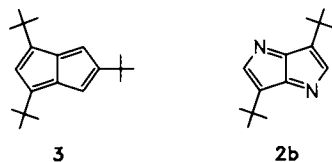


Azaheterocyclus ist linear mit seiner Gesamtelektronendichte korreliert, und zwar gilt  $\Delta\delta$  (pro Elektron) = 60 ppm<sup>[5]</sup>.



Die Elektronendichten an C-2 und C-3a in **2a** und **2b** wurden nach der MNDO-Methode berechnet; für **2a** ergab sich 3.94 bzw. 4.07, für **2b** 4.00 bzw. 4.01. Aus diesen Werten folgen als Differenzen der chemischen Verschiebungen von C-2 und C-3a 7.8 ppm für **2a** und 0.6 ppm für **2b**. Die beobachtete Differenz von 9.8 ppm stimmt nur mit der für **2a** berechneten gut überein, was dafür spricht, daß die Doppelbindungen, wie in Pentalen<sup>[6]</sup>, fixiert sind. Nach der MNDO-Rechnung ist darüber hinaus **2a** 7.8 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als **2b**.

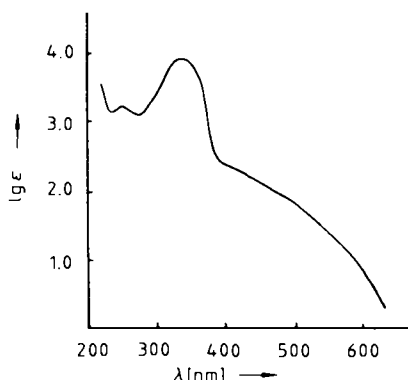
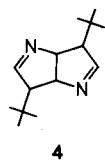


Abb. 1. Das Elektronenspektrum von **2** in Cyclohexan.  $\epsilon$  in cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

Das UV/VIS-Spektrum von **2** (Abb. 1) ist für das Pentalensystem charakteristisch. Der lange Schwanz im sichtbaren Bereich zeigt die Existenz eines energiearmen angeregten Zustands an, dessen Potentialfläche sich in ihrer Form merklich von der des Grundzustands unterscheidet<sup>[7]</sup>. Dieser energiearme angeregte Zustand kann dazu beitragen, in den  $\pi$ -Orbitalen einen Paramagnetismus zu induzieren<sup>[8]</sup>. Der Grad der paramagnetischen Abschirmung im Diazapentalen **2** wird durch Vergleich der chemischen Verschiebung der Ringprotonen mit der der N=CH-Protonen von **4** ( $\delta$  = 7.23) abgeschätzt<sup>[9]</sup>. Eine Ausdehnung der Konjugation durch Einführung einer weiteren Doppelbindung in **4**



(Übergang zu **2**) sollte eine Tieffeldverschiebung des Protonensignals bewirken. Nimmt man die gleiche Verschiebungsdifferenz an, die für die olefinischen Protonen beim Übergang von Cyclopenten ( $\delta$  = 5.60) zu Cyclopentadien ( $\delta$  = 6.42) gefunden wird ( $\Delta\delta$  = 0.82 ppm), so sollte das Signal der Ringprotonen von **2** bei  $\delta$  = 8.05 auftreten. Die Differenz zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert ( $\Delta\delta$  = 0.88 ppm) kann der paramagne-

tischen Abschirmung in **2** zugeschrieben werden. Der Grad der Abschirmung ist mit dem von 1,4-Dihydropyrazinen ( $\Delta\delta$  ≈ 0.75 ppm) vergleichbar, die als typische antiaromatische Moleküle angesehen werden<sup>[10]</sup>.

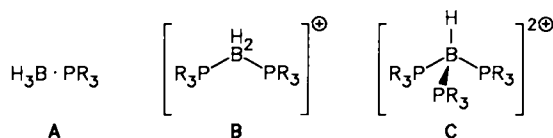
Eingegangen am 15. März 1988 [Z 2664]

