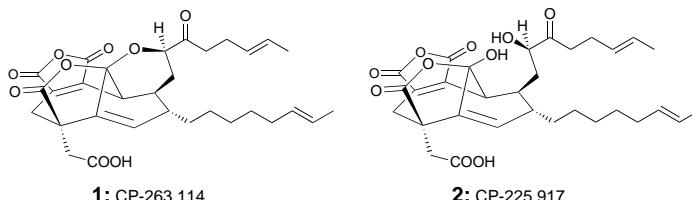


- Umsetzung beginnt demnach als Lithium-En-Reaktion und mündet dann in den Reaktionspfad einer *syn-S_N'-Reaktion* ein: E.-U. Würthwein, C. Mück-Lichtenfeld, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] Die Versuche (b) und (c) in Schema 5 führen quantitativ zum Cyclopantan (*+*)-**8a** bzw. (*-*)-**8a**. Wären die Lithium-Zwischenstufen **7** bzw. *epi*-**7** unbegrenzt konfigurativ stabil und würden beide Komplexe gleich schnell cyclisieren, würde man im Produkt **8a** das gleiche Enantiomerenverhältnis wie in den jeweiligen Edukten **15** (74:26 bzw. 50:50) erwarten. In beiden Fällen wird eine Verschiebung zugunsten des Produktes (*+*)-**8a** registriert, d.h., **7** ist in höherem Maße als *epi*-**7** an der Produktbildung beteiligt.
- [25] Zur Synthese enantiomerenreicher Cyclopantanole durch (*-*)-Spartein-induzierte intramolekulare Carbolithierung siehe: M. J. Woltering, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1804–1805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1764–1765; M. Oestreich, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1745–1748.
- [26] Alle neuen Verbindungen wurden analysenrein ($C, H, N \pm 0.4$) erhalten.

Ein außergewöhnlicher Zugang zur anellierten Maleinsäureanhydrid-Einheit der CP-Moleküle**

K. C. Nicolaou,* Phil S. Baran, Rolf Jautelat, Yun He, Kin Chiu Fong, Ha-Soon Choi, Won Hyung Yoon und Yong-Li Zhong

Die CP-Verbindungen CP-263,114 **1** und CP-225,917 **2** gehören zu den strukturell bemerkenswertesten Substanzen, die in den letzten Jahren aus der Natur (in diesem Fall aus einem



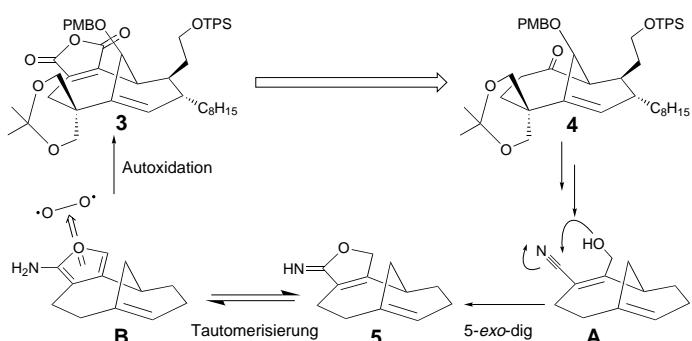
[*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Dr. R. Jautelat, Y. He, Dr. K. C. Fong, Dr. H.-S. Choi, W. H. Yoon, Dr. Y.-L. Zhong
Department of Chemistry and
The Skaggs Institute for Chemical Biology
The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 619-784-2469
E-mail: kcn@scripps.edu
und

Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, San Diego
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)

[**] Wir danken Dr. D. H. Huang und Dr. G. Siuzdak für ihre Hilfe bei der NMR-Spektroskopie bzw. bei der Massenspektrometrie. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (USA), dem Skaggs Institute for Chemical Biology, durch Postdoktoranden-Stipendien der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Feodor-Lynen-Stipendium für R.J.) und der Korea Science and Engineering Foundation (H.-S.C.), durch Doktoranden-Stipendien der National Science Foundation (P.S.B.) und von Boehringer Ingelheim (Y.H.) sowie von den Firmen Pfizer, Schering Plough, Hoffmann La Roche, Merck und Dupont gefördert.

nicht identifizierten Pilz) erhalten wurden.^[1] Die damit verbundene Herausforderung und der Reiz möglicher neuer Entdeckungen und Entwicklungen haben die Synthesechemiker veranlaßt, sich diesen ungewöhnlichen Naturstoffen als Zielverbindungen zuzuwenden.^[2] Hier möchten wir einige unserer Untersuchungen und Ergebnisse auf dem Weg zu diesen Substanzen präsentieren. Insbesondere beschreiben wir einen neuartigen Aufbau der anellierten Maleinsäureanhydrid-Einheit im komplexen Grundgerüst der CP-Moleküle.

