auf der Kombination geeigneter enzymlabiler Schutzgruppen beruht. Mit dieser Methode können säure- und basenlabil, markierte Peptidkonjugate aufgebaut werden, die biologisch relevant sind und neue Forschungsrichtungen in Biologie und Bioorganischer Chemie eröffnen können. Insbesondere sollten sie für die Aufklärung der chemisch-biologischen Eigenschaften des Serum-Response-Faktors und der Bedeutung seiner posttranslationalen Modifikation im molekularen Detail geeignet sein.

Eingegangen am 24. November 1998 [Z 12705]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1250–1252

Stichwörter: Enzymkatalyse • Glycopeptide • Proteinmodifikationen • Schutzgruppen • Signaltransduktion

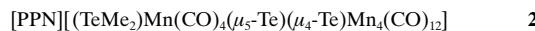
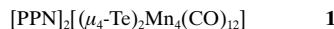
- [1] *Protein Phosphorylation* (Hrsg.: F. Marks), WILEY-VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] Übersichtsartikel: G. W. Hart, L. K. Kreppel, F. I. Comer, C. S. Arnold, D. M. Snow, Z. Ye, X. Cheng, D. DellaManna, D. S. Caine, B. J. Earles, Y. Akimoto, R. N. Cole, B. K. Hayes, *Glycobiology* **1996**, *6*, 711–716.
- [3] a) C. Norman, M. Runswick, R. Pollock, R. Treisman, *Cell* **1988**, *55*, 989–1003; b) J. M. Almendral, D. Sommer, H. MacDonald-Bravo, J. Burckhardt, J. Perera, R. Bravo, *Mol. Cell Biol.* **1988**, *8*, 2140–2148.
- [4] A. J. Reason, M. R. Morris, M. Panico, R. Marais, R. H. Treisman, R. S. Haltiwanger, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 16911–16921.
- [5] K. Hinterding, D. Alonso-Díaz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 716–780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 688–749.
- [6] Für ein illustratives Beispiel siehe: T. Tagawa, T. Kuroki, P. K. Vogt, K. Chida, *J. Cell Biol.* **1995**, *130*, 255–263.
- [7] a) H. Kunz, M. Buchholz, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2145–2157; b) M. Buchholz, H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1859–1885.
- [8] G. Arsequell, L. Krippner, R. A. Dwek, S. Y. C. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2383–2384.
- [9] D. Sebastian, A. Heuser, S. Schulze, H. Waldmann, *Synthesis* **1997**, 1098–1108, zit. Lit.
- [10] V. Jungmann, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1998**.
- [11] Die relativ niedrige Ausbeute an **7** ist auf Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung zurückzuführen. Der durch die Reaktion von **5** und **6** erhaltene Phosphotripeptidcholinester wurde vollständig umgesetzt.
- [12] T. Pohl, H. Waldmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6702–6710.
- [13] G. T. Hermanson, *Bioconjugate Techniques*, Academic Press, San Diego, **1996**.

[$(\text{TeMe}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu_5\text{-Te})(\mu_4\text{-Te})\text{Mn}_4(\text{CO})_{12}]^-$: ein fünffach koordinierender, verbrückender Telluridoligand in quadratisch-pyramidaler Geometrie**

Minghuey Shieh,* Horng-Sun Chen, Huey-Yea Yang und Chuen-Her Ueng

Chalkogen-haltige Übergangsmetallcarbonylkomplexe sind wegen ihrer vielfältigen Bindungsmodi und Reaktivitäten in neuerer Zeit sehr interessant.^[1] Mn-Te-CO-Cluster waren allerdings trotz beträchtlicher Fortschritte in der Chemie der Fe-Te-CO-Cluster bislang unbekannt.^[2, 3] Wir haben eine einfache und effiziente Synthese dieser neuartigen Cluster entdeckt, bei der die herkömmlichen Reagentien $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ und K_2TeO_3 thermisch miteinander umgesetzt werden. Im Unterschied zu den intensiv untersuchten Eisenverbindungen dieses Systems basieren die Strukturen der Mn-Te-Cluster auf Oktaedern mit μ_4 -gebundenen Tellurzentren.

Die Stammverbindung **1** ($\text{PPN} = [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{N}^+$) wurde durch Umsetzung von K_2TeO_3 mit $[\text{Mn}(\text{CO})_{10}]$ in Methanol und nachfolgendes Ausfällen mit $[\text{PPN}]Cl$ erhalten. Der Tellur-metallierte Komplex **2** wurde aus **1** und MeSO_3CF_3 in CH_2Cl_2 erhalten. Die Clusteranionen von **1** und **2** sind die ersten Telluridomangancarbonylcluster; jeder enthält vier Mangan-Mangan-Bindungen.



