

Fassen wir zusammen: Malonsäurediester lassen sich als kostengünstige C3-Bausteine in nur zwei Stufen mit exzellenten Ausbeuten in vierfach Acceptor-substituierte Alkene überführen. Das Verfahren zeichnet sich durch einfache Reagentien aus, zumal nur katalytische Mengen an  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  benötigt werden. Ultraschallbehandlung erwies sich als Methode der Wahl, die sowohl die Radikal- als auch die Knoevenagel-Reaktionen beschleunigt. Da auch andere CH-acide Verbindungen durch Mangan(III) in Radikale überführt werden können, sollten sich für die Synthese weiterer Acceptor-substituierter Alkene noch viel versprechende Perspektiven ergeben.

### Experimentelles

5.0 mmol **1**, 3.0 g (31 mmol) Kaliumacetat und 1.0 mL (11 mmol) Essigsäureanhydrid werden in 40 mL Essigsäure gelöst und auf 80 °C erhitzt. Man gibt 270 mg (1.0 mmol)  $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu und beschallt 3 h (BANDELIN Sonotrode HD 200 mit 50 % Intensität). Es wird mit 200 mL Wasser verdünnt, mit 3 × 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 2 × 50 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat- und 50 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels wird nicht umgesetzter Malonsäurediester durch Kugelrohrdestillation entfernt. Der verbleibende Alkohol **2** kann direkt für die nächste Stufe eingesetzt oder aus Ethanol kristallisiert werden. Eine Lösung von 10.0 mmol Alkohol **2** in 40 mL Dichlormethan wird auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 3.0 g (30 mmol) Triethylamin und einer Lösung von 2.3 g (20 mmol) Methansulfonylchlorid in 10 mL Dichlormethan tropfenweise versetzt. Nach 2 h gibt man vorsichtig 50 mL einer 10-proz. Salzsäurelösung zu und wäscht die organische Phase mit 2 × 50 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat- und 50 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 2-Propanol kristallisiert. Man erhält die Alkene **7** in analysenreiner Form in 98–99 % Ausbeute.

Eingegangen am 14. Juni 1999,  
veränderte Fassung am 11. November 1999 [Z13553]

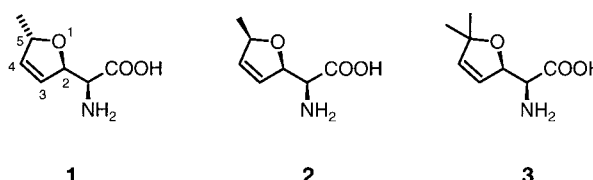
- [1] a) C. A. Bischoff, C. Rach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 2781–2788; b) E. Wedekind, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 2077–2081; c) B. B. Corson, R. K. Hazen, J. S. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 913–918.
- [2] a) D. Villemin, A. B. Alloun, *Synth. Commun.* **1992**, 22, 3169–3179; b) C. Dell'Erba, M. Novi, G. Petrillo, C. Tavani, *Tetrahedron* **1995**, 51, 3905–3914; c) J. Skarzewski, J. Zon, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 2953–2957.
- [3] a) U. Linker, B. Kersten, T. Linker, *Tetrahedron* **1995**, 51, 9917–9926; b) T. Linker, B. Kersten, U. Linker, K. Peters, E.-M. Peters, H.-G. von Schnering, *Synlett* **1996**, 468–470; c) T. Linker, K. Hartmann, T. Sommermann, D. Scheutzwow, E. Ruckdeschel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1819–1821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1730–1732; d) T. Linker, T. Sommermann, F. Kahlenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9377–9384; e) T. Linker, T. Sommermann, T. Gimisis, C. Chatgililoglu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9637–9638. Übersichten zu Übergangsmetall-vermittelten Radikalreaktionen: a) J. Iqbal, B. Bhatia, N. K. Nayyar, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 519–564; b) P. I. Dalko, *Tetrahedron* **1995**, 51, 7579–7653; c) B. B. Snider, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 339–363; d) G. G. Melikyan, *Org. React.* **1996**, 49, 427–675; e) T. Linker, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 488–492; f) V. Nair, J. Mathew, J. Prabhakaran, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 127–132.
- [4] Übersichten: a) R. F. Abdulla, *Aldrichimica Acta* **1988**, 21, 31–42; b) C. Einhorn, J. Einhorn, J.-L. Luche, *Synthesis* **1989**, 787–813; c) J. M. Pestman, J. B. F. N. Engberts, F. de Jong, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 533–542.