- [1] a) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* **31** (1975) 295; b) I. Gutmann, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1692.
- [2] a) K. Hafner, F. Schmidt, *Angew. Chem.* **85** (1973) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 418; b) H.-J. Gais, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 771; c) W. Treibs, *Naturwissenschaften* **46** (1959) 170; d) S. Hünig, H.-C. Steinmetzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1090; e) J. J. Eisch, T. Abraham, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1647; f) F. Closs, R. Gompfer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 552.
- [3] K. Satake, T. Kumagai, T. Mukai, *Chem. Lett.* **1984**, 2033.
- [4] a) B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2511; b) P. Bischof, R. Gleiter, K. Hafner, K. H. Knauer, J. Spangert-Larsen, H. U. Süss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 932 und dort Zitat 20.
- [5] W. Adam, A. Grimison, G. Rodriguez, *Tetrahedron* **23** (1967) 2513.
- [6] G. Binsch, I. Tamir, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2450.
- [7] a) K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* **85** (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 575; b) T. Nakajima, Y. Yaguchi, R. Kaeriyama, Y. Nemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37** (1964) 272; c) N. C. Baird, R. M. West, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3072.
- [8] a) J. H. van Vleck: *The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilities*, Clarendon, Oxford 1932, Kapitel 4; b) J. A. Pople, K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4811.
- [9] K. Satake, T. Kumagai, T. Mukai, *Chem. Lett.* **1983**, 743; die NMR-Spektren von **2** und **4** wurden unter den gleichen Bedingungen aufgenommen.
- [10] W. Kaim, *Angew. Chem.* **93** (1981) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 599.

## Dikationen vom Hydrotris(phosphonio)borat-Typ\*\*

Von Hubert Schmidbaur\*, Thomas Wimmer,  
Gabriele Reber und Gerhard Müller

Phosphan-Borane mit P-B-Bindung sind trotz ihrer bemerkenswerten Eigenschaften eine wenig untersuchte Verbindungsklasse<sup>[1]</sup>. Die Präsenz einer oder mehrerer positiver Formalladungen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Boratom führt zu einer Verringerung der Polarität der B-H-Bindungen, ja sogar zu deren Umpolung. Als Konsequenz sind Prototypen der Stöchiometrien A und B weder gegen Oxidation noch gegen Hydrolyse empfindlich. Die Substanzen sind oft sogar stabil gegen oxidierende wäßrige Säuren und gegen Laugen; extrem starke Basen greifen die Alkylreste an<sup>[2-7]</sup>. Diese Eigenschaften sollten sich nochmals verstärkt bei den Dikationen C vom Typ Hydrotris(phosphonio)borat finden lassen, deren Boratom von drei Phosphoniumzentren und nur mehr einem Wasserstoffatom umgeben ist.

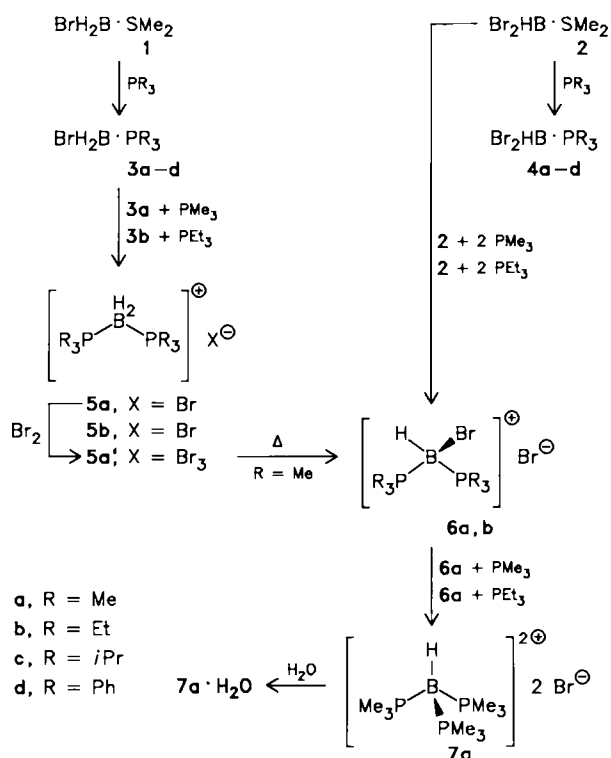


[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. T. Wimmer, Dipl.-Chem. G. Reber [\*], Dr. G. Müller [\*]  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für die Erstellung der kristallographischen Datensätze.

Die hier beschriebenen Untersuchungen interessieren auch im Zusammenhang mit Studien über analoge Methan-Derivate mit einem, zwei oder drei Phosphoniumzentren und die korrespondierenden Ylide<sup>[8]</sup> sowie mit Versuchen zur Verwendung von Phosphan-Boranen als Vorstufen und Modellverbindungen für Polymere auf Borphosphid-Basis (PB, isoelektronisch mit SiC).



