

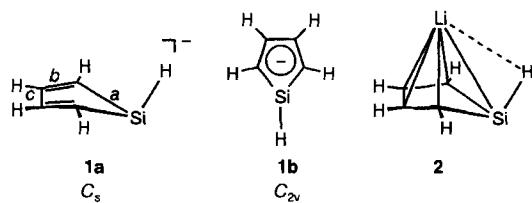
## Aromatische und antiaromatische Fünfringe mit Gallium-, Germanium- und Bismutzentren: ein kurzer Marsch durch das Periodensystem

Hansjörg Grützmacher\*

Die Begriffe Aromatizität und Antiaromatizität sind problematisch<sup>[1a]</sup>, wie auch an Hand der hier vorgestellten fünfgliedrigen  $4\pi$ - und  $6\pi$ -Heterocyclen  $XC_4R_4$  ( $4\pi$ :  $X = CR^+$ , BR, AlR, GaR, InR;  $6\pi$ :  $CR^-$ , SiR $^-$ , GeR $^-$ , N $^-$ , NR, P $^-$ , PR, O, S, Se etc.) deutlich wird. Diese Heterocyclen genießen daher als bindungstheoretische Studienobjekte und wegen ihrer reichen Heterocyclenchemie die Aufmerksamkeit vieler Forschergruppen. Das einfache Abzählen von  $\pi$ -Elektronen in einem cyclischen Ringgerüst ist in jedem Fall kein ausreichendes Kriterium für Aromatizität oder Antiaromatizität. Ein Konzept von Dauben, Jr., zur Festlegung eines Kriteriums für Aromatizität wurde jetzt von Kutzelnigg et al.<sup>[1a]</sup> und von Schleyer et al.<sup>[2]</sup> aufgegriffen und erweitert. Eine erhöhte magnetische Suszeptibilität  $\Delta$  eines cyclischen  $\pi$ -Elektronensystems wird als Differenz ( $\chi_M - \chi'_M$ ) der Suszeptibilität  $\chi_M$  des Cyclus mit *delokalisierten* Elektronen und der Suszeptibilität  $\chi'_M$  mit *lokalierten* Elektronen berechnet. Für eine rein aromatische Verbindung ist  $\Delta$  negativ (diamagnetisch), für eine antiaromatische positiv (paramagnetisch)<sup>[1b]</sup>. Die Suszeptibilität  $\chi_M$  ist prinzipiell auch experimentell zugänglich, während  $\chi'_M$  mit Hilfe von Inkrementen berechnet wird. Die Gruppe um P. von R. Schleyer kann an Hand einer breiten Palette von fünfgliedrigen Heterocyclen zeigen, daß das Dauben-Konzept mit den aromatischen Stabilisierungsenergien und den Molekülgeometrien der Ringe vereinbar ist. Ein planares Ringgerüst und weitgehend gleich lange Bindungen zeigen die Delokalisierung der Elektronen, d. h. den aromatischen Charakter an. Dagegen belegt bei  $6\pi$ -Heterocyclen ein gefaltetes Ringgerüst und auf jeden Fall alternierende Bindungslängen die Lokalisierung der Elektronen in antiaromatischen Verbindungen. Folgende Reihe kann aufgestellt werden, in deren Verlauf die Aromatizität ab- und die Antiaromatizität zunimmt:  $C_5H_5^- > HNC_4H_4 > SC_4H_4 > OC_4H_4 > HSiC_4H_4^- > HPC_4H_4 > HAlC_4H_4 > HBC_4H_4 > HSiC_4H_4^+ > C_5H_5^+$ . Von den  $6\pi$ -Arenen sollen hier Berechnungen der Gasphasenstruktur des Silacyclopentadien-Anions  $HSiC_4H_4^-$  **1a** hervorgehoben werden.

