

- [84] S. Hosoda u. D. Glick, J. Biol. Chem. 241, 192 (1966).
- [85] P. M. Nair u. L. C. Vinning, Phytochemistry 4, 161 (1965).
- [86] P. M. Nair u. C. S. Vaidyanathan, Phytochemistry 3, 235 (1964).
- [87] D. D. Hagerman, Fed. Proc. 23, 480 (1964).
- [88] B. Peterkofsky u. S. Udenfriend, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 53, 335 (1965).
- [89] B. Samuelsson, E. Granstrom u. M. Hamberg in S. Bergstrom u. B. Samuelsson: Prostaglandins. Nobel Symposium. Interscience, Stockholm 1967, Bd. 2, S. 31.
- [90] C. Anthony u. L. J. Zatman, Biochem. J. 104, 960 (1967).
- [91] H. Rembold u. K. Buff in E. Quagliariello, S. Papa u. C. S. Rossi: Energy Transduction in Respiration and Photosynthesis. Adriatica Editrice Bari 1971, S. 467.
- [92] H. Rembold u. H. Metzger, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 348, 194 (1967).
- [93] M. C. Archer u. K. G. Scrimgeour, Can. J. Biochem. 48, 526 (1970).
- [94] A. M. Bobst, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 541 (1971).
- [95] R. C. Fuller u. N. A. Nugent, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 63, 1311 (1969).
- [96] H. Rembold u. K. Buff, Eur. J. Biochem. 28, 579, 586 (1972).
- [97] M. Tsujita u. D. Sakurai, Proc. Jap. Acad. 41, 230 (1965).
- [98] S. Katoh, Arch. Biochem. 146, 202 (1971).
- [99] M. Obika in [35], S. 413.
- [100] G. Hanser u. H. Rembold, Z. Naturforsch. 19b, 938 (1964).
- [101] R. Harmsen, J. Insect Physiol. 12, 9 (1966).
- [102] J. Cone u. G. Guroff, J. Biol. Chem. 246, 979 (1971).
- [103] S. Kaufman u. D. B. Fisher, J. Biol. Chem. 245, 4745 (1970).
- [104] G. H. Schmidt u. M. Viscontini, Helv. Chim. Acta 47, 2049 (1964).
- [105] H. Rembold u. A. Vaubel, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 351, 1277 (1970).
- [106] H. S. Forrest in [35], S. 155.
- [107] G. H. Schmidt, in [35], S. 399.
- [108] S. Katoh, M. Nagai, Y. Nagai, T. Fukushima u. M. Akino, in [35], S. 225.
- [109] R. Lafont, C. R. Acad. Sci. D 273, 1484 (1971).
- [110] T. Lloyd u. N. Weiner, Mol. Pharmacol. 7, 569 (1971).
- [111] J. Dayman u. G. Guroff, Fed. Proc. 30, 1141 (1971).
- [112] L. I. Woolf, A. Jakobović u. E. Chan-Henry, Biochem. J. 125, 569 (1971).
- [113] A. Suzuki u. M. Goto, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 1869 (1971).
- [114] K. Lind, Eur. J. Biochem. 25, 560 (1972).
- [115] P. A. Friedman, A. H. Kappelman u. S. Kaufman, J. Biol. Chem. 247, 4165 (1972).

ZUSCHRIFTEN

Darstellung und Struktur des Fluoroxo-Komplexes Rb[Mo₂O₂F₉]

Von Arnd Beuter und Wolfgang Sawodny*

Aus ¹⁹F-NMR-Daten wurde bereits mehrfach auf die Existenz dimerer Fluoroxo-Komplexe der Formel [M₂O₂F₉]⁻ (M=Mo und W) geschlossen^[1-3], doch konnten derartige Verbindungen bisher nicht rein isoliert werden. Bei Versuchen, den Komplex [MoOF₅]⁻ darzustellen, erhielten wir Nebenprodukte in wechselnder Menge. Eines davon ließ sich durch die Umsetzung von RbF mit MoOF₄ in flüssigem SO₂ rein gewinnen. Analysenergebnis und Schwingungsspektrum weisen es als Rb[Mo₂O₂F₉]⁻ aus.

