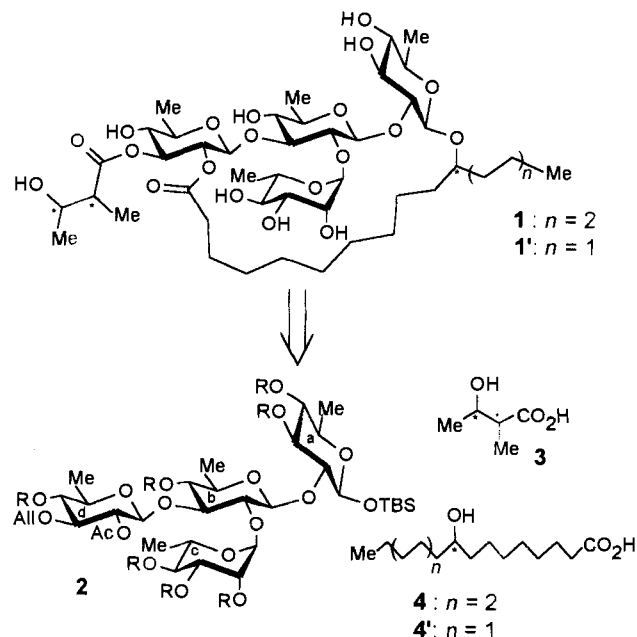


- [4] a) Y. Tobe, T. Kaneda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Chem. Lett.* **1985**, 1301; b) G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2955.
- [5] Y. Tobe, T. Takahashi, T. Ishikawa, M. Yoshimura, M. Suwa, K. Kobihiro, K. Kakiuchi, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8889.
- [6] A. U. Baldew, Dissertation, Vrije Universiteit, **1993**.
- [7] a) R. Gleiter, B. Treptow, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7740; b) B. Treptow, Dissertation, Universität Heidelberg, **1992**. Wir danken Herrn Prof. Dr. Gleiter für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor ihrer Veröffentlichung.
- [8] Wir danken Drs. S. J. Kok und Herrn H. Bultuis für ihre technische Hilfe.
- [9] Die Modellverbindung **6** wurde aus Hexamethyl-Dewar-Benzol in vier Stufen hergestellt. Stufen 1 und 2: B. Freiermuth, J. Wirz, *Chimia* **1985**, 39, 22; Stufen 3 und 4 wurden analog zu den Synthesen von **3** bzw. **4** ausgeführt; die Aromatisierung der Dewar-Zwischenstufe erfolgte hauptsächlich im letzten Schritt in siedendem Benzol. – **6**: Weißer Festkörper, Schmp. 163–166 °C; ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, 298 K): δ = 8.43 (s, 2H), 3.88 (s, 6H), 2.65 (s, 6H), 2.46 (s, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈]THF, 210 K): δ = 168.7 (s), 137.1 (s), 132.0 (s), 130.4 (s), 127.8 (d, J(C,H) = 161 Hz), 127.2 (s), 52.7 (q, J(C,H) = 147 Hz), 17.8 (q, J(C,H) = 126 Hz), 15.3 (q, J(C,H) = 126 Hz); Hochauflösungs-MS: C₁₈H₂₀O₄ (M⁺) ber.: m/z 300.1362, gef. 300.1362 ± 0.0005. Fluoreszenz-Anregungsspektrum (THF, 298 K, Perkin Elmer LS-50): λ_{em} = 420, λ_{max} = 260, λ_{max} = 310, λ_{max} = 351 nm.
- [10] L. W. Jenneskens, Dissertation, Vrije Universiteit, **1986**.
- [11] Die Signale wurden durch die des Lösungsmittels und/oder von **4** verdeckt.



Schema 1. Retrosynthese von Calonyctin A.

Das makrolidische Glycolipid Calonyctin A, ein Pflanzenwachstumsregulator – Synthese, Konfigurationszuordnung und Konformationsanalyse in micellarer Lösung**

