

(Nujol, CsBr-Platten): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 1599 m (Ph), 1462 vs und 1377 vs (Nujol), 1300 m ($\nu_{\text{Al-H}}$), 1186 s, 1154 m, 1072 w und 1030 w ($\nu_{\text{C-C}}$), 959 s, 930 m, 907 m und 824 m (Ph), 750 vs, 710 vs, 691 vs, 673 vs und 665 vs (δ_{Ph} , $\nu_{\text{Al-C}}$), 581 m, 550 m, 525 m, 505 w und 428 m ($\nu_{\text{Al-C}}$); UV/Vis (Cyclopentan): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 250 (4.1).

Eingegangen am 12. Januar 1999 [Z12896]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1477–1479

Stichwörter: Aluminium • Cluster • Elektronenmangel

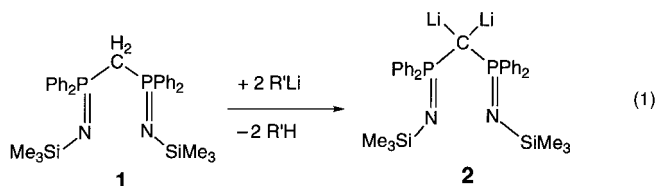
- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**; A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [2] D. M. Schubert, M. A. Bandman, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1990**, 9, 2046; C. A. Morrison, B. A. Smart, P. T. Brain, D. W. H. Rankin, A. J. Downs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2155.
- [3] B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1425; B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 633; R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2294.
- [4] W. Uhl, F. Hannemann, W. Saak, R. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921.
- [5] A. V. Kuchin, S. A. Markova, S. I. Lomakina, G. A. Tolstikov, *J. Gen. Chem. USSR* **1988**, 58, 1395; *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, 58, 1567.
- [6] E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617; I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3241.
- [7] Einkristalle aus Cyclopentan bei 0 °C; $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{Al}_8 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$; Stoe-IPDS-Diffraktometer; MoK_α -Strahlung; 193 K; Programme SHELXTL-PLUS Rel. 4.1 und SHELXL-93; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 1189.67(8)$, $b = 1416.02(9)$, $c = 1674.5(1)$ pm, $\alpha = 113.943(7)$, $\beta = 91.812(8)$, $\gamma = 94.609(8)^\circ$; $V = 2563.4(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.196 \text{ g cm}^{-3}$; Kristallabmessungen $0.75 \times 0.66 \times 0.34$ mm; Meßbereich $4.2 < 2\theta < 51.9^\circ$; 238 Belichtungen, $\Delta\varphi = 1.3^\circ$; 9361 unabhängige Reflexe; 7194 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$; $\mu = 0.194 \text{ mm}^{-1}$, 541 Parameter; $R1 = 0.044$ und $wR2$ (alle Meßwerte) = 0.139; max./min. Restelektrodenichte 0.96 (im Bereich des fehlgeordneten Cyclopentanmoleküls) / $-0.53 \times 10^{-3} \text{ e \AA}^{-3}$. Die Position des Wasserstoffatoms H1 wurde einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, es wurde isotrop frei verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-113238“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3121; J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 911.
- [9] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B.* **1988**, 43, 1113; R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2983.
- [10] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [11] J. Bicerano, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3443; M. Gielen, *Polyhedron* **1988**, 7, 363; P. von R. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6765.
- [12] J. C. Huffman, D. C. Moody, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 227.
- [13] J. J. Eisch, S. G. Rhee, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 565, zit. Lit.
- [14] H. Lehmkuhl, K. Ziegler in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) 4th ed.*, 1952–, Vol. XIII/4, **1970**, S. 58.

[Ph₂P(NSiMe₃)₂]₂CLi₂: ein dianionisches Dilithiummethanidsalz mit einer ungewöhnlichen Li₄C₂-Clusterstruktur**