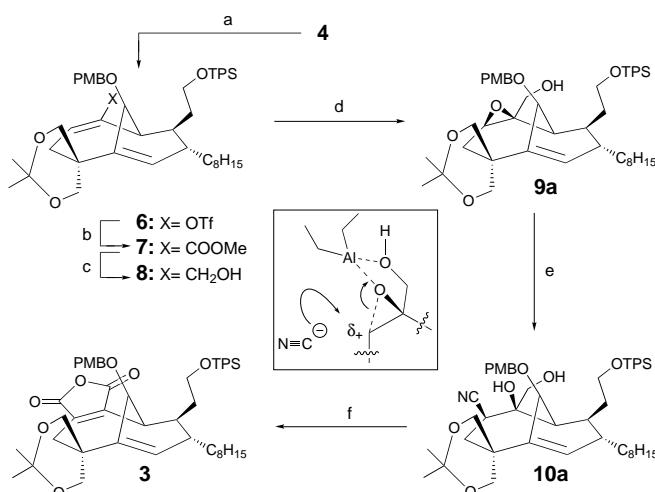
Um einen möglichen Weg zur Maleinsäureanhydrid-Funktionalität der CP-Moleküle zu sondieren, wurde das fortgeschrittene Intermediat **4** (Schema 1) als Modellsystem



Schema 1. Strategie für die Überführung des Ketons **4** in das Anhydrid **3**. Die Seitenketten in **A**, **B** und **5** wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. PMB = *p*-Methoxybenzyl; TPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.

eingesetzt.^[3] Das Hauptanliegen war die Entwicklung einer leistungsfähigen Strategie, um die Carbonylgruppe in **4** für den Aufbau der angestrebten Maleinsäureanhydrid-Einheit zu nutzen. Etliche bekannte Methoden für die Umwandlung des Ketons **4** in das Anhydrid **3** waren erfolglos.^[4] Daher entwickelten wir einen Zugang, der sich die sterischen und elektronischen Besonderheiten von **4** zu Nutze macht. Wir nahmen an, daß ein 2-Aminofuran, **B**, wegen seiner Neigung zur Oxidation als Vorstufe für die Maleinsäureanhydrid-Einheit fungieren könnte.^[5] Dieses wenig stabile Furan sollte aus dem tautomeren Iminobutenolid **5** zugänglich sein.^[6] Nach unserem Wissen gibt es kein Beispiel für eine präparative Verwendung dieses Iminobutenolid-Typs, und keine Verbindung dieser Art konnte bisher isoliert werden. Der stark begünstigte 5-exo-dig-Angriff einer Seitenkettenhydroxygruppe auf eine nahegelegene Cyanogruppe wie in **A** sollte das Iminobutenolid **5** liefern. Folglich zielten unsere Bemühungen zunächst auf die Herstellung des Cyanids **A** ab.

Die Synthesesequenz zum Maleinsäureanhydrid **3** begann mit der Umsetzung des Ketons **4** zum entsprechenden Enoltriflat **6** (Schema 2). Die Palladium-katalysierte Carboxymethylierung von **6** führte zum α,β -ungesättigten Ester **7** in 76% Ausbeute. Die DIBAL-Reduktion von **7** und anschließende regioselektive Epoxidierung des resultierenden Allylalkohols **8** lieferte das Epoxid **9a** (85% Ausbeute, 3.7:1 zugunsten von **9a**).^[7] Die Epoxidringöffnung durch Diethylaluminumcyanid führte zum Cyandiol **10a** (Kasten in Schema 2), in dem die korrekte geometrische Anordnung für die nachfolgenden Reaktionen gegeben war (siehe unten).^[8] In