Zi-Hua Jiang, Armin Geyer und Richard R. Schmidt*

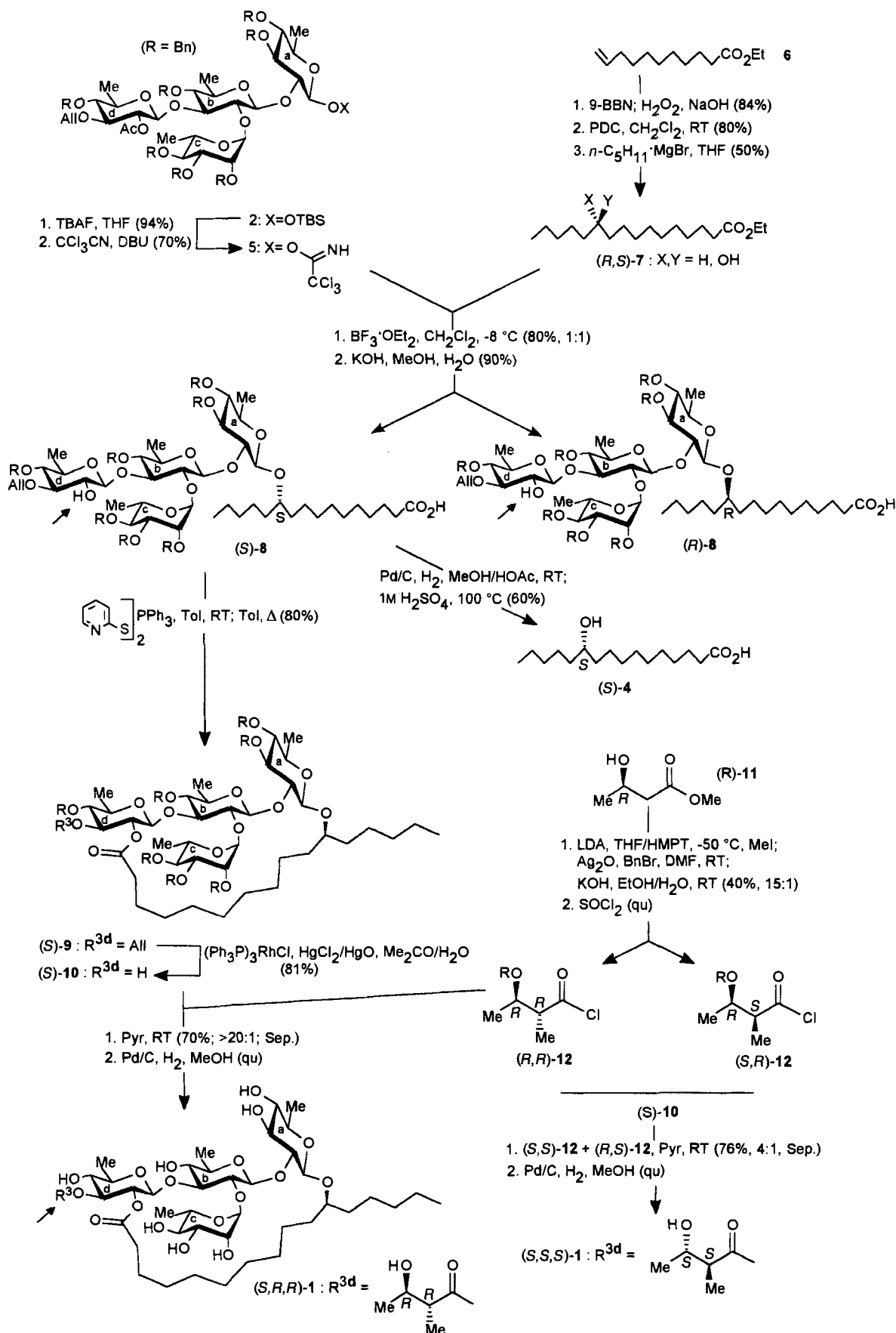
Calonyctin A, das aus Extrakten von *Calonyction aculeatum* L. House (moonlight flower) erhalten wurde, hat einen starken Einfluß auf Wachstum und Ernteergebnis von Nutzpflanzen, wie Erdnüssen, Bohnen und Weizen^[1,2]. Die Strukturstudien zeigten, daß Calonyctin A aus einer Mischung der homologen 22gliedrigen Makrocyclen **1** und **1'** besteht (Schema 1), die aus dem Tetrasaccharid D-Quiβ(1-3)[L-Rhaα(1-2)]-D-Quiβ(1-2)-D-Qui und den Aglykonen 3-Hydroxy-2-methylbuttersäure (Nilsäure) **3** und 11-Hydroxyhexadecansäure (Jalapinsäure) **4** bzw. 11-Hydroxytetradecansäure **4'** aufgebaut sind. Die Konfiguration von **3**, **4** und **4'** wurde bislang nicht zugeordnet; daß außerdem D-Chinovose (D-Qui) Teil des Moleküls sein soll, wurde damit begründet, daß gewöhnlich nur dieses Stereoisomer in der Natur vorkommt^[1]. Ausgehend vom bereits beschriebenen Tetrasaccharidbaustein **2**^[3], der vier orthogonale Schutzgruppen in geeigneten Positionen – *tert*-Butyldimethylsilyl (TBS) an 1a-, Acetyl (Ac) an 2d-, Allyl (All) an 3d- und Benzyl (Bn) an allen übrigen Hydroxygruppen – aufweist, ist uns jetzt die Synthese und Konfigurationsbestimmung des ungewöhnlichen Makrolids Calonyctin A **1** gelungen^[4]. Darüber hinaus wurde für die Verbindung eine detaillierte Konformationsanalyse des Oligosaccharidteils in micellarer Lösung durchgeführt. Dazu wurden mit NMR-spektroskopischen Methoden (NOESY) Protonenabstände bestimmt, die in Kraftfeldrechnungen verwendet wurden^[5]. Calonyctin A hat danach an der Oberfläche der Micellen eine wohldefinierte und durch experimentelle Daten sehr gut

abgesicherte Vorzugskonformation, wobei der Makrolidring eine starke Einschränkung der internen Freiheitsgrade der Tetrasaccharideinheit bewirkt.

