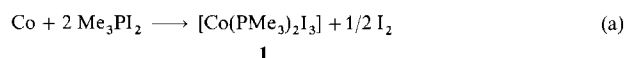


Umsetzung von nicht aktiviertem Cobaltpulver mit Iodphosphoranen; Synthese von $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{I}_3]$ und Isolierung von $[(n\text{Bu}_3\text{PI})_2(\mu\text{-I})][\text{CoI}_3]$, einer Verbindung, die einem „eingefrorenen Übergangszustand“ entspricht

Von Charles A. McAuliffe*, Stephen M. Godfrey, Anthony G. Mackie* und Robin G. Pritchard

Die Umsetzung von grobkörnigem Metallpulver mit Halogenphosphoranen R_3PX_2 eröffnet einen neuen Zugang zu Übergangsmetall-Phosphan-Komplexen, wie die Synthese von $[\text{Mn}(\text{PPhMe}_2)_2\text{I}_2]$, $[\text{Fe}(\text{PPhMe}_2)_3\text{Br}_3]$ und $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{I}_3]$ zeigt, die alle nach dieser Methode hergestellt wurden. Es liegt auf der Hand, daß dies eine sehr ausbaufähige Synthesestrategie ist und damit nicht nur bereits bekannte Komplexe, sondern möglicherweise auch deren Isomere und auch Komplexe mit dem Zentralmetall in ungewöhnlicher Oxidationsstufe hergestellt werden können^[1]. Wir konnten zeigen, daß die Produktbildung vom Metall und den Substituenten R und X am Phosphor beeinflusst wird. Dies kommt auch in den Reaktionen zwischen Cobalt und den Phosphoranen Me_3PI_2 und $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$ zum Ausdruck, über die wir nun berichten.

In diesen Umsetzungen wurde grobkörniges Cobaltpulver (20–100 μm) mit dem Phosphoran im Molverhältnis 1:2 in wasserfreiem Diethylether unter Argon zur Reaktion gebracht (siehe Experimentelles). Aus Cobalt und Me_3PI_2 bildete sich dabei ein dunkelgrünes Pulver, der Cobalt-Komplex 1. Entsprechend Gleichung (a) entsteht daneben auch elementares Iod, das durch Spektralphotometrie quantitativ bestimmt wurde.



1 kann aus Diethylether umkristallisiert werden und fällt dabei in Form dunkelgrüner Nadeln an, die für eine Röntgenstrukturanalyse^[2] geeignet sind. Die Struktur von 1 im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Zwar sind bereits Co-

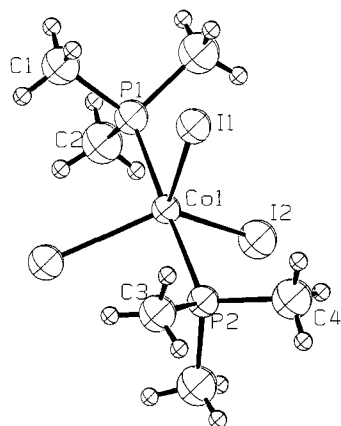
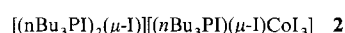


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (PLUTO). I2, Co1, P1, C1 und C3 liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: I1-Co1 2.555(1), I2-Co1 3.543(2), Co1-P1 2.285(5), Co1-P2 2.277(4), P1-C1 1.83(1), P1-C2 1.83(1), P2-C3 1.81(2), P2-C4 1.81(1); I1-Co1-I1 118.17(8), I1-Co1-I2 120.91(4), I1-Co1-P1 90.08(7), I2-Co1-P1 90.0(1), I2-Co1-P2 89.0(1), P1-Co1-P2 179.0(2).