Schema 2. Synthese von **3** aus **4**. a) KHMDS (1.5 Äquiv.), 0°C; dann PhNTf₂ (2.0 Äquiv.), THF, 10 min, 95%; b) Pd(OAc)₂ (0.06 Äquiv.), PPh₃ (0.12 Äquiv.), MeOH (40 Äquiv.), Et₃N (2.0 Äquiv.), DMF, CO, 25°C, 10 min; dann **6**, 50°C, 20 min, 76%; c) DIBAL (3.0 Äquiv.), Toluol, -78°C, 95%; d) [V(O)(acac)₂] (0.2 Äquiv.), tBuOOH (1.4 Äquiv.), Benzol, 25°C, 0.5 h, 85% (**9a:9b** 3.7:1); e) Et₂AlCN (5.0 Äquiv.), Toluol, 0°C, 15 min; dann 25°C, 2.5 h, 68%; f) 1. MsCl (3.0 Äquiv.), Et₃N (10 Äquiv.), THF, 0°C, 5 min; 2. K₂CO₃ (20 Äquiv.), MeOH, 30 min; 3. Et₂O, 10% Oxalsäure (5% v/v), Luft, 0.5 h, 60%. DIBAL = Diisobutylaluminiumhydrid; KHMDS = Kaliumhexamethyldisilazanid; Ms = Methylsulfonyl; Tf = Trifluoromethylsulfonyl.

praktisch einem Arbeitsschritt wurde das Diol **10a** in 60% Ausbeute in das Maleinsäureanhydrid **3** überführt: Zunächst wurde **10a** mesyliert und anschließend das Rohprodukt mit Kaliumcarbonat in Methanol umgesetzt; Eindampfen des Lösungsmittels, Aufnehmen in Diethylether und Zugabe einer 10proz. wäßrigen Oxalsäurelösung lieferten **3** (Tabelle 1). Diese siebenstufige Kaskade zur Überführung von **10a** in **3** beinhaltet also: a) selektive Mesylierung, b) Epoxidbildung,

c) Epoxidringöffnung (über β-Eliminierung), d) 5-exo-dig-Ringschluß, e) schrittweise Oxidation und f) Stickstoff-Sauerstoff-Austausch (> 93 % Ausbeute für jede Stufe).

Unter geeigneten Bedingungen (siehe Fußnote in Tabelle 1) konnten wir das säure- und luftempfindliche Iminobutenolid **5** isolieren und sein Auftreten als Produkt der basischen Umsetzung des Mesylats **15** eindeutig nachweisen.^[9] Das Verfahren zur Herstellung von **3** aus **5** begann mit der Behandlung einer Diethyletherlösung von **5** mit 10proz. wäßriger Oxalsäure an der Luft. Nach 30–40 Minuten war die Reaktion beendet, die **3** in 60% Ausbeute an isoliertem Produkt sowie Spuren des Maleinimids **13** und des Hydroxyamids **11a** lieferte (siehe unten). Interessanterweise war das Verhältnis von **11a** zu **3** abhängig von der Art der Aufarbeitung. Durch die Einstellung des pH-Werts im Reaktionsmedium war eine vollständige Kontrolle über die Bildung entweder von **3** oder von **11a** möglich (Schema 3). Versuche, **11a** zu acetylieren, führten zu seinem Epimer **11b**. Beide Epimere reagierten unter Standardbedingungen^[10] zum Methoxyamid **12**. Die Oxidation beider Epimere lieferte das Maleinimid **13**.^[11]

Um herauszufinden, ob diese neuartige Reaktionskaskade einer antiperiplanaren Geometrie bedarf, wurde das Epoxid **14b** hergestellt, das an C-11^[1] die entgegengesetzte Konfiguration zu **14a** aufweist (Schema 4). Tatsächlich führte die Behandlung mit Kaliumhydrid in feuchtem DME bei **14a** über die Zwischenstufe des Iminobutenolids **5** glatt zum Anhydrid **3**, während aus dem Reaktionsansatz mit **14b** lediglich die Ausgangsverbindung zurückgewonnen wurde. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse schlagen wir für die Bildung von **3**, **5**, **11a** und **13** aus **10a** folgenden Mechanismus vor (Schema 5): Die Behandlung des Mesylats **15** mit einer Base führt nacheinander zu Epoxidbildung, β-Eliminierung (unter Bildung der Zwischenstufe **A**) und spontanem Angriff der Seitenketten-Oxidogruppe auf das elektrophile Kohlen-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **3**, **5** und **11a**.

