

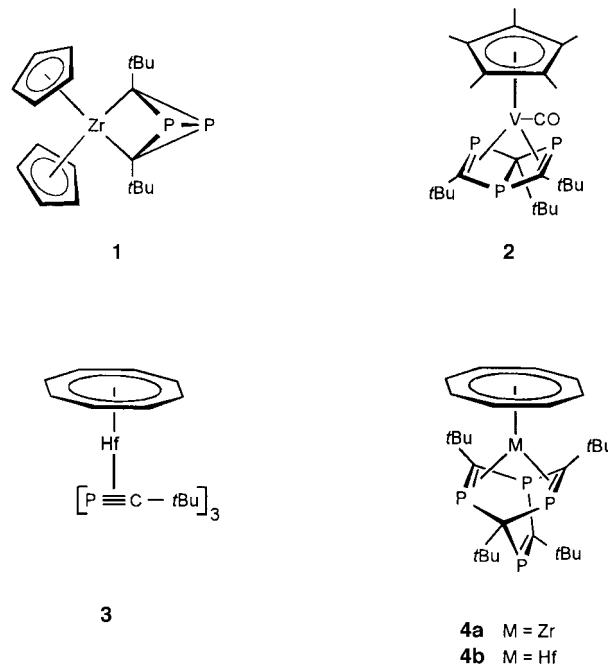
- [12] Eine Mischung aus 1,2-Bis(brommethyl)benzol (5.5 g, 20.9 mmol), 3-(2-Pyridyl)pyrazol<sup>[15]</sup> (6.4 g, 44.1 mmol), Toluol (200 mL), *n*Bu<sub>4</sub>NOH (1 mL einer 40proz. wäßrigen Lösung) und Natronlauge (14.9 g NaOH in 35 mL H<sub>2</sub>O) wurde unter starkem Rühren 24 h auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase abgetrennt, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Die Entfernung des Lösungsmittels lieferte ein Öl, aus dem durch Kristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O ein farbloses Pulver (L) erhalten wurde (Ausbeute: 6.7 g, 82%). EI-MS: *m/z*: 392. Zufriedenstellende elementaranalytische und NMR-spektroskopische Daten wurden erhalten.
- [13] **1** und **2**: Die Reaktion von L (0.24 mmol) mit dem jeweiligen Metall(II)acetathdrat (0.16 mmol) in MeOH (5 mL) führte nach 1 h zu einer hellorangefarbenen (Co) oder blauen Lösung (Ni). Nach Zugabe einer wäßrigen NaBF<sub>4</sub>-Lösung fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert, mit MeOH gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Dabei wurden die Komplexe in 80–90% Ausbeute erhalten. Für beide wurden zufriedenstellende C,H,N-analytische Daten erhalten.
- [14] Kristallstrukturanalysen: a) **1**·17.5H<sub>2</sub>O:<sup>[14c]</sup> orangefarbener Block, 0.25 × 0.15 × 0.15 mm; C<sub>144</sub>H<sub>155</sub>B<sub>8</sub>Co<sub>4</sub>F<sub>32</sub>N<sub>36</sub>O<sub>175</sub>, triklin, Raumgruppe P1; *a* = 16.827(3), *b* = 18.909(4), *c* = 25.381(3) Å,  $\alpha$  = 87.22(2),  $\beta$  = 84.723(14),  $\gamma$  = 86.74(2)°; *V* = 8021(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.491 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  = 0.518 mm<sup>-1</sup>. 20911 Reflexe für  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$  ( $R_{\text{int.}}$  = 0.078). Die Verfeinerung von 2197 Parametern mit 12 Restraints (bezogen auf die thermischen Parameter einiger der [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen) ergab *R*<sub>1</sub> = 0.0745 und *wR*<sub>2</sub> = 0.2300; max./min. Restelektronendichte 1.06/−0.69 e Å<sup>-3</sup>. Neben dem Komplex-Kation und den Gegenionen enthält jede asymmetrische Einheit 17.5 Wassermoleküle. Diese bilden ein Netz aus H-Brücken, in dem auch die [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen enthalten sind. b) **2**·3MeCN·Et<sub>2</sub>O·1.5H<sub>2</sub>O: blauer Block, 0.2 × 0.1 × 0.1 mm; C<sub>82</sub>H<sub>82</sub>B<sub>4</sub>F<sub>16</sub>N<sub>21</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>2.5</sub>, triklin, Raumgruppe P1; *a* = 10.839(2), *b* = 19.030(5), *c* = 21.800(8) Å,  $\alpha$  = 92.61(2),  $\beta$  = 91.61(3),  $\gamma$  = 101.83(2)°; *V* = 4393(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.411 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  = 0.522 mm<sup>-1</sup>. 8192 Reflexe mit  $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$  ( $R_{\text{int.}}$  = 0.139). Die Verfeinerung von 1185 Parametern mit 1764 Restraints ergab *R*<sub>1</sub> = 0.0840 und *wR*<sub>2</sub> = 0.2445; max./min. Restelektronendichte 0.55/−0.39 e Å<sup>-3</sup>. Der Kristall lieferte nur schwache Reflexe. Zur Verfeinerung wurden daher folgende Einschränkungen vorgenommen: 1. Alle Arenringe wurden als planar angenommen. 2. In den [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen wurden alle B-F-Bindungslängen und F-F-Abstände als ähnlich angenommen. 3. Thermische Parameter benachbarter Atome wurden als ähnlich angenommen. c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100861“ 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).
- [15] A. S. Batsanov, P. Hubberstey, C. E. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3189.
- [16] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328.
- [17] Z. Hou, C. J. Sunderland, T. Nishio, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5148.
- [18] Das Verhältnis der Integrale für die Peaks, die dem eingeschlossenen und den freien [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen im <sup>11</sup>B- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum entsprechen, beträgt nicht genau 1:7; dies liegt an der langsameren Relaxation der freien [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen und am Paramagnetismus des tetraedrischen Käfigs von **1**.