Aparna Kasani, Ruppia P. Kamalesh Babu, Robert McDonald und Ronald G. Cavell*

Bis(phosphan)-Liganden und ihre oxidierten Derivate der Form $\text{CH}_2(\text{R}_2\text{P}=\text{E})_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}'$) wurden verbreitet für die Bildung von stabilen Mono- und Polymetallkomplexen sowohl mit frühen als auch späten Übergangsmetallen eingesetzt.^[1, 2] Im allgemeinen bewahrt der Ligand dabei seinen neutralen Charakter, und die Methylenbrücke zwischen den beiden Phosphoratomen bleibt erhalten. Diese Rückgratprotonen sind allerdings mäßig sauer, so daß der Ligand durch starke Basen wie $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, NaH und Alkylolithiumreagentien zu monoanionischen Spezies deprotoniert werden kann. Von diesen monoanionischen Ligandenvorstufen wurden zahlreiche Metallderivate hergestellt; typischerweise werden dabei M-C-Bindungen gebildet, die durch zusätzliche Koordination des Liganden stabilisiert werden.^[3–9] Einige wenige unerwartete Komplexe wurden beschrieben, deren Strukturbestimmungen auf eine zweifache Deprotonierung des P-CH₂-P-Rückgrats hindeuten; hierbei handelt es sich um $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{C}(\text{PPh}_2)_2)]_n$,^[10] $[\text{Pt}_2\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\}(\text{MeOcod})_2]$ ^[11] ($\text{MeOcod} = 8\text{-Methoxycyclooct-4-en-1-yl}$), $[(\text{AlR})\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{O})_2\}_2(\text{AlR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$,^[12] Et ^[13]) und $[\{\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{=S})\text{CP}(\text{Ph})_2(\text{S})_2\}\{\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}]$.^[14] Bis heute gibt es jedoch keine rationale Synthese für Spezies mit der zweifach deprotonierten P-C-P-Methanid-Einheit. Wir beschreiben hier die erstmalige Synthese und die Kristallstruktur eines Komplexes mit einem solchen Liganden, der durch doppelte Deprotonierung von $\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NR})_2$ gebildet wurde. Er ist der erste strukturell charakterisierte Komplex eines Metalls aus der 1. Gruppe mit dem $\text{CH}_2(\text{R}_2\text{P}=\text{E})_2$ -Ligandensystem ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}'$). Zudem liegt in der Struktur ein ungewöhnlicher, hochsymmetrischer dimerer Cluster aus Lithium und Kohlenstoff vor.

Die Reaktion von $\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ **1** mit zwei Mol PhLi oder MeLi in Toluol führt glatt zum Dilithiumkomplex **2** in Form farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle [Gl. (1)].^[15] Das vom am Ende der Reaktion vorliegenden Gemisch aufgenommene ³¹P-NMR-Spektrum zeigte die



[*] Prof. Dr. R. G. Cavell, Dr. A. Kasani, Dr. R. P. Kamalesh Babu, Dr. R. McDonald
Department of Chemistry
University of Alberta
Edmonton, AB, T6G 2G2 (Canada)
Fax: (+1) 780-492-8231
E-mail: ron.cavell@ualberta.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, von NOVA Chemicals Ltd., Calgary (Kanada), und von der University of Alberta gefördert.

quantitative Umsetzung von **1** zu einem einzigen phosphorhaltigen Produkt an. Der Komplex **2** wurde aufgrund seiner hohen Löslichkeit in nur mäßiger Ausbeute isoliert und elementaranalytisch sowie spektroskopisch vollständig charakterisiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** besteht aus einem scharfen Singulett, was ein Anzeichen für die Äquivalenz der beiden Phosphorkerne ist. Das ^{31}P -Signal ist im Vergleich zu dem der Ausgangsverbindung **1** um 19.1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum fehlt das Methylenprotonensignal des $\text{P-CH}_2\text{-P}$ -Rückgrats, was auf eine zweifache Deprotonierung des Liganden hindeutet. Auch bei langen Akquisitionszeiten wurde kein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal für das quartäre P-C-P -Kohlenstoffatom beobachtet, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß das Signal aufgrund der Kopplung mit den Lithiumkernen sehr breit ist. Aufgrund des Fehlens geeigneter Protonen in der Nachbarschaft der Methinkohlenstoffatome ist jedoch der $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ -Magnetisierungstransfer nur gering, daher ist es vielleicht nicht allzu überraschend, daß man dieses Signal nicht beobachtet.

Die durch Röntgenbeugung bestimmte Molekülstruktur von **2**^[16] ist ungewöhnlich und äußerst interessant. Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung^[17] der Struktur des zentralen Clusters. Der Komplex ist dimer; vier Lithiumatome bilden eine Quadrat, das oberhalb und unterhalb durch

