

Stickstoffmonoxid (Air Products, 2.0% in He) wurden wie geliefert eingesetzt. Die Eingangskonzentrationen von NO und NH<sub>3</sub> waren 2000 ppm, die O<sub>2</sub>-Konzentration betrug 20000 ppm. Der Gesamtvolumenstrom wurde auf 17.3 mL·min<sup>-1</sup> eingestellt, um eine GHSV von 8000 h<sup>-1</sup> zu erreichen. Die Reaktionstemperatur wurde mit einem ins Katalysatorbett eingeführten Thermoelement (Typ K) gemessen. Die Reaktanten und Reaktionsprodukte wurden online durch Massenspektrometrie analysiert. Für die XRD-, NH<sub>3</sub>-FT-IR-, XPS- und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen (TDP = Temperatur-programmierte Desorption) wurden Katalysatoren verwendet, die zuvor 2 h bei 400 °C calciniert worden waren.

Eingegangen am 19. Juni 2000,  
ergänzte Fassung am 12. März 2001 [Z15282]

- [1] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* **1988**, 2, 369–531.
- [2] M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.* **1980**, 62, 140–148.
- [3] F. Janssen, F. van den Kerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5921–5927.
- [4] J. A. Odriozola, J. Soria, G. A. Somarjai, H. Heinemann, J. F. Garcia de la Banda, M. Lopez Granados, J. C. Conesa, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 240–246.
- [5] S. C. Wood, *Chem. Eng. Prog.* **1994**, 90, 32–38.
- [6] J. A. Dumesic, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, T. Slabik, *J. Catal.* **1996**, 163, 409–417.
- [7] M. de Boer, A. J. van Dillen, D. C. Koningsberger, F. J. J. G. Janssen, T. Koerts, J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72, 133–145.
- [8] L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1992**, 1, 297–316.
- [9] M. Yoshikawa, A. Yasutake, I. Mochida, *Appl. Catal. A* **1998**, 173, 239–245.
- [10] Z. Zhu, Z. Liu, S. Liu, H. Niu, *Appl. Catal. B* **1999**, 23, L229–L233.
- [11] H. Schneider, M. Maciejewski, K. Köhler, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, 157, 312–320.
- [12] F. Kapteijn, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, A. Andreini, M. A. Vuurman, A. M. Turek, J.-M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.* **1994**, 150, 94–104.
- [13] J. M. G. Amores, V. S. Escibano, G. Ramis, G. Busca, *Appl. Catal. B* **1997**, 13, 45–58.
- [14] L. J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani, *J. Catal.* **1995**, 155, 117–130.
- [15] A. T. Krishnan, A. L. Boehman, *Appl. Catal. B* **1998**, 18, 189–198.

## Unerwartete Spaltung von Ansa-Ytterbo- und Ansa-Calcoacen: Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_8)_2\text{ZrCl}_2(\text{thf})_3]$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_{12}\text{H}_8$ \*\*

Igor L. Fedushkin,\* Tatyana V. Petrovskaya,  
Mikhail N. Bochkarev,\* Sebastian Dechert und  
Herbert Schumann\*

Wir berichteten kürzlich über die Synthese der C<sub>2</sub>-symmetrischen *trans-rac*-Ansa-Lanthanoacene<sup>[1]</sup>  $[(\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_8)_2\text{M}(\text{thf})_2]$  (M = Yb (**1**), Sm (**2**)) durch reduktive Kupplung von Acenaphthylen (Acen) mit aktiviertem Ytterbium oder Samarium.<sup>[2]</sup> Die im Verlauf dieser Redoxreaktionen gebildeten Acenylradikalanionen dimerisieren zu Biacenylidnanionen, die ihrerseits die gleichzeitig gebildeten M<sup>2+</sup> Kationen stereoselektiv koordinieren. Demgegenüber führt die Reduktion von Acen mit Alkalimetallen nur zur Bildung von Addukten aus den gebildeten Acenylradikalanionen und den entsprechenden Metallkationen.<sup>[3]</sup> Auch Naphthalin und Alkalimetalle bilden Radikalanion-Metallkation-Addukte, die allerdings mit Lanthanoidhalogeniden zu Lanthanoidkomplexen reagieren, die Naphthalindianionen enthalten.<sup>[4]</sup> Betrachtet man die Ähnlichkeiten in der Reaktivität von Acen und Naphthalin gegenüber Metallen, kann man vermuten, dass die Ansa-Lanthanoacene **1** und **2** die chemischen Eigenheiten sowohl von Cyclopentadienylkomplexen als auch von Naphthalinkomplexen in sich vereinigen und entweder unter Erhaltung der Ansa-Ligandenstruktur oder aber als Reduktionsmittel reagieren. Wir berichten hier über die unerwartete Reaktionsweise des Ytterboacenkomplexes **1** und dessen von uns erstmals hergestellten Calciumanalogons.