## Neuartige Reaktionen von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von *tert*-Butylimido-vanadium(V)-Komplexen: einfache Synthese von 3-Aza-1,2,4,6-tetraphosphaquadricyclanen und 1,3,5-Triphosphabenzolen\*\*

Frank Tabellion, Anja Nachbauer, Stefan Leininger, Christoph Peters, Manfred Regitz\* und Fritz Preuss\*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclooligomerisierungen von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen unter Einbau von Metallkomplexfragmenten in die Reaktionsprodukte haben die Entwicklung der Phosphaalkinchemie entscheidend mitbestimmt.<sup>[1]</sup> Signifikante Stationen sind die Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen **5a** zum tricyclischen Zirconiumkomplex **1**,<sup>[2]</sup> die Cyclotrimerisierung zu den Vanadium- bzw. Hafniumkomplexen **2**<sup>[3]</sup> und **3**<sup>[4]</sup> sowie die Bildung



der Zirconium- und Hafniumkomplexe **4**<sup>[5]</sup> durch Cyclotetramerisierung. Die Abspaltungen der Metallkomplexfragmente von **1**, **3** und **4** verlaufen erfolgreich mit Hexachlorethan und liefern jeweils *t*Bu-substituiertes 1,3,5,7-Tetraphosphacuban (erneute Cyclodimerisierung des Restmoleküls),<sup>[6]</sup> 1,3,5-Triphosphabenzol **14a**<sup>[4]</sup> bzw. 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen,<sup>[5]</sup> während die Umsetzung von **2** mit dem gleichen Reagens

[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Prof. Dr. F. Preuss, Dipl.-Chem. F. Tabellion, Dr. A. Nachbauer, Dr. S. Leininger, Dipl.-Chem. C. Peters  
Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Fax: (+49) 631-205-3921  
E-mail: regitz@rhrk.uni-kl.de