Telluridoliganden koordinieren in Übergangsmetallkomplexen auf vielfältige Weisen.^[4, 5] Häufig liegen zwei- und dreifach verbrückende Telluridoliganden vor, vierfach verbrückende sind wegen der geringeren Basizität des Tellurzentrums verglichen mit der anderen hingegen viel seltener.^[1, 2, 4, 5] Die einzigen beiden bislang bekannten Komplexe mit μ_5 -verbrückendem, pyramidal koordinierendem Telluridoliganden sind $[\text{Ni}_9\text{Te}_6(\text{PET}_3)_8]$ und $[\text{Ni}_{20}\text{Te}_{18}^-(\text{PET}_3)_2]$.^[6] Wir beschreiben hier erstmals, daß der Te^{2-} -Ligand der pyramidalen TeMn_4 -Einheit ein weiteres Metallzentrum axial binden kann.

Der Röntgenstrukturanalyse zufolge weist das Anion von **1** eine oktaedrische Geometrie auf und enthält zwei μ_4 -Te-Liganden und vier siebenfach koordinierte Manganzentren (Abbildung 1).^[7] Strukturell charakterisierte Komplexe mit μ_4 -Te-Liganden sind unter anderem $[(\mu_4\text{-Te})_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}]$,^[8] $[(\mu_4\text{-Te})_2\text{Ru}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_{11}]$,^[9] $[(\mu_4\text{-Te})(\mu_3\text{-Te})\text{Fe}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{17}]$,^[10] $[(\text{Fe}_2(\text{CO})_6)(\mu_4\text{-Te})(\mu_3\text{-Te})\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\}]$,^[11] $[(\mu_4\text{-Te})_2\text{Co}_4^+(\text{CO})_6(\text{Et}_3\text{P})_4]$,^[12] $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$,^[13] $[\text{Ru}_6(\text{Te}_2)_7(\text{CO})_{12}]^{2-}$,^[14] und $[(\mu_4\text{-Te})_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}]$.^[15] Es ließ sich allerdings nicht

[*] Prof. Dr. M. Shieh, H.-S. Chen, H.-Y. Yang, Prof. Dr. C.-H. Ueng
Department of Chemistry
National Taiwan Normal University
88, Sec. 4, Tingchow Rd., Taipei 116 (Taiwan)
Fax: (+886) 2-2932-4249
E-mail: chefv012@scc.ntnu.edu.tw

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science Council der Republik China unterstützt (NSC-87-2113-M-003-001).

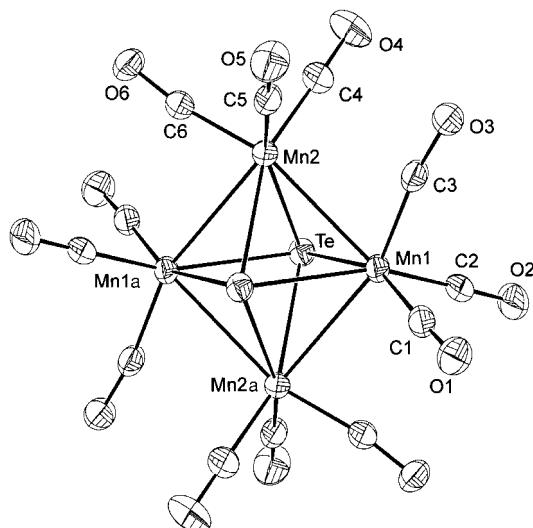


Abbildung 1. Struktur des Dianions von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te-Mn1 2.6363(8), Te-Mn1a 2.6355(6), Te-Mn2 2.6482(8), Te-Mn2a 2.6444(7), Mn1-Mn2 2.7976(8), Mn1-Mn2a 2.8237(9); Mn1-Te-Mn1a 97.42(2), Mn2-Mn1-Mn2a 90.40(2), Mn1-Mn2-Mn1a 89.60(2).

zeigen, ob das freie Elektronenpaar des μ_4 -Te-Zentrums chemisch aktiv ist und ob dessen Basizität Auswirkungen auf die Übergangsmetallkomplexe hat.