Dieses Molekül wurde bereits von Gordon et al.<sup>[3]</sup>, Damewood, Jr.<sup>[4]</sup>, und jetzt mit erweitertem Basissatz von Goldfuß und Schleyer (RMP2(fc)/6-31 + G\*\*) berechnet<sup>[5]</sup>. Demnach hat **1a** eine gefaltete  $C_s$ -symmetrische Struktur [ $\Sigma^*(Si) =$

$321.6^\circ$ ] mit etwas unterschiedlichen C-C-Abständen ( $b = 1.399$ ,  $c = 1.433$  Å) und gegenüber Einfachbindungen verkürzten Si-C-Abständen ( $a = 1.847$  Å). Die nur  $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  energiereichere, berechnete planare Struktur **1b** mit  $C_{2v}$ -Symmetrie (die dem Übergangszustand für die Inversion am Si-Zentrum entspricht) weist einen darüber hinaus deutlich verkürzten Si-C- (1.793 Å) und nahezu äquidistante C-C-Abstände (1.422, 1.414 Å) auf. Die neuen Rechnungen zeigen auch, daß die Stabilität von Silacyclopentadien-Anionen **1** bisher deutlich unterschätzt wurde (ca. 51 % der berechneten aromatischen Stabilisierungsenergie von  $Cp^-$ ). Interessanterweise wird für das solvensfreie Ionenaar Silacyclopentadienyllithium **2** eine Struktur ermittelt, die



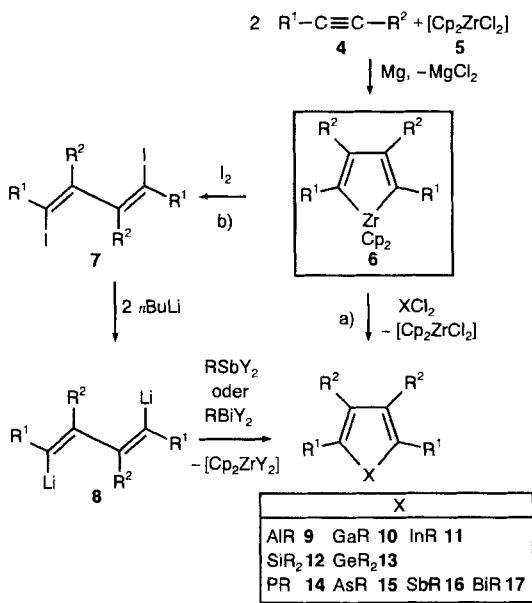
sich der planaren Molekülgeometrie von **1b** noch weiter annähert<sup>[5]</sup>. Als globales Minimum einer RMP2/6-31G\*\*-Rechnung wird ein  $\eta^5$ -koordiniertes „inverses“ Lithiumsilanid mit einem wenig pyramidalisierten Siliciumzentrum [ $\Sigma^*(Si) = 340.2^\circ$ ,  $a = 1.823$ ,  $b = 1.420$ ,  $c = 1.424$  Å] errechnet. Diesem Molekül kann bereits 80 % der für  $LiCp$  berechneten aromatischen Stabilisierungsenergie zugeordnet werden.

Von den antiaromatischen Verbindungen ist  $C_5H_5^+$  **3** als Pendant zu  $C_5H_5^-$  besonders interessant. Eine aufwendige ab-initio-Studie der Erlanger-Gruppe<sup>[6]</sup> ergibt bemerkenswerterweise eine planare Molekülstruktur ( $D_{5h}$ ) mit einem Triplet-Grundzustand und nicht, wie das Jahn-Teller-Theorem für cyclische, antiaromatische  $\pi$ -Elektronensysteme erwarten läßt, eine zu  $C_{2v}$ -Symmetrie verzerrte Molekülstruktur mit einem Singulett-Grundzustand. Bereits 1973 konnten Saunders, Breslow et al. das Kation  $C_5H_5^+$  **3** aus  $C_5H_5Br$  und  $SbF_5$  bei tiefen Temperaturen erzeugen und seinen Triplet-Zustand ESR-spektroskopisch nachweisen<sup>[7]</sup>.

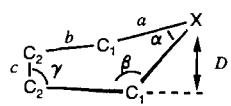
Neben den Theoretikern haben auch die Experimentatoren ihre Methoden verfeinert. Die Herstellung von Heterocyclopentadienen wurde insbesondere durch eine von Fagan und Nugent entwickelte Syntheseroute erleichtert<sup>[8]</sup>. Dabei werden zwei Äquivalente eines Alkins **4** mit  $[Cp_2ZrCl_2]$  **5** in Gegenwart