[\*\*] Phosphorverbindungen, 126. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 125. Mitteilung: M. Schmitz, R. Göller, U. Bergsträßer, S. Leininger, M. Regitz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 227–235.

noch nicht untersucht worden ist. Wir berichten nun über chemoselektive Cyclooligomerisierungen<sup>[7]</sup> der Phosphaalkine **5a–e** mit den Vanadium(v)-Verbindungen *t*BuN=VCl<sub>3</sub>·DME **6**<sup>[8]</sup> (DME = 1,2-Dimethoxyethan) und *t*BuN=VCl<sub>3</sub> **13**.<sup>[9]</sup> Durch diese Reaktionen sind die Titelsubstanzen in guten Ausbeuten zugänglich.

Die Umsetzung von **5a–e** mit **6** im Molverhältnis 4:1 in Toluol liefert nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Aluminiumoxid recht selektiv die bislang unbekannten, gelben Azatetraphosphaquadracyclane **7a–e** (47–76 %, nicht optimiert; Tabelle 1). Die Elementaranalysen und Massen-

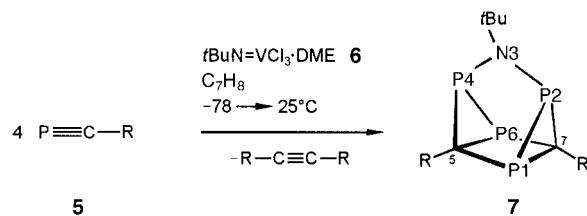


Tabelle 1. Synthese der Azatetraphosphaquadracyclane **7**.

| 5, 7      | a           | b             | c  | d  | e  |
|-----------|-------------|---------------|----|----|----|
| R         | <i>t</i> Bu | <i>t</i> Pent |    |    |    |
| Ausb. [%] | 76          | 53            | 55 | 57 | 47 |

spektren (Tabelle 2) sprechen für den Aufbau der Heteropolycyclen aus vier Äquivalenten Phosphaalkin **5** unter Verlust eines Äquivalenten zweifach R-substituierten Acetylen (siehe Schema 1) sowie dem Einbau des Imidoliganden der Vanadiumverbindung **6**.

Beispielhaft diskutieren wir die NMR-Daten von **7a** (für weitere spektroskopische Daten der Verbindungen **7** siehe Tabelle 2): Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Tetracyclus enthält

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten der Azatetraphosphaquadracyclane **7**.<sup>[a]</sup>

|   |
|---|
| <b>7a:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 0.99, 1.00$ (2 s, je 9 H; CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.53 (pseudo-t, <sup>4</sup> J(P <sub>2</sub> ,H)= <sup>4</sup> J(P <sub>4</sub> ,H)=0.9 Hz, 9 H; NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 28.8$ –31.7 (br.m; CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /C5/C7), 32.1 (m; C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 34.0 (pseudo-t, <sup>3</sup> J(P,C)=10.6 Hz; NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 56.8 (pseudo-t, <sup>2</sup> J(P,C)=14.4 Hz; NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); <sup>31</sup> P-NMR: $\delta = -7.4, -123.0$ (AA'XX'-Spinsystem mit $J(\text{AX})=J(\text{AX}')=161.1$ Hz, $J(\text{AX}')=J(\text{A}'\text{X})=21.0$ Hz, $J(\text{AA}')=22.4$ Hz, $J(\text{XX}')=5.5$ Hz); MS: $m/z$ (%): 333 (63) [M <sup>+</sup> ], 233 (57) [M <sup>+</sup> –C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> P], 177 (100) [M <sup>+</sup> –C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> –C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> P], 162 (38) [M <sup>+</sup> –C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N–C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> P], 57 (21) [C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] |
| <b>7b:</b> <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 28.7$ –31.3 (br.m; C5/C7), 56.9 (pseudo-t, <sup>2</sup> J(P,C)=13.6 Hz; NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); <sup>31</sup> P-NMR: $\delta = -9.2, -123.2$ ; MS: $m/z$ (%): 361 (66) [M <sup>+</sup> ]   |
| <b>7c:</b> <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 30.1$ –32.9 (br.m; C5/C7), 56.7 (pseudo-t, <sup>2</sup> J(P,C)=14.4 Hz; NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); <sup>31</sup> P-NMR: $\delta = -14.7, -130.8$ ; MS: $m/z$ (%): 489 (19) [M <sup>+</sup> ]  |
| <b>7d:</b> <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 28.8$ –31.4 (br.m; C5/C7), 56.8 (pseudo-t, <sup>2</sup> J(P,C)=13.6 Hz; NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); <sup>31</sup> P-NMR: $\delta = -5.8, -123.8$ ; MS: $m/z$ (%): 385 (69) [M <sup>+</sup> ]   |
| <b>7e:</b> <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 28.6$ –30.6 (br.m; C5/C7), 56.4 (pseudo-t, <sup>2</sup> J(P,C)=13.6 Hz; NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); <sup>31</sup> P-NMR: $\delta = -11.9, -125.3$ ; MS: $m/z$ (%): 413 (34) [M <sup>+</sup> ]  |

