

- [10] F. A. Davis, P. Zhou, C. K. Murphy, G. Sundarababu, H. Qi, W. Han, R. M. Przeslawski, B.-C. Chen, P. J. Carrall, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2273–2280.
- [11] Y. Takeuchi, T. Suzuki, A. Satoh, T. Shiragami, N. Shibata, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5708–5711.
- [12] S. P. Vincent, M. D. Burkart, C.-Y. Tsai, Z. Zhang, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5264–5279.
- [13] J. J. McAtee, R. F. Schinazi, D. C. Liotta, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2161–2167.
- [14] R. E. Banks, S. N. Mohialdin-Khaffaf, G. S. Lal, I. Sharif, R. G. Syvret, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 595–597.
- [15] R. E. Banks, US-Patent 5,086,178, **1992**.
- [16] a) T. Umemoto, S. Fukami, G. Tomizawa, K. Harasawa, K. Kawada, K. Tomita, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8563–8575; b) R. E. Banks, N. J. Lawrence, A. L. Popplewell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 343–344. c) S. Stavber, M. Zupan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3591–3594.
- [17] D. A. Evans, S. G. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6452–6453.
- [18] H. Yamamoto, *Lewis Acid Reagents. A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [19] M. Santelli, J.-M. Pons, *Lewis Acids and Selectivity in Organic Synthesis*, CRC, New York, **1996**.
- [20] R. O. Duthaler, A. Hafner, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 807–832.
- [21] K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5340–5345.
- [22] Eine umfassende Übersicht über die TADDOLe und ihre Anwendungen in der asymmetrischen Synthese geben: D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, im Druck. Wir danken Professor Seebach für eine Vorabkopie.
- [23] (*R*)-**3a** = Dichloro[(4*R*,5*R*)-2,2-dimethyl- α,α,α' -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolato(2-)-*O,O'*]titan. (*R*)-**3b** = Dichloro[(4*R*,5*R*)-2,2-dimethyl- α,α,α' -tetra(1-naphthyl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolato(2-)-*O,O'*]titan. Die beiden entsprechenden TADDOL-Liganden sind im Handel erhältlich.
- [24] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-145414 ([(*R*)-**3a**(DME)]) und -145415 ([(*R*)-**3b**(NCMe)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).
- [25] Representatives Beispiel für eine katalytische Fluorierung: Komplex **3b** (10.3 mg, 0.0125 mmol) wurde zu einer Lösung von **1d** in Acetonitril (0.25 mmol in 1 mL) gegeben. Die Mischung wurde gerührt, bis alles klar gelb gelöst war (5 min). Nach der Zugabe von 2.0 mL einer bei RT gesättigten F-TEDA-Lösung in Acetonitril (0.145 mol L⁻¹; 0.29 mmol) wurde der Reaktionsverlauf per DC (TBME/Hexan 1/5, *R_f*(Edukt) = 0.36, *R_f*(Produkt) = 0.50, Detektion: UV und/oder Phosphomolybdänsäure; TBME = *tert*-Butylmethylether) verfolgt. Nach 7 min war die Reaktion vollständig abgelaufen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL Wasser und 30 mL TBME extrahiert, die organische Phase durch Al₂O₃ (1 g, nachwaschen mit TBME) filtriert und zur Trockene eingedunstet. Flüssigchromatographie (TBME/Hexan 1/20) gab 49 mg (82 %) **2d** als farbloses Öl (70.8 % ee HPLC).
- [26] L. Hintermann, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 2425–2435.
- [27] Anmerkung bei der Korrektur (27. Oktober 2000): Nach dem Einreichen dieser Arbeit haben Bruns und Haufe die erste durch Lewis-Säure katalysierte asymmetrische Ringöffnung von Epoxiden mit Fluorid veröffentlicht: S. Bruns, G. Haufe, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 247–254.