Das aus drei D-Chinovose- und einem L-Rhamnose-Derivat aufgebaute TBS-geschützte Tetrasaccharid **2**^[3] wurde zunächst mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in THF desilyliert und durch anschließendes Behandeln mit Trichloracetnitril in Anwesenheit von 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base in das Trichloracetimidat **5** als Tetraosyldonor übergeführt [¹H-NMR: δ = 5.72 (J_{1a,2a} = 7.6 Hz; 1a-H), 4.98 (J_{1d,2d} = 8.1 Hz, J_{2d,3d} = 9.5 Hz; 2d-H)] (Schema 2). Die als Acceptor für die Synthese von **1** erforderliche 11-Hydroxyhexadecansäure **4** wurde ausgehend von **6** weitgehend auf bekanntem Wege^[6] in Form des racemischen Ethylesters **7** erhalten. Zur Konfigurationszuordnung wurde das Racemat von **7** in die Glycosidsynthese eingesetzt; mit BF₃·OEt₂ als Katalysator konnte in CH₂Cl₂ bei -8 °C in 80 % Ausbeute ein 1:1-Gemisch der β-Glycoside erhalten werden, das nach Behandeln mit KOH in MeOH/H₂O und chromatographischer Trennung (SiO₂, Petrolether/Ethylacetat 2.5:1 und dann 2:1) die 2d-O-entschützten Säuren (S)-**8** [¹H-NMR: δ = 4.24, (J_{1a,2a} = 7.1 Hz; 1a-H); [α]_D²⁰ = -2.5 (c = 1.0 in CHCl₃)] und (R)-**8** [¹H-NMR: δ = 4.27, (J_{1a,2a} = 7.5 Hz; 1a-H); [α]_D²⁰ = 2.0 (c = 1.0 in CHCl₃)] lieferte. Nach hydrogenolytischer Debenzylierung und Totalhydrolyse von (S)-**8** mit 1M H₂SO₄ bei 100 °C konnte die 11-Hydroxyhexadecansäure (S)-**4** in 60 % Ausbeute isoliert werden. Der Vergleich des Drehwertes von (S)-**4** mit Literaturdaten [[α]_D²⁰ = 0.6 (c = 2.3 in CHCl₃); Lit.^[7]: [α]_D²⁰ = 0.7 (c = 0.9 in CHCl₃)] zeigte, daß das Molekül (S)-Konfiguration hat. Da (S)-**4** auch als Bestandteil der strukturverwandten offenkettigen Resinglycoside auftritt^[8], wurde der Ringschluß zum 22gliedrigen Lacton mit Verbindung (S)-**8** vorgenommen. Dazu wurde die von Corey et al.^[9] eingeführte Redoxkondensation mit 2-Pyridyldisulfid und Triphenylphosphan verwendet, wobei das Erhitzen des intermediär erzeugten 2-Pyridylthioesters in siedendem Toluol (4·10⁻⁴ molare Lösung) das Makrolid (S)-**9** in 80 % Ausbeute lieferte [¹H-NMR: δ = 5.53 (J_{1d,2d} = 8.2 Hz, J_{2d,3d} = 9.8 Hz; 2d-H), 3.60, J_{2d,3d} = 9.8 Hz, J_{3d,4d} = 9.1 Hz; 3d-H); [α]_D²⁰ = -4.2 (c = 1.0 in CHCl₃)]].

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dr. Z.-H. Jiang, Dr. A. Geyer
Fakultät Chemie der Universität
Postfach 5560, M725, D-78434 Konstanz
Telefax: Int. + 7531/883135

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 2. Synthese von Calonyctin A. 9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriämid, LDA = Lithiumdiisopropylamid, PDC = Pyridiniumdichromat, qu = quantitativ, Sep. = Separierung, TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, Tol = Toluol.