[a] NMR: Bruker AC-200; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz) und <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, <sup>31</sup>P-NMR (81 MHz) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gegen 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern. MS: Finnigan MAT 90; 70 eV.

zwei Signale bei  $\delta = -7.4$  (P2, P4) und  $-123.0$  (P1, P6), wobei die vier P-Kerne ein AA'XX'-Spinsystem bilden. Während die Signale im A-Teil des Spektrums aufgrund der Nachbarschaft von P2 und P4 zum N-Atom stark verbreitert sind, lassen sich aus dem X-Teil die in Tabelle 2 angegebenen Kopplungskonstanten ableiten.<sup>[10]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (zwei verschiedene Signale für die *t*Bu-Gruppen an C5 und C7) bestätigt diese Aussage; das Signal der N-gebundenen *t*Bu-Gruppe ist durch <sup>4</sup>J-Kopplung leicht aufgespalten. Die Gerüst-C-Atome C5 und C7 erscheinen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum als Multiplett bei  $\delta = 30.3$  und können nicht unterschieden werden (Tabelle 2).

Mit diesen NMR-Daten ist die Struktur **7a** vereinbar, die durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.<sup>[11]</sup> Wie in Abbildung 1 gezeigt ist, handelt es sich um eine

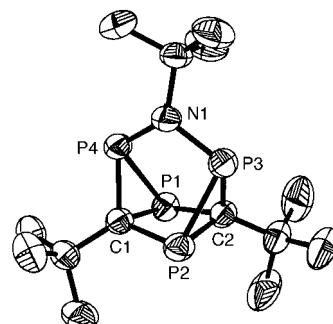
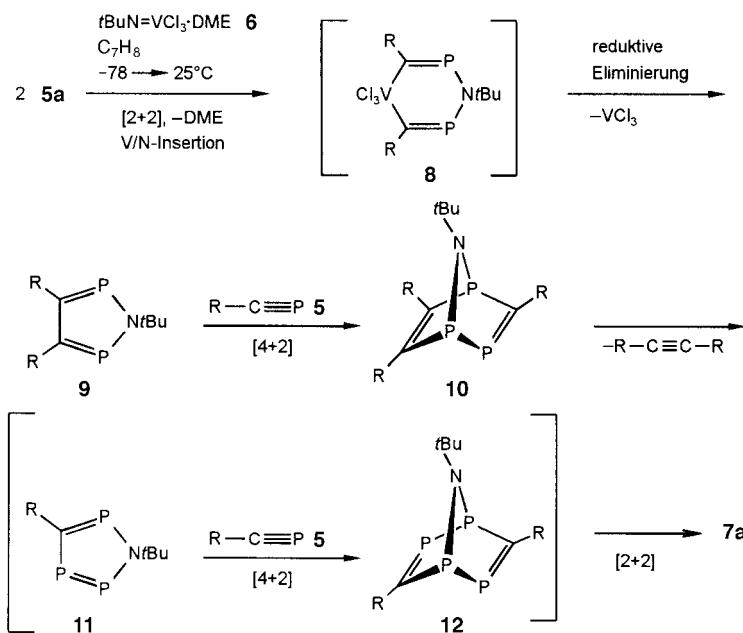


