

Fig. 1. Molekülstruktur von 12 im Kristall mit ausgewählten Abständen [Å] und Winkeln [°]. Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 7.4857(6)$, $b = 14.318(1)$, $c = 7.8940(4)$ Å, $\beta = 102.223(5)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.061 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $\mu = 15.795$ ($\text{Cu K}\alpha$), $\lambda = 1.5418$ Å, $R = 0.0614$, $R_w = 0.0776$ (998 beobachtete Reflexe $I > 2\sigma(I)$, gemessen 1396 Reflexe, 73 verfeinerte Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50545, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

che CH_2 -Gruppe vergrößert, so fungiert dieser Rest nur noch als einzähniger Ligand und führt so zu vierfach koordinierten Al-Atomen in 11 ($\delta(^{27}\text{Al}) = 150$).

Aluminiumtris(acetylacetonat) 16 ist oktaedrisch aufgebaut. Entsprechend der Hexakoordination findet man $\delta(^{27}\text{Al})$ bei kleineren Frequenzen und relativ geringe Halbwertsbreiten $\omega_{1/2}$. Assoziante, die formal den bisher nicht näher untersuchten Dialkoxy(alkyl)aluminium-Verbindungen $(\text{R}(\text{RO})_2\text{Al})_n$ entsprechen, zeigen Signale im Bereich für vier- und sechsfach koordinierte Al-Atome. Deshalb und in Übereinstimmung mit massenspektroskopischen Befunden charakterisieren wir diese Verbindungen als Mischungen der Tetramere $\text{R}_n\text{Al}_4(\text{OR})_{12-n}$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n = 1 \dots 6$) mit jeweils einem zentralen hexakoordinierten Al-Atom.

Organoaluminiumverbindungen mit ähnlichen terminalen Liganden weisen also je nach Koordinationszahl (3, 4, 5 oder 6) charakteristische chemische Verschiebungen $\delta(^{27}\text{Al})$ auf. Diese Eigenschaft sollte sowohl für strukturchemische als auch für analytische Fragestellungen von Bedeutung sein; unter Berücksichtigung der Linienbreiten könnte sie die Bestimmung von Assoziationsgraden und Gleichgewichten ermöglichen.

Eingegangen am 23. Juni,
ergänzt am 8. August 1983 [Z 426]

- [1] J. W. Akitt, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* VA (1972) 465; R. K. Harris, B. E. Mann: *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, New York 1978, S. 279 ff.; H. Nöth, R. Rühländer, P. Wolfardt, *Z. Naturforsch.* B 37 (1982) 29; M. Dalibart, J. Derouault, P. Granger, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2241.
- [2] Beispiele für Organoaluminium-Komplexe, in denen das Zentralatom fünffach koordiniert ist: S. J. Rettig, A. Storr, B. S. Thomas, J. Trotter, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 666; R. A. Forder, K. Prout, *ibid.* B 30 (1974) 2312; Y. Kai, N. Yasoka, N. Kasai, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 3397.
- [3] Zur Herstellung der Verbindungen siehe K. Ziegler, H. Lehmkuhl in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XIII/4, Thieme, Stuttgart 1970, S. 23–53 (für 1–7), S. 59–66 (für 8), S. 92 (für 9), S. 78–80 (für 10); für 12: H. Lehmkuhl, R. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.*

705 (1967) 23. Die Verbindungen 11, 13–15 wurden durch Reaktion von Trialkylaluminium mit den entsprechenden Alkoxy- bzw. Dialkylaminoalkoholen im Molverhältnis 1:1 hergestellt.

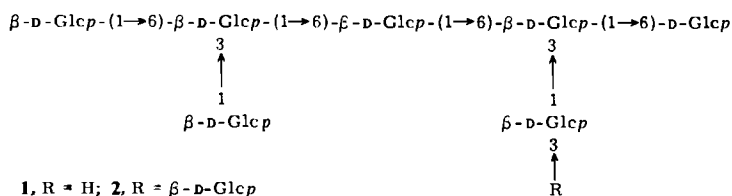
[4] E. G. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 104; H. Lehmkuhl, E. Janssen, unveröffentlicht.

[5] O. T. Brachley, K. C. Racette, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2110.