Zur Anknüpfung des 3-Hydroxy-2-methylbutyryl-Restes an die Chinovose d von (*S*)-**9** wurde die 3d-O-Allylgruppe auf bekanntem Wege mit dem Wilkinson-Katalysator isomerisiert^[10] und anschließend durch Behandeln mit HgO/HgCl₂ in Aceton/Wasser entfernt, was Verbindung (*S*)-**10** ergab [¹H-NMR: $\delta = 5.21$ ($J_{1d,2d} = 8.1$ Hz, $J_{2d,3d} = 9.8$ Hz; 2d-H); $[\alpha]_D^{20} = -9.1$ ($c = 2.0$ in CHCl₃)]. Für die stereoselektive Synthese von **12** wurde die α -Methylierung von chiralen β -Hydroxyestern nach Frater et al.^[11] genutzt. Der käufliche 3-Hydroxybuttersäuremethylester (*R*)-**11** wurde bei -50°C deprotoniert und C-methyliert, anschließend mit Benzylbromid/Ag₂O O-benzyliert, so daß nach Esterverseifung ein 15:1-Gemisch von (*R,R*)- und (*S,R*)-3-Hydroxy-2-methylbuttersäure anfiel, das durch Behandeln mit Thionylchlorid zu den Säurechloriden (*R,R*)-**12** und (*S,R*)-**12** führte. Entsprechend wurde aus (*S*)-**11** ein 15:1-Gemisch der Säurechloride (*S,S*)-**12** und (*R,S*)-**12** hergestellt. Da der 3-Hydroxy-2-methylbutyrylrest auch bei anderen Naturstoffen in (*R,R*)-Konfiguration vorkommt^[12], richtete sich das Interesse vor allem auf diese Verbindung. Umsetzung von (*S*)-**10** in Pyridin mit einem 15:1-Gemisch von (*R,R*)-**12** und (*S,R*)-**12** (ca. 5 Äquivalente) lieferte infolge Diastereodifferenzierung fast nur das (*S,R,R*)-Diastereomer [70% Ausbeute, (*S,R,R*)/(*S,S,R*) $\geq 20/1$], welches nach hydrogenolytischer Debenzylierung in MeOH quantitativ zum (*S,R,R*)-Diastereomer von **1** reagierte. Entsprechend wurde (*S*)-**10** mit (*S,S*)-/(*R,S*)-**12** umgesetzt. Die Diastereodifferenzierung führte diesmal zu einem 4:1-Gemisch des (*S,S,S*)- und des (*S,R,S*)-Diastereomers. Nach chromatographischer Trennung und hydrogenolytischer Debenzylierung wurde so (*S,S,S*)-**1** gewonnen. Der Vergleich von Drehwerten [(*S,R,R*)-**1**: $[\alpha]_D^{20} = -55.0$ ($c = 1.0$ in EtOH); (*S,S,S*)-**1**: $[\alpha]_D^{20} = -51.2$ ($c = 1.0$ in EtOH)] und NMR-Daten (Tabelle 1) dieser beiden

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C- chemische Verschiebungen [δ -Werte] des Nilsäure-Aglykons von isoliertem Calonyctin A und synthetischen Analoga (*S,R,R*)-**1** und (*S,S,S*)-**1** in [D₅]Pyridin. Für alle weiteren Signale werden keine signifikanten Unterschiede beobachtet.

	¹ H-NMR			¹³ C-NMR		
	Calonyctin A	(<i>S,R,R</i>)- 1	(<i>S,S,S</i>)- 1	Calonyctin A	(<i>S,R,R</i>)- 1	(<i>S,S,S</i>)- 1
n1	—	—	—	175.06	175.02	175.16
n2	2.82	2.82	2.77	48.52	48.47	48.03
n3	4.33	4.31	4.36	69.13	69.10	68.50
n4	1.35	1.34	1.45	20.94	20.90	21.76
n5	1.27	1.27	1.46	13.24	13.20	12.90

Verbindungen mit den entsprechenden Daten einer Probe isolierten Materials [$[\alpha]_D^{20} = -55.0$ ($c = 1.0$ in EtOH); Lit. [1]] zeigte bereits, daß es sich bei Calonyctin A um (*S,R,R*)-**1** handelt^[13]. Ebenso konnten die Strukturen der Zwischenstufen **5**, (*S*)-**8**, (*R*)-**8**, (*S*)-**9** und (*S*)-**10** durch NMR- (¹H, ¹³C) und FAB-MS-Daten (FAB = Fast Atom Bombardment) eindeutig bestimmt werden. Die vollständige Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Resonanzsignale von Calonyctin A (gelöst in [D₅]Pyridin) war möglich; ein Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum^[14] ist in Abbildung 1 gezeigt.

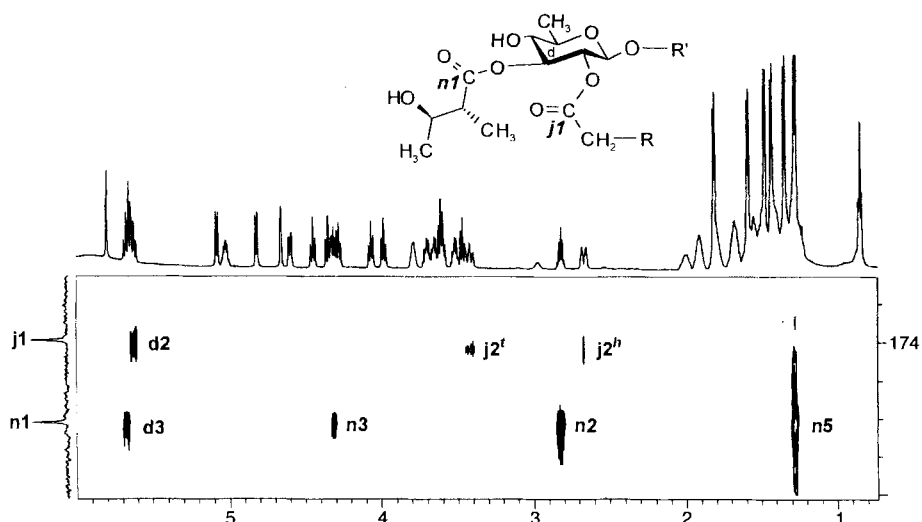


Abb. 1. Ausschnitt aus dem low-pass-gefilterten HMBC-NMR-Spektrum von Calonyctin A **1** (600 MHz, 300 K, [D₅]Pyridin, linear prediction in F1). Anhand der Kreuzsignale zwischen den Carbonyl-Kohlenstoffatomen der Jalapinolsäure (j1) bzw. der Nilsäure (n1) und den Protonen d3 bzw. d2 ist die korrekte Verknüpfung der Aglykone ersichtlich.