Oktaedrisches SeO₆⁶⁻ und quadratisch-pyramidales SeO₅⁴⁻, zwei neue Oxoselenatanionen**

Helmut Haas und Martin Jansen*

Aus kinetischen wie auch aus thermodynamischen Gründen weisen Kationen in tetraedrischen und oktaedrischen Komplexen gewöhnlich eine niedrigere Lewis-Acidität auf als in dreifacher oder fünffacher Koordination. Wir haben daher als wesentliche Triebkraft für die bei der Synthese von Li₄SeO₅^[1] überraschend glatt verlaufende Säure-Base-Reaktion der Anlagerung von O²⁻ an SeO₄²⁻ die Bildung einer kollektiven Festkörperstruktur A₄A'B₅, also der Ordnungsvariante eines AB-Typs,^[2] und den damit verbundenen Gewinn an Gitterenergie angesehen. Auch das nicht erwartete Koordinationspolyeder (CN=5, trigonal-bipyramidal) wurde auf dieses übergeordnete strukturchemische Argument zurückgeführt. Dass solche Erklärungsansätze nicht greifen, wird durch die Präparation zweier weiterer Oxoselenate belegt, bei denen auf den ersten Blick keine ein Hexaoxo- oder Pentaoselenatanion stabilisierenden übergeordneten Strukturmerkmale erkennbar sind.

Im System Na₂O/Na₂SeO₄ entsteht bei einem molaren Verhältnis der Edukte von 1:2^[3] durch Festkörperreaktion unter Normaldruck Na₆Se₂O₉, das Hexaoxoselenat(vi)- neben Tetraoxoselenat(vi)-Anionen enthält, während sich bei einem Verhältnis von 1:1 unter hydrostatischem Druck Na₄SeO₅ bildet. Die Einkristallstrukturanalyse^[4] belegt im ersten Fall, dass gemäß der Formulierung Na₁₂(SeO₆)(SeO₄)₃ erstmals ein oktaedrisches Orthoselenatanion realisiert wurde (Abbildung 1). Dieses weist innerhalb der Fehlergrenzen der Strukturbestimmung die Punktsymmetrie O_h auf. Die Abmessun-

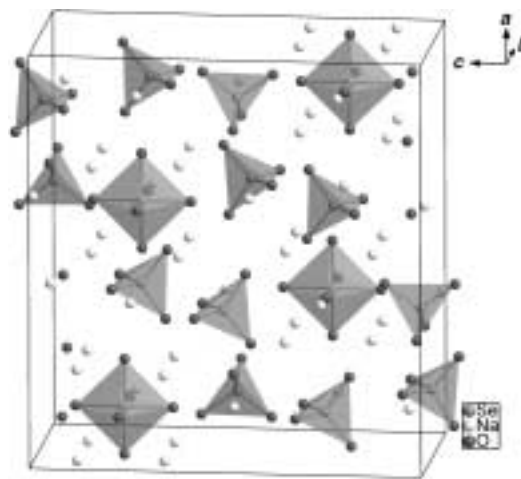


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Na₆Se₂O₉.

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. H. Haas
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1502
E-mail: martin@jansen.mpi-stuttgart.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

gen der tetraedrischen SeO_4^{2-} -Ionen ($\bar{d}_{\text{Se-O}} = 163.6 \text{ pm}$, $\text{O-Se-O} = 109.53^\circ$) sind vergleichbar mit schon bekannten Oxoselenaten(vi) mit tetraedrischen Anionen (vgl. Na_2SeO_4 ^[6] mit $\bar{d}_{\text{Se-O}} = 164.8 \text{ pm}$). Die Zunahme der mittleren Se-O-Bindungslängen mit der Erhöhung der Koordinationszahl von 4 (SeO_4^{2-}) auf 6 (SeO_6^{6-}) um 11.8 % entspricht derjenigen beim Übergang von WO_4^{2-} zu WO_6^{6-} (12.2 %). Das hochgeladene SeO_6^{6-} -Ion wird durch acht Natriumionen über allen Flächen und zusätzlich sechs Natriumionen an jeder Ecke des Oktaeders stabilisiert. Die resultierende Einheit $\text{SeO}_6\text{Na}_8\text{Na}_6'$ (Abbildung 2) erinnert an $\text{M}_6\text{X}_8\text{X}_6'$ -Baueinheiten aus der

