

- Angew. Chem.* **1995**, *107*, 453–474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 412–432.
- [7] a) J. Wagner, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *Science* **1995**, *270*, 1797–1880; b) R. Björnstedt, G. Zhong, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11720–11724; c) G. Zhong, T. Hoffmann, R. A. Lerner, S. Danishefsky, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8131–8132; d) C. F. Barbas III, A. Heine, G. Zhong, T. Hoffmann, S. Gramatikova, R. Björnstedt, B. List, J. Anderson, E. A. Stura, E. A. Wilson, R. A. Lerner, *Science* **1997**, *278*, 2085–2092; e) T. Hoffmann, G. Zhong, B. List, D. Shabat, J. Anderson, S. Gramatikova, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2768–2779.
- [8] A. R. Radzicka, R. A. Wolfenden, *Science* **1995**, *267*, 90–93.
- [9] a) N. R. Thomas, *Nat. Prod. Rep.* **1996**, *13*, 479–511; b) J. D. Stewart, S. J. Benkovic, *Nature* **1995**, *375*, 388–391; c) C.-H. L. Lo, P. Wentworth, Jr., K. W. Jung, J. Yoon, J. A. Ashley, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10251–10252.
- [10] G. Balavoine, A. Moradpour, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5152–5158.
- [11] a) K. D. Janda, S. J. Benkovic, R. A. Lerner, *Science* **1989**, *244*, 437–440; b) F. Tanaka, K. Kinoshita, R. Tanimura, I. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2332–2339; c) H. Wade, T. S. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6510–6511; d) S. J. Pollack, P. Hsiun, P. G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5961–5962.
- [12] B. List, D. Shabat, C. F. Barbas III, R. A. Lerner, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 881–885.
- [13] I. Paterson, J. A. Channon, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 797–800.
- [14] Experimentelle Details sowie spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen **1–10** finden sich in den Hintergrundinformationen.

Perhydroxylierte 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecane („Spirozucker“): Synthese, Stereochemie und Struktur**

Raphael Bextermöller, Hartmut Redlich,*
Klaus Schnieders, Sven Thormählen und Roland Fröhlich
Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Perhydroxylierte 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecane (**D**, Schema 1) – eine Verbindungsklasse, die in der Natur bisher nicht gefunden wurde und über deren Synthese hier erstmals berichtet wird – können als zwei über das Spiroacetalzentrum verbundene Hexopyranosen („Spirozucker“)^[1] aufgefaßt werden. Im Unterschied zu den hydroxylierten Derivaten sind Spiroacetale in der Natur weitverbreitet und haben beispielsweise als Insektenpheromone, Antibiotika oder Toxine zum Teil herausragende biologische Wirkungen.^[2] Bei ihrer Herstellung aus offenkettigen Vorstufen – dem gängigsten

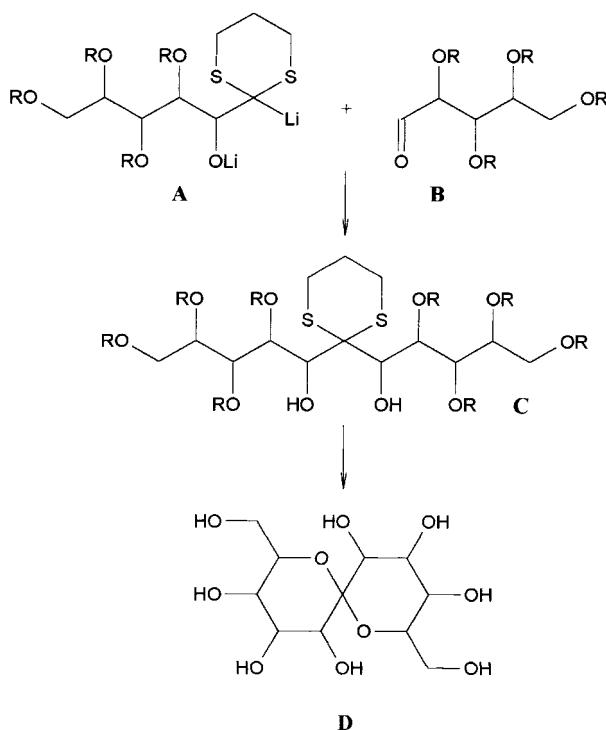
[*] Prof. Dr. H. Redlich, Dr. R. Bextermöller,
Dipl.-Chem. K. Schnieders, Dr. S. Thormählen, Dr. R. Fröhlich^[+]
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Fax: (+49) 251-8339772
E-mail: redlich@uni-muenster.de

[+] Kristallstrukturanalyse

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

Syntheseweg^[2] – sind Strukturbesonderheiten wie Substituenten und ihre relative Anordnung in der acyclischen Verbindung zu berücksichtigen. Besonders deutlich wird dies, wenn man die gut bekannten Eigenschaften von Monosaccharid-Hexopyranosen mit denen perhydroxylierter 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecane – der Spirozucker – vergleicht.