[*] Prof. Dr. C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, S. M. Godfrey, Dr. R. G. Pritchard
Department of Chemistry
University of Manchester Institute of Science and Technology
GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)

balt(III)-Komplexe mit tertiären Phosphanliganden bekannt^[3–6], doch ist ihre Zahl sehr begrenzt und ihre Synthese ist recht schwierig. Sieht man einmal von der recht ungenauen Röntgenstrukturanalyse des Komplexes $[\text{Co}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_3]$ ^[4] ab, so ist der hier beschriebene trigonal-bipyramidale Cobalt(III)-Phosphan-Komplex 1 der erste, der röntgenographisch charakterisiert wurde. Interessanterweise kann der Cobalt(II)-Komplex $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{I}_2]$ mit Iod nicht zum entsprechenden Cobalt(III)-Komplex 1 oxidiert werden^[5], d. h. 1 bildet sich nur auf dem Weg, der bei dieser Synthese durchlaufen wird. Schließlich soll noch erwähnt werden, daß dieser Cobalt(III)-Komplex nahezu quantitativ entsteht und daß keine Cobalt(II)-Verbindung gebildet wird.

Im Gegensatz dazu entsteht bei der Umsetzung von $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$ mit Cobaltpulver kein konventioneller Metall-Phosphan-Komplex. Der Komplex 2^[2] (Summenformel



$[\text{Co}(n\text{Bu}_3\text{P})_3\text{I}_3]$) ist das einzige Produkt, das wir bei dieser Reaktion isolieren konnten. Dabei ist es gleichgültig, ob die Reaktion bei Raumtemperatur oder bei 60 $^\circ\text{C}$ durchgeführt wird. Die Struktur von 2 im Kristall, die in Abbildung 2 gezeigt ist, gibt Einblick in den Mechanismus der Umsetzung von Iodphosphoranen mit Metallpulvern; er ist gleichsam eine Momentaufnahme von der Entstehung eines Metall-Phosphan-Komplexes während des Abbaus eines Phosphorans. Die Strukturen von 1 und 2 sind auch Beispiele dafür, in welcher delikater Weise die Produktbildung von der Natur des Phosphorans abhängt: Mit Me_3PI_2 entsteht 1 und mit $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$ 2.

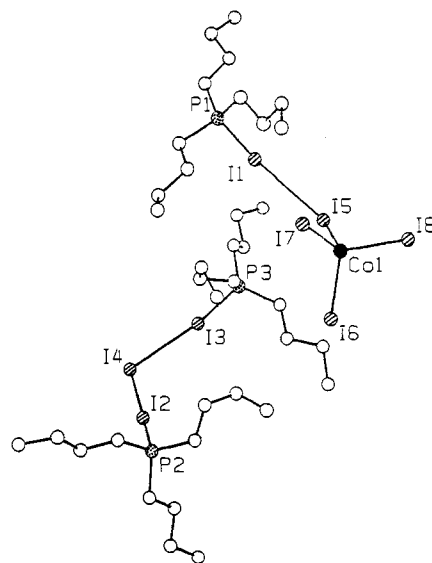
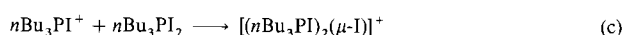
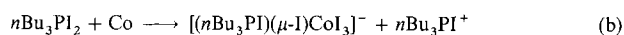


Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: I1-P1 2.37(3), I2-P2 2.37(3), I3-I4 3.62(1), I3-P3 2.37(3), I6-Co1 2.58(2), I8-Co1 2.69(2), I1-I5 3.66(1), I2-I4 3.42(1), I5-Co1 2.66(2), I7-Co1 2.59(2); I5-I1-P1 164.9(9), I4-I2-P2 177.8(8), I6-Co1-I5 110.5(6), I7-Co1-I6 109.9(8), I8-Co1-I6 108.1(7), I7-Co1-I5 110.0(7), I8-Co1-I5 109.3(7), I8-Co1-I7 109.0(6).