Die Verbindungen **1** sind amphiphil; so kann das in Wasser nahezu unlösliche Calonyctin A in eine micellare Lösung von [D₂₅]Natriumdodecylsulfat (SDS) aufgenommen werden (3 mg (*S,R,R*)-**1**, 46 mg [D₂₅]SDS in 0.5 mL D₂O). Die Insertion des Glycolipids in die SDS-Micellen führt zu einer deutlichen Intensivierung der Kreuzsignale im NOESY-Spektrum^[15], das mit einer Mischzeit von 150 ms bei einer ¹H-Resonanzfrequenz von 600 MHz aufgenommen wurde (Abb. 2). Unter diesen Meßbedingungen sind die Volumenintegrale der NOE-Kreuzsignale mit Protonenabständen korrelierbar (Zwei-Spin-Näherung). Als Eichabstand (178 pm) dienten für Calonyctin A die Kreuzsignale eines geminalen Protonenpaares des Jalapinolsäure-Aglykons. Die weiteren Protonenabstände (Tabellen 2 und 3) wurden gemäß der üblichen Formel für die r^{-6} -Abhängigkeit des NOEs darauf bezogen^[16]. Aufgrund der guten Auflösung konnte die für ein Tetrasaccharid hohe Zahl von insgesamt 59 Protonenabständen quantifiziert werden. Für die Chinovosebausteine b und d konnten alle zehn Protonenabstände innerhalb des jeweiligen Monosaccharids bestimmt werden (intraglycosidische NOEs, Tabelle 2). Da b und d vollständig in der ⁴C₁-Konformation vorliegen (¹H-NMR: $J_{b1,b2} = 7.8$ Hz; $J_{d1,d2} = 7.9$ Hz^[17]), konnte an diesen beiden Hexosen die Qualität der

Tabelle 2. Die Protonenabstände [pm] für β -Chinovose in der ⁴C₁-Konformation und α -Rhamnose in der ¹C₄-Konformation: Mittelwerte über 50 ps MD-Simulation ohne NOE-Distanzbeschränkungen. Die Protonenabstände für die Ringe a–d wurden aus dem NOESY-Spektrum von (*S,R,R*)-**1** ermittelt (Abb. 2). Für a sind aufgrund von Signalüberlagerungen nur drei NOEs verwertbar. An den Ringen b–d ist die Qualität der aus den NOE-Daten ermittelten Protonenabstände offensichtlich. Die mittlere Abweichung Δ ist in allen drei Fällen kleiner als 10%.

H–H	⁴ C ₁	Qui a	Qui b	Qui d	¹ C ₄	Rha c
1–2	303	—	283	297	245	229
1–3	255	—	255	261	365	320
1–4	388	332	333	353	429	—
1–5	234	221	220	220	356	351
2–3	300	—	268	246	226	233
2–4	247	—	255	248	383	—
2–5	381	—	334	313	379	334
3–4	303	—	268	290	311	—
3–5	251	—	253	254	237	228
4–5	299	265	272	271	309	—
Δ [%]		12	8	9		9