Perhydroxylierte 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecane können auf der „Dithian“-Route^[3] nach der Methode von Corey und Seebach^[4] effizient synthetisiert werden. Dabei wird ein offenkettiges Hexosetrimethylendithioacetal **A** als Dianion mit einer offenkettigen Aldopentose **B** verknüpft (Schema 1).



Schema 1.

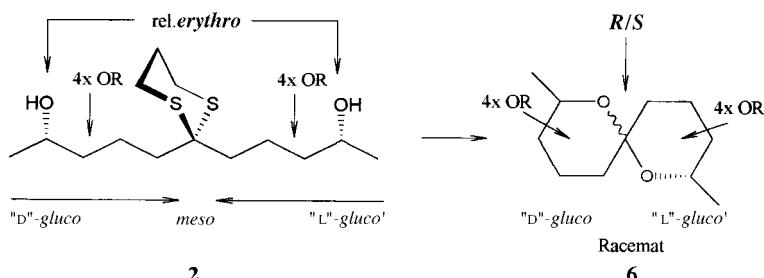
Beide Komponenten, die wegen der notwendigen Basenstabilität vorzugsweise als Isopropylidenderivate eingesetzt werden,^[5] sind direkt aus den entsprechenden Grundzuckern nach der gleichen Methode in zwei bzw. drei Synthesestufen erhältlich.^[6, 7] Damit ist der Gesamtaufbau der an jedem Kohlenstoffatom funktionalisierten Kette **C**, die nach den Regeln der Kohlenhydratnomenklatur als substituierte Undec-6-ulose zu bezeichnen ist, bereits nach dem vierten Syntheseschritt abgeschlossen. Für diese Arbeit wurden die Komponenten **A** und **B** so gewählt, daß alle für eine Beurteilung relevanten Kombinationen von Konfigurationen vorkommen. Bezüglich der mittelständigen Carbonylfunktion (siehe Tabelle 1, Fußnote [b]) in den Undec-6-ulosen sind dies D-*glucob*-*gluco*'-, „D“-*glucol*, „L“-*gluco*', D-*glucob*-*manno*', D-*mannob*-*manno*'- und D-*manno*/D-*altrō*'-konfiguriert. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, unterliegt die Verknüpfung der Bausteine **A** und **B** der doppelten Stereodifferenzierung, wobei die Carbonylkomponente nach dem Modell der „Dreipunktkhelatisierung“^[8] für das im Verknüpfungsschritt beteiligte Lithium-Kation einen ausgeprägten Einfluß hat (Tabelle 1, Nr. 4).

Tabelle 1. Verknüpfungen der Monosaccharide zu Kohlenhydratketten.^[a]

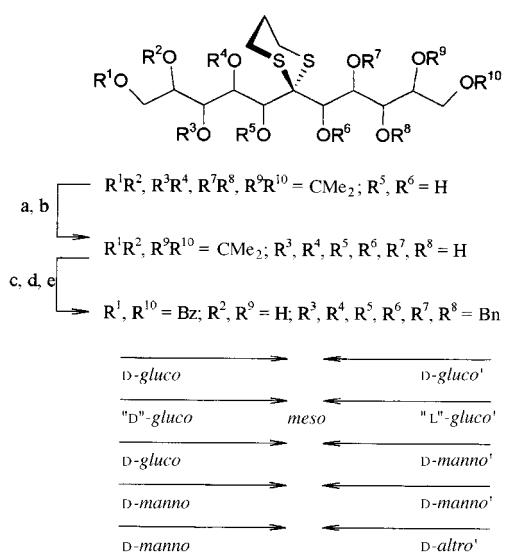
Nr.	Dithian A	Aldehyd B	Kette C1 ^[b]	Kette C2 ^[b]	ds	Ausb. [%]
1	D-gluco	D-arabino	D-glucoD-gluco'	D-glucoD-manno'	4:1	61
2	D-gluco	L-arabino	D-glucoL-gluco'	D-glucoL-manno'	1.5:1	60
3	D-manno	D-arabino	D-mannoD-gluco'	D-mannoD-manno'	1:3	62
4	D-manno	D-ribo	D-mannoD-altro'		1:0	65