Ausgangsmaterial für die Synthesen der Titelverbindungen ist das Addukt **1**<sup>[9]</sup>, das mit zwei Äquivalenten Trimethyl- oder Triethylphosphan die Salze **5a,b** ergibt; **5a** ist bereits wohlcharakterisiert<sup>[10,11]</sup>. Die Umsetzung von **5a** mit Brom führt zunächst nur zu einem schwerlöslichen orangen Tribromid **5a'**, was erneut die Robustheit der BH<sub>2</sub>-Einheit in diesen Molekülen beweist. **5a'** entwickelt beim Schmelzpunkt (136°C) rasch HBr unter Bildung des am Boratom bromsubstituierten Salzes **6a**. Dieses Salz und sein Ethyl-Homologes **6b** sind auch aus dem Addukt **2**<sup>[9]</sup> mit zwei Äquivalenten PR<sub>3</sub> zugänglich.

Die Behandlung von **6a** mit PMe<sub>3</sub> im Überschuß liefert schließlich in zwar langsamer, aber fast quantitativer Reaktion das Hydrotris(trimethylphosphonio)borat-dibromid **7a** als farbloses, luftstabiles und gut wasserlösliches Salz.

Aus einem Gemisch Dioxan/Ethanol/Wasser (10:80:1) wurden Einkristalle eines Monohydrats **7a** · H<sub>2</sub>O erhalten, an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde<sup>[12]</sup>. Die trigonale Elementarzelle von **7a** · H<sub>2</sub>O enthält drei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten (Abb. 1), die sich lediglich in konformativen Details unterscheiden. Jedes der Kationen hat kristallographische C<sub>3</sub>-Symmetrie. Die dreizähligen Achsen verlaufen entlang den B-H-Bindungen. Die C-P-C-Winkel sind erwartungsgemäß größer als die Tetraedernorm, die P-B-Abstände entsprechen den Erwartungen. Es bestehen keine gerichteten Wechselwirkungen zwischen den Kationen einerseits und den Anionen und dem Kristallwasser andererseits. Die in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO oder CD<sub>3</sub>OD aufgenommenen <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-

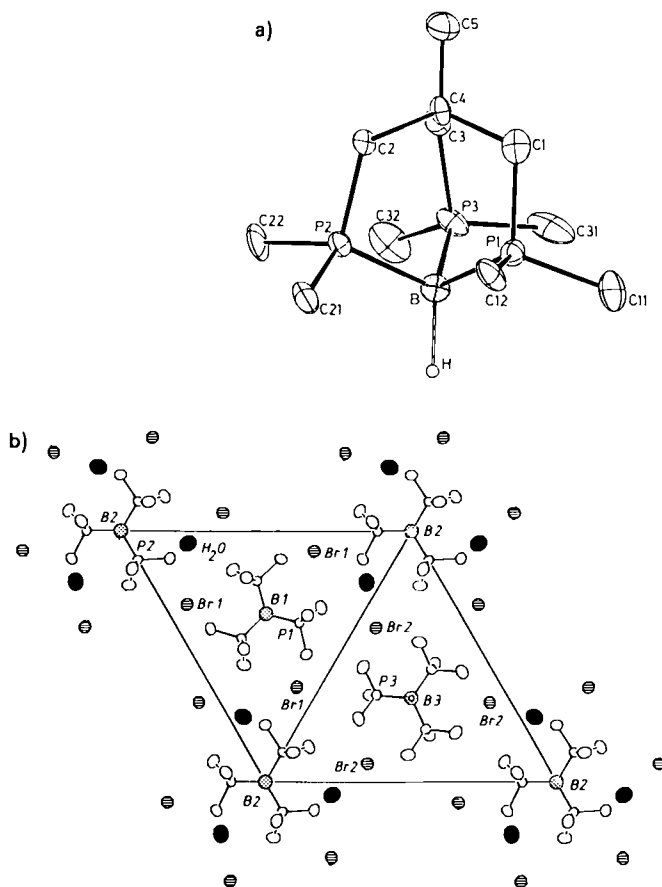
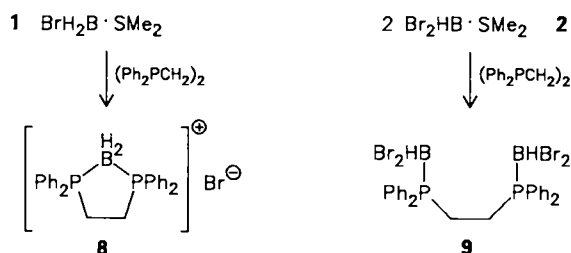


Abb. 1. a) Struktur eines der drei kristallographisch unabhängigen Dikationen von **7a** · H<sub>2</sub>O im Kristall (C-ständige H-Atome nicht gezeichnet). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] (zur Atomnummerierung siehe Abb. 1b): P1-B1 1.955(3), P2-B2 1.935(3), P3-B3 1.948(3); P1-B1-P1' 113.1(3), P2-B2-P2' 113.5(2), P3-B3-P3' 114.8(2). b) Anordnung der Kationen, Anionen und Hydratwassermoleküle in der Elementarzelle (Projektion auf die *ab*-Ebene).