Abb. 1. Struktur von **7a** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50 % Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C2 1.880(2), P1-C1 1.894(2), P1-P4 2.2185(11), P2-C1 1.881(2), P2-C2 1.896(2), P2-P3 2.1782(10), P3-N1 1.716(2), P3-C2 1.865(2), P4-N1 1.716(2), P4-C1 1.842(2); C2-P1-C1 83.44(9), C1-P1-P4 52.50(6), C1-P2-C2 83.39(9), C2-P2-P3 53.94(6), C2-P3-P2 55.27(7), C1-P4-P1 54.67(7), P4-N1-P3 116.67(9), P4-C1-P1 72.83(8), P2-C1-P1 95.06(9), P3-C2-P2 70.79(8), P1-C2-P2 95.05(9).

C<sub>1</sub>-symmetrische Quadracyclanstruktur, die wegen der pyramidalen Geometrie am N-Atom verzerrt ist. Bei der als Basis fungierenden 1,3-Diphosphacylobutan-Einheit sind die beiden C-Atome nach oben aus der Ebene herausgeschoben, was sich in einem Diederwinkel an den P-Atomen von 19.6° widerspiegelt. Die P-C-Bindungslängen sowohl der 1,3-Diphosphacylobutan-Einheit<sup>[6]</sup> als auch der beiden Diphosphiran-Ringe<sup>[12]</sup> sind mit 1.842–1.896 Å im erwarteten Bereich. Während der eine Dreiring eine für polycyclische Verbindungen mit Diphosphiran-Einheit lange P-P-Bindung von 2.219 Å sowie eine kurze P-C-Einfachbindung von 1.842 Å aufweist, hat der zweite Dreiring typische Bindungslängen.<sup>[12]</sup> Die beiden Diphosphiran-Einheiten haben für solche Systeme charakteristische, aufgeweitete P-C-P-Innenwinkel von 70.8° und 72.8°.<sup>[12]</sup>

Der Mechanismus für die Bildung der Azatetraphosphaquadracyclane **7** lässt sich überzeugend darstellen, da der Nachweis zweier Intermediate durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **5a** mit **6** gelang (Schema 1). Setzt man die Verbindungen im Molverhältnis 2:1 unter sonst gleichen Bedingungen um und entfernt das Solvens sowie noch nicht umgesetztes **5a** bei 25 °C/10<sup>-2</sup> mbar, so verbleibt ein Rückstand aus **7a** und dem Azadiphosphol **9** (R = *t*Bu),



Schema 1. Mechanismus für die Bildung von 7a.

dem ersten Beispiel dieses bisher unbekannten heterocyclischen Systems. Die NMR-Daten<sup>[13]</sup> von 9 sind im Einklang mit der angegebenen Struktur. Vorausgegangen sein sollte eine [2+2]-Cycloaddition von 5a an 6 sowie der Einbau einer zweiten Phosphaalkin-Einheit in die V-N-Bindung des Primäradduktes unter Bildung von 8. Eine reduktive VCl<sub>3</sub>-Eliminierung (isoliert als VCl<sub>3</sub>·1.5 DME) ist für die Bildung von 9 verantwortlich. Gibt man zum Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 5a im Überschuß, so reagiert 9 erwartungsgemäß zu 7a. Dabei sollte zunächst das Azatriphosphnorbornadien 10 (R = tBu)<sup>[14]</sup> entstehen, von dem ausgehend sich problemlos die eingangs erwähnte Acetylenbildung durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion zu 11 erklären lässt. Nach der Umsetzung von 5c mit 6 konnte Bis(adamant-1-yl)acetylen isoliert und anhand von Literaturdaten identifiziert werden.<sup>[15]</sup> Die Umwandlung 11 → 12 ist ebenso plausibel wie die abschließende, intramolekulare „Kopf-Schwanz“-Cycloaddition der Phosphaalken-Einheiten,<sup>[16]</sup> die zu 7a führt.