[a] Die 3,4;5,6-Di-O-isopropylidenhexosepropan-1,3-diyldithioacetale wurden in Nr. 1 mit 4,5-O-Isopropyliden-2,3-di-O-methylarabinose, in Nr. 2–4 mit der jeweiligen 2,3;4,5-Di-O-isopropylidenpentose umgesetzt. Das Dithian **A** wurde zunächst mit 2.2 Äquiv. *n*BuLi (THF, –30 °C, 5 h) metalliert und danach mit 0.7 Äquiv. **B** (–78–0 °C, 5 h) versetzt.^[4e] Die Diastereomerentrennung erfolgte an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 8/1). Die Ausbeuten beziehen sich auf die Menge an eingesetztem **B**. [b] Die Benennung erfolgt nach der von den Kettenenden bezogen auf die Position 6 betrachteten Konfiguration, wobei die vorgegebene Hexose zuerst genannt wird.^[1] Diese Konfigurationszuordnung wird hier ausschließlich verwendet. Die Benennung nach den IUPAC-Regeln für Kohlenhydrate ergibt z. B. für die D-glucoD-gluco'-Kette die Konfiguration D-gluco-L-gulo.

Um aus den offenkettigen Dithianen **C** dipyranoide Spiroacetale zu erhalten, muß ihre Bildung durch ein differenziertes Schutzgruppenmuster begünstigt werden.^[9] Das gelingt für alle bisher untersuchten Konfigurationen der Ketten **C** mit einer einheitlichen Schutzgruppenchemie (Schema 2),^[10] die darauf beruht, daß die aus **C** erhältlichen freien Kettendithiane durch kinetisch kontrollierte Isopropylidenerierung^[6] in hohen Ausbeuten die endständigen 1,2;10,11-Diisopropylidenverbindungen **E** bilden. Die verbliebenen inneren freien Hydroxy-



Schema 3.



Schema 2. a) 2 N HCl/MeOH (1/20), 40 °C, 1 d, >95%; b) Aceton, konz. HCl, 25 °C, 5 min, 80%; c) NaH (80proz. in Öl, 6.6 Äquiv.), Bu₄NI (0.6 Äquiv.), BnBr (6.6 Äquiv.), DMF, 55 °C, 8 h, 54–75%; d) wie a), >95%; e) BzCl (10 Äquiv.), Pyridin, 25 °C, 30 s, 60–80%. Bn = Benzyl, Bz = Benzoyl; R⁷, R⁸ = Me für **1** und **3**.

gruppen werden als Benzylether säurestabil geschützt.^[11] Die Abspaltung der Isopropylidengruppen und anschließende selektive Benzoylierung^[12] der beiden primären Hydroxygruppen liefern die in den Positionen 2 und 10 ungeschützten Gesamtketten **F**. Durch Spaltung des Dithioacetals in **1–5** werden ausschließlich pyranoide Strukturen gebildet.

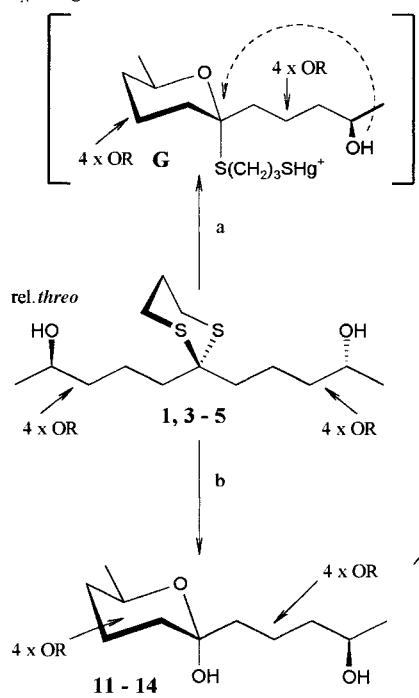
Bei der intramolekularen Bildung des Spiroacetals entsteht am Spirokohlenstoffatom ein neues Stereozentrum. Aus diesem Grund wird aus der meso-Verbindung **2** das Racemat **6** erhalten (Schema 3). Dagegen können bei den chiralen

Verbindungen **1** und **3–5** diastereomere Produkte gebildet werden. Dabei werden hier nur die Verbindungen berücksichtigt, in denen die freien Hydroxygruppen bezüglich der mittelständigen Carbonylfunktion relative *threo*-Konfiguration aufweisen. Faßt man das Spiroacetalzentrum als anomeres Zentrum auf, können nach der Kohlenhydratnomenklatur also nur die Konfigurationspaare α,α' oder β,β' auftreten. Die zuvor besprochene meso-Verbindung **2** ist der Prototyp für eine *erythro*-Anordnung.