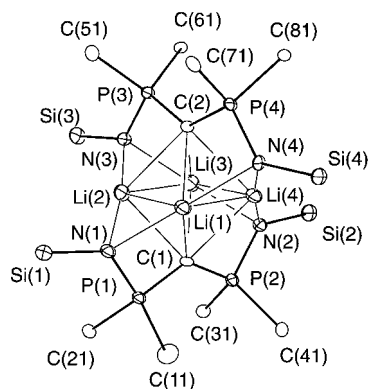


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung^[17] des zentralen Gerüsts von **2** mit Atombezeichnung. Alle Wasserstoffatome, die Methylkohlenstoffatome an den Siliciumatomen und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (mit Ausnahme der *ipso*-Kohlenstoffatome) wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Atome sind durch Gauß-Ellipsoide für 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die dünnen Linien verdeutlichen die geometrische Beziehung zwischen den Kohlenstoff- und den Lithiumatomen und sind nicht als gewöhnliche Bindungen zu verstehen. Ausgewählte Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]: P(1)-N(1) 1.619(4), P(1)-C(1) 1.695(5), P(2)-C(1) 1.681(5), C(1)-Li 2.33(1)–2.42(1), C(2)-Li 2.312(9)–2.45(1), N(1)-Li(2) 2.128(9), N(2)-Li(4) 2.108(9); P(1)-C(1)-P(2) 132.6(3), N(1)-P(1)-C(1) 104.4(2), N(2)-P(2)-C(1) 103.9(2).

die Kohlenstoffatome C(1) und C(2) der beiden P-C-P -Einheiten überdacht wird. Die verbrückenden Atome C(1) und C(2) liegen 1.67 Å oberhalb und unterhalb des Li_4 -Quadrats. Dadurch entsteht ein annähernd ideales Oktaeder im Zentrum des Clusters; trotz des Vorliegens andersartiger Atome in den axialen Positionen weicht es nur wenig von einem regulären Oktaeder ab. Die N-P-C-P-N -Einheiten der Liganden sind annähernd planar; die Si-Atome sind gegenüber den P-N-C -Ebenen nur wenig versetzt ($0.16\text{--}0.30 \text{ Å}$).

Die N-P-C-P-N -Ebenen stehen senkrecht aufeinander (der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen beträgt $88.12(11)^\circ$) und bilden beide einen rechten Winkel mit der durch die vier Lithiumatome aufgespannten Ebene (der Diederwinkel beträgt $89.81(19)^\circ$ zwischen den Ebenen $\text{N(1)-P(1)-C(1)-P(2)-N(2)}$ und $\text{Li(1)-Li(2)-Li(3)-Li(4)}$ und $88.6(2)^\circ$ zwischen den Ebenen $\text{N(3)-P(3)-C(2)-P(4)-N(4)}$ und $\text{Li(1)-Li(2)-Li(3)-Li(4)}$).

An die Lithiumatome von **2** sind keine Lösungsmittelmoleküle koordiniert; statt dessen sind sie durch die silylierten Imingruppen intramolekular solvatisiert. Eine ähnliche innere Solvation wurde bei den Lithiummonophosphaniminen $[\{\text{LiCH}_2\text{P}(\text{Me})_2(\text{NSiMe}_3)_4\}]_4$ und $[\{\text{LiCMe}_2\text{P}(\text{iPr})_2(\text{NSiMe}_3)_2\}]_2$ beobachtet.^[18] Im Clusterkern von **2** ist jedes Lithiumatom zwei anderen Lithiumatomen, zwei Kohlenstoffatomen und zwei Iminstickstoffatomen benachbart. Die Grundlage der Struktur bildet der zentrale Clusterkern, ein Oktaeder aus vier Lithium- und zwei Kohlenstoffatomen, das von vier Stickstoffatomen umgeben ist, die einander jeweils gegenüberliegende Paare von Lithiumatomen verbrücken. Die Li-C-Abstände (im Mittel $2.38(1) \text{ Å}$) ähneln denen der oligomeren Aggregate $[\{\text{PhLi}(\text{tmeda})\}_2]$ ($\text{tmeda} = \text{N,N,N',N'}$ -Tetramethylethyldiamin) und $[\{\text{PhLi} \cdot \text{OEt}_2\}_4]$.^[19] Die Li-N-Abstände für die Li-Li-verbrückenden N-Atome liegen in dem Bereich, den man bei lithiierten Monophosphanyliminen findet ($2.052(10)\text{--}2.151(9) \text{ Å}$).^[18, 20, 21] Die Li-Li-Abstände liegen in einem engen Bereich ($2.393\text{--}2.410 \text{ Å}$) und sind kürzer als bei den Alkylolithiumaggregaten $[\text{LiR}]_n$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Bu}$).^[22–24]