Es stellt sich die Frage, ob die Basizität des Tellurzentrums von den Übergangsmetallzentren beeinflußt wird. Eine erhöhte Basizität könnte wegen des elektropositiveren Charakters von Mangan erwartet werden. Daher versuchten wir, **1** zu alkylieren. Die sorgfältige Methylierung von **1** mit MeSO_3CF_3 führte zum unerwarteten Tellur-metallierten Komplex **2**, in dem ein vierfach verbrückender Telluridoligand extern an ein $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{TeMe}_2$ -Fragment gebunden ist, vermutlich über eine $\text{Te} \rightarrow \text{Mn}$ -Donor-Acceptor-Bindung. Die Struktur von **2** wurde röntgenographisch bestimmt (Abbildung 2).^[7] Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** sind Signale bei $\delta = 2.18$ und 2.14 enthalten, deren Verschiebungen denen der Signale der Methyltelluridoliganden in $[\text{Fe}_4(\text{Te}_2)_2(\text{Te})_2(\text{TeMe}_2)_2(\text{CO})_8]^{2-}$ ($\delta = 2.2$) ähneln.^[16]

Eine detaillierte, IR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß die einkernige kationische Spezies $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{TeMe}_2)]^+$ während der Reaktion entstand.^[17] Daher kann man davon ausgehen, daß sich das Anion von **2** durch die Wechselwirkung des Dianions von **1** über das μ_4 -Te-Zentrum mit der $[(\text{TeMe}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ -Einheit bildet, die durch eine Fragmentierung des Clusters **1** bei der Methylierung entstanden sein könnte. Essentiell ist allerdings MeSO_3CF_3 : Die beabsichtigte Reaktion von **1** mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]\text{Br}$ lieferte nicht das erwartete metallierte Produkt.

Der Komplex **2** weist mehrere interessante Merkmale auf. Der μ_5 -Te-Ligand weist eine nahezu quadratisch-pyramidalen Struktur auf, kleine Unterschiede bei den Te1-Mn-Abständen sowie den Mn5-Te1-Mn-Winkeln führen zu einer Abweichung von der idealen C_{4v} -Symmetrie. Die Packung der Kationen und Anionen von **2** im Kristall weist nicht auf signifikante Wechselwirkungen zwischen diesen oder zwischen den Anionen hin. Die sperrige $\text{Te}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{12}$ -Gruppe

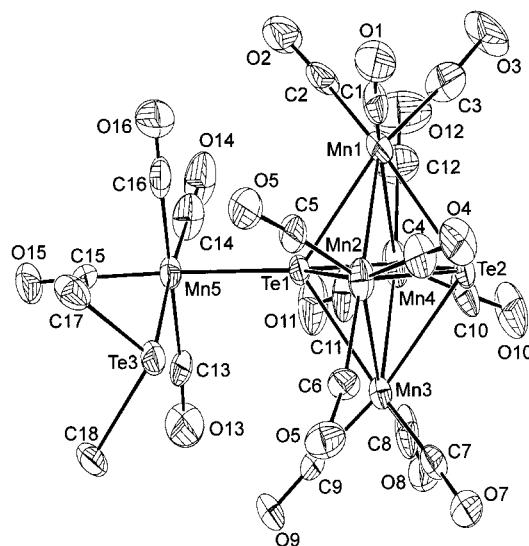


Abbildung 2. Struktur des Dianions von **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1-Mn1 2.6013(3), Te1-Mn2 2.5773(3), Te1-Mn3 2.6023(3), Te1-Mn4 2.5773(3), Te1-Mn5 2.6433(3), Te2-Mn1 2.6323(3), Te2-Mn2 2.6473(3), Te2-Mn3 2.6383(3), Te2-Mn4 2.6424(4), Te3-Mn5 2.6143(3), Te3-C 2.152(2) (Mitelwert), Mn1-Mn2 2.8584(4), Mn1-Mn4 2.8375(5), Mn2-Mn3 2.8105(5), Mn3-Mn4 2.8545(5); Mn2-Mn1-Mn4 89.41(1), Mn1-Mn2-Mn3 90.51(1), Mn2-Mn3-Mn4 90.01(1), Mn1-Mn4-Mn3 90.11(1).

und die TeMe_2 -Einheit sind *cis* und nicht *trans* zueinander angeordnet. Dies kann mit dem *trans*-Effekt der $\text{Te}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{12}$ -Einheit erklärt werden. Da $\text{Te}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{12}$ kein starker σ -bindender Ligand ist, wird in der zum $\text{Te}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{12}$ -Liganden *trans*-ständigen Position ein stark σ -bindender CO-Ligand gegenüber einer TeMe_2 -Gruppe bevorzugt. Die $(\mu_4\text{-Te})\text{-Mn}$ -Bindungslängen von **2** und **1** sind nahezu gleich (2.632–2.648 Å). Wir erwarteten, daß die $(\mu_5\text{-Te})\text{-Mn}$ -Bindungen von **2** beträchtlich länger sein würden, das Gegenteil ist hingegen der Fall: Diese Bindungen sind ungewöhnlich kurz (2.577–2.602 Å).