Anhand der offenkettigen Trimethylendithioacetale lassen sich nun die beiden wichtigsten Mechanismen der Spiroacetalbildung verifizieren. Zum einen kann der Austausch der Schwefelatome im Dithioacetal durch die nicht blockierten Hydroxygruppen an den Positionen 2 und 10 unter Inversion am *spiro*-Kohlenstoffatom ähnlich wie bei einer S_N2-Substitution erfolgen. Das ist offenbar der Fall, wenn die Dithioacetalsspaltung in wasserfreiem Acetonitril mit Quecksilber(II)-chlorid/Quecksilber(II)-oxid^[13] unter den in Schema 4 angegebenen Bedingungen vorgenommen wird. Unabhängig von der Symmetrie der Gesamtkette (**C**₁ für **3** und **5**, **C**₂ für **1** und **4**), den relativen Konfigurationen (*gluco*, *manno*, *altro*) und damit auch den Konformationen der Segmente (*manno*: gestreckt; *gluco*, *altro*: unterschiedlich sichelförmig)^[14] wird stets nur das nach der Kohlenhydratnomenklatur β,β' -konfigurierte Produkt gebildet. Voraussetzung für diese strenge Präferenz in der Reaktionsfolge *S,S*-Acetal → *O,S*-Acetal → *O,O*-Acetal ist, daß stereochemisch einheitlich immer erst das α -konfigurierte „Alkylthioketosid“ **G** gebildet wird, das im zweiten Schritt unter nochmaliger Inversion zu den β,β' -konfigurierten Spiroacetalen **7–10** reagiert.

Zum anderen kann die Bildung des *O,O*-Acetals über ein cyclisches Oxocarbeniumion als Zwischenstufe erfolgen. Das läßt sich experimentell nachvollziehen, indem man bei der Dithioacetalsspaltung 20% Wasser zugibt (Schema 4). Zwar ist das zuvor ausschließlich gebildete β,β' -konfigurierte Spi-

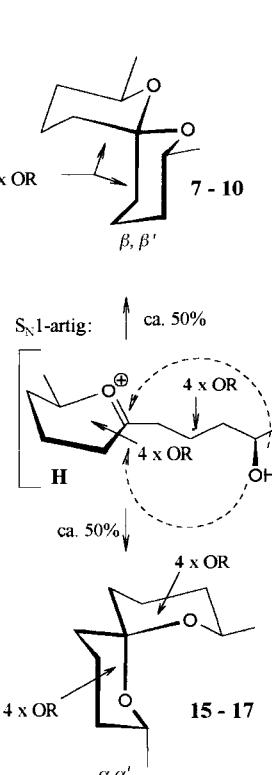
S_N2 -artig:



Schema 4. a) $HgCl_2$ (3.0 Äquiv.), HgO (4.5 Äquiv.), MeCN, Rückfluß, 2 h, 73–95%; b) $HgCl_2$ (3.0 Äquiv.), HgO (4.5 Äquiv.), MeCN/H₂O (4/1), Rückfluß, 5 h, 66% (davon 30–35% Halbacetale, 50–60% β,β' - und 0–5% α,α' -Verbindungen; Trennung an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat, 3/1); c) $BF_3 \cdot Et_2O$, CH_2Cl_2 , 25 °C, 5 min, 90% ($\beta,\beta':\alpha,\alpha'=1:1$; Trennung an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat, 3/1).

roacetal auch hier bei allen Umsetzungen noch das Hauptprodukt (50–60%, bezogen auf 60–70% Gesamtausbeute), daneben wurden aber 30–35% der α -konfigurierten Halbacetale **11–14** und kleine Mengen (bis 5%) der α,α' -konfigurierten Spiroacetale isoliert. Die Halbacetale **11–14** reagieren unabhängig von den oben genannten Strukturmerkmalen in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Acetonitril mit katalytischen Mengen Protonen- oder Lewis-Säure (HCl , $BF_3 \cdot Et_2O$, F_3CCO_2H) spontan in wenigen Minuten zu 1:1-Gemischen aus den β,β' -Derivaten **7–10** und den α,α' -konfigurierten Verbindungen **15–17**. Dieses Ergebnis lässt sich mit der Annahme erklären, daß die tertiäre Hydroxygruppe der Halbacetale **11–14** beispielsweise durch Protonierung aktiviert wird und als Folgeprodukt ein cyclisches Oxocarbeniumion **H** entsteht. Dieses wird außerordentlich schnell und ohne erkennbare Seitenpräferenz, d.h. wie bei einer S_N1 -Substitution, intramolekular von der noch vorhandenen Hydroxygruppe angegriffen, so daß ein Gemisch aus den diastereomeren O,O -Acetalen resultiert.