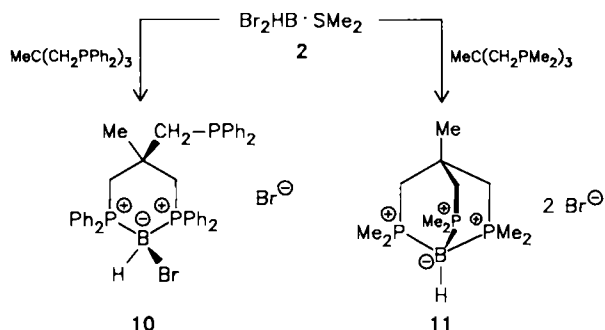
und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren bestätigen für den Lösungszustand die auch kristallographisch gefundene Symmetrie, unter anderem durch ein 1:3:3:1-Quartett im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-Spektrum mit <sup>1</sup>J(BP) = 95 Hz, δ = -47.1.

**6b** reagiert auch unter verschärften Bedingungen nicht mehr mit PEt<sub>3</sub>. Dies hat vermutlich vorwiegend sterische Gründe, denn mit den sperrigeren Phosphanen P*i*Pr<sub>3</sub> oder PPh<sub>3</sub> entstehen aus den Me<sub>2</sub>S-Vorstufen **1** und **2** sogar nur noch die Addukte **3c,d** bzw. **4c,d**. Die Behandlung von **6a** mit PEt<sub>3</sub> ergibt nach längeren Reaktionszeiten überraschend ebenfalls **7a**, was die Reversibilität der PR<sub>3</sub>-Substitution beweist. Die Schwerlöslichkeit von **7a** ist dabei sicher einer der Gründe für die Gleichgewichtsverschiebung zum symmetrischen Tris(phosphonio)borat-Salz.



Mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Chelatliganden „Diphos“ kann aus **1** das Salz **8** und aus **2** das Addukt **9** hergestellt werden. Der sechsfach phenylsubstitu-

ierte Ligand „Tripod“ ergibt mit **2** ebenfalls nur die Chelatverbindung **10** mit einer nichtkoordinierten PPh<sub>2</sub>-Funktion (<sup>31</sup>P-NMR) und nicht die erhoffte Käfigverbindung vom Typ **11**, wofür erneut sterische Hinderung maßgeblich ist. Mit dem weniger raumerfüllenden Hexamethyl-Analogon von „Tripod“ kann nämlich problemlos auch das Salz **11** des bicyclischen Dikations aufgebaut werden. Identität und Struktur dieses neuen Typs von Phosphan-Boranen waren über die eindeutigen analytischen und spektroskopischen Daten sowie über eine Röntgenbeugungsanalyse<sup>[13]</sup> leicht zu sichern<sup>[15]</sup>.



**11** ist wenig löslich in Wasser; die Lösungen sind stabil. Die NMR-Spektren (in Methanol) sind ohne weiteres mit einer Kationenstruktur mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie vereinbar. Das Kation von **10** hat dagegen keine Symmetrie und zeigt entsprechend hohe Signalaufspaltungen. Die Schwingungs-