Der Calcoacenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_8)_2\text{Ca}(\text{thf})_2]$  **3** wird in Ausbeuten von ca. 80% durch Reduktion von Acen mit metallischem, durch Iod aktiviertem Calcium in THF erhalten. Er kristallisiert aus THF oder Benzol in Form gelber, dünner Blättchen, die leider für eine Kristallstrukturuntersuchung ungeeignet waren. Da jedoch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3**, entsprechend jenem des diamagnetischen **1**, für die Ringprotonen nur einen Satz von acht Signalen aufweist

[\*] Dr. I. L. Fedushkin, Prof. Dr. M. N. Bochkarev, T. V. Petrovskaya  
G. A. Razuvaev  
Institute of Organometallic Chemistry  
Russian Academy of Sciences  
Tropinina 49, 603950 Nizhny Novgorod GSP-445 (Russland)  
Fax: (+7) 8312-661497  
E-mail: igorfed@imoc.sinn.ru  
Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. S. Dechert  
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-3142-2168  
E-mail: schumann@chem.tu-berlin.de

[\*\*] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 148. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (I.L.F.) und von der Russian Foundation for Basic Research (Grant 01-03-32631) gefördert. Wir danken Dr. Yuri A. Kurskii und Dr. Vladimir I. Nevodchikov für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der NMR- und ESR-Spektren. – 147. Mitteilung: I. L. Fedushkin, T. V. Petrovskaya, F. Girgsdies, V. I. Nevodchikov, R. Weimann, H. Schumann, M. N. Bochkarev, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **2000**, 1897–1904; *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2000**, 49, 1869–1876.

und das IR-Spektrum von **3** mit den IR-Spektren von **1** und **2** völlig identisch ist, liegt es nahe anzunehmen, dass die Molekülstruktur von **3** denjenigen der strukturell eindeutig charakterisierten Lanthanoidanaloga **1** und **2** entspricht.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über katalytisch aktive Ansa-Zirconocene<sup>[5]</sup> studierten wir die Reaktionen der Ansa-Komplexe **1** und **3** mit  $\text{ZrCl}_4$ . So setzt die Reaktion zwischen äquimolaren Mengen des Ytterbiumkomplexes **1** und  $\text{ZrCl}_4$  in THF bereits bei Raumtemperatur spontan ein, und es lassen sich dunkelgrüne Kristalle aus der Lösung isolieren. Die Kristallstrukturanalyse des Produktes zeigt jedoch, dass es sich nicht um das entsprechende Ansa-Zirconoacen handelt. Entgegen unserer Erwartung wurde der Ansa-Biacenylligand zu 86 % unter Bildung von  $[(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2(\text{thf})_3]$  **4** gespalten. In gleicher Weise führt die Reaktion des Calcoacens **3** mit  $\text{ZrCl}_4$  zur Bildung von **4**, allerdings in niedrigeren Ausbeuten.

