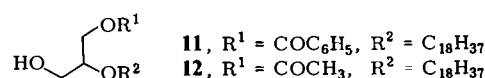
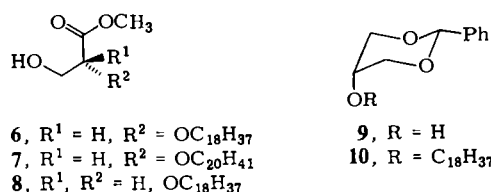


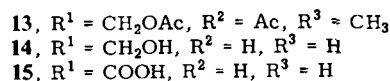
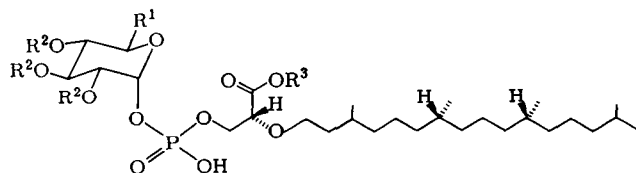
Ein noch besseres Ausgangsmaterial ist die Di-*O*-benzyliden-Verbindung **3**, aus der bestimmte Typen optisch aktiver Glycerin-Derivate mit einem Minimum an Schutzgruppenchemie herstellbar sind; wir synthetisierten daraus **6** und **7** sowie **15**, ein Strukturanalogon des Antibiotikums Moenomycin A^[6].

Alkylierung von **3**^[8] mit 1-Bromooctadecan oder mit 2,3-Dihydrophytylbromid in Dimethylformamid ergab **4** (81%) bzw. **5** (70%). Durch hydrolytische Abspaltung der Benzyliden-Schutzgruppen, Diolsplaltung mit Natriummetaperiodat, Oxidation des Aldehyds mit Silber(II)-oxid und Veresterung der gebildeten Säure wurden die *R*-konfigurierten Glycerinsäure-Derivate **6** (36%) bzw. **7** (56%) erhalten.



Der racemische Ester **8** wurde aus *cis*-5-Hydroxy-2-phenyl-1,3-dioxan **9** synthetisiert. Die *O*-Alkylierung mit 1-Chlorooctadecan (Phasentransfer-Katalyse) ergab **10** (67%). Deslongchamps-Öffnung^[14] von **10** zum Hydroxybenzoat **11**, Jones-Oxidation und Veresterung der Säure lieferte den racemischen Ester **8** (51%, bezogen auf **10**). **8** ist aus **10** auch durch hydrolytische Abspaltung der Benzyliden-Gruppe, Monoacetylierung zu **12**, Jones-Oxidation und Veresterung in einer Gesamtausbeute von 61% zugänglich.

In Gegenwart des optisch aktiven Verschiebungsreagens Eu(tfc)₃ treten im ¹H-NMR-Spektrum von **8** zwei OCH₃-Signale (Verhältnis 1 : 1) auf, im unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektrum von **6** dagegen nur eines: Innerhalb der NMR-Nachweisgrenze entsteht **6** somit bei der Synthese optisch rein.



Zur Herstellung von **15** wurde **7** nach der Phosphorsäurediester-Methode unter Verwendung von 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäurechlorid mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl-1-phosphat zum Diester **13** umgesetzt. Abspaltung der Schutzgruppen mit Lithiumhydroxid ergab das Dilithium-Salz von **14**, das durch katalytische Oxidation in das Glucuronsäure-Derivat **15** (nach Ionenaustausch) umgewandelt wurde.

Moenomycin A gehört zu den aktivsten Hemmsubstanzen der bakteriellen Zellwand-Biosynthese^[6]. Da man den Zusammenhang zwischen seiner sehr komplexen Struktur und der biologischen Wirkung nicht kennt, läßt sich dieses Problem mit Modellsubstanzen wie **15**, die nun gut zugänglich sind, bearbeiten.