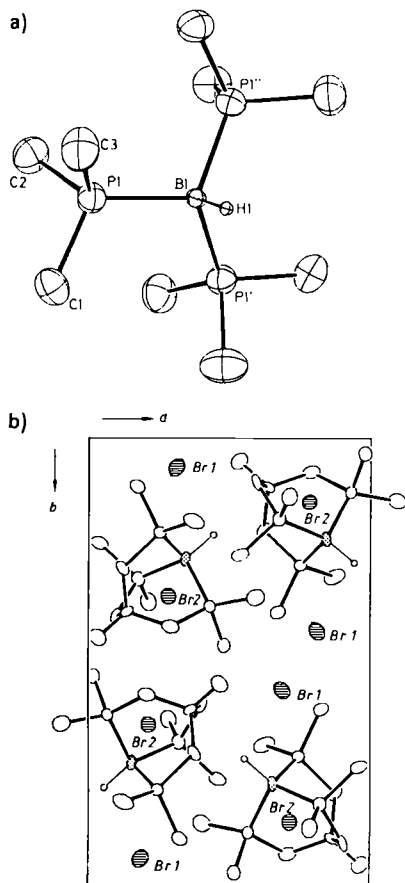


Abb. 2. a) Struktur des Dikations von **11** im Kristall (C-ständige H-Atome nicht gezeichnet). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-B 1.94(1), P2-B 1.96(1), P3-B 1.97(1); P1-B-P2 101.3(5), P1-B-P3 104.6(5), P2-B-P3 102.4(5). b) Anordnung der Kationen und Anionen in der Elementarzelle (Projektion auf die *ab*-Ebene).

spektren sind unter anderem durch je eine ν(BH)-Absorption gekennzeichnet (**10**: 2410, **11**: 2492 cm<sup>-1</sup>).

In der Elementarzelle von kristallinem **11** (orthorhombisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Z=4) haben die chinuclidin-artig konfigurierten Dikationen zwar keine kristallographische Symmetrie, jedoch sind die Abweichungen von der Punktgruppe C<sub>3</sub> minimal (Abb. 2). Die P-B-Abstände entsprechen denen in **7a**·H<sub>2</sub>O, aber die P-B-P-Winkel sind mit im Mittel 102.8° wesentlich kleiner als im nicht käfigartigen Analogon **7a**·H<sub>2</sub>O (113.8°). Die Gegenionen (2Br<sup>-</sup>) haben keine diskreten Kontakte mit den Kationen. Die Kristalle sind solvolfrei. In alkalischem D<sub>2</sub>O wird bei **7a** und **11** das borgebundene H-Atom gegen Deuterium ausgetauscht, was bereits protischen Charakter anzeigt.

### Arbeitsvorschriften

**5a**: Eine Lösung von 3.87 g (25.0 mmol) **1** in 50 mL Benzol wird bei 5°C mit 3.80 g (50.0 mmol) PMe<sub>3</sub> [15] vereinigt. Nach 1 h Rühren bei 20°C wird filtriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 5.33 g (87%), Fp=254°C.

**5b**: 3.87 g (25 mmol) **1** und 5.91 g (50 mmol) PEt<sub>3</sub> in 50 mL Benzol werden 24 h bei 20°C stehen gelassen. Ausb. 7.20 g (88%), Fp=160°C. <sup>31</sup>P-NMR (MeOH): δ=13.5 (q, J=92 Hz). <sup>11</sup>B-NMR (MeOH): δ=-58.3 (t, J=92 Hz). IR (KBr): 2410, 2379 cm<sup>-1</sup> (νBH<sub>2</sub>).

**5a'**: Zu einer Suspension von 4.90 g (20.0 mmol) **5a** in 250 mL CHCl<sub>3</sub> werden 1.05 mL (20.0 mmol) Brom in wenig CHCl<sub>3</sub> getropft. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Ausb. 7.62 g (94%), Fp=136°C (Zers.).

**6a**: 8.09 g (20.0 mmol) **5a'** werden auf 140°C erhitzt. Es entwickelt sich HBr-Gas. Der farblose Schmelzkuchen wird in EtOH gelöst und das Produkt durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O ausgefällt. Ausb. 5.11 g (79%), Fp=242°C. - Das gleiche Produkt erhält man aus 5.84 g (25 mmol) **2** und 3.80 g (50 mmol) PMe<sub>3</sub> in 50 mL Benzol bei 5–20°C (5 d). Ausb. 4.05 g (50%). <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 25°C): δ=1.80 („d“, N=12 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (EtOH, 25°C): δ=6.6 („d“, N=56 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B-NMR (EtOH): δ=-38.9 (t, J=91 Hz). IR (KBr): 2435 cm<sup>-1</sup> (νBH).

**6b**: 3.51 g (15 mmol) **2** und 3.54 g (30 mmol) PEt<sub>3</sub> in 25 mL Toluol werden 5 d unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 3.86 g (63%), Fp=180°C. <sup>31</sup>P-NMR (MeOH): δ=5.5 (q, J=92 Hz). IR (KBr): 2412 cm<sup>-1</sup> (νBH).