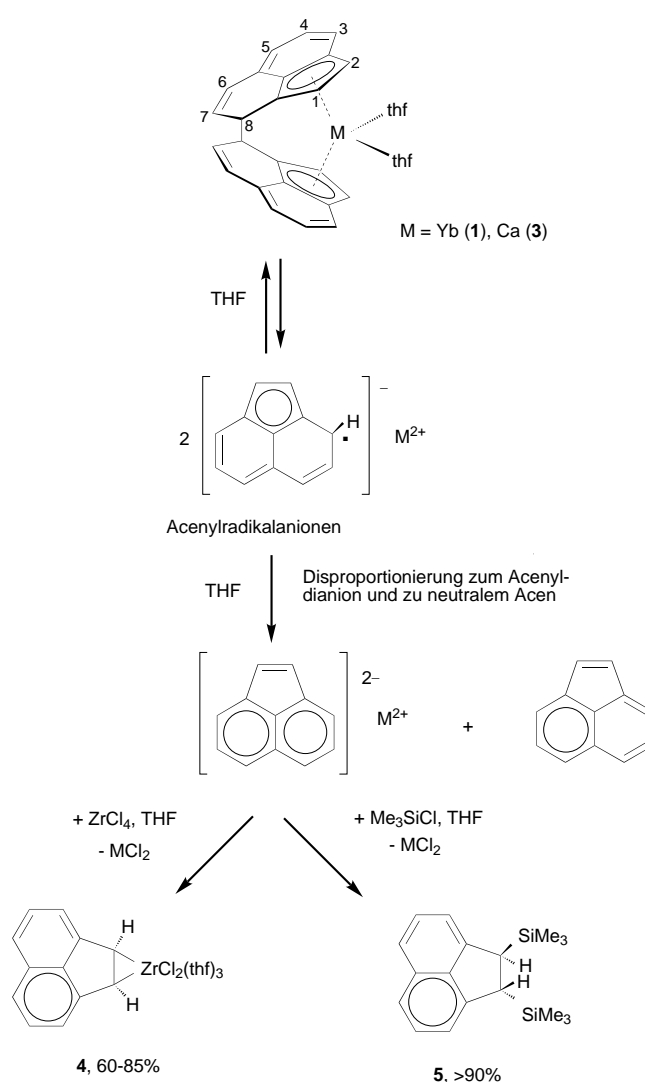
Shapiro et al.<sup>[6]</sup> haben die erfolgreiche Übertragung des Ansa-Bisindenylliganden in  $[(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_2(\eta^5\text{-}4,7\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_4)_2)\text{-Ca}(\text{thf})_2]$  vom Calcium- auf ein Eisenzentrum beschrieben. Die Reaktion dieses Komplexes mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{SMe}_2)_2]$  oder  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  lieferte dagegen ein komplexes Produktgemisch, dessen Komponenten nicht getrennt und identifiziert werden konnten.

Die Verbindung **4** ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Anders als in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1** und **3**, die für die Protonen des Ansa-Liganden einen Satz von acht Signalen aufweisen, treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** nur vier Ringprotonensignale auf, was zeigt, dass das Ansa-Bisacenylligandensystem im Verlauf der Transmetallierung einer Spaltung unterliegt. Das schwache ESR-Signal, das für Lösungen von **1** in THF erhalten wird und dem Acenylradikalanion  $\text{C}_{12}\text{H}_8^-$  zuzuordnen ist ( $A_{\text{H}} = 0.06, 0.3, 0.54, 0.64 \text{ mT}$ ;  $g = 2.0027$ ), deutet darauf hin, dass bereits in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Komplex **1**, den durch Spaltung entstehenden Acenylradikalanionen und den zweiwertigen Ytterbiumkationen vorliegt. In Gegenwart von  $\text{ZrCl}_4$  tritt dann offensichtlich eine Disproportionierung der Acenylradikalanionen zu neutralem Acenaphthylen und aromatischen Acenyl-dianionen ein, wobei letztere mit  $\text{ZrCl}_4$  unter Eliminierung von Ytterbiumdichlorid die Verbindung **4** bilden (Schema 1).

Eine entsprechende Spaltung des Ansa-Bisacenylliganden tritt auch bei der Reaktion von **1** oder **3** mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in THF ein, bei der 1,2-bis(trimethylsilyl)substituiertem Acenaphthen ( $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_{12}\text{H}_8$  **5** in > 90 % Ausbeute entsteht.