- [5] a) M. Allegretti, A. D'Annibale, C. Trogolo, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10705–10714; b) A. D'Annibale, C. Trogolo, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2083–2086; c) C. Bosman, A. D'Annibale, S. Resta, C. Trogolo, *Tetrahedron* **1994**, 50, 13847–13856.
- [6] J. Yamawaki, S. Sumi, T. Ando, T. Hanafusa, *Chem. Lett.* **1983**, 379–380.
- [7] J. McNulty, J. A. Steere, S. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8013–8016.

## Ein allgemeiner Zugang zu L-(+)-Furanomycin sowie einigen Stereoisomeren und Analoga unter Verwendung von Furoisoxazolin\*\*

Peter Jan Zimmermann, Iva Blanarikova und Volker Jäger\*

Die antibiotisch wirksame  $\alpha$ -Aminosäure L-(+)-Furanomycin **1** wurde erstmals 1967 von Katagiri et al. aus dem Kulturfiltrat von *Streptomyces threomyceticus* (ATCC 15795) isoliert;<sup>[2]</sup> sie zeigt beträchtliche Aktivität gegenüber verschiedenen Bakterien wie *E. coli*.<sup>[2]</sup> Später fand man, dass



Furanomycin **1** durch Isoleucyl-tRNA-Synthetase auf Isoleucyl-tRNA von *E. coli* übertragen und in Proteine eingebaut wird.<sup>[3]</sup> Ursprünglich wurde **1** die ( $\alpha$ S,2R,5R)-Konfiguration **2** zugeordnet.<sup>[2, 4]</sup> Durch eindeutige Synthese von **1** aus D-Glucose sowie eine Kristallstrukturanalyse des N-Acetylderivats wurde diese Konfigurationszuordnung später zu (+)-( $\alpha$ S,2R,5S)- $\alpha$ -Amino-2-(2,5-dihydro-5-methyl)-furan-2-essigsäure **1** berichtigt.<sup>[5, 6]</sup>

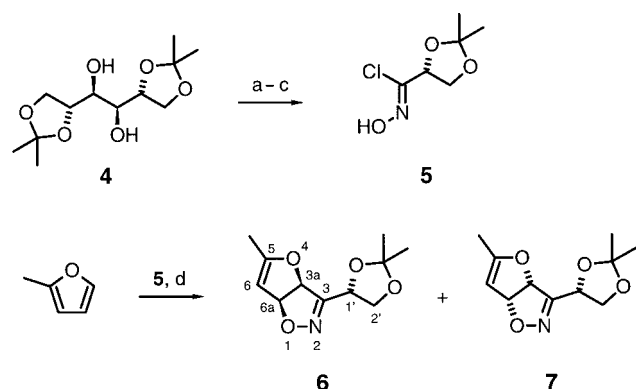
In den letzten 20 Jahren wurden mehrere Strategien zur Synthese von **1** und seinen Stereoisomeren entwickelt, ausgehend von verschiedenen Kohlenhydratvorstufen,<sup>[5, 7]</sup> substituierten Furanen<sup>[4, 5a]</sup> oder L-Weinsäuredimethylester.<sup>[8]</sup> Der hier vorgestellte neue Zugang basiert auf unseren

[\*] Prof. Dr. V. Jäger, Dipl.-Chem. P. J. Zimmermann, Dipl.-Ing. I. Blanarikova  
Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-685-4321  
E-mail: jaeger.ioc@po.uni-stuttgart.de

[\*\*] Synthesen mit Isoxazolin, 24. Mitteilung. Teil der geplanten Dissertation von P. J. Zimmermann. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg (Promotions-Stipendium für P.J.Z.) und der Bayer AG, Wuppertal, gefördert. I.B. dankt der Volkswagen-Stiftung für die Finanzierung eines Forschungsaufenthalts in Stuttgart. Wir danken Dr. W. Frey für die Kristallstrukturanalysen. – Vorgetragen auf dem 17<sup>th</sup> ICHC, Wien, August 1999, Book of Abstracts OP-61. – 23. Mitteilung: Lit. [1].

früheren Arbeiten zur Synthese von Polyhydroxypiperidinen und Aminosuktern durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an Furan.<sup>[9]</sup> Die neue Route sei beispielhaft durch die Synthese von **1–3** illustriert. Die aus 2-Methylfuran und Nitriloxid erhaltenen Cycloadditionsprodukte (Furo[2,3-*d*]isoxazoline) und ein daraus erhältliches Epoxid sind die Schlüsselzwischenprodukte; die C=C-Bindung wurde durch zweifache Desoxygenierung in einem späteren Stadium eingeführt, in dem die relative Konfiguration der übrigen Stereozentren bereits festgelegt war.