Der „eingefrorene Übergangszustand“, den der Komplex 2 darstellt, zeigt, daß pro Phosphoran-Einheit nur ein Iodatome vom Cobalt abstrahiert wurde und sich keine Co-P-Bindungen bildeten, was im deutlichen Gegensatz zur Reaktion von Co mit Me_3PI_2 steht [siehe Gl. (a), Abb. 1].

In 2 liegen zwei diskrete Teilstrukturen vor; die erste enthält formal eine CoI_3^{2-} -Einheit, die an ein Ph_3PI^+ -Fragment

gebunden ist. Dies zeigt deutlich, daß ein Iodatom aus $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$ abstrahiert wird: Der Iod-Iod-Abstand im Phosphoran ist mit 3.66 Å beträchtlich verlängert, aber immer noch im Bereich üblicher Iod-Iod-Bindungslängen, wenn man mit der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Iodatome vergleicht^[17–12]. Auch die Bindung des Cobaltatoms zum verbrückenden Iodatom ist im Vergleich zu den Längen der Bindungen zu den terminalen Iodatomen beträchtlich aufgeweitet. Die zweite Teilstruktur von **2** enthält zwei über eine Iodbrücke verbundene $n\text{Bu}_3\text{PI}$ -Einheiten und wir können daraus wohl ebenfalls einen Einblick in den Mechanismus der Metall-Phosphoran-Reaktionen gewinnen, die in den Gleichungen (b) (nicht stöchiometrisch) und (c) zusammengefaßt sind. Wird $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$ mit Co im Molverhältnis 1:1



umgesetzt^[13], so entsteht genau dasselbe Produkt **2**, das IR- und UV/VIS-spektroskopisch identifiziert wurde. Einige neue, nicht identifizierte Signale traten auf, die wohl von einer geringfügigen Verunreinigung herrührten. Darüber hinaus enthielt die Verbindung auch überschüssiges Cobalt, das im Produkt deutlich zu erkennen war.

Aus $n\text{Bu}_3\text{P}$, Co und I_2 entsteht der Komplex **2** nicht. Stattdessen bildet sich im Verlauf von ca. sechs Tagen in Diethylether ein braunes Öl, das aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnte. Die Elementaranalyse dieser Substanz deutete auf eine Verbindung der Summenformel $[\text{Co}(n\text{Bu}_3\text{PI}_2)_2]$ hin; die ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung ($\delta = 100.8$) und eine Raman-Absorptionsbande bei 205 cm^{-1} legen eine P-I-Bindung nahe. Engt man die Reaktionslösung nach Entfernen des braunen Produkts ein, so bildet sich bemerkenswerterweise ein öliges grünes Produkt, dessen VIS-Spektrum dem von **2** recht nahe kommt.

Die merkwürdig anmutende Verknüpfung der Atome in **2** kann man sich leicht erklären, wenn man sich die Umgebung der Iodzentren vor Augen hält. Drei dieser Zentren (I1, I2 und I3) liegen mit ihren nächsten Nachbarn annähernd auf einer Geraden, was auf eine „Metall-Oxidationsstufe“ -1 hinweist, die beiden anderen nichtterminalen Iodatome (I4, I5) schließen mit ihren nächsten Nachbarn Winkel von 101.2 und 79.3° ein, was der üblichen Oxidationsstufe -1 für verbrückende Iodatome entspricht. Der Cobalt-haltigen Teilstruktur von **2** kann deshalb eine Gesamtladung von -1 , der Teilstruktur mit den drei kettenförmig angeordneten Iodatommen eine Gesamtladung von $+1$ zugeordnet werden.