Die Molekülstrukturen von **4** (Abbildung 1) und **5** (Abbildung 2) wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> an aus THF bzw. Hexan erhaltenen Einkristallen bestimmt.

In Verbindung **4** entspricht die Koordinationsgeometrie um das Zirconiumatom der einer geringfügig verzerrten pentagonalen Bipyramide wobei die beiden Chloratome die Spitzen der Bipyramide ( $\text{Cl1-Zr-Cl2 } 165.4^\circ$ ) besetzen und die drei THF-Moleküle und der Acenylligand die äquatoriale Ebene bilden. Den Bindungslängen  $\text{Zr-C1}$  (2.270 Å),  $\text{Zr-C5}$  (2.288 Å) und  $\text{C1-C5}$  (1.495 Å) zufolge entsprechen die Bindungsverhältnisse im  $\text{Zr-C1-C5}$ -Fragment eher denen eines Metallacyclus mit  $\sigma\text{-}\eta^2$ -Bindung als denen einer  $\pi\text{-}\eta^2$ -Koordination des Zirconiumatoms. Ebensolche  $\sigma\text{-}\eta^2$ -Bin-



Schema 1. Mechanismus der Bildung von **4** und **5**.

dungsverhältnisse werden von Alt et al. für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{H})(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Zr}(\text{PMe}_3)]^{[12a]}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]^{[12b]}$  beschrieben, während für  $[\text{CpRh}(\text{acen})_2]$  eine  $\pi\text{-}\eta^2$ -Bindung eindeutig dokumentiert ist.<sup>[13]</sup>

Wie die Molekülstruktur von **5** zeigt, sind die beiden Trimethylsilylgruppen an die Kohlenstoffatome C7 und C11  $\sigma$ -gebunden. Sie sind, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, *trans*-ständig. Die C-C-Bindungslängen in **5** liegen im Bereich der entsprechenden Bindungslängen in Acenaphthen.

### Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff oder im Vakuum durchgeführt. Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer bestimmt (Series-II-CHNS/O-2400-Analyzer). Die extreme Empfindlichkeit von **4** gegenüber Luft und Feuchtigkeit verhinderte, dass befriedigende Analyseergebnisse erhalten werden konnten. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-DPX-200-Gerät, die ESR-Spektren mit einem Bruker-200D-SRC-Spektrometer aufgenommen. Das kommerziell erhältliche Acenaphthylen (Aldrich; Reinheit 75 %) wurde durch Sublimation bei  $80^\circ\text{C}/10^{-1}$  Torr gereinigt (Reinheit 85 %; Hauptverunreinigung Acenaphthen (10–15 %)). Die angegebenen Mengen an Acenaphthylen sowie die Produktausbeuten beziehen sich auf reines Acenaphthylen.