Synthese eines verzweigten Hepta- und Octasaccharids mit Phytoalexin-Elicitor-Aktivität

Von Petra Ossowski, Åke Pilotti, Per J. Garegg* und Bengt Lindberg

Wird Sojabohnengewebe mit Pilzen wie *Phytophthora megasperma* var. *soiae* infiziert, so ruft ein Elicitor – ein Glucan aus dem Pilzmycel – die Bildung von Phytoalexinen hervor, z. B. von Glyceollin^[1]. Albersheim et al.^[1,2] haben Oligosaccharide mit Elicitor-Aktivität isoliert, und zwar durch enzymatischen Abbau des Glucans, saure Hydrolyse und ausgedehnte Fraktionierung. Die kleinsten Oligosaccharide waren ein Hepta- und ein Octasaccharid mit den vorläufigen Strukturen 1 bzw. 2. Für eine exakte Strukturbestimmung waren die isolierten Mengen zu gering.

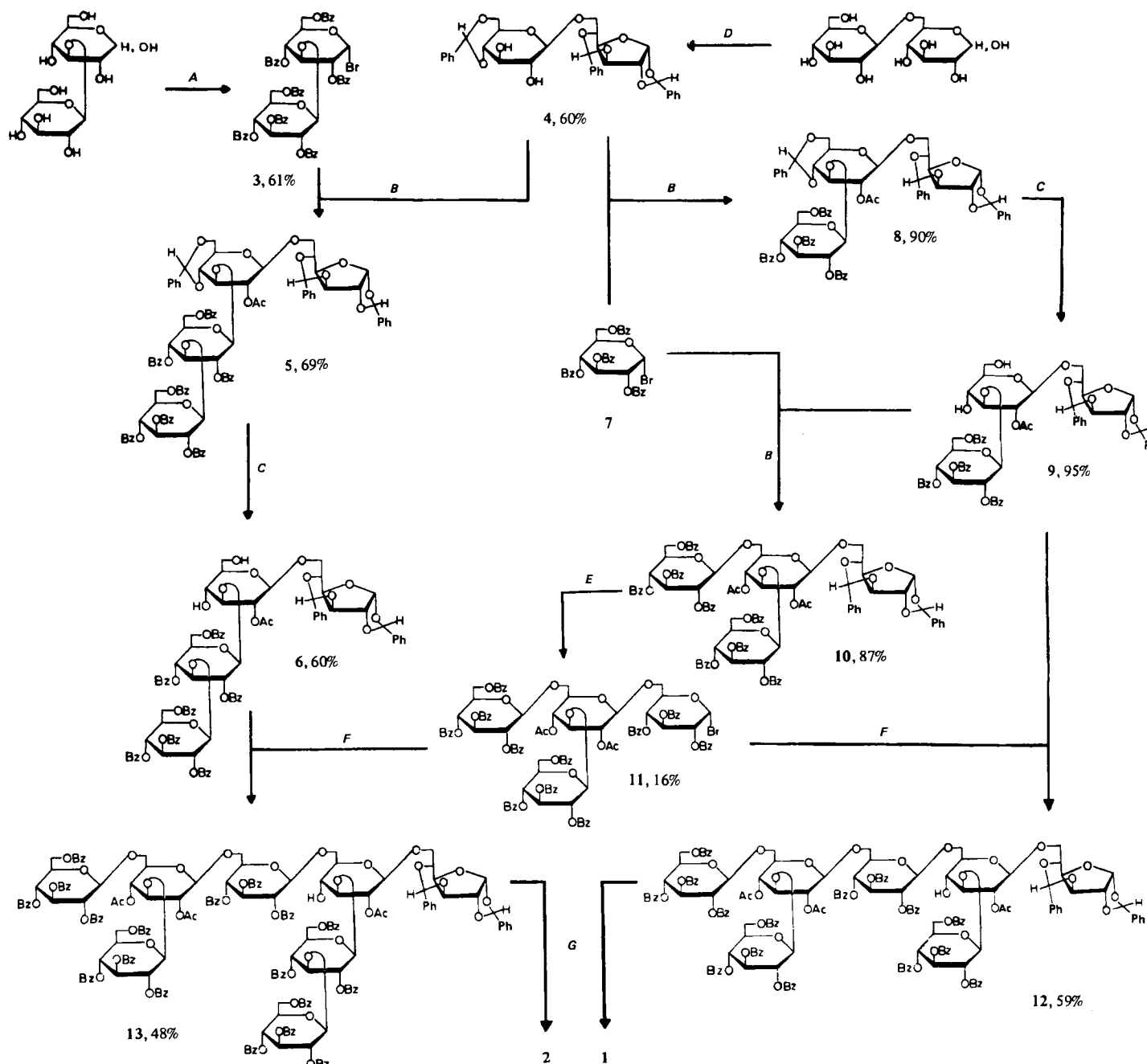


Wir berichten nun über die Synthese von 1 und 2 mit eindeutigen Methoden. Benzoylierte Glycosylbromide wurden dabei mit hydroxylierten Verbindungen durchweg in Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat (Ag-Triflat) kondensiert^[3]. Glycosidierungen von Dihydroxyverbindungen ließen sich regioselektiv durchführen („offene“ Synthesen). Die Ausbeuten waren außer an 11 gut; das Bromid 11 zersetzt sich teilweise unter den Bedingungen seiner Synthese aus 10 (HBr in Essigsäure) und muß chromatographisch gereinigt werden. Sämtliche Verbindungen wurden unter anderem durch 400 MHz- ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert. Die Methylierungsanalyse der mit NaBH_4 reduzierten Endprodukte 1 und 2 ergab die erwarteten Resultate^[4].

Wie Schema 1 zeigt, kondensierten wir das benzoylierte Laminaribiosylbromid 3 mit dem Gentiobiosederivat 4; das Produkt wurde zu 5 acetyliert und danach regioselektiv an C-4' und C-6' zu 6 deblockiert. Ähnlich stellten wir aus 4 und 7 über 8 das an C-4' und C-6' deblockierte Trisaccharid 9 her, dessen Kondensation mit 7 zum Tetrasaccharid 10 führte. Das daraus erhaltene Bromid 11 ließ sich mit 9 bzw. 6 zum geschützten Heptasaccharid 12 bzw. Octasaccharid 13 kondensieren; durch Abspalten der Schutzgruppen entstand 1 bzw. 2.