Insgesamt lässt sich der stereochemische Verlauf der Spiroacetalbildung genau nachvollziehen – vermutlich wegen der hier vorliegenden Quasi-Irreversibilität, denn es gelang bisher nicht, die untersuchten β,β' -konfigurierten Spiroacetale beispielsweise durch sehr starke Protonenkatalyse in die α,α' -Isomere zu überführen. S_N2 -ähnliche Prozesse liefern als erstes Intermediat stets das O,S -Acetal mit α -Konfiguration, das „Alkylthioketosid“ **G**, das über eine zweite nucleophile Substitution zu den β,β' -konfigurierten Produkten weiter-



reagiert. S_N1 -Reaktionen liefern hingegen immer Gemische aus Produkten mit β,β' - oder α,α' -Konfiguration am Spiroacetalzentrum, weil die außerordentlich hohe Reaktivität des intermediären Oxocarbeniumions in dem intramolekularen Prozeß auch bei unterschiedlich konfigurierten Ketten keine Seitenpräferenz beim Eintritt der zweiten Hydroxygruppe zuläßt. Da zwei Grenzfälle erkennbar sind, sollten sich die hier beschriebenen Ergebnisse bis zu einem gewissen Grad verallgemeinern lassen, insbesondere dann, wenn für Naturstoffsynthesen die „Dithian“-Route oder ähnliche Strategien eingeschlagen werden.

Die Zuordnung der Konfigurationen an den Spiroacetalzentren erwies sich zu Beginn unserer Untersuchungen als problematisch, weil uns zunächst weder die NMR-spektroskopischen Daten noch die Bestimmung der Drehwerte und ihre Korrelation^[15] mit bekannten Verbindungen akzeptabel erschienen. Wir gingen (falschlicherweise) davon aus, daß β,β' -konfigurierte Spiroacetale nicht gebildet werden, weil trotz der großen Zahl ähnlicher in der Natur vorkommender und synthetisch hergestellter Verbindungen unseres Wissens eine derartige An-

ordnung noch nicht beschrieben wurde;^[2] nur sehr vereinzelt wurde über α,β' - oder β,α' -Konfigurationen berichtet,^[2, 16] die sich aber auf relative *erythro*-Anordnungen im hier gebrauchten Sinn beziehen und gar nicht anders konfiguriert sein können. Darüber hinaus ließen die NMR-Daten in einigen Fällen auf das Vorliegen von Wannenkonformationen schließen, die für unfixierte Hexopyranosen äußerst unwahrscheinlich sind. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, sind die NMR-Daten jedoch eindeutig: Bei allen α -Konfigurationen eines Hexopyranosesegments liegen in Lösung gewöhnliche Sesselkonformationen,^[17] bei allen β -*gluco*-Konfigurationen dagegen Wannenkonformationen vor. Der Grund hierfür ist der offenbar sehr große sterische Anspruch eines äquatorial orientierten Substituenten (der OAc-Gruppe) an C2 des einen Pyranrings gegenüber dem anderen Pyranring, dem durch Konformationsänderung ausgewichen wird (Abb. 1). Unterstützt wird diese Konformationsänderung durch stereoelektronische Effekte – den anomeren und den Δ^2 -Effekt.^[18, 19] Diese führen überraschenderweise dazu, daß im Racemat **6** mit „D“-*gluco*, „L“-*gluco*-Konfiguration bei gleicher relativer Anordnung der Substituenten ein Ring die Sessel- und der andere die Wannenkonformation einnimmt. Demgegenüber resultiert die große 1,3-diaxiale Wechselwirkung zwischen O3 der *altro*-Hexose und C2 der *manno*-Pyranose in **10** nicht in einer Konformationsänderung.

Um diese Interpretationen zu bestätigen, wurden drei Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Das α,α' -D-*gluco*-*gluco*-konfigurierte Spiroacetal **15** repräsentiert den Normal-

Tabelle 2. Zuordnung der Konformationen durch ^1H -NMR-Spektroskopie.^[a]

Spirozucker	Ring A ^[b]		Ring B ^[b]	
	J [Hz]	Konfor- mation	J [Hz]	Konfor- mation
6		$J_{2,3} = 10.2$ $J_{3,4} = 9.2$ $J_{4,5} = 10.2$ $\beta\text{-D-gluco}/\alpha'\text{-L-glucosidic bond}$	$J_{2,3} = 8.8$ $J_{3,4} = 5.2$ $J_{4,5} = 8.8$ $\beta'\text{-L-glucosidic bond}/\alpha\text{-D-gluco}$	C B Racemat
7		$J_{2,3} = 2.0$ $J_{3,4} = 8.0$ $J_{4,5} = 10.6$ $\beta\text{-D-gluco}/\beta'\text{-D-gluco}$	$J_{2,3} = 1.6$ $J_{3,4} = 6.8$ $J_{4,5} = 10.8$ ^{14}B	^{14}B
8		$J_{2,3} = 3.4$ $J_{3,4} = 7.6$ $J_{4,5} = 10.4$ $\beta\text{-D-gluco}/\beta'\text{-D-manno}$	$J_{2,3} = 3.4$ $J_{3,4} = 8.2$ $J_{4,5} = 8.8$ $^{14}\text{C}_1$	$^{14}\text{C}_1$
9		$J_{2,3} = 2.8$ $J_{3,4} = 9.8$ $J_{4,5} = 9.8$ $\beta\text{-D-manno}/\beta'\text{-D-manno}$	$J_{2,3} = 2.8$ $J_{3,4} = 9.8$ $J_{4,5} = 9.8$ $^{14}\text{C}_1$	$^{14}\text{C}_1$
10		$J_{2,3} = 3.6$ $J_{3,4} = 9.6$ $J_{4,5} = 9.6$ $\beta\text{-D-manno}/\beta'\text{-D-altro}$	$J_{2,3} < 1.0$ $J_{3,4} = 2.8$ $J_{4,5} = 8.8$ $^{14}\text{C}_1$	$^{14}\text{C}_1$