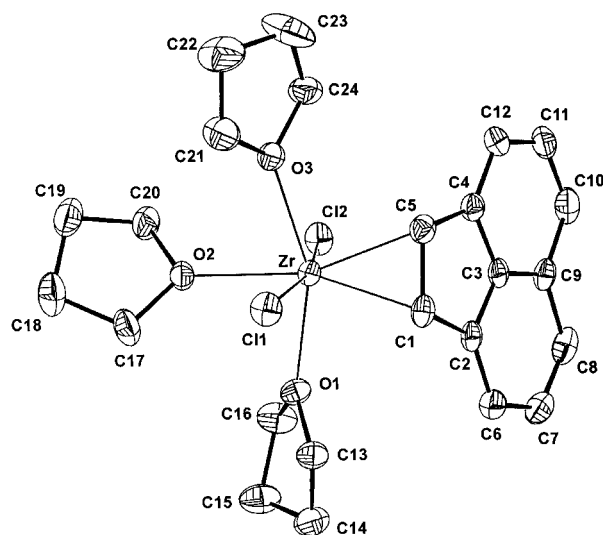


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr–C1 2.4748(10), Zr–C12 2.4498(9), Zr–O1 2.269(2), Zr–O2 2.375(2), Zr–O3 2.292(2), Zr–C1 2.270(3), Zr–C5 2.288(4), C1–C2 1.480(5), C2–C3 1.420(5), C3–C4 1.423(5), C4–C5 1.476(5), C1–C5 1.495(5), C2–C6 1.379(5), C6–C7 1.416(5), C7–C8 1.381(5), C8–C9 1.428(5), C9–C10 1.416(5), C10–C11 1.365(6), C11–C12 1.416(6), C3–C9 1.399(5), C4–C12 1.376(5); C12–Zr–C11 165.36(3), O1–Zr–C1 84.04(11), C5–Zr–O3 83.68(11), O1–Zr–O2 78.69(8), O2–Zr–O3 77.06(9), O1–Zr–O3 155.59(9).

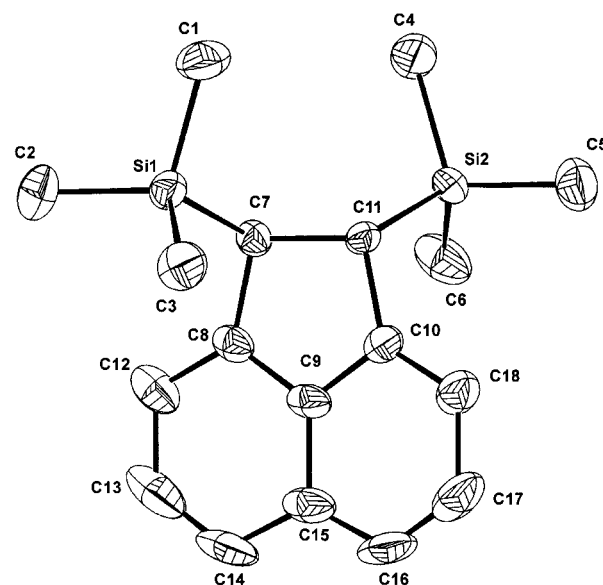


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall. Thermische Ellipsoide bei 30 % Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C7 1.894(4), Si2–C11 1.886(5), C7–C8 1.501(7), C8–C9 1.402(7), C9–C10 1.404(7), C10–C11 1.501(6), C7–C11 1.578(6), C8–C12 1.373(7), C12–C13 1.395(10), C13–C14 1.340(10), C14–C15 1.424(9), C10–C11 1.501(6), C7–C11 1.578(6), C8–C12 1.373(7), C12–C13 1.395(10), C13–C14 1.340(10), C14–C15 1.424(9), C15–C16 1.389(10), C16–C17 1.340(10), C17–C18 1.421(9), C10–C18 1.372(7), C9–C15 1.416(7); C11–C7–Si1 110.3(3), C7–C11–Si2 112.0(3).

**3:** Eine Mischung aus Calciumspänen (2.7 g, 67.3 mmol) und Iod (1.5 g, 5.91 mmol) in THF (50 mL) wurde bei Raumtemperatur solange gerührt, bis die Iodfarbe verschwunden war. Der Hauptanteil des gebildeten  $\text{CaI}_2$  – eine kleine Menge (1–2 mmol) wurde als Reaktionsbeschleuniger im

Gemisch belassen – wurde mit siedendem THF (ca. 100 mL) extrahiert. Zum verbleibenden Calciummetall wurde eine Lösung von Acenaphthylen (1.14 g, 5.9 mmol) in THF (25 mL) gegeben und die Mischung 4 h bei 50 °C gerührt. Die Extraktion des gebildeten gelben, kristallinen Niederschlags mit siedendem THF, Abkühlen und Einengen des Extrakts gaben 1.42 g **3** (78 %); Schmp. > 140 °C (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 6.86 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.2 Hz, 2H; CH,  $\text{H}^3$ ), 6.60 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 9.6, 2.0 Hz, 2H; CH,  $\text{H}^6$ ), 6.39 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.2, 6.4 Hz, 2H; CH,  $\text{H}^4$ ), 6.31 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 3.0 Hz, 2H; CH,  $\text{H}^1$ ), 6.21 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.4 Hz, 2H; CH,  $\text{H}^5$ ), 5.98 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 9.6, 3.4 Hz, 2H; CH,  $\text{H}^7$ ), 5.58 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 3.0 Hz, 2H; CH,  $\text{H}^2$ ), 4.54 (s, 2H; CH,  $\text{H}^8$ ), 3.7 (m, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 1.6 (m, 8H;  $\text{CH}_2$ ); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1180w, 1030s, 880s, 720w, 795s, 745s, 715s  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Ca}$  (488.68): C 78.65, H 6.60; gef.: C 77.81, H 6.38.