Diese Ergebnisse zeigen, welch subtilen Einflüssen die Reaktion von Cobalt-Metall mit Iodphosphoranen R_3PI_2 unterliegt. Eine einfache Änderung der Alkylsubstituenten am Phosphoratom hat völlig verschiedene Produkte zur Folge. Die Isolierung eines Komplexes, der einem eingefrorenen Übergangszustand entspricht, ermöglicht Einblicke in den Mechanismus derartiger Reaktionen. Diese kommen für $\text{R} = n\text{Bu}$ beim Komplex **2** zum Stillstand, im Falle von $\text{R} = \text{Me}$ dagegen laufen sie vollständig ab und es entsteht dabei **1**, ein seltenes Beispiel für einen Cobalt(III)-Phosphan-Komplex mit fünffach koordiniertem Zentralatom.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter rigorosem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

1 und **2** wurden durch Umsetzung von grobkörnigem Cobaltpulver (20–100 µ) und dem entsprechenden Phosphoran (Molverhältnis 1:2) in wasserfreiem Di-

ethylether unter Argon hergestellt. Die Reaktionszeiten betragen bei Raumtemperatur ungefähr 15 Tage, beim Erhitzen unter Rückfluß auf 60°C in abgeschmolzenen Bombenrohren fünf Tage. Im Falle der Umsetzung von Me_3PI_2 mit Co entstand ein grünes Pulver, das aus Diethylether umkristallisiert wurde, worauf man analytisch reines **1** erhielt.

1: Dunkelgrüne bis schwarze Kristalle, $\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$, korrekte Elementaranalyse (C, H, I). Die Aufnahme eines Raman-Spektrums von **1** im niederfrequenten Spektralbereich war mit Schwierigkeiten verbunden, da sich die Probe im Laserstrahl zersetzte. Absorptionsbanden traten auf bei $766, 670\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{P-C})$, und 126 cm^{-1} , $\nu(\text{Co-I})$; eine eindeutige Zuordnung einer Absorptionsbande von $\nu(\text{Co-P})$ war nicht möglich. Das IR-Spektrum wies im höherfrequenten Spektralbereich lediglich Absorptionsbanden auf, die von Streck-, Biege- und Pendelschwingungen der Methylgruppen herrührten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** in CDCl_3 zeigte nur ein extrem breites Signal über nahezu den gesamten Spektralbereich und war daher ohne Aussagekraft. Das VIS-Spektrum von **1** ($2.49 \times 10^{-4}\text{ M}$ Lösung in Diethylether) enthielt die für eine Struktur mit D_{3h} -Symmetrie und für einen elektronischen Grundzustand $(e'')^4(e')^2(a_1')^0$ erwarteten Absorptionsbanden. Beobachtet wurden Banden bei $\lambda \approx 340\text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 7000$, $\text{P}(\sigma) \rightarrow a_1'$; $\lambda = 390\text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 3534$, $e'' \rightarrow a_1'$; $\lambda = 457.8\text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 6611$, $\text{I}(\pi) \rightarrow e'$; $\lambda = 587.2\text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 6902$, $\text{P}(\sigma) \rightarrow e'$. Die intensive Farbe des Komplexes und die sehr hohen Extinktionskoeffizienten können in erster Linie Charge-Transfer(Ligand \rightarrow Metall)-Übergängen bei $\lambda = 587.2$ und 340 nm zugeschrieben werden.