Völlig anders verläuft die Cyclooligomerisierung der Phosphaalkine 5a–e mit der starken Lewis-Säure 13; sie liefert

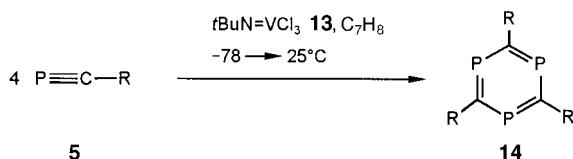


Tabelle 3. Synthese der 1,3,5-Triphosphabenzole 14.

| 5, 14     | a   | b     | c  | d  | e  |
|-----------|-----|-------|----|----|----|
| R         | tBu | tPent |    |    |    |
| Ausb. [%] | 68  | 59    | 36 | 37 | 44 |

unter vergleichbaren Bedingungen selektiv die gelben 1,3,5-Triphosphabenzole 14a–e (Tabelle 3). Die leichte Zugänglichkeit des Cyclotrimerisierungsreagens 13<sup>[9]</sup> und die durchgängig befriedigenden Ausbeuten (36–68%, nicht optimiert) sind ein gravierender Vorteil gegenüber der bisher beschriebenen Synthese von 14a über den Hafniumkomplex 3<sup>[4]</sup> und erlauben umfassende Reaktivitätsstudien der neuen Heteroarene. Cyclotrimerisierungen von Phosphaalkinen 5 mit Lewis-Säuren zu metallfreien Produkten sind bisher unbekannt; erwähnenswert ist, dass die Spirocyclotrimerisierung von Phosphaalkinen 5 mit Aluminiumtrichlorid, das allerdings in das Produkt eingebaut wird.<sup>[17]</sup> Das Heteroaren 14b fällt als Öl an, 14a, c–e sind kristallin. Die Elementarzusammensetzung und der Vergleich der <sup>31</sup>P- ( $\delta = 238.1$ –242.8) und <sup>13</sup>C-NMR-Daten ( $\delta = 208.8$ –212.2) für die Gerüstatome von 14b–e mit denen von 14a<sup>[4]</sup> ( $\delta = 232.6$  bzw. 211.8) lassen keinen Zweifel an der Konstitution der Heteroarene aufkommen.

## Experimentelles

**7a:** Zu einer Suspension von 6<sup>[8]</sup> (0.15 g, 0.47 mmol) in 5 mL Toluol gibt man unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  5a<sup>[18]</sup> (0.19 g, 1.90 mmol) und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 12 h entfernt man alle flüchtigen Bestandteile bei  $25^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mbar und arbeitet den Rückstand säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (mit 4% Wasser desaktiviert; Säule: 20 × 1.5 cm) mit n-Pentan auf. Die gelbe Fraktion liefert nach Eindampfen und Umkristallisieren aus n-Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  hellgelbe Kristalle. Ausbeute: 0.12 g (76%); Schmp. 76 °C.