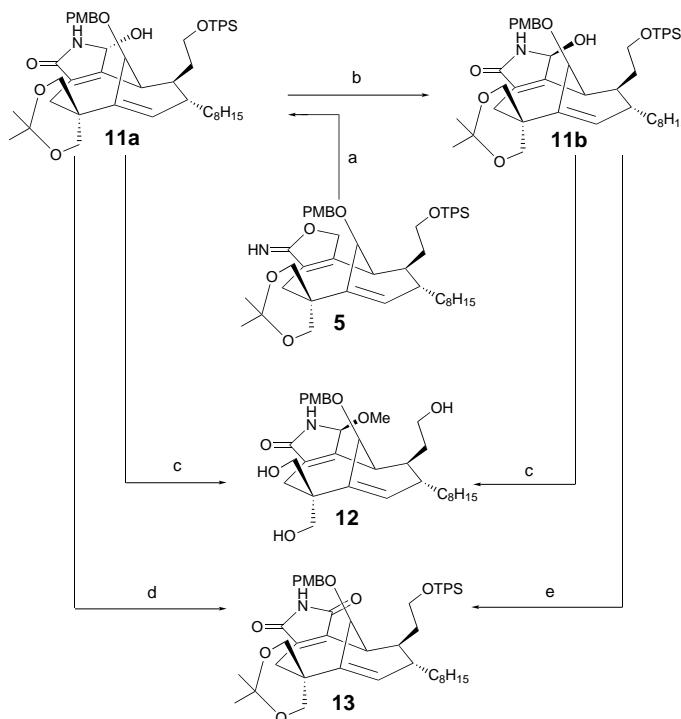
3: $R_f = 0.47$ (Kieselgel, Ethylacetat/Hexan 1/5); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2928, 2855, 1765, 1611, 1512, 1465, 1427, 1382, 1250, 1197, 1092, 1035, 916, 823, 702 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.74\text{--}7.65$ (m, 4H), 7.40–7.36 (m, 6H), 7.10 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.82 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 5.42–5.39 (m, 2H), 5.28 (s, 1H), 4.38 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H), 4.25 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 4.22 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H), 4.13 (s, 1H), 4.00–3.85 (m, 2H), 3.99 (d, $J = 14.5$ Hz, 1H), 3.92 (d, $J = 14.5$ Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.31 (d, $J = 11.1$ Hz, 1H), 3.22 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 3.02 (s, 1H), 2.88 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 1.95 (m, 2H), 1.83 (m, 1H), 1.71–1.11 (m, 11H), 1.64 (d, $J = 3.5$ Hz, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.07 (s, 9H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.2, 165.6, 159.5, 146.1, 142.4, 141.8, 135.7, 135.6, 134.8, 133.9, 133.8, 131.4, 129.7, 129.4, 129.1, 129.0, 127.7, 124.8, 114.0, 97.9, 71.2, 68.1, 66.1, 62.2, 55.3, 46.1, 43.1, 42.4, 40.8, 37.6, 33.4, 32.5, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 27.9, 26.9, 26.6, 26.1, 21.2, 19.2, 17.9; HR-MS (FAB): ber. für C₅₁H₆₄O₈SiCs [M+Cs⁺]: 965.3425, gef.: 965.3397$

5 (instabil gegenüber Luft und Kieselgel):^[a] IR (Film): $\tilde{\nu} = 2929, 2857, 1666, 1613, 1513, 1463, 1427, 1369, 1250, 1112, 1034, 965, 823, 702 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (600 MHz, [D₈]THF): $\delta = 7.65\text{--}7.55$ (m, 4H), 7.35–7.22 (m, 5H), 7.08 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.73 (s, 1H), 6.72 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 5.32 (s, 1H), 5.30–5.28 (m, 2H), 4.49 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H), 4.41 (d, $J = 11.3$ Hz, 1H), 4.29 (d, $J = 11.3$ Hz, 1H), 4.14 (d, $J = 15.0$ Hz, 1H), 4.12 (s, 1H), 3.96 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 3.92 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 3.82–3.73 (m, 2H), 3.75 (d, $J =$