[a] Die Verbindungen wurden nach Spaltung der Benzoate nach Zemplén und der Benzylether mit H_2 an Pd/C in Methanol mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert (70–75 % Ausbeute) und in CDCl_3 bei 300 MHz vermessen. [b] A bezeichnet den zuerst genannten, B der zweiten Ring der dipyranoiden Verbindung.

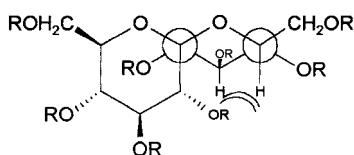


Abb. 1. Sterische Wechselwirkung eines relativ zum Spiroacetalzentrum äquatorial orientierten Substituenten an C-2 in $\beta\text{-D-gluco}/\beta'\text{-D-gluco}$ -konfigurierten Spirozuckern. Blickrichtung: $\text{C}_{\text{spiro}}\text{-C-2}$.

fall,^[20a] in dem beide Ringe Sesselkonformation haben und die C_{spiro} -O-Abstände mit 1.407 und 1.414 Å – wie schon aus Symmetriegründen erforderlich – annähernd gleich sind (Abb. 2). Die diastereomere Verbindung 7 mit β,β' -Konfiguration kristallisiert aus Methanol mit einem Molekül Methanol im Kristall (Abb. 3).^[20b] Dabei liegt der durch Methoxygruppen substituierte Pyranring in der Sesselkonformation, die peracetylierte Pyranose aber in der Wannenkonformation vor. Dieses überraschende Ergebnis könnte auf die unter-

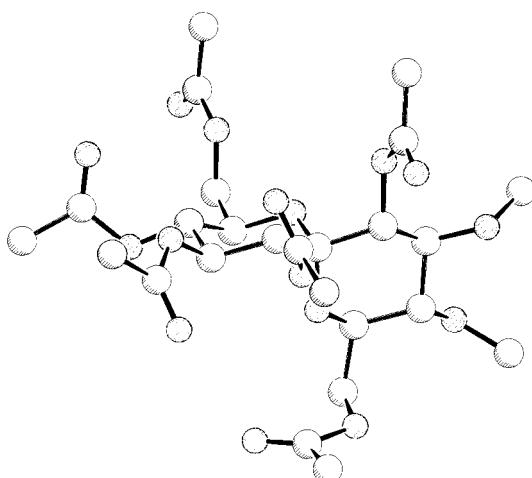


Abb. 2. Struktur des $\alpha\text{-D-gluco}/\alpha'\text{-D-gluco}$ -Spiroacetals 15 im Kristall.

schiedlichen Schutzgruppen an den beiden Pyranringen der ansonsten C_2 -symmetrischen Verbindung zurückzuführen sein, belegt aber die Existenz der Wannenkonformation. Auch die C_{spiro} -O-Abstände unterscheiden sich in diesem Fall deutlich: 1.396 Å in der Wanne, 1.434 Å im Sessel.

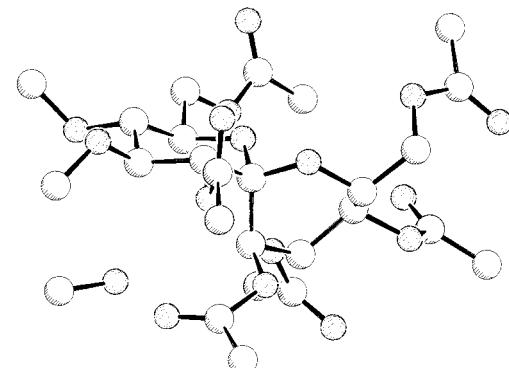


Abb. 3. Struktur des $\beta\text{-D-gluco}/\beta'\text{-D-gluco}$ -Spiroacetals 7 im Kristall.

