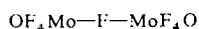


Unter der Annahme der Koordinationszahl 6 am Metallatom halten wir daher die Struktur



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. Durragh, A. M. Noble u. D. M. A. Winfield, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1745 (1970).

[3] F. N. Tebbe u. E. L. Muetterties, 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^[*]

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-aldgaroside 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

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 Salicylaldehyd zur freien 3-Ulose (11) (Öl, $[\alpha]_D^{20} = -64.0^\circ$, Ausbeute 65%) gespalten wird.

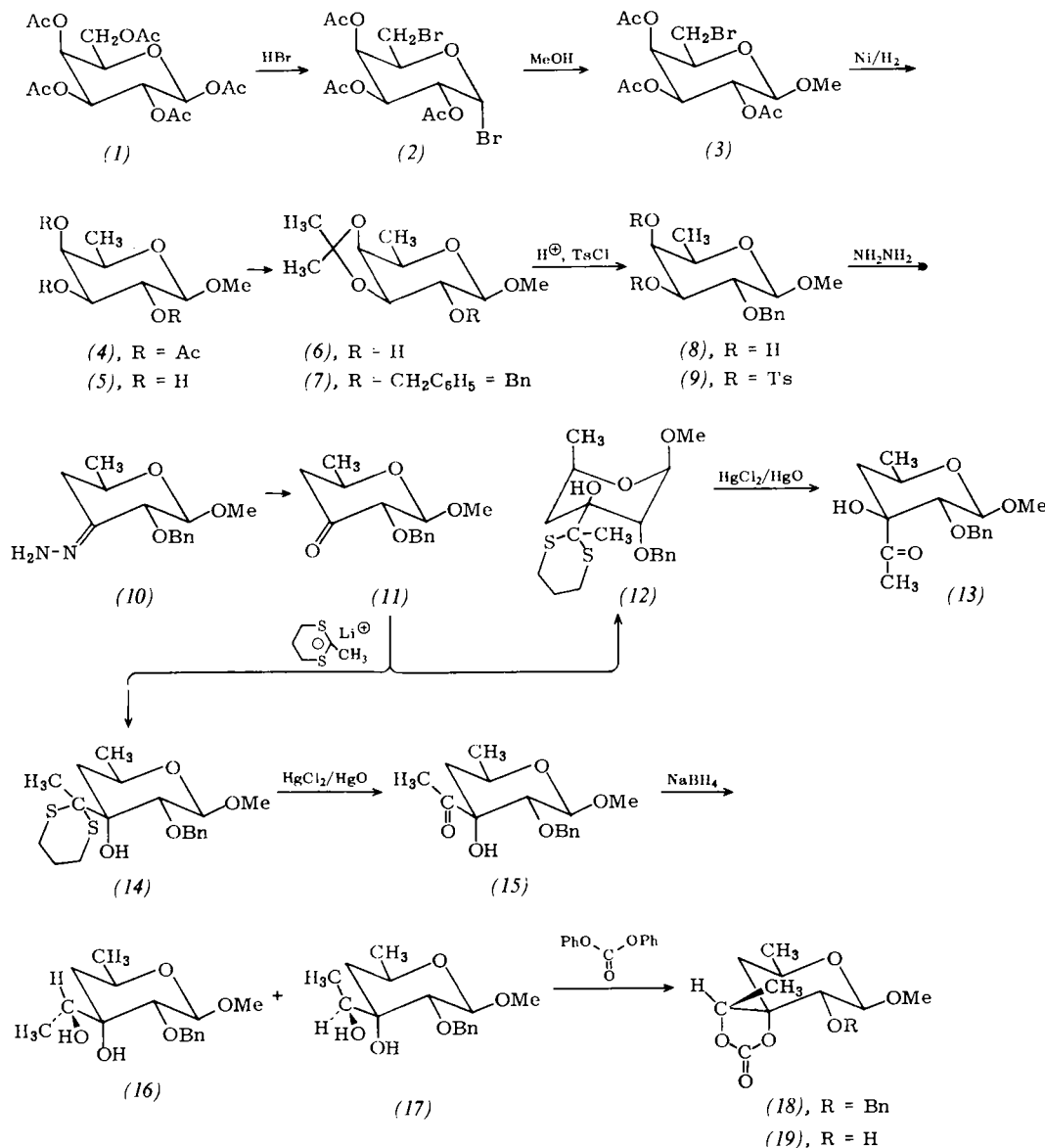
Die 3-Ulose (11) läßt sich mit 2-Methyl-2-lithio-1,3-dithian^[4] bei -70°C in THF umsetzen, wo die Dithianzucker (14) und (12) im Verhältnis 3:2 entstehen (Sirup , $[\alpha]_D^{20} = -7.4^\circ$, bzw. Sirup , $[\alpha]_D^{20} = +2.1^\circ$, Ausbeute zusammen 80%). Die 2-Methyl-1,3-dithian-Seitenkette verhält sich ähnlich wie eine tert.-Butylgruppe. Daher 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-aldgaroside, von denen sich die Verbindung (19) ($\text{Fp} = 178$ bis 180°C , $[\alpha]_D^{20} = -43.5^\circ$) nach ^1H -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

