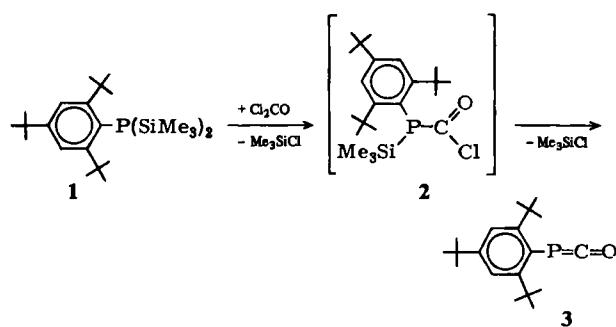


das erste sicher nachgewiesene Phospha-keten, als Monomer nur unterhalb -60°C beständig^[2]. Bei höheren Temperaturen dimerisiert es zum Diphosphetandion.

Wie wir nun fanden, läßt sich durch Einführung des außerordentlich sperrigen Tri-*tert*-butylphenylrestes das erste bei Raumtemperatur stabile Phospha-keten **3** gewinnen. Es entsteht bei der Umsetzung des disilylierten Phosphans **1** mit Phosgen und kann aus der Lösung als orange Kristalle isoliert werden.



Nach NMR-Untersuchungen^[3], Molmassebestimmung, Elementaranalyse, IR- und Massen-Spektrum liegt **3** monomer vor. Charakteristisch ist das ^{31}P -NMR-Signal, das wie bei $t\text{BuPCO}$ ^[2] und $t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$ ^[4] im Hochfeldbereich bei $\delta = -207.4$ erscheint. Ebenso ist die IR-Bande für die unsymmetrische Valenzschwingung der PCO-Gruppe bei 1953 cm^{-1} mit der von anderen kumulierten Doppelbindungssystemen vergleichbar.

Die Monokondensationsstufe **2**, die beim *tert*-Butylderivat in der Reaktionslösung bei -90°C ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte^[2], läßt sich bei der Synthese von **3** offenbar wegen der drastischeren Reaktionsbedingungen^[5] nicht beobachten.

Ein eingegangen am 29. Juni 1983 [Z 434]

- [1] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* 15 (1981) 149.
- [2] R. Appel, W. Paulen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2639.
- [3] ^1H -NMR (C_6D_6 , 60 MHz, TMS int.): $\delta = 1.23$ (s, 9 H, *t*Bu), 1.66 (s, 18 H, *t*Bu), 7.67 (d, $J(\text{PH}) = 2.6$ Hz, 2 arom. H); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , 32.2 MHz, H_3PO_4 ext.): $\delta = -207.4$ (s).
- [4] O. J. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4933.
- [5] *Arbeitsvorschrift:* Die Arbeiten wurden unter Inertgas und weitgehendem Lichtausschluß durchgeführt. Man löst 3.2 g (7.5 mmol) **1** in 8 mL Toluol und tropft bei 15°C (Wasserkühlung) 0.76 g (7.7 mmol) Phosgen (3% Überschub) als 18proz. Toluollösung relativ schnell zu. Anschließend wird das Kühlbad entfernt. Nach 5 min Erwärmen auf 40 bis 45°C wird die Reaktionslösung sofort an einer Ölspalte eingeengt und der Rückstand aus Toluol bei etwa 60°C schnell umkristallisiert. Man läßt im Kühlschrank (-2°C) auskristallisieren. Die orangen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem *n*-Pentan gewaschen und an einer Ölspalte getrocknet. Ausbeute 0.8 g (35%), $\text{Fp} = 115-117^{\circ}\text{C}$.