Es zeigte sich, daß bei allen von uns zur Darstellung von [MoOF₅]⁻ benutzten Methoden (Umsetzung von feuchtem CsF mit MoF₆ in JF₅ oder SO₂, Umsetzung von Cs₂[MoO₂F₄] mit MoF₆ in SO₂, Umsetzung von K₂MoO₄ mit wasserfreiem HF) der dimere Fluoroxokomplex [Mo₂O₂F₉]⁻ als Hauptprodukt auftritt. Hingegen konnte der analoge Wolfram-Komplex [W₂O₂F₉]⁻ als Verunreinigung von Cs[WO₅] und Cs[WF₆] zwar schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden (ν_{WO} bei 1032(st) und 1047(ss) cm⁻¹), ließ sich aber bisher nicht rein isolieren^[4].

Obwohl sich die Schwingungsspektren des Rb[Mo₂O₂F₉]⁻ noch nicht vollständig zuordnen lassen (Tabelle 1), können aus ihnen bereits einige Rückschlüsse auf die Struktur des [Mo₂O₂F₉]⁻-Ions gezogen werden. Die über 1000 cm⁻¹ – also sehr hoch – liegenden beiden MoO-Valenzschwingungen zeigen, daß es sich um endständige O-Atome han-

deln muß (d.h. daß keine Mo—O—Mo-Brücke vorliegt), und daß an ein Mo-Atom jeweils nur ein Sauerstoff gebunden sein kann^[5]. Neben den Valenzfrequenzen der endständigen F-Atome (579 bis 689 cm⁻¹) tritt eine IR-Bande bei 422 cm⁻¹ auf, die ihrer Lage nach weder diesen noch Deformationsschwingungen zugeordnet werden kann. Sie läßt sich plausibel als asymmetrische Mo—F—Mo-Brückenschwingung deuten. Die Deformationsschwingungen (von 321 cm⁻¹ abwärts) sind unvollständig und lassen sich vorerst nicht zuordnen. Die bei allen Spektren mit wechselnder Intensität auftretenden Banden zwischen 900 und 1000 cm⁻¹ sind wohl auf Hydrolyseprodukte der sehr feuchtigkeitsempfindlichen Substanz zurückzuführen.

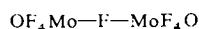
Tabelle 1. IR- und Raman-Spektren von Rb[Mo₂O₂F₉]⁻ [a].

IR [cm ⁻¹]	Raman [cm ⁻¹]	Zuordnung
1033 s	1033 m	ν_{MoO} sym.
1022 st	984 s	ν_{MoO} asym.
974		
953	930 ss	siehe Text
935	689 Sch	
	660 stt	
635 s	685 st	ν_{MoF} sym.
	576 s	ν_{MoF} asym.
422 m	321 m	$\nu_{Mo-F-Mo}$ asym.
310 s	310 s	Deformations- schwingungen
284 st		
270 m		

[a] Das IR-Spektrum einer Nujolverreibung wurde mit einem Gitterspektrographen des Typs Perkin-Elmer 325 aufgenommen, das Raman-Spektrum am Kristallpulver in einer Glaskapillare mit dem Coderg-Gerät PH 1 unter Anregung mit der blauen (4880 Å) und grünen (5140 Å) Linie eines Ar/Kr-Mischgaslasers.

[*] Dipi.-Chem. A. Beuter und Prof. Dr. W. Sawodny
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
79 Ulm, Oberer Eselsberg

Unter der Annahme der Koordinationszahl 6 am Metallatom halten wir daher die Struktur



für wahrscheinlich. Das Intensitätsverhältnis von 1:8 im ^{19}F -NMR-Spektrum^[1-3] legt den Schluß nahe, daß sich die MoO-Bindungen in *trans*-Stellung zur F-Brücke befinden. Ob die F-Brücke gewinkelt ist und ob die äquatorialen F-Atome der beiden über eine Ecke verbundenen Oktaeder auf Lücke oder auf Deckung stehen, läßt sich vorerst nicht feststellen.