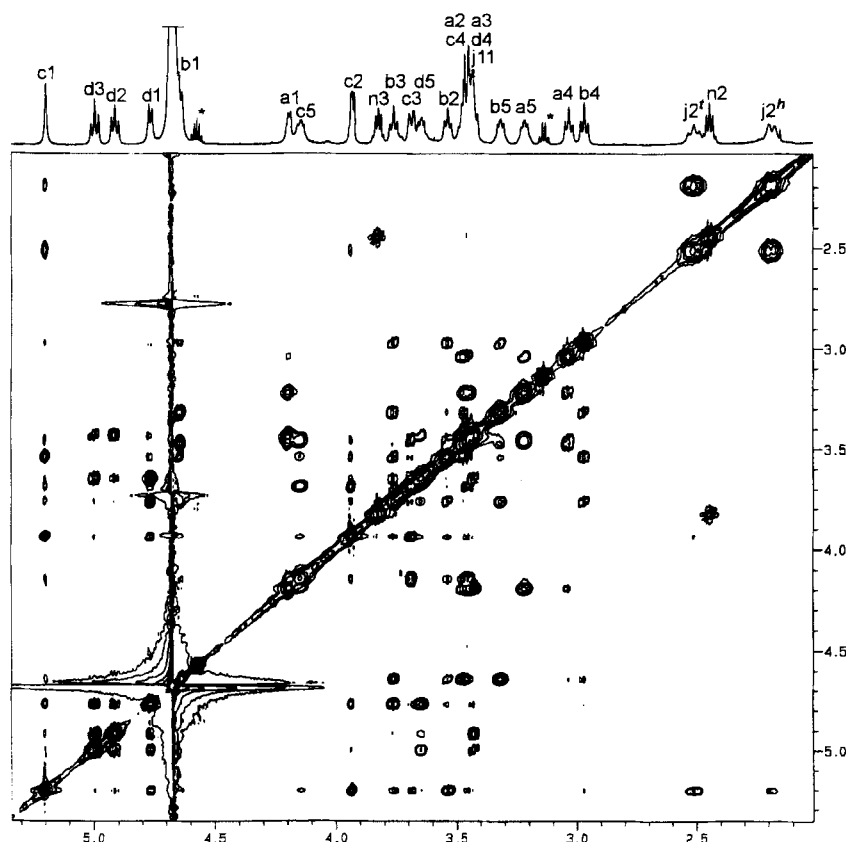


Abb. 2. Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum von Calonyctin A 1 (600 MHz, 300 K, 98.4% $[D_2]_3$ SDS-Micellen durch Stern markiert). Die Insertion des Glycolipids in die Oberfläche der Micellen führt zu einer Verlangsamung der Molekülbewegung, und im NOESY-Spektrum werden sehr intensive NOE-Aufbauten registriert.

NOE-Daten überprüft werden. Die mittlere Abweichung der Abstände aus den NOE-Daten von den Abständen innerhalb einer idealisierten 4C_1 -Chinovose ist kleiner als 10%. Entsprechendes gilt für die 1C_4 -Konformation des Rhamnosebausteins c. Für Chinovose a standen aufgrund von Signalüberlagerungen zu wenig experi-

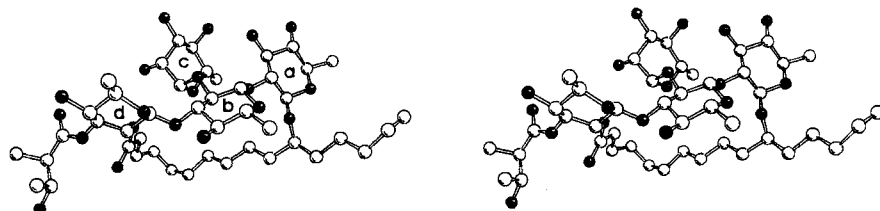


Abb. 3. Stereodarstellung von Calonyctin A 1 (C: weiß, O: schwarz). Gezeigt ist das Glycolipid nach 75 ps MD-Simulation mit NOE-Distanzbeschränkungen bei 300 K.

Tabelle 3. 26 Protonenabstände [pm] zwischen den vier Monosaccharidbausteinen von (S,R,R)-1 in SDS-Micellen. Die vier Abstände zwischen d und dem nicht diastereotop zugeordnetem geminalen Protonenpaar der Jalapinolsäure (Numerierung siehe Abb. 1) wurden um je 50 pm verlängert. Die Spalten MD enthalten die mittleren Abstände aus der MD-Simulation über 75 ps bei 300 K. *t* und *h* steht für ein Signal bei tiefem bzw. hohem Feld im 1H -NMR-Spektrum.

H-H	NOE	MD	H-H	NOE	MD
c1-d1	267	235	c5-b1	344	348
c1-d2	369	377	d1-b2	329	361
c1-d3	379	401	d1-b3	230	222
c1-d5	363	434	d1-b4	381	421
c1-b2	228	228	d1-b5	399	472
c1-b3	318	328	d2-b2	431	463
c1-b4	372	423	d2-b3	400	432
c1-b5	477	535	d2-b4	404	423
c2-d1	264	242	d5-b3	288	335
c2-d3	388	371	b1-a4	366	419
c2-b2	325	410	b2-a1	372	415
c2-b3	326	358	c1-2'	350	
c2-d5	343	353	c1-2 ^h	350	
c3-b2	336	408	c2-2'	400	
c5-b2	297	323	c2-2 ^h	400	

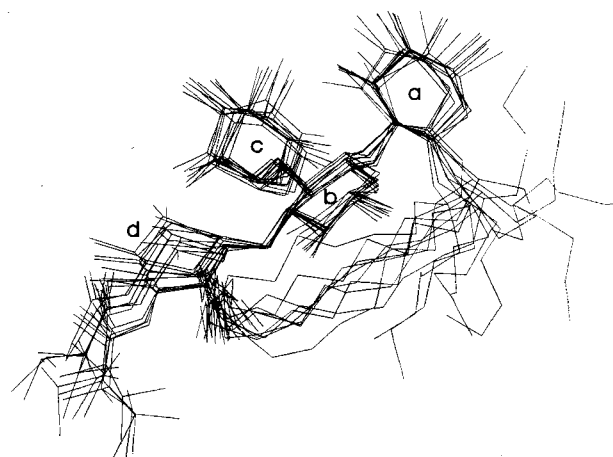


Abb. 4. Zehn Strukturen von Calonyctin A 1, die im Abstand von 5 ps aus einer MD-Simulation bei 300 K weggeschrieben wurden. Die Konformation der Tetrasaccharideinheit ist wesentlich stabiler als die der Fettsäurebausteine[23].

mentelle NOE-Daten zur Verfügung. Die Kopplungskonstante $J_{Ha1,Ha2}$ von 7.2 Hz deutet jedoch darauf hin, daß dieser Zucker nicht vollständig in der 4C_1 -Konformation vorliegt. Eine höhere Flexibilität für Ring a zeigte sich auch in den Modellrechnungen (s.u.).