**14a:** Zu einer Lösung von 13<sup>[9]</sup> (0.10 g, 0.44 mmol) in 2 mL Toluol gibt man unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  5a<sup>[18]</sup> (0.18 g, 1.76 mmol) und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei  $25^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mbar und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (mit 4% Wasser desaktiviert; Säule: 15 × 1.0 cm) mit n-Pentan erhält man aus der gelben Fraktion nach Eindampfen reines 14a. Ausbeute: 0.12 g (68%); Schmp. 88 °C. Identifikation durch Vergleich mit dem NMR-Spektrum einer authentischen Probe.<sup>[4]</sup>

Eingegangen am 30. Oktober 1997 [Z11102]

**Stichwörter:** Cycloadditionen · Cyclooligomerisierungen · Phosphaalkine · Phosphorheterocyclen

[1] Übersichten: a) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; b) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; c) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90; d) M. Regitz in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Wiesbaden, **1993**, S. 93; e) J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 319–328.

[2] a) P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765; b) B. Geißler, T. Wetting, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Synthesis* **1994**, 1337–1343.

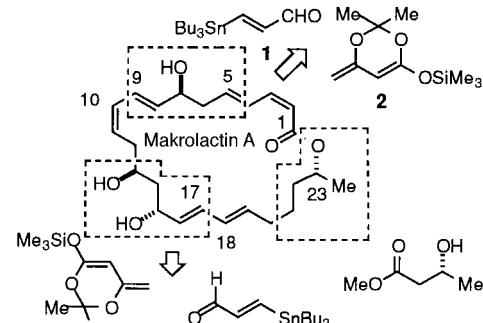
[3] R. Milczarek, W. Rüssler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908–909.

- [4] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411–2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227–2230.
- [5] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114–115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81–83.
- [6] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1014; siehe auch Lit.<sup>[2b]</sup>.
- [7] Kurze Zusammenfassung bisheriger Ergebnisse: U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 171–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175.
- [8] F. Preuss, G. Hornung, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1663–1671.
- [9] a) F. Preuss, W. Towae, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1130–1135; b) F. Preuss, E. Fuchslocher, W. Towae, E. Leber, *ibid.* **1989**, *44*, 271–277.
- [10] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 169.
- [11] Einkristalle von **7a** wurden aus *n*-Pentan bei –78°C erhalten.  $C_{17}H_{27}NP_4$ ,  $M_r = 369.28$ , gelbe Rauten ( $0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ), triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 9.728(2)$ ,  $b = 10.292(2)$ ,  $c = 10.601(2)$  Å,  $\alpha = 82.59(3)$ ,  $\beta = 83.07(3)$ ,  $\gamma = 63.41(3)$ ,  $V = 938.7(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.306 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F_{(00)} = 392$ ,  $\mu = 3.9 \text{ cm}^{-1}$ . Imaging Plate Diffraction System (IPDS-STOE, 289 Aufnahmen,  $\Psi$ -Inkrement  $0.9^\circ$ , 4 min pro Aufnahme), 9652 gemessene Reflexe ( $2.22^\circ \leq \Theta \leq 26.0^\circ$ ), davon 3412 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0285$ ) und 3407 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  mit SHELXTL (Version 5, Siemens) verfeinert. Alle Schweratome wurden anisotrop, die H-Atome in berechneten Positionen isotrop verfeinert (173 Parameter).  $R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.0349$ ,  $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)]^{1/2} = 0.0878$  (alle Daten:  $R1 = 0.0448$ ,  $wR2 = 0.1054$ ), GOF = 1.041, max./min. Restelektronendichte 0.27/–0.21 e Å<sup>–3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407858 angefordert werden.
- [12] a) H. Heydt, U. Bergsträßer, R. Fäßler, E. Fuchs, N. Kamel, T. Makkevitz, G. Michels, W. Rösch, M. Regitz, P. Mazerolles, C. Laurent, A. Faucher, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 652–668; b) P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2167–2168; c) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025.
- [13] Aus dem Gemisch aus **9** ( $R = t\text{Bu}$ ) und **7a** ermittelt (die Signale von reinem **7a** sind bekannt). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.59$  (t,  $^4J(\text{P},\text{H}) = 0.9$  Hz, 9H;  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.66 (d,  $^4J(\text{P},\text{H}) = 3$  Hz, 18H;  $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 34.9$  (t,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 9.3$  Hz;  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ , 35.3 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 19.5$  Hz;  $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ , 37.6 (dd,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 27.2$ ,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 1.7$  Hz;  $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ , 59.4 (t,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 12.7$  Hz;  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ , 180.7 (dd,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 47.5$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 11.4$  Hz); <sup>31</sup>P-NMR (81 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 285.75$  (s).
- [14] Die charakteristischen <sup>31</sup>P-NMR-Signale von **10** erhält man durch direkte NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion nach dem Erwärmen. Die Signale verschwinden dann rasch, und die von **7a** werden stattdessen detektiert. <sup>31</sup>P-NMR (81 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 106.1$  (d,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 34.9$  Hz), 135.7 (dd,  $^1J(\text{P},\text{P}) = 226.7$ ,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 34.9$  Hz), 314.7 (d,  $^1J(\text{P},\text{P}) = 226.7$  Hz).
- [15] G. Capozzi, G. Romeo, F. Marcuzzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 959–960.
- [16] Zu solchen Phosphaalkendimerisierungen siehe auch Lit.<sup>[2b, 6]</sup>.
- [17] B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1055–1058.
- [18] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19; b) verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.