Wir haben eine neue Gruppe von Te-Mn-CO-Clustern und einen neuartigen $\mu_5\text{-Te}^{2-}$ -Bindungsmodus entdeckt. Unsere Ergebnisse lassen stark vermuten, daß auch in anderen Clustern der frühen Übergangsmetalle derartige $\mu_5\text{-Te}^{2-}$ -Liganden vorliegen könnten.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt.

1: Zu einer Mischung aus $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (0.725 g, 1.86 mmol) und $\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.236 g, 0.930 mmol) wurde Methanol (40 mL) gegeben. Die Lösung wurde 98 h unter Rückfluß erhitzt (110 °C), wobei eine rotbraune Lösung entstand, die filtriert und eingeeengt wurde. Man versetzte tropfenweise mit einer Lösung von $[\text{PPN}]^+\text{Cl}^-$ (0.705 g, 1.23 mmol) in Methanol, wobei ein Feststoff ausfiel, der mehrmals mit entionisiertem Wasser gewaschen wurde. Der Rückstand wurde aus CH_2Cl_2 /Methanol mehrmals umkristallisiert, und man erhielt 0.44 g (0.233 mol) **1** (50 % bezogen auf Te). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1941$ (s), 1884 cm⁻¹ (m); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{Mn}_4\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Te}_2$: C 53.43, H 3.20, N 1.48; gef.: C 53.44, H 3.15, N 1.47. Die Verbindung **1** ist löslich in CH_2Cl_2 , THF und MeCN, aber unlöslich in Hexan, Et_2O und Methanol. Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Einzelkristalle von **1** wurden aus MeCN gezüchtet.

2: MeSO_3CF_3 (0.238 mL, 2.20 mmol) wurde bei 0 °C zu in 30 mL CH_2Cl_2 gelöstem **1** (0.520 g, 0.275 mmol) gegeben. Man ließ die Lösung auf

Raumtemperatur erwärmen und rührte sie 26 h. Man filtrierte, entfernte das Solvens im Vakuum und extrahierte den Rückstand mit CH_2Cl_2 . Dann kristallisierte man aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ mehrmals um und erhielt 0.210 g (0.130 mmol) **2** (78% bezogen auf Te). IR (THF): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2078$ (w), 2008 (m), 1960 (s), 1905 cm^{-1} (m); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{Mn}_5\text{NO}_{16}\text{P}_2\text{Te}_3$: C 38.74, H 2.17, N 0.84; gef.: C 38.72, H 2.09, N 0.94; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 2.18, 2.14$. Die Verbindung **2** ist löslich in Et_2O , CH_2Cl_2 , THF, MeCN und Methanol, aber unlöslich in Hexan. Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle wurden aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gezüchtet.

Eingegangen am 28. August 1998,
veränderte Fassung am 3. Februar 1999 [Z 12350]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1252–1254

