

bilden sich primär die Iminiumsalze, die nach Art einer Pictet-Spengler-Reaktion weiterreagieren. Von **7a**-**7e** wird jeweils nur ein Diastereomer gebildet. Die Reaktion ist vermutlich – außer bei **7c** und **7e** – thermodynamisch kontrolliert, da bei Umsetzung von **6a** primär auch das Epimer von **7a** entsteht, das jedoch bei längerer Reaktionszeit in **7a**, das thermodynamisch stabilere Produkt mit pseudo-äquatorialer Cyangruppe, umgewandelt wird. Mit Cyclopenten und (*Z*)-2-Buten erhält man die 2-Hydroxytetrahydropyridine **5f** bzw. **5g** und die 1,4-Dihydropyridine **6f** bzw. **6g**; eine Cyclisierung zu den Benzo[*a*]chinolizidinen gelingt, vermutlich aufgrund sterischer Hinderung, nicht.

Eingegangen am 6. November 1981 [Z 128]

- [1] U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* 72 (1972) 1.
- [2] L.-F. Tietze, K. Brüggemann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 540.
- [3] Typische Reaktionsbedingungen: 2.00 mmol Enaminoaldehyd **3** und 80.0 mmol Olefin **4** in 200 mL CH₂Cl₂ werden 1.3–2.5 h (**3d**: 14.5 h) bei –20 °C mit einer Hg-Hochdrucklampe (500 W, Hanau) in einem Duran-Ringreaktor bestrahlt (vgl. Tietze/Eicher: *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart 1981, Seite 13). Nach Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Olefins **4** (außer bei **4d**) wird in 200 mL CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 200 mg Et₃O·BF₃/Al₂O₃ (1 : 2 Mol-%) bei 20 °C (**7e**: –60°–0°) gerührt. Dieses bisher unbekannte Reagens gibt bessere Ausbeuten als Et₃O·BF₃ allein.
- [4] L.-F. Tietze, A. Bergmann, unveröffentlicht.
- [5] **7d**: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (s, 1H, 4-H), 6.64 (s, 1H, 8-H), 6.60 (s, 1H, 11-H), 4.39 (br. d, *J* = 11 Hz, 1H, 11b-H), 3.87 (s, 6H, O—CH₃), 3.72 (m, 1H, 2a-H), 3.67 (s, 3H, O—CH₃), 3.63–3.38 (m, 2H, 6-H), 3.02 (m, 1H, 7-H), 2.68 (m, 1H, 7-H), 2.46 (ddd, *J* = 13 Hz, *J* = 6 Hz, *J* = 3 Hz, 1H, 1a-H), 2.12 (s, 3H, CH₃), 1.72 (dt, *J* = 13 Hz, *J* = 11 Hz; 1H, 1β-H).
- [6] Die diastereomeren Halbaminale **5** reagieren unterschiedlich schnell. Es bilden sich auch geringe Anteile der Dihydropyridine **6** (< 1%), die unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls, allerdings langsamer (innerhalb ca. 30 min), zu **7** cyclisieren.

Einfluß des polymeren Trägers auf Wachstum, Stabilisierung und Agglomeration von kleinen Übergangsmetallclustern bei der Kondensation gasförmiger Metallatome in flüssige arylsubstituierte Polymere**

Von Geoffrey A. Ozin* und Mark P. Andrews

Wir berichten über den Einfluß des Grundgerüsts flüssiger, arylsubstituierter Polymere auf Wachstum, Stabilisierung und Agglomeration von Aren-Übergangsmetallclustern, die als Katalysatoren von Interesse sind^[1]. Metallatome der Gruppen 4A bis 6A reagieren bei tiefen Temperaturen unter verschiedenen Bedingungen^[2–4] mit Arenen zu Spezies der Zusammensetzung (aren)_mM_n (m = 2, n = 1, 2). Komplexe, die bis zu drei Metallatome enthalten, werden in flüssigen α,ω-Diphenyl-oligoethylenoxiden mit drei bis elf Sauerstoffatomen stabilisiert. Im flüssigen Poly(methylphenyl-siloxan) DC510 nimmt die Größe der Cluster (n = 4, 5), ihre Bildungsgeschwindigkeit und ihre Stabilisierung beträchtlich zu. Werden beispielsweise Vanadiumatome mit Benzol oder Toluol cokondensiert (Matrix, 12–77 K), so entstehen (aren)₂V und (aren)₂V₂ mit Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Absorptionen bei λ = 323 bzw. 455 nm. Homo- und Heterodimetallverbindungen werden auch erhalten, wenn Übergangsmetallatome direkt mit Bis(aren)metallkomplexen reagieren^[5].