\* Prof. Dr. H. Grützmacher

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/203-5987  
e-mail: gruetzma@sun2.ruf.uni-freiburg.de



von Magnesium zu den Zirconacyclopentadienen **6** gekuppelt. Mit Elementhalogeniden reagiert **6** nach Weg a) zu Heterocyclopentadienen wie **9–11**. Ashe III et al. wählten zur Synthese von Stibol- und Bismolderivaten, **16** bzw. **17** ( $X = \text{SbR, BiR}$ ; vgl. Tabelle 1), den Umweg b) über ein 1,4-Diiodbutadien **7** und ein daraus durch Halogen/Metallaustausch hergestelltes 1,4-Dilithiobutadien **8**<sup>[9]</sup>. Die Fagan-Nugent-Synthese nutzten auch Cowley et al. für die Herstellung eines Gallium- und Indacyclopentadiens, **10** bzw. **11**<sup>[10]</sup>. Von **10** konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Ausgewählte Abstände und Winkel (Schema 1) sind zusammen mit denen anderer 4 $\pi$ - und 6 $\pi$ -Heterocyclen in Tabelle 1 aufgeführt. Diese Verbin-



Schema 1.

de und Winkel (Schema 1) sind zusammen mit denen anderer 4 $\pi$ - und 6 $\pi$ -Heterocyclen in Tabelle 1 aufgeführt. Diese Verbin-

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter (vgl. Schema 1) einiger  $\text{XC}_4\text{R}_4$ -Heterocyclen [21]. Die genaue Bezeichnung der Substituenten findet sich in der zitierten Originalliteratur.

X	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	D	Lit.
<b>9</b> AIR [a]	1.97	1.36	1.52	91.6	105.6	118.7	0.04	[12]
<b>10</b> GaR	1.95	1.31	1.52	90.1	107.5	117.5	0.00	[10]
$\text{CH}^-$	1.40	1.40	1.40	108.1	108.1	108.1	0.00	[13]
<b>11</b> NR	1.37	1.35	1.42	109.8	107.6	107.5	0.00	[14a]
<b>14</b> PR	1.78	1.34	1.44	90.7	110.0	114.1	0.21	[14b]
<b>15</b> AsR	1.94	1.34	1.44	87.1	108.7	117.3	0.17	[14d]
<b>16</b> SbR	2.14	1.32	1.46	81.5	109.5	120.3	0.08	[9d]
<b>17</b> BiR	2.24	1.34	1.44	79.3	—	—	—	[9b]

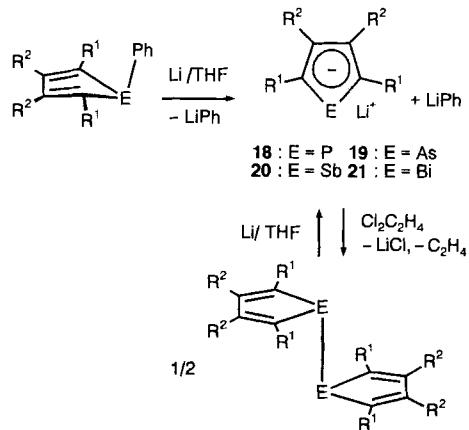
[a]  $\text{Et}_2\text{O}$ -Addukt; Al-O 1.91 Å.

dungen erweitern die durch iso(valenz)elektronischen Ersatz einer  $\text{CR}^+$ -Einheit durch  $\text{BR}$ , AIR, GaR oder InR erhaltene neutrale Klasse von fünfgliedrigen 4 $\pi$ -Heterocyclen. Von diesen sind einige tieffarbige Borole,  $\text{RBC}_4\text{R}_4$ , am längsten bekannt, obwohl bis heute keine Strukturbestimmung gelang<sup>[11]</sup>. Dagegen konnte ein Aluminacyclopentadien **9** als Diethylether-addukt 1977 durch die Arbeiten von Krüger, Sekutowski et al. auch strukturell charakterisiert werden<sup>[12]</sup>.

Das eingebaute Heteroatom in den Ringgerüsten von **9–11** bedingt zwangsläufig die  $C_{2v}$ -Symmetrie der Heterocyclen. Die Ringe **9–11** liegen im Singulett-Grundzustand vor, und die Delokalisierung der Elektronen über das Ringgerüst wird, wie für ein antiaromatisches  $\pi$ -System erwartet<sup>[21]</sup>, aufgehoben. In **9** und **10** unterscheiden sich daher die experimentell bestimmten C-C-Abstände *b* (1.31–1.36 Å) und *c* (1.52 Å) deutlich. Bemerkenswert ist die Planarität der fünfgliedrigen Ringe **9** und **10** (Abweichung *D* des Aluminiumzentrums in **9** nur 0.04 Å).