^{27}Al -NMR-Spektroskopie: Eine Sonde für drei-, vier-, fünf- und sechsfach koordinierte Al-Atome in Organoaluminiumverbindungen

Von Reinhart Benn*, Anna Rufińska, Herbert Lehmkühl, Edo Janssen und Carl Krüger

Durch hohe Empfindlichkeit und ein relativ günstiges Verhältnis von Linienbreite zu Spektralbereich eignet sich von den Elementen der 3. Hauptgruppe neben ^{10}B und ^{11}B

[*] Dr. R. Benn, Dr. A. Rufińska, Prof. Dr. H. Lehmkühl, E. Janssen, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

auch ^{27}Al für NMR-Untersuchungen der Organometallverbindungen. Bereits früher wurde aufgrund unterschiedlicher chemischer Verschiebungen $\delta(^{27}\text{Al})$ von oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Aluminium-Salzen ein Zusammenhang zwischen $\delta(^{27}\text{Al})$ und der Ligandensymmetrie angenommen^[1]. Wir zeigen hier, daß bei Organoaluminium-Verbindungen eine allgemeine und einfache Korrelation zwischen der Koordinationszahl und $\delta(^{27}\text{Al})$ besteht, die als analytisches Hilfsmittel benutzt und mit der auch Tri- sowie die vielfach diskutierte Pentakoordination^[2] von Al-Atomen nachgewiesen werden kann. Typische Verbindungen sind zusammen mit ihren NMR-Parametern und der Koordinationszahl (C. N.) in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. ^{27}Al -NMR-Parameter von Organoaluminiumverbindungen, Meßfrequenz 104.2 MHz, externer Standard $(\text{acac})_3\text{Al}$ ges. in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $T = 300 \text{ K}$, 20-50proz. Lösungen in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, Assoziationsgrad α (vgl. [3, 4]).

Verbindung [3]	α	$\delta(^{27}\text{Al})$	$\omega_{1/2}$ [Hz]	C. N.
1 $i\text{Pr}_3\text{Al}$	1	256	5900	3
2 $i\text{Bu}_3\text{Al}$	1	276	6300	3
3 $t\text{Bu}_3\text{Al}$	1	255	6100	3
4 Me_3Al	2	153	850	4
5 Et_3Al	2	154	2550	4
6 $n\text{Bu}_2\text{Al}$	2	152	7800	4
7 Et_2AlH	3	157	4500	4
8 Et_2AlCl	2	167	3300	4
9 $\text{Et}_2\text{AlNEt}_2$	2	160	1220	4
10a Et_2AlOMe	3	146	3400	4
10b Et_2AlOEt	2	151	2450	4
11 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{OEt}$	2	150	7200	4
12 $\text{Me}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$	2	121	1830	5
13 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$	2	121	5600	5
14 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{OEt}$	2	126	6000	5
15 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	2	112	7200	5
16 $(\text{acac})_3\text{Al}$	0	100		6

Im Gegensatz zu früheren Annahmen^[1] sind die hohen δ -Werte der Verbindungen **1-3** auf die Trikoordination des Al-Atoms und nicht auf Substituenteneinflüsse zurückzuführen. Für die dimeren Verbindungen **4-6** mit tetraedrisch koordinierten Al-Atomen beträgt $\delta(^{27}\text{Al}) \approx 153$. Bei größeren Alkylgruppen (6) oder höherer Assoziation (7, **10a**) wächst die Linienbreite beträchtlich. Austausch der terminalen Alkylgruppen durch Gruppen mit α -Heteroatomen kann $\delta(^{27}\text{Al})$ wesentlich verändern: z. B. 140 für $(\text{EtAlCl}_2)_2$ und 95 für $(\text{Cl}_3\text{Al})_2$. Hingegen ist $\delta(^{27}\text{Al})$ der Verbindungen (4-11) mit Tetrakoordination offenbar unempfindlich gegenüber der Art der Liganden in der Mehrzentrenbindung. Liganden mit zwei Donoratomen können eine zusätzliche Koordinationsstelle am Al-Atom besetzen. Hierzu sind neben Acetylacetonat (acac) besonders die Gruppen $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{XR}_n$ ($\text{X} = \text{O, N}$) geeignet. Für die dimer assoziierten Komplexe **12-15**^[4] beträgt $\delta(^{27}\text{Al}) \approx 120$. Dies interpretieren wir mit einer Pentakoordination. $\delta(^{27}\text{Al})$ von **12** bleibt bis 100°C unverändert, so daß eine nennenswerte Dissoziation zu tetrakoordinierten Spezies^[5] auszuschließen ist. Den Beweis für die fünffache Koordination der Al-Atome lieferte die Röntgen-Strukturanalyse von **12** (Fig. 1).