Die Phosphoratome im Komplex **2** liegen ebenfalls sehr nahe bei den Lithiumatomen, was allerdings vermutlich nur auf die kompakte Struktur des Clusters zurückzuführen ist. Überraschenderweise liegen diese P-Li-Abstände jedoch innerhalb des Bereichs einer P-Li-Einfachbindung ($2.64\text{--}2.69 \text{ Å}$) und ähneln denen von $[\text{LiCH}(\text{PPh}_2)_2]$ und verwandten Verbindungen.^[8, 25, 26] Die P=N-Bindungen in **2** (im Mittel $1.621(4) \text{ Å}$) sind etwas länger als bei $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}(\text{Tol}))_2$ ^[27] und $\text{H}_2\text{C}(\text{Cy}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$.^[28] Die exocyclischen P-C-Bindungen haben eine normale Länge. Die endocyclischen P-C-Bindungen sind jedoch deutlich verkürzt, zudem sind die N-Li-Abstände kürzer als die C-Li-Abstände; dies läßt darauf schließen, daß die π -Elektronen erheblich über das N-P-C-P-N -Rückgrat delokalisiert sind. Die P-C-P -Bindungswinkel in **2** (im Mittel $132.4(3)^\circ$) sind im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln in $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}(\text{Tol}))_2$ ($112.39(19)^\circ$)^[27] und $\text{H}_2\text{C}(\text{Cy}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ ($117.41(12)^\circ$),^[28] bei denen das Kohlenstoffatom einen ausgeprägteren sp^3 -Charakter aufweist, deutlich aufgeweitet.

Die erfolgreiche Synthese dieses zweifach deprotonierten Dilithiumsalzes kann auf die erhöhte Acidität der $\text{P-CH}_2\text{-P}$ -Rückgratprotonen im Bisimin-System zurückgeführt werden.^[29]

Eingegangen am 30. November 1998 [Z12726]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1483–1484

Stichwörter: Clusterverbindungen • Lithium • N-Liganden • Phosphanimine • Phosphoranimine

- [1] F. A. Cotton, B. Hong, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 179–289.
- [2] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 99–127.
- [3] M. W. Avis, K. Vrieze, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, N. Veldman, A. L. Spek, K. V. Katti, C. L. Barnes, *Organometallics* **1996**, *15*, 2376–2392.
- [4] H. H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kaweck, P. Bissinger, O. Kumberger, A. Schier, G. Müller, *Organometallics* **1994**, *13*, 610–618.
- [5] S. Hao, J.-I. Song, H. Aghabozorg, S. Gambarotta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 157–158.
- [6] P. Imhoff, R. van Asselt, J. M. Ernsting, K. Vrieze, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. P. M. Kentgens, *Organometallics* **1993**, *12*, 1523–1536.
- [7] I. G. Phillips, R. G. Ball, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4038–4045.
- [8] D. J. Brauer, S. Hietkamp, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 137–142.
- [9] H. Schmidbaur, E. Weiss, B. Zimmer-Gasser, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 848–850; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 782–784.
- [10] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1710–1711.
- [11] J. Browning, K. R. Dixon, R. W. Hilt, *Organometallics* **1989**, *8*, 552–554.
- [12] G. H. Robinson, B. Lee, W. T. Pennington, S. A. Sangokoya, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6260–6261.
- [13] B. Lee, S. A. Sangokoya, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Coord. Chem.* **1990**, *21*, 99–105.
- [14] G. H. Robinson, M. F. Self, W. T. Pennington, S. A. Sangokoya, *Organometallics* **1988**, *7*, 2424–2426.
- [15] Herstellung von **2**: Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Festes PhLi (0.30 g, 3.59 mmol) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung (20 mL) von **1** (1.0 g, 1.79 mmol) in Toluol gegeben und das Gemisch 3 d gerührt. Eine geringe Menge eines farblosen Feststoffs wurde abfiltriert. Die Mutterlauge wurde auf fast die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und dann 48 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Es schieden sich farblose Kristalle von **2** ab, die bei der Isolierung leicht desolvatisierten (Ausbeute: 0.62 g, 60.7%). ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]Benzol, 25 °C): δ = 7.53–7.49 (m, Phenyl), 7.04–6.93 (m, Phenyl), 0.04 (s, CH₃Si); ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, [D₆]Benzol, 25 °C): δ = 139.0 (m, 4C, *ipso*-Phenyl), 131.0 (t, ²J(P,C) = 4.5 Hz, 8C, *ortho*-Phenyl), 129.0 (s, 4C, *para*-Phenyl), 127.8 (s, 8C, *meta*-Phenyl), 4.4 (s, 6C, CH₃Si); ³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, [D₆]Benzol, 25 °C): δ = 13.7 (2P); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1434 (m), 1244 (s), 1190 (s), 1174 (m), 1101 (s), 1067 (s), 852 (s), 832 (s), 764 (m), 747 (m), 725 (m), 709 (m), 696 (s), 675 (w), 663 (w), 646 (s), 618 (w), 606 (w), 539 (s), 512 cm⁻¹ (m); Elementaranalyse (%): ber. für C₃₁H₃₈Li₂N₂P₂Si₂: C 65.25, H 6.71, N 4.91; gef.: C 65.27, H 6.69, N 4.60.
- [16] Kristallstrukturdaten von **2** (erhalten in Form solvatisierter Kristalle, die ein Benzol- und ein Toluolmolekül pro Moleküldimer enthalten): triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (Nr. 2), *a* = 12.5041(6), *b* = 17.1185(7), *c* = 19.2928(12) Å, α = 98.128(5), β = 102.994(4), γ = 105.667(3)°, *Z* = 2. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert: *R*₁ = 0.0688 und 0.0976 (*wR*₂ = 0.1683 und 0.1919) für 7313 Reflexe mit *F*_o² > 2σ(*F*_o²) bzw. für alle Daten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114415“ 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).
- [17] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL No. 5138, Oak Ridge National Labs, Oak Ridge, TN, USA, **1976**.
- [18] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 253–257.
- [19] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320–5324.
- [20] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2447–2449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2350–2352.
- [21] A. Steiner, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1908–1910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1752–1755.
- [22] H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 291–299.
- [23] E. Weiss, T. Lamberts, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79–81.
- [24] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582.
- [25] H. H. Karsch, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 569–570.
- [26] H. H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulcik, P. Bissinger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 65–71.
- [27] M. W. Avis, C. J. Elsevier, N. Veldman, H. Kooijman, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1518–1528.
- [28] Die Struktur von CH₂(Cy₂P=NSiMe₃)₂ (R. G. Cavell, R. P. Kamallesh Babu, R. McDonald, University of Alberta Structure Report RGC9802) wird an anderer Stelle publiziert werden.
- [29] Anmerkung der Redaktion: Die Struktur von **2** wurde kürzlich beschrieben: C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939–2940.