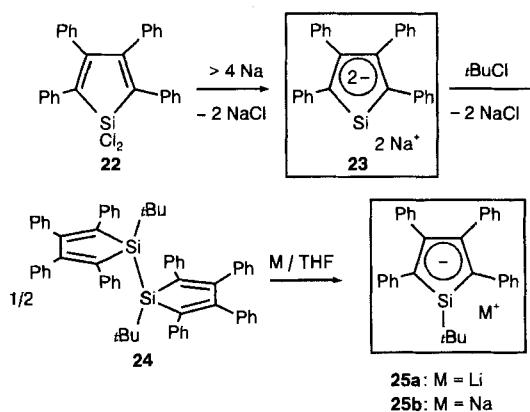
Von den fünfgliedrigen Ringen mit 6 $\pi$ -Elektronensystem ist das Cyclopentadienid-Ion  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  ( $\text{Cp}^-$ ), dessen planare,  $D_{5h}$ -symmetrische Molekülstruktur in unkomplizierter Form beispielsweise in den Verbindungen  $[(\text{Me}_3\text{P})_4(\text{NO})\text{MeRe}]^+ \text{Cp}^-$ <sup>[13a]</sup> oder  $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Pd}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PM}_2)]^+ \text{Cp}^-$ <sup>[13b]</sup> experimentell bestimmt wurde, der „Parade“-Aromat<sup>[22]</sup>. Die Länge der C-C-Bindungen (*a*, *b* und *c*) beträgt ca. 1.40 Å<sup>[13a]</sup>. Dagegen sind die C-C-Bindungen *b* (1.32–1.34 Å) und *c* (1.42–1.46 Å) in den Phospholen **14**, Arsolen **15**, Stibolen **16** und Bismolen **17** sehr unterschiedlich lang und belegen die Lokalisierung der Elektronen (schwach ausgeprägter aromatischer Charakter)<sup>[14]</sup>. Zudem sind die Ringe **14–17** mit einem Element der dritten bis sechsten Periode nicht mehr planar (*D* = 0.08–0.21 Å). Aus sterischen Gründen ist die Abweichung in den Phospholen **14** am stärksten ausgeprägt.

Aus geeigneten Pnictogen-Cyclopentadienen lassen sich die Anionen  $\text{XC}_4\text{H}_4^-$  **18–21** ( $X = \text{P, As, Sb, Bi}$ ) mit Lithium-Ionen als Gegenionen herstellen. Bisher gelang nur die Strukturana-



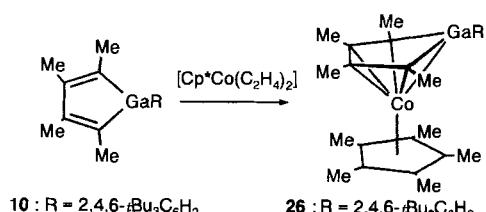
lyse des Lithiumphospholids  $\text{Li}(\text{PC}_4\text{Me}_4)$  **18**<sup>[15]</sup>. In **18** werden – neben verhältnismäßig langen Li-C-Abständen (2.40 Å) – nahezu ausgeglichen C-C-Abstände *b* (1.40 Å) und *c* (1.42 Å) gefunden, so daß **18** im Vergleich zum neutralen Phosphol **14** ein erhöhter aromatischer Charakter zugeordnet werden kann (vgl.  $\text{HSiC}_4\text{H}_4^-$  **1a** und  $\text{LiHSiC}_4\text{H}_4^-$  **2**).