Sie wurden mit dem Kraftfeld MM + des HyperChem-Programmpakets durchgeführt^[18]. Die Bindungsparameter für die glycosidischen Bindungen wurden experimentellen Daten angepaßt^[19]. Zwei intraglycosidische NOEs pro Hexose, vier NOEs zwischen Chinovose c und Jalapinolsäure und 26 interglycosidische NOEs (insgesamt 38) dienten als experimentelle Distanzbeschränkungen in einer Moleküldynamik(MD)-Simulation. Sie wurden mit einer Kraftkonstante von 7 kcal mol^{-1} für die Pseudopotentiale als Strafterme in die Computersimulationen implementiert. Zwei Startstrukturen konvergierten nach 50 ps bei 1000 K. Während der folgenden 75 ps bei 300 K wurden 150 Strukturen weggeschrieben; die mittlere NOE-Verletzung lag in beiden Fällen unter 10% (Tabelle 3). Abbildung 4 zeigt zehn Strukturen, die im Abstand von jeweils 5 ps ermittelt wurden. Eine letzte Simulation über 50 ps ohne NOE-Beschränkungen zeigt keinerlei signifikante Unterschiede zu den NOE-Strukturen. Somit repräsentieren die in den Abbildungen 3 und 4 dargestellten

Strukturen von Calonyctin A unabhängig von den experimentellen Daten ein Energieminimum im physikalischen Kraftfeld^[20].

Die glycosidischen Winkel ϕ und ψ liegen im erwarteten Bereich^[21], und die stärkere Flexibilität im Bereich von Chinovose a spiegelt sich in einer erhöhten Schwankung um ihren Mittelwert wider (Tabelle 4).

Tabelle 4. Mittlere glycosidische Winkel ϕ und ψ [°] aus der MD-Simulation über 75 ps bei 300 K. In der zweiten Spalte ist die mittlere Standardabweichung D [$D(x) = (x^2 - \bar{x}^2)^{1/2}$] angegeben.

	ϕ (H ¹ -C ¹ -O ^x -C ^x)	$D(\phi)$	ψ (C ¹ -O ^x -C ^x -H ^x)	$D(\psi)$
Qui (a)	45.6	13.5	28.0	25.6
Qui (b)	33.0	12.7	46.5	21.4
Rha (c)	43.4	6.9	26.3	6.8
Qui (d)	51.9	7.1	-5.3	7.5

Der Makrolidring führt zu einer deutlichen Stabilisierung der Lösungskonformation von Calonyctin A. Die in der biomimetischen Umgebung von SDS-Micellen ermittelten Protonenabstände werden durch eine Vorzugskonformation von **1** erfüllt, die durch die Computersimulationen sehr gut wiedergegeben wird. Offenbar ist das amphiphile Glycolipid mit den beiden hydrophoben Fettsäureresten in die Micellen inseriert. Die Tetrasaccharideinheit ist entlang der Oberfläche der Pseudomembran ausgerichtet und bildet mit ihren Hydroxygruppen ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken zu den polaren Kopfgruppen des SDS aus. Dabei unterscheidet sich Calonyctin A deutlich von anderen Glycolipiden, deren Zuckerreste senkrecht zur Membranoberfläche ausgerichtet sind und beispielsweise bei Glycosphingolipiden viel weiter in den periplasmatischen Raum ragen^[22].

Das von anderen Biomolekülen wie cyclischen Peptiden und Makroliden bekannte Prinzip der Einschränkung von Freiheitsgraden durch Ringschluß wird von der Natur häufig eingesetzt, um selektive Ionen- oder Rezeptorbindung und Stabilisierung gegen enzymatischen Abbau zu erreichen. Mit Calonyctin A ist erstmals eine Verbindung der wenig erforschten cyclischen pflanzlichen Glycolipide synthetisiert und hinsichtlich ihrer Konfiguration und Konformation detailliert untersucht worden. Die Entwicklung neuer, von Oligosacchariden abgeleiteter Wirkstoffe kann von solchen Studien nativer Glycolipide profitieren.