2: Im Falle der Umsetzung von $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$ mit Co wurde das Erhitzen nach drei Tagen beendet und das Reaktionsgemisch einen Tag bei Raumtemperatur belassen. Die ausgefallenen grünblauen Kristalle wurden isoliert und als 2 identifiziert. $\text{Fp} = 82\text{--}85^\circ\text{C}$, korrekte Elementaranalyse (C, H, I, P, Co). Das Raman-Spektrum von **2** zeigte im niederfrequenten Spektralbereich Absorptionsbanden bei 208 cm^{-1} , $\nu(\text{P-I})$ und 142 cm^{-1} , $\nu(\text{Co-I})$. Eine schwache Bande bei 113 cm^{-1} ordnen wir vorläufig $\nu(\text{I-I})$ zu. Das IR-Spektrum wies im höherfrequenten Spektralbereich Absorptionsbanden auf, die im wesentlichen dieselben waren wie im Phosphoran-Edukt $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$ und die C-C- und C-H-Schwingungen zugeordnet werden können. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt zwei Signale im ungefähren Verhältnis 2:1. Das stärkere Signal lag bei $\delta = 98.3$ und konnte durch Spektrenvergleich mit $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$, das in Lösung dissoziiert, einem $n\text{Bu}_3\text{PI}^+$ -Ion zugeordnet werden. Dieses Resonanzsignal stammt daher vom Kation $[n\text{Bu}_3\text{P-I-I-PnBu}_3]^+$. Das schwächere Signal erschien bei $\delta = -94.3$ und rührt vom Anion $[\text{I}_2\text{Co-I-PnBu}_3]^-$ her, was in Einklang mit dem beobachteten Intensitätsverhältnis der Signale ist. Das VIS-Spektrum von **2** ($1.10 \times 10^{-3}\text{ M}$ Lösung in Diethylether) zeigt zwei nahe beieinanderliegende Absorptionsbanden bei $\lambda = 715.8$ und 671.1 nm , die dem Übergang $^4A_2 \rightarrow 4\text{P}(\text{P})$ des tetraedrischen Cobalt(II)-Komplexes zugeordnet werden können. ϵ_{max} für diesen Übergang wurde rechnerisch zu 838 bestimmt. Dies konnte jedoch experimentell nicht verifiziert werden, da die Farbe der Probenlösung während der Aufnahme der Spektren merklich verblaßte, was auf Zersetzung des Komplexes hindeutet.

Eingegangen am 26. November 1991,
ergänzte Fassung am 17. März 1992 [Z 5035]

CAS-Registry-Nummern:

1, 141903-43-7; **2**, 141903-44-8; Co, 7440-48-4; Me_3PI_2 , 98026-25-6; $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$, 21473-75-6.

- [1] S. M. Godfrey, D. G. Kelly, A. G. Mackie, P. P. Matear, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, S. M. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1447.
- [2] Röntgenstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{P}_2\text{CoI}_3$, $M_r = 591.8$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $a = 10.217(4)$, $b = 11.184(2)$, $c = 14.252(4)$ Å, $V = 1629$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.414\text{ Mg m}^{-3}$, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Kristallabmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.2\text{ mm}^3$, 1680 gesammelte Reflexe, Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, 1095 beobachtete ($I > 3\sigma(I)$). Strukturlösung mit Schweratom-Methoden, Verfeinerung mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (TEXSAN) bis $R = 0.032$, $R_w = 0.036$. – Röntgenstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{P}_3\text{CoI}_9$, $M_r = 1681.1$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.873(2)$, $b = 30.243(5)$, $c = 13.107(2)$ Å, $\beta = 92.72(2)^\circ$, $V = 5888.5$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.90\text{ Mg m}^{-3}$, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å); Kristallabmessungen $0.1 \times 0.2 \times 0.2\text{ mm}^3$, 4651 Reflexe, Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, 835 beobachtete ($I \geq 3\sigma(I)$). Strukturlösung mit Schweratom-Methoden, Verfeinerung mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-86) bis $R = 0.082$ und $R_w = 0.099$. Iodatome wurden anisotrop, alle weiteren Atome isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nicht mit in die Verfeinerung einbezogen. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [3] K. A. Jensen, C. K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19, 451.
- [4] W. K. P. Van Enkevort, H. M. Hendricks, P. T. Beurskens, *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, 6, 531.
- [5] W. Levason, J. S. Ogden, M. D. Spicer, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2128.
- [6] W. Levason, M. D. Spicer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 719.

