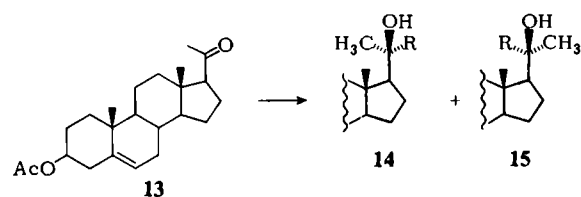
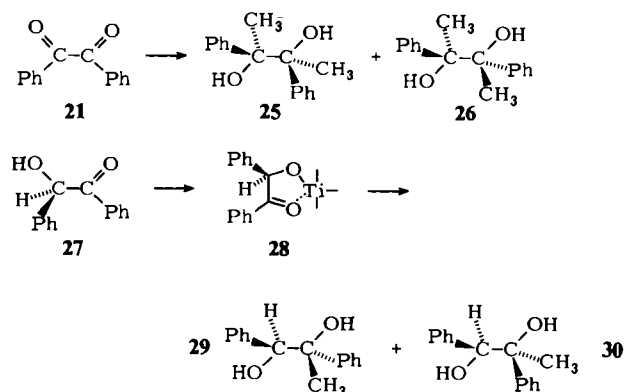


Asymmetrische Induktion beim Aufbau von Steroid-Seitenketten lässt sich besonders gut mit Titan-, nicht aber mit Zirkonium-Agentien realisieren. **13** bildet mit **1d** oder **1b** die Diastereomere **14a** und **15a** bzw. **14b** und **15b** im Verhältnis >90:10 bzw. 96:4. Ferner geht ein von *O*-Methylöstron abgeleitetes Titan-Enolat eine *erythro*-selektive Aldol-Addition ein, wobei von den vier Diastereomeren praktisch nur eines entsteht.



a, **R** = $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$; **b**, **R** = CD_3

Um zu prüfen, ob *Cram's* „cyclisches Modell“ im Falle von Titan- und Zirkonium-Agentien anwendbar ist, wurde Benzil **21** mit **1a**, **2**, **3** und **4** zu **25** (*d,l*-*threo*) + **26** (*meso*-*erythro*) umgesetzt (>98:2, 60:40, 93:7 bzw. 98:2). Diese Werte bedeuten eine *Umkehrung* der 1,2-asymmetrischen Induktion gegenüber der Reaktion mit **5**, Methylolithium oder Methylmagnesiumbromid (**25**:**26** wie 19:81, 15:85 bzw. 28:72) und sprechen für das offenkettige Anh-Modell^[5]. **1a** oder **4** reagieren mit **27** ausschließlich zum *erythro*-Isomer (**29**:**30** wie >99:1) – ein Hinweis für das Auftreten des sterisch weniger gespannten Chelats **28**.



Merkliche 1,3- sowie 1,4-asymmetrische Induktion wird bei der Addition von **1a** und **4** an 3-Hydroxybutyraldehyd bzw. Phthalaldehyd beobachtet (Diastereomerenverhältnisse bis zu 70:30 bzw. 83:17).

Die Geschwindigkeit der Addition an Ketone nimmt wie folgt ab: **4** > **6** > **3** > **1a** ≈ **5**. Innerhalb der Titan-Serie gilt: Allyl > Methyl > *n*-Butyl. An sterisch stark gehinderte Verbindungen, bei denen Methylolithium, **1a** oder **5** versagen, addiert sich das *hochreaktive, aber wenig basische* Tetramethylzirkonium **6**. Titan- oder Zirkonium-Agentien reagie-

ren selektiv mit Carbonyl- in Gegenwart von Estergruppen, doch kann Lactonisierung eintreten.