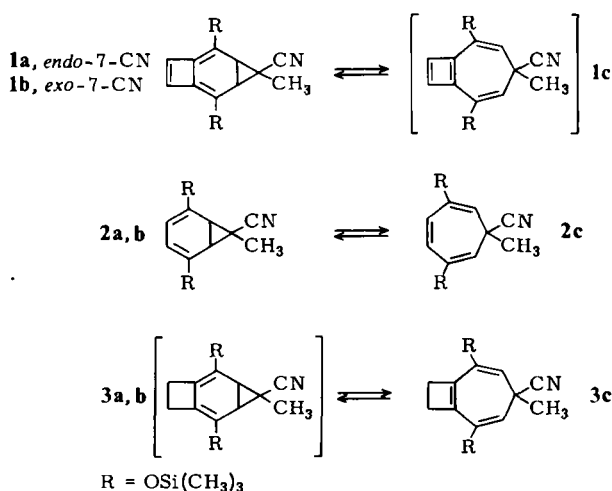
Eingegangen am 6. Juli 1981 [Z 976]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
 Angew. Chem. Suppl. 1982, 361–367

- [1] M. E. Jung, T. J. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6304.
 [5] C. Morpain, M. Tisserand, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1979, 1379.
 [6] P. Welzel, F.-J. Wittler, D. Müller, W. Riemer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 121.
 [8] N. Baggett, P. Stribblehill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1977, 1123.
 [14] P. Deslongchamps, C. Moreau, D. Fréhel, R. Chênevert, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 1204.

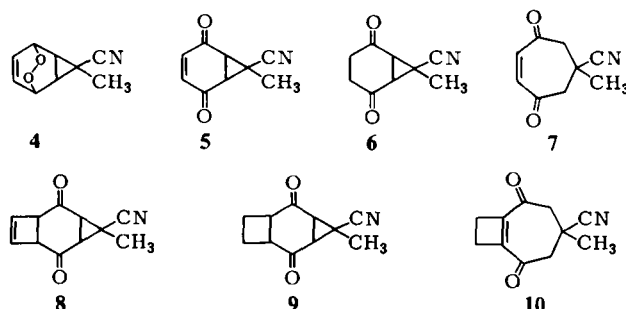
Der Effekt eines anellierten Cyclobuten- oder Cyclobutadienrings auf das Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht**

Von Frank-Gerrit Klärner*, Eckhart K. G. Schmidt, Mahmoud A. Abdel Rahman

Die Frage nach der Antiaromatizität von 1,3-Cyclobutadien war wiederholt Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen^[1]. Im valenztautomeren Gleichgewichtssystem **1a**, **b** \rightleftharpoons **1c** enthält das Cycloheptatrien-Derivat **1c** eine Cyclobutadien-Teilstruktur. Unter der Voraussetzung, daß Cyclobutadien antiaromatisch ist, erwartet man eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Norcaradiene **1a** und **1b**. Wir berichten über Synthese und Eigenschaften der Systeme **1**, **2** und **3**.



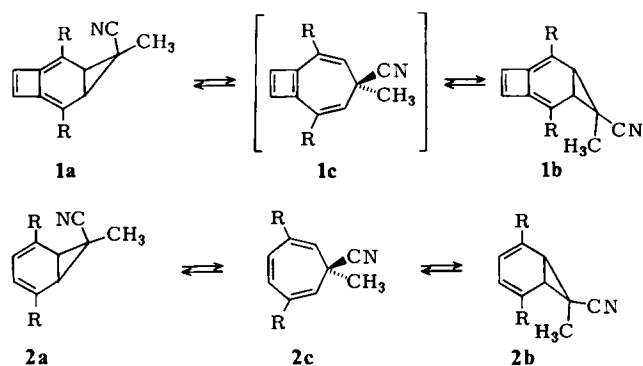
Die Synthesen von **1**, **2** und **3** gehen von 7-Methyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonitril aus^[3]. Addition von ¹O₂ führt zu **4** (Ausb. 96%), aus dem durch Reduktion ((NH₂)₂CS bzw. Pt/H₂) und Oxidation (MnO₂ bzw. CrO₃) **5** (64%) bzw. **6** (54%) hergestellt werden. Photochemische Additionen von Ethin bzw. Ethen an **5** ergeben **8** (97%) bzw. **9** (93%). Durch Umsetzung von **6**, **8** und **9** mit CF₃SO₃—Si(CH₃)₃^[5] erhält man die Enoether **2**, **1** bzw. **3** (80, 75 bzw. 80%).