11.4 Hz, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.27 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H), 2.91 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 2.66 (s, 1H), 2.53 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 1.90–1.82 (m, 2H), 1.64–1.00 (m, 12H), 1.50 (br. s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 0.95 (s, 9H); ¹³C-NMR (150 MHz, [D₈]THF): $\delta = 172.8, 160.3, 153.4, 145.3, 136.3, 136.2, 134.4, 134.3, 132.2, 132.1, 131.1, 130.5, 129.8, 128.5, 128.4, 127.9, 126.1, 125.2, 114.3, 97.9, 79.4, 73.6, 71.7, 68.5, 62.7, 55.2, 49.7, 47.2, 43.2, 43.0; MS (ESI): m/e 818 [M+H⁺], 856 [M+K⁺]$

11a: $R_f = 0.25$ (Kieselgel, Ethylacetat/Hexan 1/2); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3315, 2929, 2856, 1694, 1611, 1513, 1463, 1427, 1370, 1250, 1197, 1112, 1036, 966, 910, 823, 735, 702 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.68\text{--}7.66$ (m, 4H), 7.45–7.37 (m, 6H), 7.14 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.43 (s, 2H), 4.18 (s, 1H), 4.14 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 4.07 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 3.91–3.86 (m, 2H), 3.87 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.46 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 2.95 (s, 1H), 2.75 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 2.67 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 2.42 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 1.97 (m, 2H), 1.64 (d, $J = 2.5$ Hz, 3H), 1.72–1.11 (m, 12H), 1.44 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.06 (s, 9H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 173.8, 159.2, 157.7, 143.8, 135.6, 133.7, 131.5, 130.2, 129.9, 129.3, 128.7, 128.6, 128.1, 127.8, 127.7, 124.7, 113.9, 97.8, 78.3, 78.2, 70.9, 67.9, 66.9, 61.6, 55.2, 45.2, 42.3, 42.1, 41.7, 40.6, 36.9, 33.6, 32.6, 29.6, 29.4, 29.3, 28.0, 27.9, 27.0, 23.8, 19.2; HR-MS (FAB): ber. für C₅₁H₆₇NO₇SiNa [M+Na⁺]: 856.4585, gef.: 856.4615$

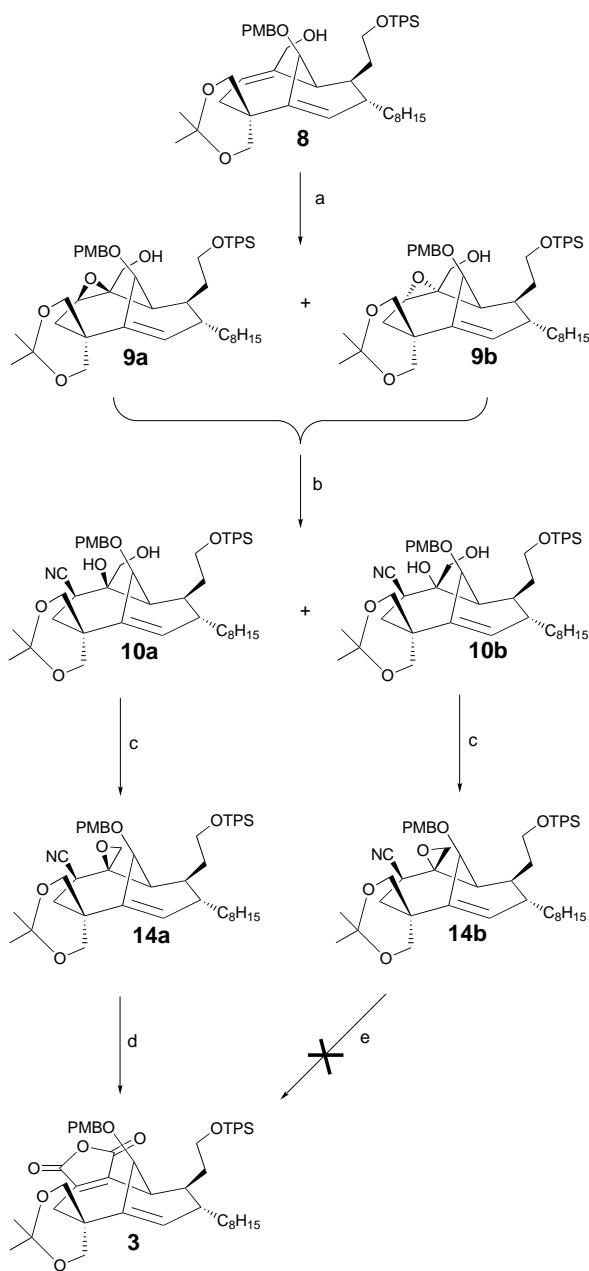
[a] Das labile Iminobutenolid **5** wurde nach Verdampfen von Methanol, rascher Aufnahme in [D₈]THF und Filtrieren durch Watte zur Entfernung anorganischen Materials isoliert.