Trotz intensiver Bemühungen<sup>[16]</sup> konnte bisher kein zu  $\text{Cp}^-$  analoges Sila-, Germa-, Stanna- oder Plumbacyclopentadienid strukturell charakterisiert werden. Von Boudjouk et al. wurde kürzlich die effiziente Synthese des sterisch anspruchsvoll substituierten Lithium- und Natriumsilacyclopentadienids **25a, b** vorgestellt<sup>[17]</sup>. Die Herstellung verläuft über das von W.-C. Joo et al. als rotbrauner Feststoff isolierte, pyrophore Dianion **23**, das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde<sup>[18]</sup>. Auch **25a, b** konnten nur durch NMR-Spektren charak-

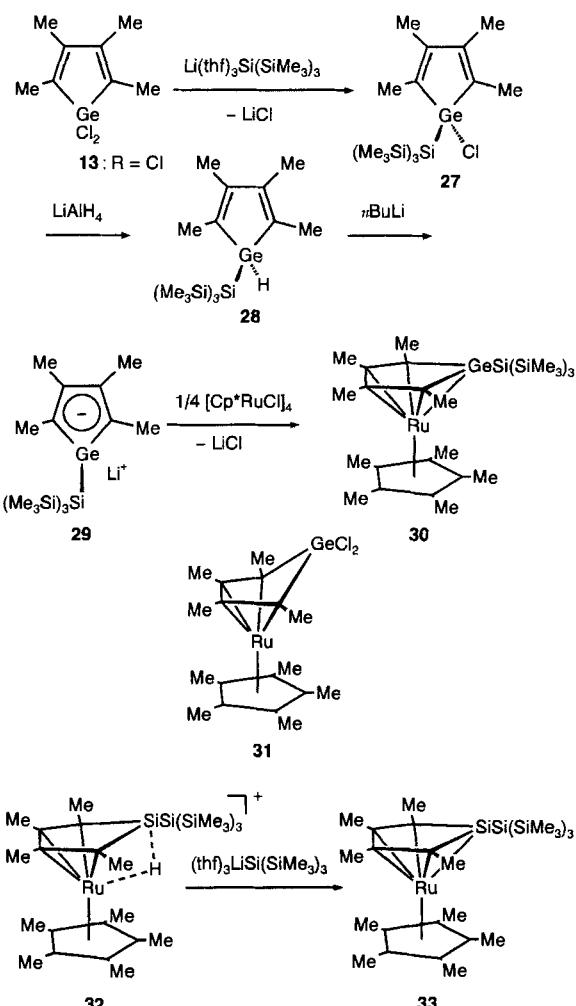


terisiert werden. Das Resonanzsignal des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns wird bei relativ tiefem Feld [ $\delta = 25.1$  (Li-Gegenion, THF);  $\delta = 26.1$  (Na-Gegenion, THF)] beobachtet. Die Autoren vermuten daher eine Delokalisierung der negativen Ladung über den  $\text{C}_4\text{Si}$ -Ring und eine Einebnung der Koordinationsgeometrie am Siliciumatom, was durch IGLO-Berechnungen der chemischen Verschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns in **2** bestätigt wird<sup>[5]</sup>.

Die hier angeführten Heterocyclopentadiene und -dienide eignen sich als Komplexliganden. Sie werden von Metallkomplexfragmenten wie der klassische Cyclopentadienyl-Ligand  $\eta^5$ -gebunden. Zum Beispiel kann der von Cowley et al. synthetisierte Komplex **26** leicht aus dem substitutionslabilen Komplex