Stereospezifische, schwefelunterstützte Spaltung eines Spirocyclobutanons: Synthese einer vollständig funktionalisierten Vorstufe der CP-Verbindungen**

Dongfang Meng und Samuel J. Danishefsky*

Das Screening unterschiedlicher Quellen für organische Naturstoffe hat mehrere Zwecke. An erster Stelle steht sicherlich die Hoffnung, daß einige der Isolate interessante biomedizinische Wirkungen zeigen. Derartige Verbindungen könnten sich als Arzneistoffe eignen oder zumindest als Leitverbindungen dienen – die Geschichte einiger der wichtigsten Arzneimittel beginnt bei der Naturstoffchemie. Angesichts der enormen Fortschritte in der Trenntechnik, der Strukturaufklärung mit physikalischen Methoden und der Identifizierung spezifischer zellulärer Angriffspunkte scheinen die Aussichten für Naturstoffe in der Wirkstoffsuche besser denn je.^[1,2]

In seltenen Fällen sind die aus dem Screening stammenden Verbindungen so außergewöhnlich, daß sie zu „Meilensteinen“ für die chemische Synthese werden. Obwohl im Laufe einer Totalsynthese einfachere Analoga für die Wirkstoffsuche anfallen können, hängt diese Einstufung als „Meilenstein-Verbindungen“ nicht unbedingt von einem erkennbaren pharmazeutischen Nutzen ab, sofern die molekulare Architektur genügend Neuartiges bietet. Die Struktur allein ist in diesen Fällen Herausforderung genug für die chemische Synthese. Unser präparatives Wissen wird durch solche Aufgaben erweitert, was sich wiederum positiv auf Projekte mit potentiellen medizinischen Anwendungen auswirkt.

[*] Prof. Dr. S. J. Danishefsky, D. Meng
Laboratory for Bioorganic Chemistry
Sloan-Kettering Institute for Cancer Research
1275 York Ave., New York, NY 10021 (USA)
Fax: (+1) 212-772-8691
E-mail: s-danishefsky@ski.mskcc.org
und
Department of Chemistry, Columbia University
Havemeyer Hall, New York, NY 10027 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health unterstützt (Förder-Nr.: HL 25848 und CA 28824 (S.J.D.) sowie CA-08748 (Sloan Kettering Institute Core Grant)). D.M. dankt der US Army für ein Doktorandenstipendium (Förder-Nr. F33 US Army DAMD 17-97-1-7146). Wir danken George Sucknick für die Aufnahme von Massenspektren.