Experimentelles:

In einer Apparatur aus Pyrexglas werden unter N_2 -Atmosphäre 10 mmol MoOF_4 mit 3 mmol RbF in flüssigem SO_2 bei -20 bis -30°C 2 Std. gerührt. Alle Gefäße und Substanzen müssen gut getrocknet sein. Schon nach kurzer Zeit beginnt das sehr feinkristalline Reaktionsprodukt auszufallen. Nach Abpumpen des SO_2 und des überschüssigen MoOF_4 unter allmählichem Erwärmen auf 100°C erhält man $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_9]$ als feines, hell blaugraues Pulver. Die Substanz ist äußerst empfindlich gegen Hydrolyse, bei der intensive Blaufärbung eintritt. Vermutlich ist die leichte Färbung unserer Proben auf geringfügige Hydrolyse zurückzuführen, d. h. ganz reines $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_9]$ dürfte weiß sein. Bei der geschilderten Umsetzung entsteht $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_9]$ unabhängig von den Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe stets als einziges Produkt.

Eingegangen am 8. August 1972 [Z 701]

- [1] Yu. A. Buslaev, Yu. V. Kokunov u. V. A. Bochkareva, Dokl. Akad. Nauk SSSR 201, 355 (1971).
[2] J. I. Darragh, A. M. Noble u. D. M. A. Winfield, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1745 (1970).
[3] F. N. Tebbe u. E. L. Muettterties, Inorg. Chem. 7, 172 (1968).
[4] A. Beuter u. W. Sawodny, noch unveröffentlicht.
[5] W. Sawodny u. A. Beuter, Z. Anorg. Allg. Chem. 381, 1 (1971).

Totalsynthese der D-Aldgarose^[1]

Von Hans Paulsen und Hartmut Redlich^[1]

Aldgamycin E, ein neutrales Makrolid-Antibioticum aus *Streptomyces lavendulae*, enthält neben Mycinose als weitere Zuckerkomponente Aldgarose^[2, 3], ein komplex verzweigtes Monosaccharid, bei dem die Stereochemie der Seitenkette bisher nicht aufzuklären war. Es ist uns gelungen, mit Hilfe des Seebachschen Verfahrens^[4] der Addition von 1,3-Dithian-Anionen an Carbonylverbindungen die gewünschte Seitenkette einzuführen^[5] und auf diesem Wege die vier möglichen isomeren Methyl-β-D-alddgaroside zu synthetisieren. Der Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit den Angaben über das Naturprodukt erlauben eine eindeutige konfigurative Zuordnung.

Ausgangsmaterial für die Synthese ist D-Galaktose-pentaacetat (1), das mit HBr die Dibromverbindung (2) liefert, die sofort in das Methylglycosid (3) ($\text{Fp}=93^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}=-5.3^\circ$, Ausbeute 72%) übergeführt wird. Hydrierung von (3) ergibt (4)^[6], aus dem hydrolytisch das

[*] Prof. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. H. Redlich
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

Methyl-β-D-fucosid (5) erhältlich ist. Reaktion von (5) mit Aceton-dimethylketal liefert selektiv das 3,4-Acetal (6) (Sirup, $[\alpha]_D^{20}=+24.5^\circ$, Ausbeute quantitativ), das in den 2-Benzyläther (7) (Sirup, $[\alpha]_D^{20}=+39.8^\circ$, Ausbeute quantitativ) überführbar ist. Nach saurer Abspaltung der Acetalgruppe von (7) zu (8) (Sirup, $[\alpha]_D^{20}=+10.0^\circ$, Ausbeute quantitativ) wird das Ditosylat (9) ($\text{Fp}=165^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}=+35.0^\circ$, Ausbeute 75%) dargestellt. Nach einem von uns entwickelten Verfahren^[7] können 1,2-cis-Di-O-tosylpyranosen mit Hydrazin in Desoxyketosen übergeführt werden. Hierbei wird die axiale O-Tosylgruppe in eine Desoxy-, die äquatoriale O-Tosylgruppe in eine Ketogruppe umgewandelt. Diese Reaktion gelingt auch mit (9), wobei primär das 3-Ulosehydrazon (10) entsteht, das sofort mit Salicyldehyd zur freien 3-Ulose (11) (Öl, $[\alpha]_D^{20}=-64.0^\circ$, Ausbeute 65%) gespalten wird.