Die Koordinationseinheit in **12** kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, bei der sich zwei Methylgruppen und ein Sauerstoffatom (O1) in der Äquatorebene befinden. Zugleich besetzt O1 mit verlängertem Abstand (+0.065 Å) über ein Inversionszentrum eine apicale Position am zweiten Al-Atom. Noch schwächer gebunden erscheint das Sauerstoffatom O2, dessen Abstand zum Al-Atom um weitere 0.377 Å verlängert ist. Wird die Brücke zwischen den beiden O-Atomen um eine zusätzli-

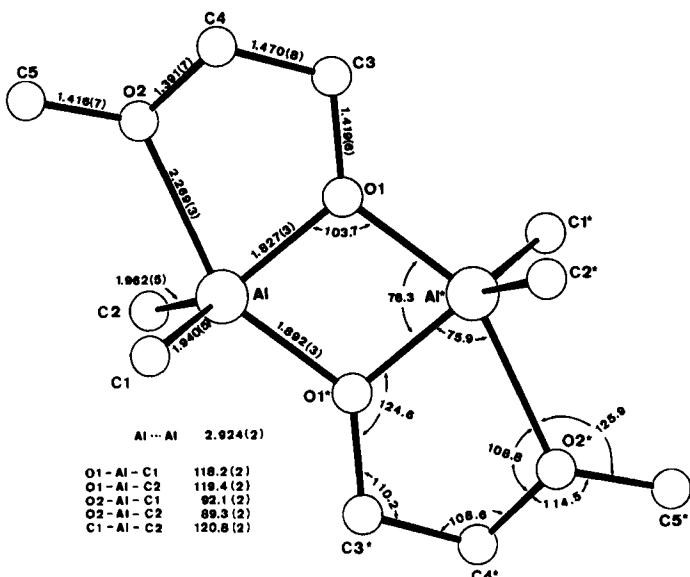


Fig. 1. Molekülstruktur von 12 im Kristall mit ausgewählten Abständen [Å] und Winkeln [°]. Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 7.4857(6)$, $b = 14.318(1)$, $c = 7.8940(4)$ Å, $\beta = 102.223(5)$ °, $\rho_{\text{ber}} = 1.061$ g cm $^{-3}$, $Z = 2$, $\mu = 15.795$ (Cu $K\alpha$), $\lambda = 1.5418$ 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 ($\delta^{(27)}\text{Al} = 150$).

Aluminumtris(acetylacetonat) 16 ist oktaedrisch aufgebaut. Entsprechend der Hexakoordination findet man $\delta^{(27)}\text{Al}$ bei kleineren Frequenzen und relativ geringe Halbwertsbreiten $\omega_{1/2}$. Assoziate, 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.

Organaluminiumverbindungen 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 struktur-chemische 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.* V A (1972) 465; R. K. Harris, B. E. Mann: *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, New York 1978, S. 279 ff.; H. Nöth, R. Rürkler, P. Wolfgraff, *Z. Naturforsch.* B 37 (1982) 29; M. Dalibat, J. Derouault, P. Granger, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2241.

[2] Beispiele für Organaluminium-Komplexe, in denen das Zentralatom fünfach 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. Yasaka, 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. Dialkylaminolalkoholen im Molverhältnis 1:1 hergestellt.

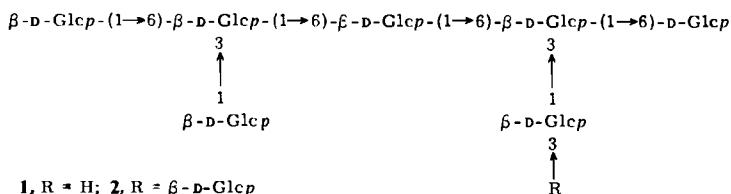
[4] E. G. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 104; H. Lehmkuhl, E. Janssen, unveröffentlicht.

[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 Pilzmyzel – die Bildung von Phytoalexinen hervor, z. B. von Glyceollin^[1]. Albersheim et al.^[1,2] haben Oligosaccharide mit Elicitor-Aktivität isoliert, und zwar durch enzymatische 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)