**4:** Eine Mischung aus 1.65 g (2.65 mmol) **1** und 0.63 g (2.7 mmol)  $\text{ZrCl}_4$  in THF (35 mL) wurde wenige Minuten bei 20 °C gerührt. Einengen der filtrierten Lösung im Vakuum auf ein Volumen von 5 mL führte zur Abscheidung von 1.21 g **4** (86 %) in Form dunkelgrüner Kristalle; Schmp. > 110 °C (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 6.95 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.2, 7.2 Hz, 2H; CH), 6.57 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.2 Hz, 2H; CH), 6.34 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.2 Hz, 2H; CH), 4.15 (s, 2H; CH), 3.72 (m, 12H;  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (m, 12H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.32 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 147.32, 133.30, 127.41, 127.05, 115.34, 110.65, 87.45.

**5:** Ein Gemisch aus 2.7 g (5.52 mmol) **3** und 1.3 g (11.96 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCl}$  in THF (15 mL) wurde 30 min bei 20 °C und weitere 10 min bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit Hexan (215 mL) extrahiert. Die Kristallisation aus Hexan lieferte 1.52 g **5** (93 %) als große, farblose Kristalle; Schmp. 121 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 7.43 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.8 Hz, 2H; CH), 7.35 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.8, 6.6 Hz, 2H; CH), 7.06 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.6 Hz, 2H; CH), 2.93 (s, 2H; CH), –0.09 (s, 18H;  $\text{CH}_3$ ); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Si}_2$  (298.58): C 72.41, H 8.78; gef.: C 72.25, H 8.92.

Eingegangen am 19. Februar 2001 [Z16635]

- [1] Die Bezeichnung „Metalloacene“ besagt, dass sich diese Metallocene von Acenaphthylen ableiten.
- [2] I. L. Fedushkin, S. Dechert, H. Schumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 584–586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 561–563.
- [3] a) F. Gerson, B. Weidmann, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1873–1878; b) W. E. Rhine, J. H. Davis, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 139–149; c) H. Bock, C. Arad, C. Näther, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 1–13.
- [4] a) I. L. Fedushkin, M. N. Bochkarev, H. Schumann, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 145–151; b) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, H. Schumann, J. Demtschuk, *Chem. Commun.* **1997**, 1783–1784; c) M. N. Bochkarev, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 783–794.
- [5] a) R. L. Halterman, D. R. Fahey, E. F. Bailly, D. W. Dockter, O. Stenzel, J. L. Shipman, M. A. Khan, S. Dechert, H. Schumann, *Organometallics* **2000**, *19*, 5464–5470; b) R. L. Halterman, H. Schumann, F. Dübner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 12–19.
- [6] P. J. Shapiro, K. M. Kane, A. Vij, D. Stelck, G. J. Matore, R. L. Hubbard, B. Caron, *Organometallics* **1999**, *18*, 3468–3473.
- [7] Kristallstrukturdaten: Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71093 Å), Graphitmonochromator,  $T$  = 173 (**4**), 293 K (**5**), Absorptionskorrektur mit SADABS,<sup>[8]</sup> Strukturlösungen mit Direkten Methoden (SHELXS-97<sup>[9]</sup>), Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-97<sup>[10]</sup>) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome mit festen isotropen Temperaturfaktoren ( $U_{\text{iso}}$  = 0.08 Å<sup>2</sup>) in berechneten Positionen. Zur geometrischen Analyse der Strukturen wurde das PLATON-Programm<sup>[11]</sup> herangezogen. Datensammlung für **4**: Kristallgröße 0.42 × 0.30 × 0.24 mm, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a$  = 25.2916(7),  $b$  = 16.8904(5),  $c$  = 10.9754(3) Å,  $V$  = 4688.5(2) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  =  $1.503 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\mu$  = 0.720 mm<sup>–1</sup>,  $F(000)$  = 2192,  $3.2^\circ \leq 2\theta \leq 52.0^\circ$ ,  $-31 \leq h \leq 29$ ,  $-20 \leq k \leq 12$ ,  $-13 \leq l \leq 13$ , 29774 gesammelte Daten, 4597 unabhängige Daten ( $R_{\text{int}}$  = 0.0996), 3439 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 271 verfeinerte Parameter,  $\text{GOF}(F^2)$  = 1.110, endgültige  $R$ -Werte ( $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ):  $R_1$  = 0.0483,  $wR_2$  = 0.0949; max./min. Restelektronendichte 0.842/