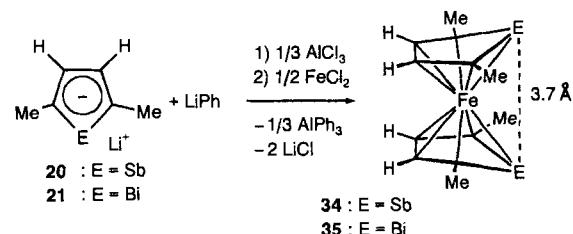


$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) und dem isolierten  $4\pi$ -Heterocyclopus **10** ( $\text{R} = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) aufgebaut werden<sup>[10]</sup>. Alternativ kann ein Heterocyclopentadienid, wie das Stibolid **20** oder das Bismolid **21**, in Lösung *in situ* erzeugt und mit einem Metallhalogenid gekoppelt werden. Die von Tilley et al. durchgeführte Synthesen von **30**<sup>[19]</sup> und **33**<sup>[20]</sup> verdienen in Anbetracht der bis vor kurzem erfolglosen Bemühungen, ein  $\eta^5$ -koordiniertes Germa- bzw. Silacyclopentadienid in einem Komplex zweifelsfrei nachzuweisen, besondere Aufmerksamkeit. Die Herstellung von **30** gelingt durch Kupplung des in Lösung hergestellten Germacyclopentadienids **29** mit  $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4]$ . Dagegen wird der analoge Silacyclopentadienylkomplex **33** durch Deprotonierung des Komplex-Kations **32** mit einer gewinkelten Ru-H-Si-Bindung erhalten, weil die Synthese des zu **29** analogen Silacyclopentadienids  $\text{C}_4\text{Me}_4\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_3$  mißlang. Die Verbindungen **30** und **32** konnten strukturell charakterisiert werden. In beiden Verbindungen wird ein planarer fünfgliedriger  $\text{C}_4\text{Ge}$ -bzw.  $\text{C}_4\text{Si}$ -Ring beobachtet und der sperrige  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Substituent ist nur wenig aus dieser Ebene ausgelenkt [ $12.9^\circ$  (**30**) bzw.  $19.0^\circ$  (**32**)]. Die unterschiedlich großen C-C-Abstände  $b$  ( $1.39 \text{ \AA}$ ) und  $c$  ( $1.46 \text{ \AA}$ ) in **32** machen deutlich, daß die Delokalisierung der Elektronen in **32** nicht den Delokalisierungsgrad in



**30** erreicht ( $b = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $c = 1.41 \text{ \AA}$ ). Die Reinerstellung und Strukturbestimmung von **33** gelang bisher nicht. Die spektroskopischen Daten, insbesondere die Tieffeldverschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzsignals bei der Deprotonierung von **32** ( $\delta^{29}\text{Si} = -27.1$ ) zu **33** ( $\delta^{29}\text{Si} = -7.3$ ) lassen kaum einen Zweifel an dem Vorliegen von **33**.

In gleichem Maße bemerkenswert sind die von Ashe III et al. synthetisierten Sandwich-Verbindungen **34** und **35**, in denen eine ungewöhnliche ekliptische Anordnung der fünfgliedrigen



Ringe beobachtet wird<sup>[9b, d]</sup>. Diese spezielle Anordnung lässt Spekulationen über eine (bindende?) Wechselwirkung zwischen den Antimon- bzw. Bismutzentren zu. Grundsätzlich wird in den Komplexen **26**, **30**–**35**, in denen die Heteroatome der fünfgliedrigen Ringe in ein  $\pi$ -Elektronensystem eingebunden sind, im Vergleich zu den unkomplexierten oder  $\eta^4$ -gebundenen

Heterocyclen ein Ausgleich der C-C-Bindungslängen  $b$  und  $c$  sowie eine Einebnung des Ringgerüsts beobachtet. So beträgt die Abweichung  $D$  des Germaniumzentrums in **31** 0.97 Å, aber nur 0.02 Å in **30**<sup>[19]</sup>.

In kaum einem Teilbereich der Chemie ist bisher eine so systematische, experimentelle Untersuchung über Eigenschaftsänderungen einer Verbindungsklasse durch gezielte Substitution eines Molekülbausteins durch chemische Elemente aus einem weiten Bereich des Periodensystems durchgeführt worden. An Hand der hier aufgeführten Heterocyclopentadiene und -dienide und ihren Komplexverbindungen läßt sich die bemerkenswerte Tragfähigkeit von experimentellen Konzepten, aber auch von bindungstheoretischen Vorstellungen eindrucksvoll überprüfen. Noch offene Fragen, z.B. nach den interessanten Strukturen von Silacyclopentadienyl-Salzen wie **2** und verwandten Verbindungen sowie nach deren Strukturabhängigkeit vom Gegenion, können in naher Zukunft auch experimentell beantwortet werden.

**Stichworte:** Aromatizität · Bismutverbindungen · Cyclopentadienide · Galliumverbindungen · Germaniumverbindungen

- [1] a) U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzaretti, V. Mühlenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298; b) Zusammenfassung: V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity, Electronic and Structural Aspects*, Wiley, Chichester, 1994.
- [2] P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 3.
- [3] M. S. Gordon, P. Boudjouk, F. Anwari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4972.
- [4] J. R. Damewood, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5028.