Besonders interessant ist jedoch die Kristallstruktur von 9 (Abb. 4).^[20c] Diese Verbindung ist im NMR-Spektrum vom

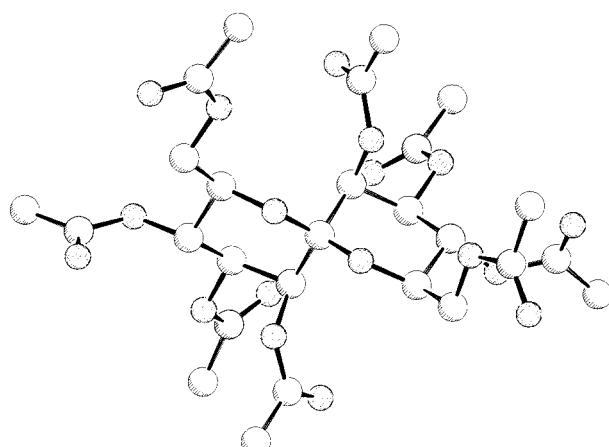


Abb. 4. Struktur des $\beta\text{-D-manno}/\beta'\text{-D-manno}$ -Spiroacetals 9 im Kristall.

entsprechenden α,α' -konfigurierten Derivat **17**^[17] kaum zu unterscheiden. Die β,β' -Anordnung bei gleichzeitiger Sesselkonformation beider Pyranringe ist in der Kristallstruktur deutlich zu erkennen. Die C_{spiro}-O-Abstände sind mit 1.389 und 1.412 Å nicht ganz gleich und deuten auf eine Verzerrung im Kristall. In diesem Molekül nehmen C6', O5', C_{spiro}, O5 und C6 die all-trans-Konformation ein, womit es als reines Oxa-Analogon der zugehörigen carbocyclischen Verbindung anzusehen ist. Diese Anordnung (C_{2v} -Symmetrie) ist für ein Acetal die bei weitem ungünstigste: Schon für Formaldehydhydrat beträgt die Destabilisierung gegenüber einer Acetalgruppierung mit C_2 -Symmetrie bis zu 9 kcal mol⁻¹^[21].

Eingegangen am 2. Januar,
veränderte Fassung am 10. Juni 1998 [Z11309]

Stichwörter: Kohlenhydrate • Spiroverbindungen • Strukturaufklärung • Synthesemethoden

- [1] H. Redlich, J. B. Lenfers, S. Thormählen, *Synthesis* **1992**, 1112–1118.
- [2] Übersicht: F. Perron, K. F. Albizati, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1617–1661.
- [3] D. A. Evans, C. E. Sacks, R. A. Whitney, N. G. Mandel, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 8, 727–730.
- [4] a) D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17–36; b) D. Seebach, B. T. Gröbel, *Synthesis* **1977**, 357–402; c) D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 231–237.
- [5] In der Anfangsphase dieser Untersuchungen wurden auch partiell als Methylether geschützte Verbindungen eingesetzt.
- [6] a) H. Redlich, O. Kölln, *Synthesis* **1995**, 1376–1382; b) H. Redlich, O. Kölln, H. Frank, *Synthesis* **1995**, 1383–1388; c) H. Redlich, O. Kölln, *Synthesis* **1996**, 826–832; d) H. Redlich, O. Kölln, *Synthesis* **1996**, 963–969.
- [7] M. Fetizon, M. Jurion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 382–383.
- [8] H. Redlich, S. Thormählen, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3685–3688.
- [9] Die Dithioacetalsspaltung an den vollständig ungeschützten Undeculosen führte zu Produktgemischen.
- [10] Einzelheiten zu Synthese und Analyse aller hier beschriebenen offenkettigen Kohlenhydrate werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [11] Neben den Hexabenzylverbindungen wurden bei einigen Reaktionen auch Pentabenzylderivate erhalten, in denen eine Hydroxygruppe in Nachbarstellung zum Dithianring nicht geschützt ist. Da diese freie Hydroxyfunktion keinen Einfluss auf die nachfolgende Dithioacetalsspaltung hat, können auch diese Verbindungen weiter umgesetzt werden.
- [12] A. Haines, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1976**, 33, 11–51.
- [13] E. J. Corey, B. W. Erickson, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3553–3560.
- [14] P. L. Durette, D. Horton, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1971**, 26, 49–73.
- [15] K. Mori, T. Uematsu, K. Yanagi, M. Minobe, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2751–2758.
- [16] a) F. E. Ziegler, W. T. Cain, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3347–3353; b) M. Kobayashi, S. Aoki, I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1243–1246.
- [17] ¹H-NMR-Daten: **15** (α -D-gluco/ α '-D-gluco), für beide Ringe: $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 10.2$ Hz; **16** (α -D-gluco/ α '-D-manno), gluco-Ring: $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 8.8$, $J_{4,5} = 10.0$ Hz, manno-Ring: $J_{2,3} = 3.4$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 9.6$ Hz; **17** (α -D-manno/ α '-D-manno), beide Ringe: $J_{2,3} = 3.4$, $J_{3,4} = 10.2$, $J_{4,5} = 10.2$ Hz.
- [18] a) J. T. Edward, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1102–1104; b) P. Deslongchamps, D. D. Rowan, N. Pothier, T. Sauvé, J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 1105–1121; c) P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon, New York, **1983**; d) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, New York, **1983**; e) *The Anomeric Effect and Associated Stereoelectronic Effects* (Hrsg.: G. R. Thatcher), American Chemical Society, Washington DC, **1993** (ACS Symp. Ser. **1993**, 539).
- [19] R. E. J. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1499–1506.
- [20] a) Kristallstrukturdaten von **15** (Einkristalle aus Methanol bei -10°C): $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_{16}$, $M_r = 592.54$, Kristallgröße $0.3 \times 0.25 \times 0.2$ mm³,