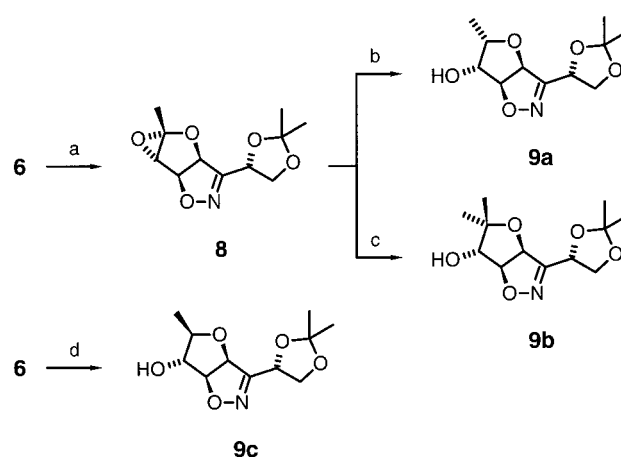
Das bekannte Hydroxysäurechlorid **5** wurde in drei Schritten aus Diisopropyliden-D-mannit **4** hergestellt.<sup>[10, 11]</sup> Die Umsetzung der Nitriloxid-Vorstufe **5** mit Triethylamin in 2-Methylfuran lieferte nach 1,3-dipolarer Cycloaddition eine Mischung der diastereomeren Furoisoxazoline **6** und **7** (d.r. 60:40), die nach MPLC-Trennung im Multigramm-Maßstab in 40 bzw. 27 % Ausbeute isoliert wurden (Schema 1).<sup>[12]</sup>



Schema 1. a)  $\text{NaIO}_4$ ; b)  $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ ;<sup>[10b]</sup> c) *N*-Chlorsuccinimid;<sup>[11a]</sup> 78 % ausgehend von **4**; d) 1.2 Äquiv.  $\text{NEt}_3$ , 2-Methylfuran, Raumtemperatur (RT), 5 d; d.r. 60:40 (Rohprodukt); MPLC-Trennung, **6** 40 %, **7** 27 %.

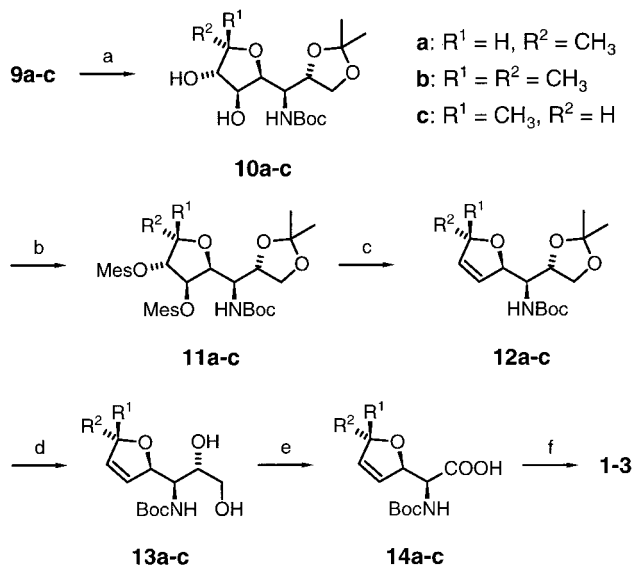
Das Hauptdiastereomer **6** eröffnete den Zugang zu den L-Aminosäuren **1–3** (mit **7** werden die D-Enantiomere erhalten). Zunächst wurde das Dihydrofuran **6** durch Epoxidierung mit Dimethyldioxiran (DMDO)<sup>[13]</sup> in quantitativer Ausbeute und mit hoher Diastereoselektivität (d.r. > 95:5, Schema 2) in das (unerwartet) stabile und isolierbare Enoletherepoxid **8**, ein 1,2-Anhydrofuranose-Derivat, überführt.<sup>[14]</sup> Die reduktive Öffnung<sup>[15]</sup> des Epoxidrings ergab dann durch hoch regio- und *endo*-stereoselektive Hydridübertragung den Alkohol **9a** mit der benötigten 2,5-*trans*-Konfiguration des Tetrahydrofuranrings. Dies ließ sich nach vielen Versuchen mit mehreren Metall- und Borhydriden durchführen, am besten mit Natriumcyanborhydrid in THF in Gegenwart von einem Äquivalent Wasser. Andererseits konnte das Dimethylderivat **9b** durch regioselektive Öffnung des Epoxidrings von **8** mit Methylmagnesiumbromid erhalten werden.<sup>[16]</sup> Als Alternative zur Einführung der Hydroxygruppe in 6-Position des Heterobicyclus wurde zunächst die regioselektive Hydroborierung von **6** in Betracht gezogen.<sup>[17]</sup> Die Reaktion von **6** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  und anschließende Oxidation mit Trimethylamin-*N*-oxid-Dihydrat<sup>[18]</sup> lieferte mit hoher *exo*-Selektivität (> 90:10) den Alkohol **9c**, das 5-Epimer von **9a** (Schema 2).