–0.829 e Å<sup>-3</sup>. Datensammlung für **5**: Kristallgröße 0.76 × 0.58 × 0.42 mm, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*, *a* = 9.1647(1), *b* = 22.9299(6), *c* = 9.3960(2) Å, β = 111.067(1)°, *V* = 1842.55(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.076 × 10<sup>3</sup> kg m<sup>-3</sup>, μ = 0.183 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 648, 3.6° ≤ 2θ ≤ 50.0°, –10 ≤ *h* ≤ 7, –27 ≤ *k* ≤ 26, –11 ≤ *l* ≤ 11, 11 114 gesammelte Daten, 3206 unabhängige Daten (*R*<sub>int</sub> = 0.1493), 1833 Daten mit *I* > 2σ(*I*), 187 verfeinerte Parameter, GOF(*F*<sup>2</sup>) = 1.045, endgültige *R*-Werte (*R*<sub>1</sub> = Σ||*F*<sub>o</sub>| – |*F*<sub>c</sub>||/Σ|*F*<sub>o</sub>|, *wR*<sub>2</sub> = [Σ*w*(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> – *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>/Σ*w*(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>): *R*<sub>1</sub> = 0.0903, *wR*<sub>2</sub> = 0.2057; max./min. Restelektronendichte 0.519/–0.445 e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-158204 (**4**) und -158205 (**5**) 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).

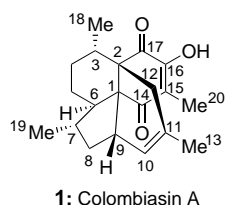
- [8] G. M. Sheldrick, Empirical Absorption Correction Program, Universität Göttingen, **1996**.  
 [9] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1990**.  
 [10] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.  
 [11] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, University of Utrecht, **2000**.  
 [12] a) E. H. Licht, H. G. Alt, W. Milius, S. Abu-Orabi, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 560, 69–75; b) H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, C83–C85.  
 [13] J. Müller, C. Hirsch, K. Qiao, K. Ha, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1441–1448.

## Totalsynthese von Colombiasin A\*\*

K. C. Nicolaou,\* Georgios Vassilikogiannakis, Wolfgang Mägerlein und Remo Kranich

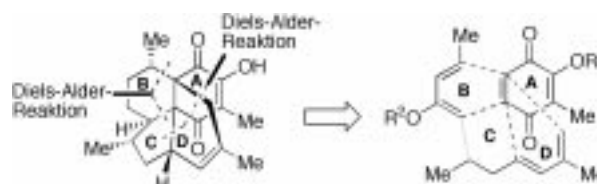
Das strukturell neuartige Diterpen Colombiasin A **1** wurde kürzlich aus einem biologisch aktiven Extrakt (antibiotische