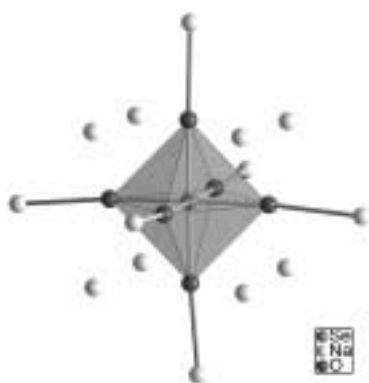


Abbildung 2. $(\text{SeO}_6)\text{Na}_8\text{Na}_6'$ -Baueinheit in $\text{Na}_6\text{Se}_2\text{O}_9$. Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: Se1-O3 180.8(2) $2 \times$, Se1-O4 181.4(2), Se1-O6 182.4(2), Se1-O9 183.8(2), Se1-O7 184.3(2); O3-Se1-O3 179.16(11), O3-Se1-O4 90.27(6) $2 \times$, O3-Se1-O6 89.73(6) $2 \times$, O4-Se1-O6 179.69(11), O3-Se1-O9 90.32(5) $2 \times$, O4-Se1-O9 89.49(11), O6-Se1-O9 90.20(11), O3-Se1-O7 89.68(5) $2 \times$, O4-Se1-O7 90.29(12), O6-Se1-O7 90.02(12), O9-Se1-O7 179.77(11).

Clusterchemie der Übergangsmetalle.^[7] In Analogie zu MoCl_2 sind diese über vier gemeinsame Natriumatome (Na') zu Schichten verbunden (Abbildung 3). Dabei sind die Na-Brücken im Unterschied zu den Cl-Brücken im $\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6'$ nahezu linear. Die SeO_4^{2-} -Ionen befinden sich in den Lücken zwischen vier $(\text{SeO}_6)\text{O}_8$ -Würfeln und jeweils über und unter den verbrückenden Natriumionen.

Na_4SeO_5 entsteht nur dann, wenn bei der Festkörperreaktion ein hydrostatischer Druck von wenigstens 2.5 GPa auf-

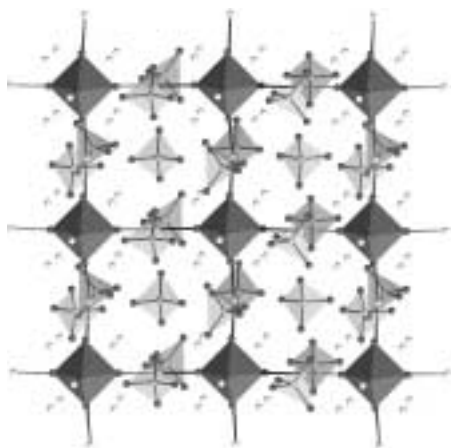


Abbildung 3. Schicht aus $\text{Na}_6\text{Se}_2\text{O}_9$.

gewendet wird. Es fällt in Form mikrokristalliner Pulver an, die Struktur wurde daher mit Röntgenpulvermethoden^[8, 9] aufgeklärt (Abbildung 4). Danach liegt ein neuer Strukturtyp vor, in dem erstmals quadratisch-pyramidale SeO_5^{4-} -Ionen beobachtet werden (Abbildung 5). Diese sind aber so stark