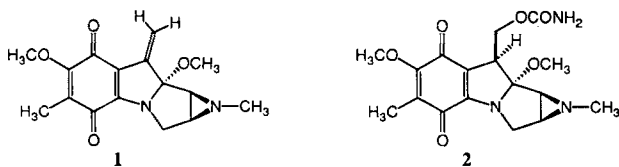
- [7] Einige I-I-Abstände [Å]: I₂ 2.67 [8], Ph₃P-I-I 3.2 [9], tBu₃P-I-I 3.32 [10], Ph₃As-I-I 3.0 [11], [(PPh₃)₂I₃]I₃ 2.82–3.50* [12], (PPh₃)₂I₃ 2.85–3.74* [12], van-der-Waals-Radius 4.3 [7]. Die mit * markierten Verbindungen enthalten Iod-Iod-Bindungen unterschiedlicher Länge.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1988; *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [9] S. M. Godfrey, D. G. Kelly, A. G. Mackie, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, S. M. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1163.
- [10] W. W. du Mont, M. Batcher, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 1987, 99, 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 912.
- [11] C. A. McAuliffe, B. Beagley, G. A. Gott, A. G. Mackie, P. P. MacRory, R. G. Pritchard, *Angew. Chem.* 1987, 99, 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 264.
- [12] F. A. Cotton, P. Kibala, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3309.
- [13] Wir danken einem der Gutachter, der dieses zusätzliche Experiment anregte.

Die Totalsynthese von (±)-Mitomycin K**

Von John W. Benbow, Gayle K. Schulte
und Samuel J. Danishefsky*

Die Faszination, die von Mitomycinen und verwandten Alkaloiden mit ebenfalls einer Aziridin-Einheit nun schon seit geraumer Zeit ausgeht, hält unvermindert an^[1, 2]. Dies liegt an der medizinischen Bedeutung zumindest einer dieser Verbindungen, Mitomycin C, das ein Cytostaticum ist^[3], und an ihren neuartigen Molekülstrukturen, die auf engem Raum eine Fülle funktioneller Gruppen vereinen^[2]. Eine große Zahl von Arbeitsgruppen hat sich mit der Isolierung^[1, 4], der Strukturaufklärung^[5], der Reaktivität^[6], den Festkörperstrukturen^[7], der Synthese^[8] und der bioorganischen Chemie^[9] verschiedener Mitomycine beschäftigt.

Eine der interessanteren Arten von Mitomycinen sind zweifelsohne die, in denen wie in Mitomycin K 1 in 9-Stellung eine Methylengruppe vorhanden ist, ein weiteres potentiell reaktives Zentrum. Diese Methylengruppe fehlt in bereits länger bekannten Mitomycinen wie *N*-Methylmitomycin A 2, die mit Mitomycin K verwandt sind.



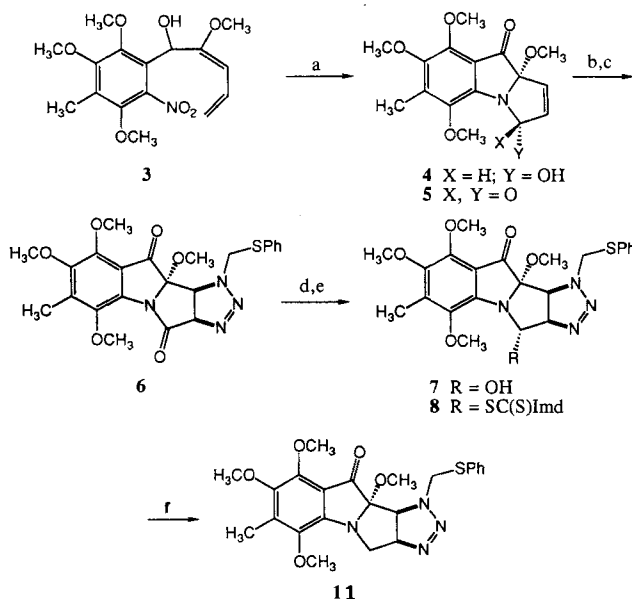
Totalsynthesen der eher weit verbreiteten Mitomycine vom Typ 2 gelangen Fukuyama und Kishi et al.^[8e–h], eine Totalsynthese eines Mitomycins vom Typ 1 wurde jedoch noch nicht durchgeführt. Diese Verbindungen sind für uns aufgrund des Mechanismus ihrer Bioaktivierung von Interesse. Prinzipiell scheint es möglich, daß die Anwesenheit einer Vinylchinon-Einheit diese Systeme elektrophil macht,