Wirkung gegen *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv) der Gorgonen-Octokoralle (*Pseudopterogorgia elisabethae*) isoliert, die vor der Küste der Insel San Andres (Kolumbien) vorkommt.<sup>[1]</sup> Die Struktur zeichnet sich durch ein tetracyclisches Kohlenstoffgerüst mit vier Methylgrup-



pen, zwei Carbonylgruppen, zwei Doppelbindungen und einer Hydroxygruppe aus. Ferner enthält diese beispiellose Molekülstruktur sechs stereogene Zentren, darunter zwei benachbarte quartäre Kohlenstoffatome. Trotz der eleganten spektroskopischen Untersuchungen, die zur Aufklärung der Struktur des Colombian-Gerüsts geführt haben, ist die absolute Konfiguration von Colombiasin A **1** immer noch unbekannt. Verstärkt werden die Diskussionen über diesen Naturstoff durch den Vorschlag, dass Elisabethin A (das ebenfalls in *Pseudopterogorgia elisabethae* gefunden wurde<sup>[2]</sup>) die biogenetische Vorstufe von **1** darstellt.<sup>[1]</sup> Hier stellen wir die Totalsynthese von Colombiasin A **1** nach einer Strategie vor, bei der auch das C7-Epimer sowie mehrere andere Analoga erhalten wurden.

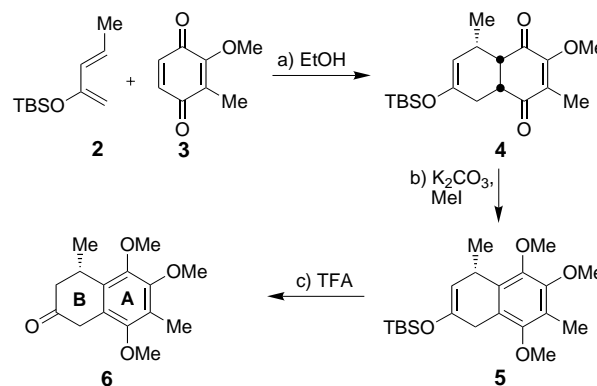
Eine kurze Retrosynthese von Colombiasin A **1** ist in Schema 1 dargestellt. Die Analyse der Zielstruktur legte das Chinon **A** als Grundbaustein nahe. Durch zwei Diels-Alder-Reaktionen, zunächst mit dem Dien **B** (intermolekular),



Schema 1. Retrosynthese von Colombiasin A **1**.

danach mit dem Dien **D** (intramolekular), war der vollständige Aufbau des Molekülgerüsts zu erwarten. Gemäß diesem Plan wäre bei der Synthese zwischen den beiden Cycloadditionen sowohl eine Verknüpfung der Molekülteile **B** und **D** als auch eine Reoxidation des **A**-Ringes zu einer neuen Chinoneinheit nach der Anknüpfung des **B**-Ringes erforderlich. Um die Anbindung des Segments **D** an das Segment **B** (Bindung C6–C7) zu vereinfachen, wurde vorübergehend eine funktionelle Gruppe (R<sup>2</sup>O) im Dien **B** eingebaut, wie in Schema 1 dargestellt. Wie unten beschrieben, waren bei der Ausführung dieser Strategie zwei Ansätze nötig, um zu **1** zu gelangen.

Die Herstellung des ersten Schlüsselintermediats, des Ketons **6**, begann mit der ersten der geplanten Diels-Alder-Reaktionen und ist in Schema 2 zusammengefasst. Dabei



Schema 2. Aufbau des **AB**-Ringsystems **6**. a) EtOH, 25°C, 2 h, 83%; b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.0 Äquiv.), MeI (20 Äquiv.), Aceton, Rückfluss, 48 h, 83%; c) 2-proz. TFA in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C, 2 h, 91%. TFA = Trifluoressigsäure, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

[\*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, Dr. G. Vassilikogiannakis, Dr. W. Mägerlein, Dr. R. Kranich  
 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) 858-784-2469  
 E-mail: kcn@scripps.edu  
 und  
 Department of Chemistry and Biochemistry  
 University of California, San Diego  
 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch die National Institutes of Health (USA) und das Skaggs Institute for Chemical Biology sowie Postdoktorandenstipendien der Bayer AG (für R.K. und W.M.) und großzügige Chemikalienspenden von Abbott, Amgen, ArrayBiopharma, Boehringer-Ingelheim, Glaxo, Hoffmann-La Roche, DuPont, Merck, Novartis, Pfizer und Schering Plough.