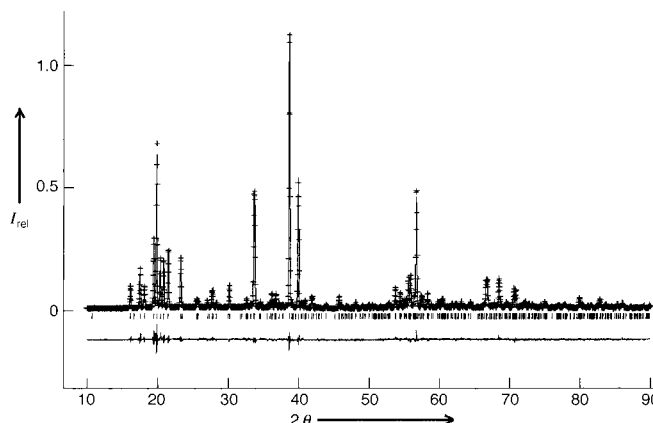


Abbildung 4. Pulverdiffraktogramm von Na_4SeO_5 . Oben: gemessene (gekreuzt) und berechnete Intensität (durchgezogen), unten: Differenz.

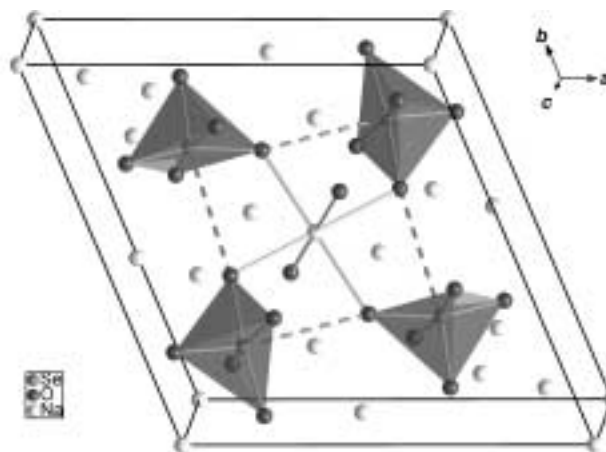


Abbildung 5. Kristallstruktur von Na_4SeO_5 . Bindungslängen [pm]: Se1-O1 172.8(8), Se1-O2 173.2(8), Se1-O6 181.3(7), Se1-O8 176.5(7), Se1-O10 176.6(7), Se2-O3 181.5(7), Se2-O4 177.2(8), Se2-O5 172.9(8), Se2-O7 172.9(8), Se2-O9 178.0(8).

verzerrt, dass sie kaum mehr mit der idealen Punktsymmetrie C_{4v} beschrieben werden können. Die Zunahme der mittleren Se-O-Bindungslängen mit der Erhöhung der Koordinationszahl von 4 (SeO_4^{2-}) auf 5 (SeO_5^{4-}) um 8.0 % liegt deutlich unter dem Wert für das oktaedrische SeO_6^{6-} -Ion und im gleichen Bereich wie beim trigonal-bipyramidalen SeO_5^{4-} -Ion (6.7 %). Die SeO_5^{4-} -Ionen sind in der Struktur so angeordnet, dass vier Selenatome ein nahezu ideales Quadrat mit der Kantenlänge 510.1 pm aufspannen und die Polyeder so ausgerichtet sind, dass ein Sauerstoffatom aus der Basisfläche einer quadratischen Pyramide in Richtung auf das Selenatom eines benachbarten Polyeders weist (Abbildung 5). Dieses scheint eine 5+1-Koordination an Selen anzudeuten, doch liegt der kürzeste Se-O-Abstand zwischen zwei Polyedern mit 330.2 pm noch über dem van-der-Waals-Abstand. Dass dennoch eine bindende Wechselwirkung vorliegt, erkennt man daran, dass dieses Sauerstoffatom im SeO_5 -Polyeder jeweils den längsten Se-O-Abstand aufweist. Ableiten lässt sich die