## Totalsynthese von Makrolactin A über vielseitige katalytische, enantioselektive Dienolat-Aldoladditionen\*\*

Yuntae Kim, Robert A. Singer und Erick M. Carreira\*

Die Polyen-Makrolid-Antibiotika bilden eine sehr heterogene Gruppe von Naturstoffen, die vielfältige biologische Aktivitäten aufweisen.<sup>[1]</sup> Eindrucksvolle, elegante Synthesestrategien, die auf diese Klasse von Metaboliten angewendet wurden, führten zu einer Reihe sehr eleganter Synthesen.<sup>[2–6]</sup> Kürzlich wurde Makrolactin A aus einem taxonomisch nicht klassifizierten Bakterium isoliert. Die Verbindung (Schema 1) wies in vorläufigen Untersuchungen eine vorbeugende Wirkung gegen die RNA-Replikation des HIV-Virus in T-Lymphoblastenzellen auf.<sup>[7]</sup> Da dieser Naturstoff aus einem Organismus isoliert wurde, der bei einer Tiefseebohrung erhalten wurde und somit nicht leicht zur Verfügung steht, ist man bei weiteren biologischen Forschungsvorhaben auf die De-novo-Synthese von Makrolactin A angewiesen. Wir berichten hier über eine Totalsynthese von Makrolactin A, in der moderne asymmetrische, katalytische Methoden zur C-C-Verknüpfung zu einer hochkonvergenten Synthese kombiniert werden.<sup>[8]</sup> Eine allgemeine enantioselektive, katalytische Dienolat-Addition wurde zur Herstellung zweier Schlüsselfragmente verwendet, welche die meisten stereochemischen Elemente der Zielverbindung aufweisen, und die  $\text{Pd}^0$ -Stille-Kupplung wurde zur Verknüpfung der Hauptfragmente durchgeführt.



Schema 1. Retrosynthese von Makrolactin A.

Im Zentrum unserer Retrosynthese (Schema 1) stand die Strukturhomologie zwischen den drei Regionen, die die stereogenen Zentren von Makrolactin A enthalten. Wegen des latenten 1,3-Oxygenierungsmusters des acetogenen Makrocyclus liegt die Zerlegung des Makrocyclus in drei Schlüsseluntereinheiten annähernd gleicher Komplexität nahe: C(2)–C(9), C(11)–C(17) und C(18)–C(24). Die ersten

[\*] Prof. Dr. E. M. Carreira, Dr. Y. Kim, R. A. Singer

California Institute of Technology

Division of Chemistry and Chemical Engineering, 164-30

1201 East CA Boulevard, Pasadena, CA 91125 (USA)

Fax: (+1) 626-564-9297

E-mail: carreira@cco.caltech.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und den National Institutes of Health gefördert.