Die 3-Ulose (11) läßt sich mit 2-Methyl-2-lithio-1,3-dithian^[4] bei -70°C in THF umsetzen, wo die Dithianzucker (14) und (12) im Verhältnis 3:2 entstehen (Sirup, $[\alpha]_D^{20}=-7.4^\circ$, bzw. Sirup, $[\alpha]_D^{20}=+2.1^\circ$, Ausbeute zusammen 80%). Die 2-Methyl-1,3-dithian-Seitenkette verhält sich ähnlich wie eine tert.-Butylgruppe. Daraus nehmen (14) und (12) Konformationen ein, in denen die Seitenkette äquatorial angeordnet ist, was dazu führt, daß (12) eine umgekehrte Sesselform bevorzugt. Dieser Befund ist wichtig, denn er erlaubt durch Bestimmung der Sesselform durch vollständige NMR-Analyse eine konfigurative Zuordnung am Verzweigungspunkt für beide Isomeren, die auf anderem Wege nicht möglich ist. Die Entschwefelung von (14) mit HgCl_2/HgO ergibt das Keton (15) ($\text{Fp}=107^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}=-0.8^\circ$, Ausbeute 37%), von (12) das Keton (13) ($\text{Fp}=73^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}=-8.6^\circ$, Ausbeute 21%). In (13) ist die Seitenkette sterisch nicht mehr so anspruchsvoll, so daß jetzt wieder die normale $^4\text{C}_1$ -Konformation mit axialer Acetylgruppe bevorzugt wird.

Die Ketone (13) und (15) ergeben bei der Reduktion mit NaBH_4 jeweils zwei Alkohole; aus (15) entstehen die Alkohole (16) und (17). Beide Alkoholpaare ließen sich trennen, und alle vier Alkohole wurden mit Diphenylcarbonat in die vier 3,7-Carbonate übergeführt, (17) in (18) ($\text{Fp}=181^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}=-14.9^\circ$, Ausbeute 70%). Hydrierende Abspaltung der Benzylgruppe aus allen vier Carbonaten ergibt die vier isomeren Methyl-β-D-alddgaroside, von denen sich die Verbindung (19) ($\text{Fp}=178$ bis 180°C , $[\alpha]_D^{20}=-43.5^\circ$) nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, Schmelzpunkt und optischer Drehung als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen Methylaldgarosid B^[2] erwies.

Die konfigurative Zuordnung in der Seitenkette am C-7 ergibt sich aus folgenden Befunden: In (18) und dem Carbonat aus (16) stehen an C-7 der Seitenkette eine Methylgruppe bzw. ein Proton in einer quasi-1,3-diaxialen Anordnung zur O-Benzyl-Gruppe an C-2. Für beide Anordnungen wird eine Verschiebung des entsprechenden NMR-Signals zu tiefem Feld beobachtet. Nach den Regeln von Lemieux^[8] und Zürcher^[9] ist eine Zuordnung aus diesem Befund möglich.

Für den Alkohol (16) sollte nach den Vorstellungen von Lemieux^[10] und den ab-initio-Rechnungen von Jeffrey und Pople^[11] sowie Wolfe^[12] die in (16) gezeichnete *gauche*-Konformation erheblich bevorzugt sein. Beim Alkohol (17) ist keine Bevorzugung einer der beiden möglichen *gauche*-Konformationen zu erkennen. Schätzt man unter dieser Voraussetzung die optische Drehung ab, und verwendet dafür die empirischen Standard-Beträge von Lemieux^[13] für alle asymmetrischen Konformations-Elemente, so ergibt sich, daß (17) eine negativere optische