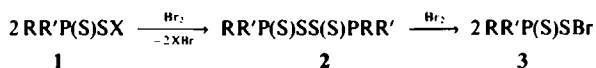
Eingegangen am 2. November 1981 [Z 994]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 257–268

- [1] a) M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, *Angew. Chem.* 92 (1980) 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 902; b) M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Peter, *ibid.* 92 (1980) 1044 bzw. 19 (1980) 1011.
[2] a) B. Weidmann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2451; c) B. Weidmann, C. D. Maycock, D. Seebach, *ibid.* 64 (1981) 1552.
[5] N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* 88 (1980) 40.

O,O-Dialkyl-thiophosphonosulfonylbromide – neue Klasse reaktiver Organophosphorverbindungen

Von Jan Michalski*, Marek Potrzebowski und Andrzej Łopusiński

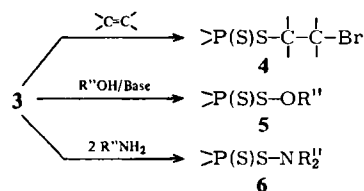
Wir berichten über die Umsetzung von Dithiophosphorsäure-Derivaten **1** ($\text{X} = \text{H}$) mit Brom, bei der quantitativ die Sulfonylbromide **3** entstehen. Die Reaktion verläuft über die Disulfide **2**, die vorteilhaft als Edukte verwendet werden können. Die Bromide **3** werden auch gebildet, wenn die Trimethylsilylester **1** ($\text{X} = \text{SiMe}_3$) mit Br_2 umgesetzt werden.



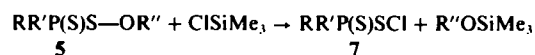
a, **R** = **R'** = *t*BuCH₂O; **b**, **R** = **R'** = *i*PrO; **c**, **R** = **R'** = MeO;
d, **R** = **R'** = PhO; **e**, **R** = *t*Bu, **R'** = MeO

Analog reagiert *tert*-Butyldithiophosphorsäure-*O*-methyl-ester **1e** ($\text{X} = \text{H}$) zu **3e**. Die Sulfonylbromide **3** lassen sich zwar rein isolieren^[1], doch zerfallen sie schon bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage zu den Bromiden $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{Br}$ und Schwefel.

Mit Nucleophilen bilden die Bromide **3** schon bei Raumtemperatur oder darunter eine Vielzahl neuer oder sonst schwer zugänglicher Organophosphorverbindungen.



Verbindungen vom Typ **5** setzen sich in hoher Ausbeute mit Trimethylsilylchlorid zu den Sulfonylchloriden **7** um, die aufgrund ihrer Reaktivität als Edukte für die Synthese anderer Organophosphorverbindungen geeignet sind^[2].



Arbeitsvorschrift^[1]

3c: Zu einer Lösung von 3.14 g (10 mmol) **2c** in 10 mL CCl_4 wurden unter Rühren bei -25°C 1.6 g (10 mmol) Br_2 in 5 mL CCl_4 gegeben. Das Lösungsmittel wurde bei $0-5^\circ\text{C}$ und 5 Torr abgezogen; es wurden 4.7 g **3c** als gelbes Öl erhalten. **3c** konnte bei 0°C in CH_2Cl_2 an Cyclohexen addiert werden; in 88% Ausbeute wurde dabei die 2-Brom-

[*] Prof. Dr. J. Michalski, M. Potrzebowski, Dr. A. Łopusiński
Polnische Akademie der Wissenschaften
Zentrum für molekulare und makromolekulare Studien
PL-90-362 Łódź, Boczna 5 (Polen)

cyclohexylverbindung (MeO)₂P(S)S—C₆H₁₀Br (Typ 4) erhalten; Kp = 105–108 °C/0.01 Torr, ³¹P-NMR (C₆H₆): δ = +97.

7a: Zu einer Lösung von 3.5 g (10 mmol) **5a** (R = R' = R'' = *i*BuCH₂O) in 20 mL CH₂Cl₂ wurden bei –10 °C unter Rühren 1.3 g (12 mmol) Me₃SiCl gegeben, und es wurde 20 min bei –5 °C gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens und des Trimethylsilyl ethers bei 0 °C unter vermindertem Druck wurden 3.0 g **7a** erhalten; ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = +79.5. **7a** reagierte mit Piperidin in 86% Ausbeute zum Piperidid (Fp = 67 °C).