[*] Prof. Dr. S. J. Danishefsky, J. W. Benbow
Department of Chemistry
Yale University
225 Prospect Street, New Haven, CT 06511 (USA)
G. K. Schulte
Center for Chemical Instrumentation, Yale University

[**] Diese Arbeit wurde vom PHS (Grant CA 28824) gefördert. Die NMR-Spektren wurden an der Northeast Regional NSF/NMR Facility, unterstützt durch die National Science Foundation Chemistry Division (Grant CHE 7916210), der Yale University aufgenommen. J. W. B. dankt den National Institutes of Health für ein Postdoktoranden-Stipendium (Grant CA 08907-02).

selbst dann, wenn eine reduktive Aktivierung nicht stattfindet^[10]. Ein photochemischer Zugang zum Mitomycin-Grundgerüst wurde jüngst gefunden^[11]. Wir beschreiben nun die Totalsynthese von (±)-Mitomycin K 1. Obwohl Verbindung 4 bereits einen beträchtlichen Teil der Mitomycin-K-Struktur enthält, blieben die weiteren Syntheseschritte zu 1 eine Herausforderung, der nur mit neuartigen Reaktionen begegnet werden konnte.

Die erste Hürde war die konstruktive Funktionalisierung der C1-C2-Doppelbindung von 4^[12]. Wir gingen davon aus, daß sich diese ungesättigte Einheit im korrespondierenden konjugierten Lacton präparativ vielseitiger nutzen lassen sollte^[13]. Wir oxidierten daher Verbindung 4 mit PDC^[14] und erhielten das Imid 5 in 65% Ausbeute (Schema 1)^[15].



Schema 1. a) $h\nu$, $\lambda = 350$ nm, THF (45%). b) Pyridiniumchlorochromat (PDC), Celite, CH₂Cl₂ (65%). c) PhSCH₂N₃, PhH, 80 °C (90%). d) L-Selectride (1.25 Äquiv.), THF, –78 °C (77%). e) 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol (5 Äquiv.), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) (1 Äquiv.), CH₂Cl₂, 35 °C (65%). f) Bu₃SnH (1.70 M), Azodiisobutyronitril (AIBN), PhH, 80 °C (63%). Imd = Imidazol.

Mit Phenylthiomethylazid^[16] bei 80 °C ließ sich 5 in 90% Ausbeute zum Dihydrotriazol 6 umwandeln. Die Reduktion von 6 mit L-Selectride ergab in 77% Ausbeute die Hydroxy-Verbindung 7^[15]. Letztere wurde mit 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol in Gegenwart von DMAP in 65% Ausbeute zur Thiothioxo-Verbindung 8^[15] umgesetzt^[17]. Die seltsam an-

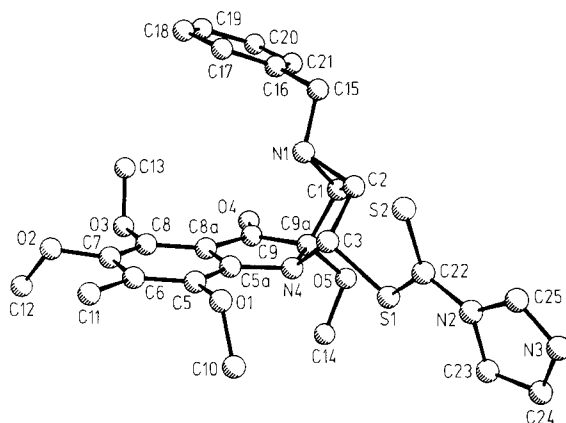


Abb. 1. Struktur von 9 im Kristall (PLUTO).