Als nächstes galt es, die Aminogruppe der Seitenkette und die C=C-Bindung im Dihydrofuranring einzuführen.



Schema 2. a) 2.0 Äquiv. DMDO (0.1 M in Aceton),<sup>[13]</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C, 3 h, quant.; b) 2.0 Äquiv.  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ , 1.0 Äquiv.  $\text{H}_2\text{O}$ , THF, 16 h, **9a** 74 %; c) 1.5 Äquiv.  $\text{MeMgBr}$  (3.0 M), THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 15 min, **9b** 83 %; d) 1. 2.0 Äquiv.  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  (1.0 M), THF, 0 °C, 10 h; 2. 7.0 Äquiv.  $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Diglyme, 0 → 150 °C, 20 h, **9c** 73 %. DMDO = Dimethyldioxiran.

Wie nach früheren Arbeiten zu erwarten,<sup>[9]</sup> lieferte die Reduktion der Isoxazoline **9a–c** mit Lithiumaluminiumhydrid in THF/Diethylether die entsprechenden 1,3-Aminoalkohole mit hoher *syn*-(*erythro*)-Selektivität (> 95:5). Daraus wurden dann die *N*-Boc-geschützten Aminodiole **10a–c** erhalten (Schema 3). Die Einführung der Doppelbindung gelang durch zweifache Mesylierung und nachfolgende Eliminierung.<sup>[19]</sup> Dazu wurden die Diole **10a–c** in die entsprechenden Dimesylate **11a–c**<sup>[20]</sup> und durch anschließende Reaktion mit Natriumnaphthalinid in THF<sup>[19b]</sup> glatt in die



Schema 3. a) 1. 4.0 Äquiv.  $\text{LiAlH}_4$ , THF, Diethylether, 0 °C → RT, d.r. > 95:5; 2. 1.5–2.0 Äquiv.  $\text{Boc}_2\text{O}$ , Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$ , 0 °C → RT, 16 h, **10a** 71 %, **10b** 65 %, **10c** 70 %; b) 3.0 Äquiv.  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ , Pyridin, 0 °C → RT, 16 h, **11a** 95 %, **11b** 92 %, **11c** 97 %; c) Na/Naphthalin, THF, 0 °C → RT, 15 min, **12a** 85 %, **12b** 81 %, **12c** 75 %; d)  $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ , 0 °C → RT, 16–30 h, **13a** 88 %, **13b** 86 %, **13c** 93 %; e) 1. 1.2 Äquiv.  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  1:1, 0 °C, 15–20 min; 2. 1.5–2.0 Äquiv.  $\text{NaClO}_2$ , 1.5–2.0 Äquiv.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , *t*-BuOH, 2-Methyl-2-buten, RT, 2–3 h, **14a** 89 %, **14b** 93 %, **14c** 93 %; f) 1. 6 N HCl, 0 °C oder RT, 2–16 h; 2. Dowex 50 WX-8 ( $\text{H}^+$ ), 1 N  $\text{NH}_3$ , 3. Kristallisation aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ , **1** 61 %, **2** 60 %, **3** 56 %. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, Mes = Methansulfonyl (Mesyl).