Polyederanordnung von $(\text{NbF}_5)_4$,^[10] in dem vier NbF_6 -Oktaeder über Ecken verknüpft ebenfalls ein Quadrat aufspannen. Dehnt man dieses Quadrat isotrop und unterstellt, dass jedes Polyeder eines der beiden Brückenatome in seiner Koordinationssphäre hält, gelangt man zu einer Polyederanordnung, wie sie in Na_4SeO_5 gefunden wurde. Die Lagen der Selen-, Natrium- und vier der Sauerstoffatome lassen sich in einer monoklinen Raumgruppe beschreiben, und die Elementarzelle selbst lässt sich dementsprechend in eine monokline transformieren. Nur eine Sauerstofflage ist nicht mit dieser kristallographischen Beschreibung vereinbar. Die Kenntnis der Struktur der isotypen Verbindung Na_4MoO_5 ^[11] aber sichert die Strukturanalyse und klärt die beobachtete Pseudosymmetrie zugunsten der niedersymmetrischen Raumgruppe im triklinen System.

Experimentelles

$\text{Na}_6\text{Se}_2\text{O}_9$ wurde durch Festkörperreaktion von Na_2O mit Na_2SeO_4 im molaren Verhältnis 1:2 in verschlossenen und in Glasampullen eingeschmolzenen Silbertiegeln hergestellt. Na_4SeO_5 wurde durch Festkörperreaktion von Na_2O mit Na_2SeO_4 im molaren Verhältnis 1:1 in einem zugeschmolzenen Silberrohr unter einem Druck von 2.5 GPa (Piston-Zylinder-Pressen^[12]) hergestellt. In beiden Fällen betrug die Reaktionszeit zwei Tage und die Reaktionstemperatur 500 °C. Na_2O wurde nach Lit.^[13] hergestellt, und Na_2SeO_4 (purum p.a. > 99%, Fluka) wurde vor der Reaktion im Vakuum getrocknet (10^{-3} mbar, 400 °C, 24 h).

Eingegangen am 10. Juli 2000 [Z15415]

- [1] H. Haas, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2034–2035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1910–1911; H. Haas, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1174–1178.
- [2] J. C. Schön, M. Jansen, *Comput. Mater. Sci.* **1995**, *4*, 43–58; J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1358–1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1286–1304.
- [3] E. Zintl, W. Morawietz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *236*, 372–410.
- [4] a) Kristallstrukturdaten von $\text{Na}_6\text{Se}_2\text{O}_9$: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $a = 1577.2(7)$, $b = 781.7(3)$, $c = 1475.5(7)$ pm, $V = 1819.1(18)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 3.205$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 8.428$ mm⁻¹, $F(000) = 1648$, $\lambda = 0.71073$ Å, Bruker-Smart-CCD-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Kristalldimensionen $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm, $T = 293$ K, 36 800 gemessene, 5226 symmetrieunabhängige Reflexe, 182 verfeinerte Parameter; Strukturlösung mit Direkten Methoden.^[5] Durch anschließende Differenz-Fourier-Synthese wurden die Natrium- und Sauerstofflagen bestimmt. Alle Atomlagen konnten frei anisotrop zu $R1 = 0.030$ und $wR2 = 0.058$ verfeinert werden. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411402 ($\text{Na}_6\text{Se}_2\text{O}_9$) und CSD-411401 (Na_4SeO_5) angefordert werden.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Analysis, Göttingen, **1986** bzw. **1993**.
- [6] A. Kalman, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 436.
- [7] a) H. Schäfer, H. G. von Schnering, J. V. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 281–310; b) H. G. von Schnering, W. May, K. Peters, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 368–369.
- [8] a) H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151–152; b) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71; c) R. B. von Dreele, A. C. Larson, *GSAS*, University of California, **1995**.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von Na_4SeO_5 : Raumgruppe *P1̄*; $a = 988.3(1)$, $b = 988.4(1)$, $c = 558.6(1)$ pm, $\alpha = 96.25(1)^\circ$, $\beta = 96.24(1)^\circ$, $\gamma = 113.41(1)^\circ$, $V = 490.8(1) \times 10^6$ pm³; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.551$ g cm⁻³; Stoe-Stadi-P-Transmissions-Pulverdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Germanium-Monochromator, linearer ortsempfindlicher Zähler (Stoe-