$a = 10.590(1)$, $b = 15.029(1)$, $c = 19.076(2)$ Å, $V = 3036.1(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.296$ g cm⁻³, $\mu = 9.4$ cm⁻¹, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), 6761 gemessene Reflexe, $(-h, +k, \pm l)$, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.63$ Å⁻¹, 6189 unabhängige und 5773 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 379 verfeinerte Parameter, $R = 0.039$, $wR^2 = 0.108$, max./min. Restelektronendichte 0.18/–0.19 e Å⁻³^[20d] b) Kristallstrukturdaten von **7** (Einkristalle aus Methanol bei -10°C): $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_{17}$, $M_r = 624.58$, Kristallgröße $0.35 \times 0.2 \times 0.15$ mm³, $a = 8.1404(5)$, $b = 8.8120(6)$, $c = 11.7246(8)$ Å, $\alpha = 101.239(5)$, $\beta = 107.157(6)$, $\gamma = 95.688(5)^{\circ}$, $V = 777.1(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.334$ g cm⁻³, $\mu = 9.7$ cm⁻¹, $Z = 1$, triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 1), 3562 gemessene Reflexe, $(\pm h, \pm k, \pm l)$, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.62$ Å⁻¹, 3520 unabhängige und 3392 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 399 verfeinerte Parameter, $R = 0.040$, $wR^2 = 0.109$, max./min. Restelektronendichte 0.37/–0.43 e Å⁻³^[20d] c) Kristallstrukturdaten von **9** (Einkristalle aus Methanol bei -10°C): $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$, $M_r = 648.56$, Kristallgröße $0.5 \times 0.25 \times 0.1$ mm³, $a = 8.929(2)$, $b = 9.246(3)$, $c = 38.281(2)$ Å, $V = 3160.4(13)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.363$ g cm⁻³, $\mu = 10.0$ cm⁻¹, $Z = 4$, triklin, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), 3671 gemessene Reflexe, $(-h, -k, -l)$, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.62$ Å⁻¹, 3671 unabhängige und 2650 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 414 verfeinerte Parameter, $R = 0.075$, $wR^2 = 0.194$, max./min. Restelektronendichte 0.51/–0.36 e Å⁻³^[20d] d) Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 1.54178$ Å, $T = 223$ K, ω -2θ-Scan, Lösung mit Direkten Methoden, Wasserstoffatome in berechneten Positionen, Programme SHELXS-86, SHELXS-93, SCHAKAL-92. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100729“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [21] P. von R. Schleyer, U. Salzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10231–10236.

Silicium-Bor-Nitride: hypothetische Polymorphe von Si₃B₃N₇**

Peter Kroll und Roald Hoffmann*

Materialien auf Silicium-Bor-Kohlenstoff-Nitrid-Basis (Si-B-(C)-N) bestechen durch ihre Eigenschaften als potentielle Ultra-Hochtemperaturmaterialien. Sie sind bei 1700°C und höheren Temperaturen thermisch stabil^[1, 2] und bemerkenswert oxidationsbeständig.^[3, 4] Synthesen dieser Materialien durch Umwandlung von Polymeren in Keramiken wurden vor kurzem von Riedel et al. sowie von Baldus und Jansen in zwei Übersichtsartikeln beschrieben.^[5, 6] Die Veröffentlichung von Baldus und Jansen konzentrierte sich besonders auf die Synthesen der beiden stöchiometrischen Verbindungen

[*] R. Hoffmann, P. Kroll
Cornell University
Chemistry Department, Baker Laboratory
Ithaca, NY 14853–1301 (USA)
Fax: (+1) 607-255-5707
E-mail: rh34@cornell.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 94-08455), vom Center for Materials Science der Cornell University und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Forschungsstipendium Kr 1805/1-1) gefördert. Für die Gewährung von Rechenzeit danken wir dem Cornell Theory Center. Wir danken der Theorie-Arbeitsgruppe am Fritz-Haber-Institut, Berlin (Prof. M. Scheffler), dafür, daß sie uns ihr Programm frei zur Verfügung gestellt haben.