**7a**: Aus 6.48 g **6a** und 1.52 g PMe<sub>3</sub> (je 20.0 mmol) in 200 mL Acetonitril bildet sich im Laufe von 20 d bei 20°C ein farbloser Niederschlag. Ausb. 4.08 g (51%), Fp=224°C. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ=1.98 („d“, N=12 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (EtOH): δ=12.5 („d“, N=47 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (EtOH): δ=-9.8 Hz (q, J=94 Hz). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (EtOH): δ=-47.1 (q, J=95 Hz); (D<sub>2</sub>O, <sup>1</sup>H-gekoppelt): δ=-47.4 (quin, J(PB)=J(BH)=94 Hz). IR (KBr): 2393 cm<sup>-1</sup> (νBH).

**8**: Aus 7.97 g (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und 3.10 g **1** (je 20 mmol) in 50 mL Benzol. Ausb. 5.53 g (56%), Fp=254°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=3.30 („d“, N=10 Hz, CH<sub>2</sub>); 7.60 (m, Ph). IR (KBr): 2478, 2431 cm<sup>-1</sup> (νBH<sub>2</sub>).

**9**: Aus 2.34 g **2** und 3.98 g (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (je 10.0 mmol) in 50 mL Benzol. Ausb. 2.02 g (55%), Fp=198°C. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ=3.06 („d“, N=5 Hz, CH<sub>2</sub>); 7.75 (m, Ph). IR (KBr): 2485 cm<sup>-1</sup> (νBH).

**10**: Aus 3.12 g MeC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und 1.16 g **2** (je 5.0 mmol) in 50 mL Toluol nach 6 h unter Rückfluß. Ausb. 3.38 g (85%), Fp=252°C. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ=0.87 (s, Me); 3.40 (m, CH<sub>2</sub>); 3.69 (t, J=13 Hz, CH<sub>2</sub>); 7.3–8.0 (m, Ph). <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ=-6.1 (br, P<sub>2</sub>B); -27.7 (s, P). IR (KBr): 2410 cm<sup>-1</sup> (νBH).

**11**: Aus 1.26 g MeC(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und 1.16 g **2** (je 5.0 mmol) in zusammen 140 mL Toluol nach 16 h bei 20°C. Ausb. 1.72 g (81%), Fp=342–345°C (Zers., aus EtOH/MeOH (9:1)). <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>3</sub>COD): δ=1.47 (q, J=4, CMe); 2.07 („d“, N=12 Hz, PMe); 2.56 („d“, N=13 Hz, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>3</sub>COD): δ=13.47 (m, N=52 Hz, PMe); 31.15 (m, N=42 Hz, CH<sub>2</sub>); 34.26 (q, J=14 Hz, CMe); 36.25 (s, CMe). <sup>31</sup>P-NMR (D<sub>3</sub>COD): δ=15.0 (q, J=92 Hz). <sup>11</sup>B-NMR (D<sub>3</sub>COD): δ=-53.5 (q, J=90 Hz). IR (KBr): 2492 cm<sup>-1</sup> (νBH).

Eingegangen am 6. April 1988 [Z 2695]

- [1] H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 287.
- [2] G. Müller, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3302.
- [3] H. Schmidbaur, H.-J. Füller, G. Müller, A. Frank, U. Schubert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1448.
- [4] H. Schmidbaur, G. Müller, K. C. Dash, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **114** (1981) 441.
- [5] H. Schmidbaur, G. Müller, *Monatsh. Chem.* **111** (1980) 1233.
- [6] G. Müller, D. Neugebauer, W. Geike, F. H. Köhler, J. Pebler, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2** (1983) 257.
- [7] H. Schmidbaur, E. Weiß, W. Graf, *Organometallics* **4** (1985) 1233.