Schema 3. Umwandlung von **5** zu **11a** unter neutralen bis schwach sauren Bedingungen und Vorversuche zu Reaktionen von **11a**. a) Kieselgel, Luft, 10 min, 80%; b) Ac_2O (10 Äquiv.), Et_3N (20 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 3 h, 85%; c) HCl (5.0 Äquiv.), MeOH , 12 h, 75%; d) PDC (4 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 10 min, 90%; e) PDC (10 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 48 h, 15%. PDC = Pyridiniumdichromat.

stoffatom der Cyangruppe (*5-exo*-dig) unter Bildung des labilen Iminobutenolids **5**. Schwach saure Bedingungen fördern die energetisch begünstigte Tautomerisierung^[6] von **5** zum flüchtigen 2-Aminofuran **B**, das sich schnell mit Triplettsauerstoff zum Hydroperoxid **C** umsetzt.^[5] Von der Zwischenstufe **C** können zwei unterschiedliche, pH-kontrollierte Reaktionswege abzweigen. Unter sauren Bedingungen (Weg A) liefert die schnelle Tautomerisierung von **C** zum Intermediat **F** und anschließende Wasserabspaltung die Anhydrid-Vorstufe **H**, die unter Bildung von **3** rasch Ammoniak abspaltet. Unter schwach sauren Bedingungen (langsamer Tautomerisierung) dominiert der Weg B mit der Bildung des Molozonids **D** und anschließender Fragmentierung zu **E** – eine Kaskade, die an die wohlbekannte Ozonolyse erinnert.^[12] Die rasche *5-exo*-trig-Cyclisierung des Amids mit dem nahegelegenen elektrophilen Zentrum liefert das Intermediat **G**, ein Isomer der Zwischenstufe **C**, das jedoch an dieser Stelle ganz anders weiterreagiert. Wegen des deutlich höheren pH-Werts (allgemeine Bedingungen für den Weg B) und der insgesamt deutlich verringerten Tautomerisierungseignung^[6] von **G** liefert dieses hauptsächlich das Hydroxyamid **11a** über die bekannte Disproportionierung der Hydroperoxygruppe^[5, 13] und nur in Spuren das Maleinimid **13** über den Tautomerisierungs-Dehydratisierungs-Reaktionsweg.

Der Mangel an elektronischer Stabilisierung kombiniert mit der strukturellen Starrheit des CP-Gerüsts bildet vermutlich die Triebkraft für diese einzigartigen ineinander übergreifenden Reaktionsschritte. Die milden Bedingungen zur Einleitung der Kaskadenreaktion, die vom Cyandiol **10a** zum