Stichwörter: Carbonylkomplexe · Cluster · Mangan · Tellur

- [1] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56; b) N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *100*, 223; c) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277; d) L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037; e) R. D. Adams, *Polyhedron* **1985**, *4*, 2003; f) L. E. Bogan, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3843; g) K. H. Whitmire, *J. Coord. Chem.* **1988**, *17*, 95; h) M. C. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 509; i) P. Mathur, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 243.
- [2] a) D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3583; b) L. E. Bogan, Jr., D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 429; c) P. Mathur, B. H. S. Thimmappa, A. L. Reingold, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4658; d) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 728; e) L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 913; f) M. Shieh, P.-F. Chen, S. M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3389; g) R. E. Backman, K. H. Whitmire, *Organometallics* **1993**, *12*, 1988; h) M. Shieh, M.-H. Shieh, *Organometallics* **1994**, *13*, 920; i) M. Shieh, P.-F. Chen, Y.-C. Tsai, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2251; j) M. Shieh, T.-F. Tang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2797; k) L. C. Roof, D. M. Smith, G. W. Drake, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 337; l) J. R. Eveland, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 741; m) J. R. Eveland, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1193.
- [3] a) V. Küllmer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 228; b) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Zeigler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 221; c) M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 59; d) W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Zeigler, B. Balbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 686; e) W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Zeigler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 323; f) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, C. Hecht, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 53; g) W. A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 132; h) W.-F. Liaw, D.-S. Ou, Y.-S. Li, W.-Z. Lee, C.-Y. Chuang, Y.-P. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3747; i) S. P. Huang, C. P. Lai, C. L. Barnes, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1854.
- [4] a) I. Haiduc, R. B. King, M. G. Newton, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 301; b) M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2109; c) G. Parkin in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 47 (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, New York, **1998**, S. 1–165.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, Singapore, **1988**, S. 528.
- [6] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9240.
- [7] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{Mn}_5\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Te}_2$, $M_r = 1888.24$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 12.200(2)$, $b = 13.158(3)$, $c = 13.791(2)$ \AA , $\alpha = 66.96(2)$, $\beta = 89.63(2)$, $\gamma = 77.46(2)$ °, $V = 1981.0(6)$ \AA^3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.583 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$, $\mu = 1.46 \text{ mm}^{-1}$. Auf einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer wurden bei 298 K insgesamt 6973 unabhängige Reflexe im Bereich $2.0 < 2\theta < 50^\circ$ mit θ -2 θ -Scans aufgenommen sowie eine Absorptionskorrektur durch azimutale ψ -Scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren (NRCC-SDP-VAX-Programmpakete) zu $R = 0.025$ und $R_w = 0.022$ verfeinert (5885 beobachtete Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$), GOF = 2.27). b) Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{Mn}_5\text{NO}_{16}\text{P}_2\text{Te}_3$, $M_r = 1674.30$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 11.491(4)$, $b = 16.581(5)$, $c = 18.032(4)$, $\alpha = 112.20(3)$, $\beta = 105.19(3)$, $\gamma = 92.86(3)$ °, $V = 3027.0(2)$ \AA^3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.837 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$, $\mu = 2.51 \text{ mm}^{-1}$. Auf einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer wurden bei 298 K insgesamt 10625 unabhängige Reflexe im Bereich $2.0 < 2\theta < 50^\circ$ mit θ -2 θ -Scans aufgenommen sowie eine Absorptionskorrektur durch azimutale ψ -Scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methoden (NRCC-SDP-VAX-Programmpakete) zu $R = 0.053$ und $R_w = 0.046$ verfeinert (4109 beobachtete Reflexe ($I > 6\sigma(I)$), GOF = 2.84). c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CSD-408889 (**1**) und CSD-408890 (**2**) 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 (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] P. Mathur, B. H. S. Thimmappa, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4658.
- [9] P. Mathur, I. J. Mavunkal, V. Rugmini, M. F. Mahon, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4838.
- [10] P. Mathur, I. J. Mavunkal, V. Rugmini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3616.
- [11] P. Mathur, I. J. Mavunkal, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 382.
- [12] C. H. Wei, L. F. Dahl, *Cryst. Struct. Commun.* **1975**, *4*, 583.
- [13] R. Seidel, R. Kliss, S. Weissgräber, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2791.
- [14] S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5477.
- [15] T. F. Fässler, T. Vög, P. B. Fabritchnyi, M. I. Afanasov, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 221.
- [16] B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1011.
- [17] P. Jaitner, W. Winder, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 201.

Totalsynthese von (–)-Mucocin**

Stefan Bäurle, Sabine Hoppen und Ulrich Koert*

Die acetogeninen Naturstoffe aus *Annonaceae* zeichnen sich durch eine große Strukturvielfalt und potente biologische Eigenschaften unter anderem als Antitumormittel oder Immunsuppressiva aus.^[1] Daher wird diese Verbindungsgruppe intensiv präparativ bearbeitet.^[2] Innerhalb der Annonin-

[*] Prof. Dr. U. Koert, Dipl.-Chem. S. Bäurle, Dipl.-Chem. S. Hoppen
Institut für Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin
Fax: (+49) 30-2093-7266
E-mail: koert@yapunov.chemie.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Schering AG und von Asta-Medica gefördert. Wir danken der Wacker AG für Chemikalienspenden. Frau Dipl.-Chem. S. Fietz-Razavian danken wir für ihre Mitarbeit in der Anfangsphase des Projekts.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.