- [8] H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybille, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3559.  
 [9] Fa. Aldrich.  
 [10] H. Schmidbaur, E. Weiß, G. Müller, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 15 (1985) 401, 415.  
 [11] G. Müller, *Dissertation*, Technische Universität München 1980.  
 [12] **7a** · H<sub>2</sub>O: C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>BBr<sub>2</sub>P<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, *M<sub>r</sub>* = 417.88; trigonal, Raumgruppe *P*3 (Nr. 143), *a* = *b* = 15.834(1), *c* = 6.583(1) Å, *Z* = 3,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.456 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 44.5 cm<sup>-1</sup>, *T* = 22°C. 4586 unabhängige Reflexe, davon 3218 „beobachtet“ mit  $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$  (+*h*, +*k*, ±*l*, (sin  $\theta$  /  $\lambda$ )<sub>max</sub> = 0.659 Å<sup>-1</sup>, Enraf-Nonius CAD4, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 0.71069 Å). Lp- und Absorptionskorrektur, Lösung durch Pattersonmethoden (SHELXS-86); *R* (*R<sub>w</sub>*) = 0.041 (0.031),  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  (anisotrop, CH<sub>3</sub> als starre Gruppen, H an B konstant, SHELX-76).  $\Delta\rho_{\text{fin}}$  = +0.85 / -0.88 e/Å<sup>3</sup> [14].  
 [13] **11a**: C<sub>11</sub>H<sub>28</sub>BBr<sub>2</sub>P<sub>3</sub>, *M<sub>r</sub>* = 423.89, orthorhombisch, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19), *a* = 9.280(1), *b* = 14.954(2), *c* = 12.915(2) Å, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.571 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 47.2 cm<sup>-1</sup>, *T* = -40°C. 2766 unabhängige Reflexe, davon 2380 „beobachtet“ mit  $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$  (+*h*, +*k*, ±*l*, (sin  $\theta$  /  $\lambda$ )<sub>max</sub> = 0.572 Å<sup>-1</sup>, Syntex *P*2<sub>1</sub>). Datenkorrektur und Strukturlösung wie bei **7a** · H<sub>2</sub>O [12]. *R* (*R<sub>w</sub>*) = 0.061 (0.059),  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ .  $\Delta\rho_{\text{fin}}$  = +2.78 / -1.40 e/Å<sup>3</sup> [14].  
 [14] Für **7a** · H<sub>2</sub>O und **11a** wurde die absolute Konfiguration durch Verfeinerung des inversen Koordinatensatzes überprüft. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53250, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [15] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 4 (1974) 149.

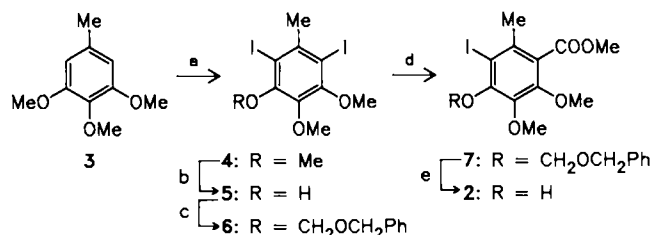
#### 4-Hydroxy-5-iod-2,3-dimethoxy-6-methylbenzoesäuremethylester: Der aromatische Teil von Calichemicin $\gamma^1_{1a}$ ; Synthese, Röntgenstrukturanalyse und Eigenschaften\*\*

Von K. C. Nicolaou\*, T. Ebata, N. A. Stylianides, R. D. Groneberg und P. J. Carrol

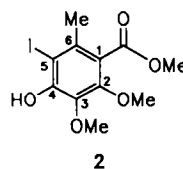
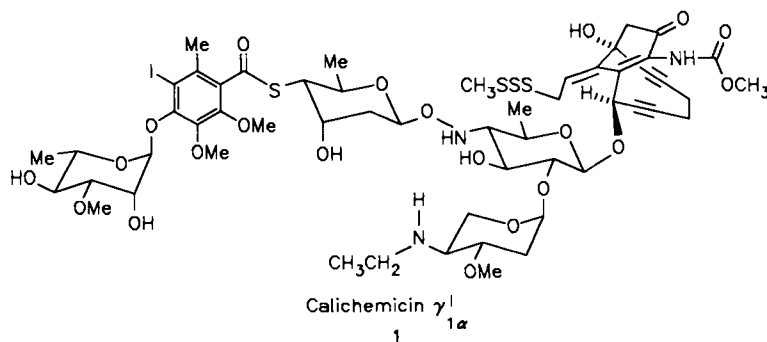
Die Calichemicine, eine neue Klasse biologisch hochaktiver Naturstoffe, wurden kürzlich von einer Arbeitsgruppe bei Lederle isoliert<sup>[1]</sup>. Eine der bedeutendsten Verbindungen in dieser Klasse ist Calichemicin  $\gamma^1_{1a}$  aus *Micromonospora echinospora* ssp. *calichensis*. Das biologische Wir-

ksamkeit gegen einige Tier-Tumormodelle; 3. Spaltung doppelsträngiger DNA unter minimaler Spaltung der Einzelstränge<sup>[1,2]</sup>. Der hochsubstituierte aromatische Teil dieses wichtigen Biomoleküls bietet interessante synthetische und stereochemische Probleme, und zwar wegen der hohen Substituentenzahl sowie der möglichen Anordnung einiger Teile der Substituenten außerhalb der Ringebene<sup>[11]</sup>.