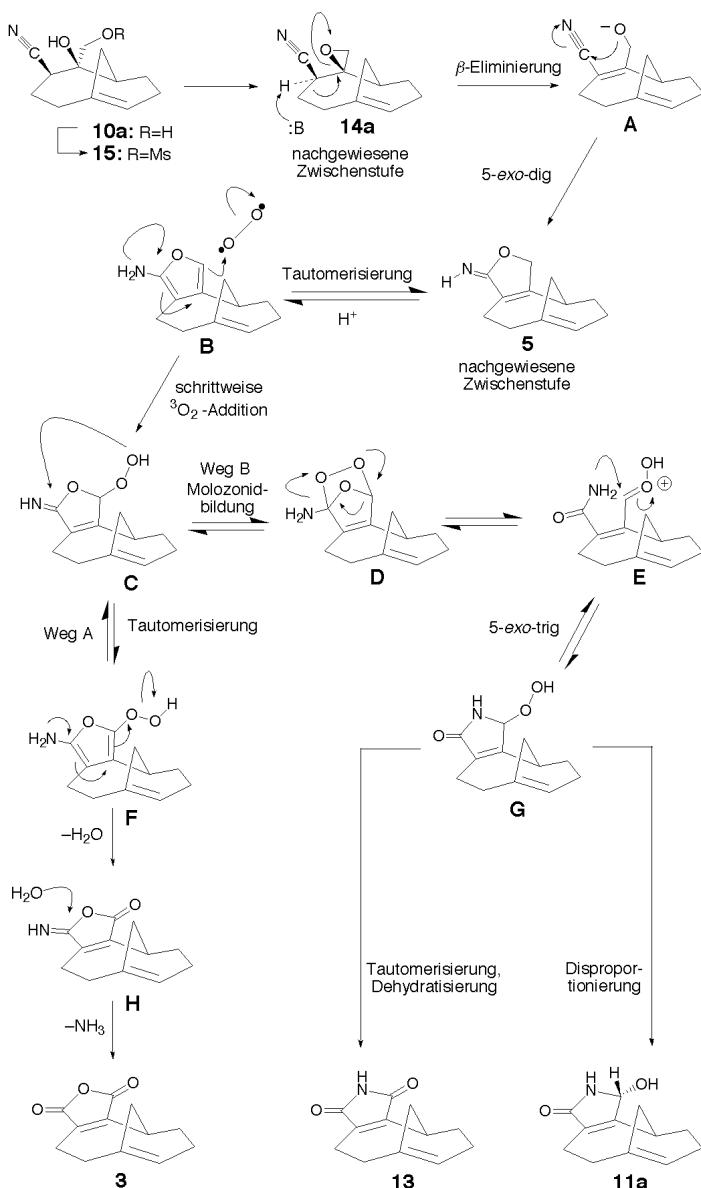


Schema 4. Herstellung des geometrisch inkorrekt Epoxids **14b**, das sich nicht zum Anhydrid **3** umsetzen lässt. a) $[\text{V}(\text{O})(\text{acac})_2]$ (0.2 Äquiv.), $t\text{BuOOH}$ (1.4 Äquiv.), Benzol, 25°C, 0.5 h, 85%, (**9a**:**9b** 3.7:1); b) Et_2AlCN (5 Äquiv.), Toluol, 0°C, 15 min; dann 25°C, 2.5 h, 62% **10a**, 30% **10b**; c) KH (10 Äquiv.), Toluol, 1 h, 90%; d) 1. KH (40 Äquiv.), $\text{DME}/0.1\% \text{ H}_2\text{O}$, 30 s; 2. $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$, PPTS (1.0 Äquiv.), 38–45%; e) Bedingungen wie bei (d), 4 h, ca. 90% **14b** zurückgewonnen. DME = Dimethoxyethan.

Anhydrid **3** über das hier erstmals beschriebene Iminobutenolid **5** führt, sind leicht reproduzierbar und bemerkenswert zuverlässig. Über die Anwendung dieser neuen Synthesemethode zur Totalsynthese der CP-Verbindungen und ihrer Analoga werden wir in Kürze berichten.

Eingegangen am 25. August 1998 [Z 12333]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 549–552

Stichwörter: Antibiotika • Autoxidationen • Cyclisierungen • Dominoreaktionen • Zwischenstufen



Schema 5. Vorgeschlagener Mechanismus für die Umsetzung des Cyanalkohols **10a** zu **3**, **5**, **11a** und **13**. Die Strukturen sind der Übersichtlichkeit halber ohne Seitenketten dargestellt.