zweifach desoxygenierten 2,5-Dihydrofurane **12a–c** überführt. Die Hydrolyse des Acetonids mit verdünnter Trifluoressigsäure verlief ohne Spaltung der Carbamatgruppe und führte zu den jeweiligen Diolen **13a–c**. Diese ergaben nach oxidativer Spaltung mit Natriumperiodat die entsprechenden *N*-Boc-Aminoaldehyde, die durch Umsetzung mit Natriumchlorit in gepufferter Lösung<sup>[21]</sup> direkt und in ausgezeichneten Ausbeute in die optisch reinen, *N*-geschützten Aminosäuren **14a–c** überführt wurden.<sup>[12]</sup> Die Freisetzung der  $\alpha$ -Aminosäuren **1–3** aus **14a–c** wurde durch Versetzen mit 6*N* Salzsäure, anschließende Ionenaustausch-Chromatographie und weitere Reinigung durch Kristallisation aus Wasser/Aceton erreicht. Die analytischen und spektroskopischen Daten des so erhaltenen L-(+)-Furanomycins **1** sowie des bekannten 5-Epimers **2** stimmten mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.<sup>[22]</sup>

Mit den hier gezeigten Ergebnissen ist ein neuer, praktischer und stereoselektiver Zugang zu L-(+)-Furanomycin **1** gegeben, bei einer Gesamtausbeute von 6.3 % über 14 Stufen. Bemerkenswert ist zum einen die Verwendung von Glycero-nitriloxid als chirales Glycinäquivalent<sup>[11a]</sup> sowie der Aufbau der drei Stereozentren von **1** über Tetrahydrofuran-3,4-diole als Intermediate. Im Vergleich zu bekannten Synthesen hat der neue Weg den Vorteil, dass nun ein kurzer und präziser Zugang zu vier der acht Stereoisomere von **1** besteht. Darüber hinaus sind aus dem Epoxid **8**, einem auch für andere Zielsetzungen viel versprechenden Baustein, jeweils durch Variation des Nucleophils (Grignard-Reagens) viele strukturelle Analoga von **1** zugänglich. Die biologische Evaluierung dieser Gruppe von Verbindungen ist in Arbeit.

Eingegangen am 30. Juli 1999 [Z13806]

- [1] V. Jäger, R. Müller, T. Leibold, M. Hein, M. Schwarz, M. Fengler, L. Jaroskova, M. Pätz, P.-Y. LeRoy, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1994**, 103, 491–507.
- [2] K. Katagiri, K. Tori, Y. Kimura, T. Yoshida, T. Nagasaki, H. Minato, *J. Med. Chem.* **1967**, 10, 1149–1154.
- [3] T. Kohno, D. Kohda, M. Haruki, S. Yokoyama, T. Miyazawa, *J. Biol. Chem.* **1990**, 265, 6931–6935.
- [4] T. Masamune, M. Ono, *Chem. Lett.* **1975**, 625–626.
- [5] a) J. E. Semple, P. C. Wang, Z. Lysenko, M. M. Joullie, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7505–7510; b) M. M. Joullie, P. C. Wang, J. E. Semple, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 887–889.
- [6] M. Shiro, H. Nakai, K. Tori, J. Nishikawa, Y. Yoshimura, K. Katagiri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 375.
- [7] a) J. Zhang, D. L. J. Clive, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1754–1757; b) M. J. Robins, J. M. R. Parker, *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 317–322.
- [8] S. H. Kang, S. B. Lee, *Chem. Commun.* **1998**, 761–762.
- [9] a) I. Müller, V. Jäger, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4777–4780; b) V. Jäger, I. Müller, E. F. Paulus, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2997–3000; c) V. Jäger, I. Müller, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3519–3528; d) C. Schaller, P. Vogel, V. Jäger, *Carbohydr. Res.* **1998**, 314, 25–35.
- [10] a) G. J. F. Chittenden, *Carbohydr. Res.* **1980**, 84, 350–352; b) B. Häfele, V. Jäger, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 85–87.
- [11] a) R. Müller, T. Leibold, M. Pätz, V. Jäger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1305–1308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1295–1298; b) K.-C. Liu, B. R. Shelton, R. K. Howe, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3916–3918.
- [12] Struktur und Konfiguration aller hergestellten Verbindungen wurden durch spektroskopische Daten und korrekte Elementaranalysen bestätigt. Diastereomerenverhältnisse (d.r.) wurden aus <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Rohprodukte bestimmt.
- [13] Herstellung von Dimethyldioxiran: W. Adam, J. Bialas, L. Hadjiarapoglou, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2377. – Zur Epoxidierung von Dihydrofuranen und Enolethern siehe: a) S. W. Baertschi, K. D.