Wir berichten nun über a) die erste Synthese dieses Calichemicin  $\gamma^1_{1a}$ -Fragmentes als Methylester **2**, b) die spontane und vollständige Enantiomerenrennung von **2** durch Kristallisation, c) die Röntgenstrukturanalyse beider Enantiomere und d) die Eigenschaften von **2**, einschließlich der als Frequenzverdoppler („second harmonic generation“ (SHG)-Aktivität) zu dienen.



Schema 1. Synthese von Verbindung **2**. Reagentien und Bedingungen: a) 1.1 Äquiv. I<sub>2</sub>, 0.56 Äquiv. HIO<sub>4</sub>, AcOH, 53°C, 24 h, 93%; b) 6.0 Äquiv. BCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C, 40 h, 58% (und 13% Regioisomer sowie 12% Dihydroxyverbindung); c) 1.5 Äquiv. PhCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl, 2.0 Äquiv. *i*Pr<sub>2</sub>NEt, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 70°C, 18 h, 100%; d) 0.05 Äquiv. Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0.05 Äquiv. Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>, 2.0 Äquiv. Et<sub>3</sub>N, CO-Atmosphäre, DMSO/MeOH (2:1), 70°C, 24 h, 45% (und ca. 11% Regioisomer sowie 6% Dimethylester); e) conc. HCl, MeOH, 25°C, 7 h, 89%. – Spektroskopische Daten von Verbindung **2**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.42 (s, 1 H, OH), 3.88, 3.87, 3.84 (3 s, je 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 167.8, 150.4, 149.6, 136.5, 134.0, 121.8, 84.0, 61.3, 61.0, 52.4, 25.2; IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  = 3519 (m), 3040 (w), 3020 (m), 2960 (m), 1730 (s), 1575 (m), 1465 (s), 1428 (m), 1364 (m), 1270 (s), 1234 (m), 1099 (m) cm<sup>-1</sup>; UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  = 214 nm; MS: berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>I [*M* + *H*] 352.9886, gefunden [*M* + *H*]<sup>+</sup> 352.9848.



kungsspektrum von **1** umfaßt unter anderem: 1. Wirksamkeit im Subpicogramm-Bereich gegen grampositive Bakterien und im biochemischen Induktionstest; 2. sehr hohe

Die Synthese des aromatischen Teilstücks **2** aus 3,4,5-Tri-methoxytoluol **3** ist in Schema 1 skizziert. **3** wurde unter Suzuki-Bedingungen<sup>[3]</sup> in 93% Ausbeute zum Diiodid **4** umgesetzt. Dessen selektive Monodemethylierung mit Bortrichlorid führte zu Verbindung **5** (58%), die durch Benzylloxymethylierung unter Standardbedingungen Verbindung **6** in quantitativer Ausbeute ergab. Katalytische Methoxycarbonylierung von **6** lieferte nach dem Verfahren von Dolle et al.<sup>[4]</sup> den Benzoesäuremethylester **7** als Hauptprodukt (45% Ausbeute, neben ca. 11% des Regioisomers und 6% Diester). Nach Schutzgruppen-Abspaltung von **7** unter sauren Bedingungen und anschließender Flash-Chromatographie erhielten wir den gewünschten Calichemicin- $\gamma^1_{1a}$ -Teil **2** in 89% Ausbeute als kristallinen Feststoff. Umkristallisieren aus Chloroform-Petrolether ergab farblose monokline Kristalle, *Fp* = 134–135°C.

[\*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, T. Ebata, N. A. Stylianides, R. D. Groneberg, P. J. Carrol  
 Department of Chemistry, University of Pennsylvania  
 Philadelphia, PA 19104 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den Lederle Laboratories, Pearl River, NY, und der University of Pennsylvania gefördert. Wir danken Dr. May Lee und Dr. Ying Lee (Lederle Laboratories), Dr. David Eaton (Du Pont de Nemours, Experimental Station, Wilmington, DE), Dr. J. C. Huffman (Indiana University), Prof. Jay Siegel (University of California, San Diego) und Prof. Kurt Mislow (Princeton University) für stimulierende und wertvolle Diskussionen. Außerdem danken wir Dr. George Furst und John Dykins aus unserem Department für die hervorragende Unterstützung bei der NMR- und Massenspektroskopie sowie für ihre nützlichen Ratschläge.