- [5] B. Goldfuß, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1995**, *14*, im Druck.
- [6] M. N. Glukhovtsev, B. Reindl, P. von R. Schleyer, *Mendeleev Commun.* **1993**, *100*.
- [7] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffman, Jr., C. Pechonock, E. Wassermann, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017.
- [8] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- [9] a) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 372; b) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, D. B. Puranik, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, *11*, 2743; c) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *ibid.* **1992**, *11*, 1491; d) A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *ibid.* **1991**, *10*, 2068, zit. Lit.
- [10] A. H. Cowley, F. P. Gabbai, A. Decken, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1370.
- [11] G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4303, zit. Lit.
- [12] C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoborg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141.
- [13] a) C. P. Casey, J. M. O'Connor, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1241; b) M. D. Butts, R. G. Bergman, *Organometallics* **1994**, *13*, 1899, zit. Lit.
- [14] a) Pyrrole: N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1368; b) Phosphole: P. Coggan, J. F. Engel, A. T. McPhail, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5779; c) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429; d) Arsole: A. J. Ashe III, W. M. Butler, T. R. Diephouse, *Organometallics* **1983**, *2*, 1005.
- [15] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1367.
- [16] E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 265.
- [17] J.-H. Hong, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5883.
- [18] W.-C. Joo, J.-H. Hong, S.-B. Choi, H.-E. Son, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 27.
- [19] W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1744.
- [20] W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8428.
- [21] Die experimentellen Strukturparameter von  $XC_4H_4$ -Heterocyclen (X = O, S, Se, Te) wurden aus Platzgründen nicht aufgeführt. Siehe: R. D. Brown, F. R. Burden, P. D. Godfrey, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *25*, 415; R. D. Brown, J. G. Crofts, *Chem. Phys.* **1973**, *1*, 217, zit. Lit.

## Oxidative Polycyclisierung contra „Polyepoxidkaskade“: neue Wege in der Polyether(bio)synthese?

Ulrich Koert\*

Cane et al. hatten 1983 postuliert, daß die Polyetherbiosynthese zweistufig abläuft: der erste Schritt sollte die enzymatische Polyepoxidierung eines acyclischen Hydroxypolyenvorläufers sein, der zweite eine Kaskade von intramolekularen Epoxidöffnungen unter Bildung des Polyethergerüsts<sup>[1]</sup>. Für Monenin A **3** beispielsweise ergibt sich folgendes Bild (Schema 1): Das (*E,E,E*)-Trien **1** wird biosynthetisch in das Trisepoxid **2** überführt, das in einer sich anschließenden Kaskade von Epoxidöffnungen zum Naturstoff **3** weiterreagiert<sup>[2]</sup>.

Vor allem dank der Eleganz des zweiten Schritts – der „Polyepoxidkaskade“ – wurde dieses Biosyntheseschema rasch akzeptiert. Polyepoxidkaskaden vom Typ **2** → **3** konnten im Labor reproduziert<sup>[3]</sup> und als Schüttelschritte bei der Synthese von Polyethern eingesetzt werden<sup>[4]</sup>. Der erste Schritt der Cane-Celmer-

Westley-Hypothese, die stereoselektive Polyepoxidierung, fand weit weniger Aufmerksamkeit, obwohl gerade hier eine Schwachstelle der Hypothese zu liegen scheint. Bei Fütterungsstudien mit *Streptomyces cinnamonensis* konnte beim Einsatz von markiertem (*E,E,E*)-Trien **1** keine Umwandlung in Monenin A **3** festgestellt werden<sup>[5]</sup>. In früheren Markierungsstudien hatte man lediglich gefunden, daß die Sauerstoffatome der beiden Tetrahydrofuranringe (O-7, 8) und des Tetrahydropyran-Hemiacetals (O-9) aus Luftsauerstoff stammen. Ob sie über eine Epoxidierung oder einen anderen Oxidationsprozeß in das Polyethergerüst gelangen, blieb ungeklärt<sup>[2]</sup>. So bestechend also der zweite Schritt – die Polyepoxidkaskade – ist, der erste Schritt – die Polyepoxidierung – und damit die gesamte Cane-Celmer-Westley-Hypothese ist bis heute experimentell nicht ausreichend belegt.

In einem kürzlich erschienenen Beitrag entwerfen McDonald und Towne<sup>[6]</sup>, aufbauend auf Arbeiten von Townsend und Basak<sup>[7]</sup>, nun ein Gegenmodell zur Cane-Celmer-Westley-Hypo-

[\*] Dr. U. Koert

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/288917