- Raney, M. P. Stone, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7929–7931; b) W. Adam, L. Hadjiarapoglou, V. Jäger, B. Seidel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4223–4226; c) K. Chow, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4211–4214.
- [14] Bezüglich anderer Beispiele der hoch stereoselektiven Addition an die C=C-Bindung von Furoisoxazolinen siehe Lit. [9]
- [15] Verwandte Reduktionen von Enoletheroxiden: a) K. Fujiwara, M. Tsunashima, D. Awakura, A. Murai, *Chem. Lett.* **1997**, 665–666; b) C. Meyer, G. Spittler, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 17–21; c) C. L. Stevens, T. H. Coffield, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 336–337; d) C. L. Stevens, T. H. Coffield, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1919–1921.
- [16] Verwandte Additionen von Grignard-Reagentien an Enoletheroxide: a) C. L. Stevens, W. Holland, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 781–783; b) L. L. Klien, W. McWhorter, Jr., S. S. Ko, K.-P. Pfaff, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7362–7364.
- [17] a) H. Paulsen, H. Behre, *Carbohydr. Res.* **1966**, 2, 80–81; b) G. Zweifel, J. Plamondon, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 898–902.
- [18] G. W. Kabalka, H. C. Hedgecock, Jr., *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1776–1779.
- [19] a) J. C. Carnahan, Jr., W. D. Closson, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3447–3450; b) T. Hayashi, N. Takeda, H. Saeki, E. Ohki, *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, 25, 2134–2137.
- [20] Die Strukturen und Konfigurationen der Dimesylate **11a–c** wurden durch Kristallstrukturanalysen bestätigt: W. Frey, P. J. Zimmermann, I. Blarikova, V. Jäger, *Z. Kristallogr. NCS*, im Druck.
- [21] a) G. A. Kraus, B. Roth, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4825–4830; b) G. A. Kraus, M. J. Taschner, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1175–1176.
- [22] Ausgewählte Daten für **1**: Schmp. 221–224 °C (Lit. [2]: Schmp. 220–223 °C; Lit. [5]: Schmp. 222.5–224.5 °C, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +144 (c = 1.00, H<sub>2</sub>O) {Lit. [2]: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +136.1 (c = 1.0, H<sub>2</sub>O); Lit. [5]: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +140.0 (c = 1.0, H<sub>2</sub>O); Lit. [7a]: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +142.6 (c = 0.53, H<sub>2</sub>O); Lit. [8]: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +136 (c = 0.4, H<sub>2</sub>O)); **2**: Schmp. 175 °C (Zers.) (Lit. [7b]: Schmp. 175–178 °C (Zers.)); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –53 (c = 0.10, H<sub>2</sub>O) (Lit. [7b]: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup> = –50 (c = 0.1, H<sub>2</sub>O)); **3**: Schmp. 179–183 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +73 (c = 0.25, H<sub>2</sub>O).

## Ungewöhnlich starke s<sup>2</sup>-s<sup>2</sup>-Wechselwirkungen\*\*

Ralf Wesendrup und Peter Schwerdtfeger\*

Wechselwirkungen zwischen Teilchen mit geschlossenschaliger Elektronenkonfiguration (closed shell interactions, CSI) variieren von extrem schwachen van-der-Waals Kräften, wie im dimeren Helium (Dissoziationsenergie  $E_d = 9.06 \times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}$ ),<sup>[1, 2]</sup> bis zu den aurophilen Wechselwirkungen. Diese liegen mit Bindungsenergien bis zu 30 kJ mol<sup>–1</sup> bereits in der Größenordnung kovalenter Bindungen<sup>[3]</sup> und werden in einem aktuellen Übersichtsartikel von Pyykkö zusammengefasst.<sup>[4]</sup> Die MO-Theorie erklärt, warum die Wechselwirkungen zweier geschlossenschaliger Fragmente vergleichsweise

[\*] Prof. Dr. P. Schwerdtfeger, Dr. R. Wesendrup  
Department of Chemistry  
University of Auckland  
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)  
Fax: (+64) 9-3737422  
E-mail: schwerd@ccu1.auckland.ac.nz

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Auckland University Research Committee, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und von dem von der Royal Society of New Zealand verwalteten Marsden Fund gefördert. Unser ausdrücklicher Dank gilt Prof. W. H. E. Schwarz, Siegen, für wertvolle Hinweise.