[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Priv.-Doz. Dr. E. K. G. Schmidt, M. A. Abdel Rahman
 Abteilung für Chemie der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Nach den zwischen $+50^{\circ}\text{C}$ und -100°C gemessenen ^1H -NMR-Spektren liegt **1** als fixiertes Norcaradien-**1a** und **3** als Cycloheptatrien-Derivat **3c** vor. **2** besteht aus einem Gemisch von **2a**, **2b** und **2c** (Gleichgewichtsverhältnis bei -90°C 52:41:7); bei Raumtemperatur ist die Gleichgewichtseinstellung $2a \rightleftharpoons 2c \rightleftharpoons 2b$ bezüglich der NMR-Zeitskala schnell (ΔG^{\ddagger} -Werte zwischen 10 und 14 kcal/mol). Die spektroskopische Zuordnung wird durch die Folgereaktionen von **1**, **2** und **3** bestätigt. Die Hydrolyse der Enoetherfunktionen von **1** führt nur zurück zu **8**. Aus **2** und **3** erhält man dagegen nur die aus **2c** und **3c** gebildeten, offenen Diketone **7** bzw. **10**. Im Norcaradien **1a** findet demnach weder unter den Bildungs- noch Hydrolysebedingungen die in den anderen Systemen **2a** und **3a** rasche Valenzisomerisierung statt. Dies beruht auf dem destabilisierenden Effekt des im Cycloheptatrien-Derivat **1c** anellierten Cyclobutadienrings.



Schema 1. Thermische Valenzisomerisierungen der Norcaradien-Derivate **1a** und **2a**. $k_{1a,1b}$ (60°C) = $(3.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^{\ddagger} = 26.3 \text{ kcal/mol}$; $k_{1b,1a}$ (60°C) = $(8.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^{\ddagger} = 25.8 \text{ kcal/mol}$; $2a \rightarrow 2c$ (-54°C): $\Delta G^{\ddagger} = 11.5$; $2c \rightarrow 2a$ (-54°C): $\Delta G^{\ddagger} = 10.7$; $2b \rightarrow 2c$ (-15°C): $\Delta G^{\ddagger} = 13.3$; $2c \rightarrow 2b$ (-15°C): $\Delta G^{\ddagger} = 12.4$.

Eingegangen am 5. Juni 1981 [Z 975a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 331-337

- [1] Übersicht: T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.
[3] F.-G. Klärner, S. Yaslak, M. Wette, *Chem. Ber.* 110 (1977) 107.
[5] G. Simchen, W. Kober, *Synthesis* 1976, 259.

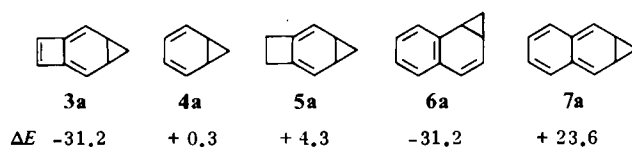
Zum Problem der Antiaromatizität von 1,3-Cyclobutadien: Thermische Valenzisomerisierung des Tricyclo[5.2.0.0^{3,5}]nona-1,6,8-trien-Systems**

Von Frank-Gerrit Klärner*, Eckhart K. G. Schmidt, Mahmoud A. Abdel Rahman und Herbert Kollmar