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



Drehung als (16) zeigen sollte (gefunden: (17), $[\text{M}]_{\text{D}}^{20} = -109^\circ$; (16), $[\text{M}]_{\text{D}}^{20} = -57.5^\circ$). Die beiden Methoden sind voneinander unabhängig und führen zum gleichen Ergebnis, daß nämlich am C-7 von (19) eine (S)-Konfiguration vorliegt.

[11] G. A. Jeffrey, J. A. Pople u. L. Radom, Carbohydrate Chem., im Druck.

[12] S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel u. J. G. Csizmadia, J. Chem. Soc. B 1971, 136; S. Wolfe, Accounts Chem. Res. 5, 102 (1972).

[13] R. U. Lemieux u. J. C. Martin, Carbohydrate Res. 13, 139 (1970).

Eingegangen am 9. August 1972 [Z. 702]

[1] 3. Mitteilung über verzweigte Zucker. – 2. Mitteilung: H. Paulsen, V. Sinnwell u. P. Stadler, Chem. Ber. 105, 1978 (1972).

[2] G. A. Ellestad, M. P. Kunstmann, J. E. Lancaster, L. A. Mitscher u. G. Morton, Tetrahedron 23, 3893 (1967).

[3] R. Schmid, H. Grisebach u. W. Karl, Eur. J. Biochem. 14, 243 (1970); H. Grisebach u. R. Schmid, Angew. Chem. 84, 192 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 159 (1972).

[4] D. Seebach, Synthesis 1969, 17; Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969).

[5] H. Paulsen V. Sinnwell u. P. Stadler, Angew. Chem. 84, 112 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 149 (1972).

[6] Die Stufen (1) bis (4) wurden von Prof. C. Pedersen et al., Kopenhagen, ausgearbeitet. Wir danken für die Überlassung der Vorschrift.

[7] H. Paulsen u. D. Stoye, Chem. Ber. 102, 834 (1969).

[8] R. U. Lemieux u. J. D. Stevens, Can. J. Chem. 44, 249 (1966).

[9] R. F. Zürcher, Progr. Nuclear Magnetic Resonance Spectrosc. 2, 205 (1967).

[10] R. U. Lemieux, Pure Appl. Chem. 25, 527 (1971).

Einfluß von Halogenalkanen auf die ¹³C-NMR-Spektren von n-Alkanen

Von Gerhard Bergmann und Joachim Dahm^[*]

Im Vergleich zu den umfangreichen Untersuchungen über Lösungsmittelleffekte in der ¹H-NMR-Spektroskopie ist bei ¹³C-NMR-Spektren darüber bislang relativ wenig bekannt^[1–6]. Die beobachteten Effekte wurden meist als Einfluß von Wasserstoffbrücken^[2,4] oder des polaren Reaktionsfeldes^[3] interpretiert. Neuere Untersuchungen^[5,6] am unpolaren, isotropen Tetramethylsilan deuten jedoch darauf hin, daß auch andere Faktoren, möglicherweise van-der-Waals-Kräfte, einen bedeutenden Einfluß auf die chemische Verschiebung von ¹³C-Signalen haben.

[*] Prof. Dr. G. Bergmann und Dipl.-Chem. J. Dahm, Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität 463 Bochum-Querenburg, Buscheystraße