Sharp und Albersheim^[5] fanden, daß das synthetische Heptasaccharid 1 die gleiche Elicitor-Aktivität wie der Naturstoff entfaltet, während 2 weniger aktiv ist.

[*] Prof. Dr. P. J. Garegg, Dr. P. Ossowski, Dr. Å. Pilotti, Prof. Dr. B. Lindberg
Department of Organic Chemistry, Arrhenius Laboratory
University of Stockholm, S-10691 Stockholm (Schweden)



Schema 1. Bz = Benzoyl. A) BzCl/Pyridin; B) 1. Ag-Triflat, 2. Ac₂O/Pyridin; C) 80proz. CHCl₂COOH/HOAc; D) PhCHO/ZnCl₂; E) 1. CF₃COOH, 2. BzCl/Pyridin, 3. HBr/HOAc/CH₂Cl₂; F) Ag-Triflat; G) 1. CF₃COOH, 2. NaOMe/MeOH. Alle Benzylidenverbindungen sind *exo-endo*-Isomergemische hinsichtlich der Konfiguration des Acetal-Kohlenstoffatoms des Dioxolanrings.

Eingegangen am 31. Mai 1983 [Z 403]

[1] P. Albersheim, B. S. Valent, *Cell. Biol.* 78 (1978) 627.

[2] P. Albersheim, persönliche Mitteilung.

[3] P. J. Garegg, T. Norberg, *Acta Chem. Scand.* B33 (1979) 116; P. J. Ga-

regg, B. Lindberg, T. Norberg, *ibid.* B33 (1979) 449.

[4] P.-E. Jansson, L. Kenne, H. Liedgren, B. Lindberg, J. Lönngren, *Chem. Commun. Univ. Stockholm* 1976, No. 8.

[5] J. K. Sharp, P. Albersheim, persönliche Mitteilung.

Neue Synthese makrocyclischer Lactone

Von Hans Jürgen Bestmann* und Rainer Schobert

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Das leicht zugängliche Ketenylidentriphenylphosphoran 2^[1] reagiert mit Acetalen langkettiger Hydroxyaldehyde 1

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, R. Schobert

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

zu Yliden 3. Löst man diese in der äquivalenten Menge 0.1 N wäßriger HCl, so bilden sie Phosphoniumsalze 4 unter Abspaltung der Acetalgruppe. Beim langsamen Eintropfen einer Lösung von 4 in einen Puffer (pH 8.4) entstehen Ylide 5, die sich durch intramolekulare Wittig-Reaktion^[2] in α,β-ungesättigte makrocyclische Lactone 6 umwandeln (Tabelle 1). Die Cyclisierung verläuft in Einklang mit unseren Vorstellungen über den Mechanismus der Wittig-Reaktion *E*-selektiv^[3] (gaschromatographisch bestimmter