Eingegangen am 8. Juni 1995 [Z 8072]

Stichworte: Calonyctin A · Glycolipide · Glycosidsynthesen · Makrolide · Moleküldynamiksimulation

- [1] Y.-W. Fang, W.-R. Chai, S.-M. Chen, Y.-Z. He, L. Zhao, J.-H. Peng, H.-W. Huang, B. Xin, *Carbohydr. Res.* **1993**, 245, 259–270.
- [2] J. L. Ding, *Acta Nong Ye* **1952**, 3, 17–24; Y. C. Hue, Q. Z. Guo, R. Pastor, G. Serratrice, A. Gambon, C. Bosso, *Youji Huaxue* **1989**, 146–150 [*Chem. Abstr.* **1989**, 111, 214831f].
- [3] Z.-H. Jiang, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 645–651.
- [4] Z.-H. Jiang, Dissertation, Universität Konstanz, **1995**.
- [5] Raumstrukturdaten sind auf Anfrage bei Dr. A. Geyer, Universität Konstanz, erhältlich.
- [6] Y.-H. Chen, Q.-Z. Guo, *Huaxue Xuebao* **1984**, 42, 385–387 [*Chem. Abstr.* **1984**, 101, 72253]; R. L. Danheiser, D. D. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1527–1530.
- [7] H. Shibuya, K. Kawashina, N. I. Baetz, N. Narita, M. Yoshikawa, I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, 37, 260–262.
- [8] M. Ono, K. Kuwabata, T. Kawasaki, K. Miyahara, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, 40, 2674–2680; M. Ono, F. Yamada, N. Noda, T. Kawasaki, K. Miyahara, *ibid.* **1993**, 41, 1023–1026.
- [9] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5614–5616; E. J. Corey, D. J. Brunelle, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 38, 3409–3412.
- [10] A. Marandubo, A. Veyrières, *Carbohydr. Res.* **1985**, 135, 330–336.

- [11] G. Frater, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1269–1277.
- [12] N. Noda, H. Kobayashi, K. Miyahara, T. Kawasaki, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36, 627–633, 920–929; N. Noda, M. Ono, K. Miyahara, T. Kawasaki, *Tetrahedron* **1987**, 43, 3889–3902.
- [13] Wir danken Frau Professor Y.-W. Fang für isoliertes Material zu Vergleichszwecken.
- [14] M. F. Summers, L. G. Marzilli, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4285–4294.
- [15] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachman, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4546–4553; C. Macura, Y. Huang, D. Suter, R. R. Ernst, *J. Magn. Res.* **1981**, 34, 259–281.
- [16] A. Kumar, G. Wagner, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3654–3658.
- [17] C. Altona, C. A. G. Haasnoot, *Org. Magn. Reson.* **1980**, 13, 417–429.
- [18] *HyperChem*-Programmpaket, Hypercube Inc., Waterloo, Ontario, Kanada, **1994**.
- [19] H. Kessler, H. Matter, G. Gemmecker, M. Kottenhahn, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4805–4818.
- [20] J. Saulitis, D. F. Mierke, G. Byk, C. Gilon, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4818–4827.
- [21] M. C. Jarvis, *Carbohydr. Res.* **1994**, 259, 311–318.
- [22] S. Hakomori, *Sci. Am.* **1986**, 254, 32–41.
- [23] Wir danken Dr. Erich Graf von Roedern für das Programm *sup_multi.exe*.

Synthese und Struktur von η^4, η^6 -Naphthalin-Dimetallkomplexen mit *syn*-facial gebundener Mn-Mn-Einheit – ein allgemeiner Syntheseweg zu homo- und heteronuclearen Polyaren-Dimetallkomplexen**

Shouheng Sun, Conor A. Dullaghan, Gene B. Carpenter, Anne L. Rieger, Philip H. Rieger und Dwight A. Sweigart*

Organodimetallkomplexe werden schon seit längerem untersucht, um Aussagen über den Einfluß der Elektronendelokalisierung und der Metall-Metall-Wechselwirkungen auf physikalische Eigenschaften wie Charge-Transfer-Wechselwirkungen, Leitfähigkeit, nichtlineares optisches Verhalten zu erhalten. Gleichmaßen interessant ist die chemische Anwendung von Dimetallkomplexen in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen. Es gibt drei allgemeine Typen von Dimetallkomplexen. In Typ A sind die Metallatome durch zwei ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe koordiniert, die entweder direkt oder über einen Spacer verbunden sind^[1]. Die Metallatome können *syn*-facial oder *anti*-facial angeordnet sein; im ersten Fall tritt dabei manchmal eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung auf, im zweiten ist eine Wechselwirkung zwischen den Metallatomen nur indirekt über das Ligandensystem möglich. In Komplexen vom Typ B sind zwei Metallatome an denselben ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoff (*syn* oder *anti*)^[2] und in solchen vom Typ C an anellierte Ringe gebunden. Beispiele für Komple-



* Prof. D. A. Sweigart, S. Sun, C. A. Dullaghan, Prof. G. B. Carpenter, Dr. A. L. Rieger, Prof. P. H. Rieger
Department of Chemistry, Brown University
Providence, RI 02912 (USA)
Telefax: Int. + 401/863-2594

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9400800, CHE-8206423) und den National Institutes of Health gefördert (RR-06462).