Molybdänatome, die bei 275–290 K in ein Gemisch flüssiger α,ω-Diphenyl-oligoethylenoxide kondensiert werden, bilden nur Mono-, Di- und Trimetalverbindingen (λ_{max} = 318, 415 bzw. 502 nm); in diesem Medium können auch mit anderen Übergangsmetallatomen keine größeren Cluster (n > 3) synthetisiert werden. In DC510 (250 K) entstehen noch zwei weitere Spezies: ein Vierkern- und ein Fünfkern-Cluster (λ_{max} = 578 bzw. 640 nm). Wird (aren)₂Mo im keine Phenylreste enthaltenden flüssigen Poly(dimethyl-siloxan) DC200 mit Mo-Atomen umgesetzt, so ist das einzige Produkt (aren)₂Mo₂. In flüssigen Medien können also keine Cluster (n ≥ 3) in Abwesenheit von freien Arenen oder Arylresten erhalten werden.

Das Ergebnis der kinetischen Analyse des Wachstums der Mo_n-Spezies in DC510 stützt die Annahme einer stufenweisen Aggregation. Weitere Untersuchungen (Viscosimetrie, ESR, NMR) am System DC510/Mo zeigten die Bedeutung der inter- und intramolekularen Vernetzung durch Bildung von (aren)₂Mo-Komplexen für die Stabilisierung vielkerniger Metallcluster: Für (aren)_mM_n nimmt sie von n = 2 bis n = 5 ab. Die DC510-fixierte (aren)₂Mo₂-Spezies aggregiert diffusionskontrolliert (Reaktion zweiter Ordnung); die Geschwindigkeit und die Aktivierungsenergie der Diffusion sind jeweils eine Funktion der „Beladung“ von DC510 mit Metallatomen, die den Vernetzungsgrad bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Dimerisierung der DC510-fixierten (aren)₂Mo₂-Spezies (290 K) beträgt bei sehr geringer Beladung 4.2 kcal/mol, bei sehr hoher Beladung 14.2 kcal/mol; die Diffusionskoeffizienten betragen hierbei 32.6 · 10^{−16} bzw. 18.7 · 10^{−16} cm²/s. Dies ist ein Hinweis auf die mikroskopische Beweglichkeit des polymeren Trägers, die mit zunehmender Vernetzung abnimmt.

Diese Befunde (auch ESR-, EXAFS-, SIMS- und Raman-Daten) deuten darauf hin, daß Wachstum/Agglomeration von Clustern in Polymeren wie DC510 von mehreren

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, M. P. Andrews

Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario, MSS 1A1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Canada), Strategic Energy Programme, unterstützt.

ren Faktoren abhängen: 1. Von der An- oder Abwesenheit kovalent gebundener Arylreste. - 2. Von Veränderungen der Mikroumgebung des Metallaggregats; Größe und Stabilität der Cluster werden zum Teil durch die Dimensionen und die Zahl der Arylreste der „solvatisierenden“ Hohlräume bestimmt. - 3. Von sterischen Wechselwirkungen zwischen immobilisierten Metallaggregaten, dem polymeren Träger und dem diffundierenden Teilchen (Metallatom, kovalent gebundener Arylrest oder Aggregationsstelle); die diffusionsbedingten Zusammenstöße hängen von der Mikrodynamik des Polymers ab, die eine Funktion der Temperatur und des Vernetzungsgrades ist. - 4. Von Diffusionsfaktoren, die die Geschwindigkeit bestimmen, mit der Metallatome in das Polymer eindringen (um zur Clusterbildung beizutragen oder durch kolloidale Abscheidung „verloren“ zu gehen); auch die Clusteraggregation ist diffusionskontrolliert. - 5. Von Strukturänderungen der Metallaggregate oder der Polymere als Folge der Vernetzung der Makromoleküle; diese Änderungen bestimmen Zahl und Größenverteilung der Cluster und damit die maximal mögliche Beladung des Polymers mit Metallatomen (bei noch größerer Beladung tritt vorwiegend Kolloidbildung ein).

Die Bis(aren)metallkomplexe sind sowohl als „vernetzende“ und/oder kettenverlängernde Agentien als auch als Keime für die Clusterbildung zu betrachten. Die Aggregate sind teilweise durch die Ether-Sauerstoffatome des Oligomer- oder Polymergerüsts „solvatisiert“. Reine Kronenether- oder Kryptand-artige Ligand-M_n-Wechselwirkung (ohne Beteiligung der Arylsubstituenten) ist in diesen Systemen unwahrscheinlich.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 127]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1255–1264

- [1] C. G. Francis, H. X. Huber, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 219; *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6250; G. A. Ozin, C. G. Francis, *J. Mol. Struct.* 59 (1980) 55; *J. Macromol. Sci. Chem.* A 16 (1981) 167.
- [2] M. P. Andrews, G. A. Ozin, C. G. Francis, Vortrag, ACS Meeting (Petroleum Chemistry Division), Las Vegas 1980.
- [3] G. A. Ozin, C. G. Francis, H. X. Huber, M. P. Andrews, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2453.
- [4] G. A. Ozin, M. P. Andrews, C. G. Francis, *Inorg. Synth.*, im Druck.
- [5] G. A. Ozin, M. P. Andrews, *Angew. Chem.* 94 (1982) 219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 212.