- [1] T. T. Dabrah, T. Kaneko, W. Massefski, Jr., E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1594–1598; T. T. Dabrah, H. J. Harwood, Jr., L. H. Huang, N. D. Jankovich, T. Kaneko, J.-C. Li, S. Lindsey, P. M. Moshier, T. A. Subashi, M. Therrien, P. C. Watts, *J. Antibiot.* **1997**, *50*, 1–7.
- [2] a) K. C. Nicolaou, M. W. Härtter, L. Boulton, B. Jandeleit, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1243–1245; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1194–1196; b) K. C. Nicolaou, M. H. D. Postema, N. D. Miller, G. Yang, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2922–2925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2821–2823; c) H. M. L. Davies, R. Calvo, G. Ahmed, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1737–1740; d) P. W. M. Sgarbi, D. L. J. Clive, *Chem. Commun.* **1997**, 2157–2158; e) A. Armstrong, T. J. Critchley, A. A. Mortlook, *Synlett* **1998**, 552–553; f) O. Kwon, D.-S. Su, D. Meng, W. Deng, D. C. D'Amico, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1978–1981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1877–1880; g) O. Kwon, D.-S. Su, D. Meng, W. Deng, D. C. D'Amico, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1981–1983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1880–1882; h) N. Waizumi, T. Itoh, T. Fukuyama, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6015–6018.

- [3] Eine bessere Synthese von **4** als die in Literatur [2a] angegebene wird in Kürze beschrieben werden.
- [4] Strategien, die eine Alkylierung von **4** in α -Stellung zur Carbonylgruppe beinhalten, sowie etliche Versuche zur Einführung verschiedener Substituenten an der Carbonylgruppe scheiterten vermutlich an der starken sterischen Abschirmung. Einzelheiten hierzu werden in einem ausführlichen Beitrag mitgeteilt werden.
- [5] K. Ito, K. Yakushijin, *Heterocycles* **1978**, *9*, 1603–1606; K. Yakushijin, M. Kozuka, H. Furukawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 2178–2184; D. J. Lythgoe, I. McCleanaghan, C. A. Ramsden, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 113–117.
- [6] N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. J. Harget, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2929–2936.
- [7] K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6136–6137.
- [8] a) W. Nagata, M. Yoshioka, T. Okumura, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 847–852; b) G. Liu, T. C. Smith, H. Pfander, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4979–4982. Bestätigung der Konfiguration durch ROESY- und COSY-Spektren.
- [9] HMQC- und COSY-Spektren waren ebenfalls in Einklang mit der für **5** vorgeschlagenen Struktur.
- [10] F. Farina, M. V. Martin, M. C. Paredes, *Synthesis* **1973**, 167–168.
- [11] Die Konfiguration und Konnektivitäten in **11a**, **11b** und **12** wurden durch ROESY-, COSY- und HMQC-Spektren ermittelt.
- [12] C. Geletneky, S. Berger, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1625–1627.
- [13] R. A. Jones in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon Press, Oxford, **1984**, S. 57–255.

Struktur und Reaktivität eines Phthalaldehyd-Cobalt(I)-Komplexes mit einer σ - und einer π -gebundenen Carbonylgruppe**

Christian P. Lenges, Maurice Brookhart* und Peter S. White

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Koordination der Carbonylgruppe eines Ketons oder Aldehyds an ein Übergangsmetall ist für Metall-vermittelte Katalysen von Bedeutung, und es liegen recht detaillierte Untersuchungen hierzu vor. Abhängig von Metallzentrum, Oxidationsstufe, Formalladung des Komplexes und sterischen Erfordernissen des Substrats oder der benachbarten Liganden werden Aldehyde entweder σ - oder π -gebunden (Schema 1);



Schema 1. Die σ - und die π -Koordination eines Aldehyds an einen Übergangsmetallkomplex.

[*] Prof. M. Brookhart, Dipl.-Chem. C. P. Lenges, Dr. P. S. White
Department of Chemistry
University of North Carolina at Chapel Hill
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)
Fax: (+1) 919-962-2476
E-mail: brook@net.chem.unc.edu

[**] Wir danken den National Institutes of Health (Grant GM 28938) für die Unterstützung. C.P.L. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.