Ein Kriterium der Antiaromatizität ist die negative Resonanzenergie. Für Cyclobutadien wurden Werte zwischen 0 und -33 kcal/mol berechnet^[2c]; die aus Experimenten abgeleiteten Daten differieren zwischen -11 und -16 kcal/mol ^[2c]. Wir berichten über die negative Resonanzenergie des Cyclobutadiens, die sich aus einer Studie der Gleichgewichte $1a \rightleftharpoons 1c \rightleftharpoons 1b$ und $2a \rightleftharpoons 2b \rightleftharpoons 2c$ ergibt. Das Norcaradien-Derivat **1a** lagert sich – anders als **2a**^[4] – erst beim Erhitzen (60°C) in das Diastereoisomer **1b** bis zum Gleichgewichtsverhältnis (70:30) um. Die für die Isomerisierung $1a \rightleftharpoons 1b$ ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Aktivierungsparameter geben noch keine direkte Information über die Lage der Gleichgewichte $1a \rightleftharpoons 1c$ und $1b \rightleftharpoons 1c$. Für die gleichartigen Valenzisomerisierungen $1c \rightarrow 1a$ und $1c \rightarrow 1b$ sowie $2c \rightarrow 2a$ und $2c \rightarrow 2b$ können in 1. Näherung ähnliche Aktivierungsbarrieren angenommen werden. Aus den in Schema 1 angegebenen kinetischen Daten kann man dann abschätzen, daß die Norcaradiene **1a** und **1b** um jeweils ca. 14 kcal/mol stabiler sind als das Cycloheptatrien-Derivat **1c**.

Um daraus die Antiaromatizität des unsubstituierten Cyclobutadiens zu ermitteln, müssen noch die Effekte der in **1a** bzw. **1b** und in **1c** auftretenden konjugierten Systeme (3,4-Dimethylcyclobuten und 1,2-Divinylcyclobutadien) berücksichtigt werden. Nach einer ab-initio-SCF-Berechnung (5.2/2, minimale Basis)^[2a,b] hat das 3,4-Dimethylen-cyclobuten eine geringe negative Resonanzenergie (-2.7 kcal/mol), während das 1,2-Divinylcyclobutadien durch Resonanz um ca. 4 kcal/mol im Vergleich zu den Komponenten Cyclobutadien und 1,3,5-Hexatrien begünstigt ist.

Mit diesen Korrekturfaktoren ergibt sich eine negative Resonanzenergie des Cyclobutadiens von ca. -21 kcal/mol , ein Wert, der etwa so groß ist wie die positive Resonanzenergie des Benzols.



Schema 2. ab-initio-SCF-Energiewerte (ΔE in kcal/mol) der Norcaradiene **3a** bis **7a** (relativ zu den entsprechenden, nicht abgebildeten Cycloheptatrienen **3c** bis **7c**) [2a, b].

Der Vergleich der experimentellen und berechneten Energiewerte von **1a** und **3a** sowie von **6a**^[7b] zeigt, daß der Einfluß der Antiaromatizität ähnlich wie der der Aromatizität von der Rechnung überschätzt wird.

Eingegangen am 5. Juni 1981 [Z 975b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 338-344

- [2] a) H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4832; b) *ibid.* 102 (1980) 2617; c) Übersicht: T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.
[4] F.-G. Klärner, E. K. G. Schmidt, M. A. Abdel Rahman, *Angew. Chem.* 94 (1982) 136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 2.
[7] b) E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 443.

Neuartige Chlorooxoaluminate**

Von Ulf Thewalt* und Friederike Stollmaier

Bei der reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese von Aren-Übergangsmetall-Komplexen entstehen im allgemeinen salzartige Verbindungen mit Aren-Metall-Kationen und Chloroaluminat-Anionen^[1]. Durch Röntgen-Strukturanalysen haben wir nun auch Produkte mit Chlorooxoaluminat-Ionen charakterisiert. Die stark hydrolyseempfindlichen Komplexverbindungen $[(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)\text{Cr}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_8\text{O}]^- \cdot 1/2 \text{ C}_6\text{H}_6$ ^[2a] und $[(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2\text{Nb}_2\text{Cl}_4]^{2+}[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]^{2-} \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ^[4a] enthalten die neuartigen Anionen **1** und **2**, in denen die O-Atome

[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Priv.-Doz. Dr. E. K. G. Schmidt, M. A. Abdel Rahman, Priv.-Doz. Dr. H. Kollmar, Abteilung für Chemie der Universität, Postfach 102148, D-4630 Bochum 1.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Prof. Dr. U. Thewalt, F. Stollmaier, Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.