Konstitution der Desferriform der Albomycine δ₁, δ₂ und ε**

Von Günter Benz*, Theo Schröder, Jürgen Kurz,
Christian Wünsche, Wolfgang Karl, Gerd Steffens,
Jörg Pfützner und Delf Schmidt

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus dem Stamm *Streptomyces spec.* WS 116 (DSM 1692) wurden drei schwefelhaltige Antibiotika isoliert, die in allen physikalisch-chemischen Eigenschaften mit den von

* Prof. Dr. G. Benz, Dr. T. Schröder, Dr. J. Kurz, Dr. C. Wünsche, Dr. W. Karl, Dr. J. Pfützner, Dr. D. Schmidt
Chemisch-wissenschaftliches Labor Pharma der Bayer AG
Postfach 101709, D-5600 Wuppertal 1

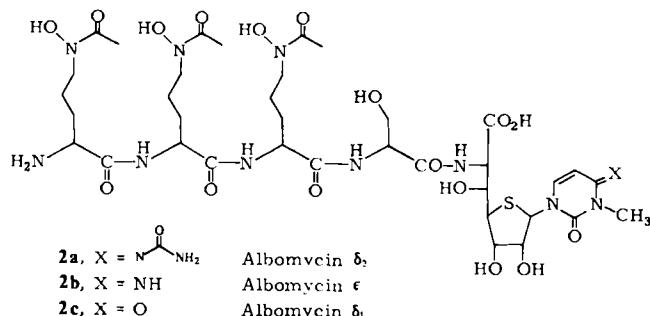
Dr. G. Steffens
Abteilung Physiologische Chemie der Technischen Hochschule
Melatener Straße 211, D-5100 Aachen

** Prof. H. Paulsen (Universität Hamburg) danken wir für Diskussionsbeiträge, Dr. U. Rapp (Finnigan MAT, Bremen) für FAB-Messungen und Prof. Whistler (West Lafayette, IN, USA) für eine Probe des α,β-Anomerengemisches von 4'-Thiocytidin.

Maehr et al.^[2] isolierten Albomycinen δ₁, δ₂ und ε übereinstimmen.

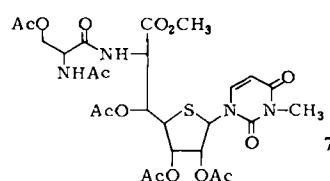
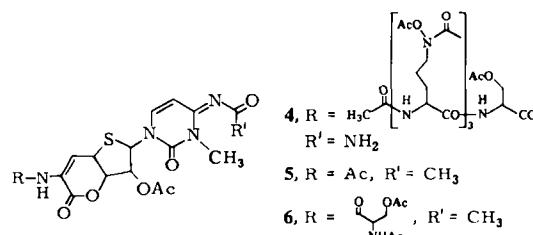
Die 1965 publizierte Konstitution^[5] (Ferriform) für das Albomycin δ₂ wurde später angezweifelt^[2,6].

Nach unseren spektroskopischen Untersuchungen (CD, UV, MS, ¹H-, ¹³C-NMR) hat Albomycin δ₂ die Konstitution **2a**. Durch milde basische Hydrolyse (pH = 8–9, 90 °C, 2 h) entstehen aus **2a** die Albomycine ε und δ₁, denen aufgrund ihrer UV-Spektren die Konstitution **2b** bzw. **2c** zukommt.



Folgendes spricht für die revidierten Konstitutionen **2a**–**2c**:

- 1) Das Verhältnis Ornithin : Serin beträgt nach der Moore-Stein-Analyse 3 : 1^[2]; die Sequenz des offenkettigen Peptids wurde durch Edman-Abbau bestimmt.
- 2) Die N⁴-Substitution im Pyrimidinteil von Albomycin δ₂ kann durch Vergleich der UV- [(0.1 N HCl) λ_{\max} = 304 nm] und ¹³C-NMR-Spektren mit denen von N⁴-Carbamoyl-1,3-dimethylcytosin wahrscheinlich gemacht werden: beide Verbindungen zeigen die gleiche langwellige UV-Absorption und ein ¹³C-NMR-Signal bei δ = 168, das dem Harnstoffcarbonyl-C-Atom zugeordnet wird.



- 3) Die Konstitution des Nucleosidteils beweisen das Peracetat des Albomycins δ₂, **4**, und die Derivate **5**–**7**, deren Konstitution durch UV-, ¹H-NMR- und MS-Spektren sowie bei **4**–**6** durch ¹³C-NMR-Spektren gesichert ist. Aus den ¹H-NMR-Spektren kann die Furanoseform abgeleitet werden. Die 4'-Thiouranosepartialstruktur ergibt sich aus dem Vergleich des Massenspektrums von **5** (Fragment *m/z* 223, Hochauflösung C₉H₁₁N₂O₂S; Base + C₂HS)^[10] und des ¹³C-NMR-Spektrums von **4** mit den entsprechenden Spektren von 4'-Thiocytidin^[11]. Die Verknüpfung Nucleosid-Peptid wird durch die sechsringhaltigen Nucleoside **6** und **7** bewiesen.