Mini-PSD), Röhrenmessung, Anzahl Datenpunkte: 8000, Messbereich: $10 < 2\theta < 90$, Gesamtmeßzeit: 24 h, Zahl beobachteter Reflexe: 778, Zahl verfeinerter Ortsparameter: 57, Zahl Temperaturparameter: 21, Rietveld-Verfeinerung: $R_p = 0.0783$, $R_{wp} = 0.1037$, $R_F = 0.0773$.^[4b]

- [10] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3714–3718.
- [11] H. Haas, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [12] W. Johannes, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1973**, 337–351.
- [13] A. Klemenc, G. Ofner, H. Wirth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 265, 221.

Totalsynthese von (+)-Ratjadon**

Mathias Christmann, Ulhas Bhatt, Monika Quitschalle, Eckhard Claus und Markus Kalesse*

Das Polyketid Ratjadon **1** wurde 1994 von Höfle et al. aus dem Myxobakterienstamm *Sorangium Cellulosum* (So ce360) isoliert.^[1] Strukturell wie auch in seinem biologischen Profil ähnelt es den Leptomycinen^[2] und Calystatin A.^[3, 4] Ratjadon weist eine hohe Cytotoxizität gegenüber der Mauszelllinie L929 auf ($\text{IC}_{50} = 50$ pg mL⁻¹) und inhibiert das Wachstum der HeLa-Zelllinie bei bemerkenswert niedriger Konzentration (40 pg mL⁻¹). Neben anderen interessanten biologischen Effekten, wie z. B. der Änderung der Zellmorphologie von Hefe, zeigt Ratjadon ein enges antibiotisches Spektrum gegen *Mucor hiemalis*, *Phytophthora drechsleri*, *Ceratocystis ulmi* und *Monila brunnea* mit MIC-Werten (MIC = minimale inhibierende Konzentration) von 0.04 bis 0.6 µg mL⁻¹.^[5] Trotz dieser viel versprechenden biologischen Eigenschaften sind weder der genaue Wirkmechanismus noch die molekularen Targets bekannt.

Hier berichten wir über die erste Totalsynthese von Ratjadon.^[6] Mit unserem Ansatz sind wir in der Lage, die biologisch aktiven Strukturelemente durch die konvergente Synthese von Analoga zu untersuchen. Da zu Beginn unserer Arbeiten lediglich die relative Konfiguration der Tetrahydropyran-Untereinheit (C17–C21) bekannt war, mussten wir eine Strategie entwerfen, nach der alle möglichen Stereoisomere rasch synthetisiert werden können.^[7] Bei unserer retrosynthetischen Analyse wählten wir daher die beiden Dien-Systeme als geeignete Schnittstellen für den Aufbau von Ratjadon (Schema 1). Daraus ergaben sich das Tetrahydropyran-Fragment **A**, das Phosphoniumsalz **B** und der Aldehyd **C** als geeignete Vorstufen. In der Synthese werden zunächst **B** und **C** durch eine Wittig-Reaktion verknüpft, der eine Heck-Reaktion mit dem **A**-Fragment folgt.

Die Synthese von **A** begann mit der Transamidierung des von Evans beschriebenen Aldoladdukts **2**^[8] zum Weinreb-Amid^[9] (Schema 2). Nach dem Schützen der Hydroxygruppe

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Kalesse, M. Christmann, Dr. U. Bhatt, M. Quitschalle, Dr. E. Claus
Institut für Organische Chemie der Universität Hannover
Schneiderberg 1B, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-3011
E-mail: Kalesse@mbox.oci.uni-hannover.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagenstiftung (Meeresbiotechnologie) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.