Eingegangen am 8. Juli 1980,
auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 988]

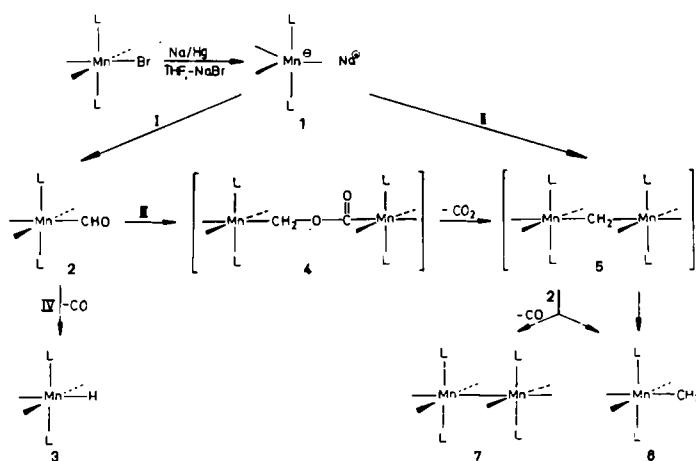
[1] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und ³¹P-NMR-Spektren (Standard: ext. H₃PO₄) charakterisiert. – ³¹P-NMR: **3a**, δ = +74.7; **3b**, δ = +70.7; **3c**, δ = +79.9; **3d**, δ = +69.8; **3e**, δ = +110.7.

[2] a) L. Almasi, A. Hantz, *Chem. Ber.* 97 (1964) 661; L. Almasi, L. Paskucz, *ibid.* 98 (1965) 3546; b) L. Almasi, A. Hantz, *Monatsh. Chem.* 99 (1968) 1045, zit. Lit.; c) A. Łopusiński, J. Michalski, W. J. Stec, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1977, 924.

Vom Formyl- zum Methylkomplex

Von Heinz Berke* und Gertrud Weiler

Neutrale Formylkomplexe werden bei Kohlenmonoxid-Hydrierungsprozessen in homogener Phase als Zwischenstufen angenommen^[1]. Ihre thermodynamische Instabilität in bezug auf die Produkte Metallhydridkomplex und Kohlenmonoxid verhinderte jedoch bisher mit wenigen Ausnahmen^[5,6] die Isolierung oder die Untersuchung von Folgereaktionen. Nach theoretischen Überlegungen sollte nun eine Formyleinheit in pseudooktaedrischer Umgebung durch meridional angeordnete Phosphitliganden zusätzlich stabilisiert werden.



I: –30 °C, HCOOC(O)CH₃; II: RT, CH₂Br₂ oder CH₂(OTos)₂; III: 0 °C, Spuren H₂O; IV: RT. L = P(OCH₃)₃; CO-Gruppen nicht eingezeichnet; alle Reaktionen in Tetrahydrofuran (THF).

Setzt man das Tricarbonylbis(trimethylphosphit)manganat(I-)–Ion **1** (aus dem Bromotricarbonylkomplex^[11] erhalten) mit dem gemischten Anhydrid aus Ameisen- und Essigsäure bei –30 °C um, so entsteht die erwartete Formylmangan(I)-Verbindung **2**. Das Produkt wurde anhand

[*] Dr. H. Berke, G. Weiler
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

der charakteristischen Formylresonanz ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert [(in [D₆]THF, rel. TMS, –30 °C): δ = 14.04]. Oberhalb 0 °C zerfällt **2** unter Decarbonylierung zum Hydridokomplex **3**^[12].

In Gegenwart von katalytischen Mengen Wasser entstehen aus **2** die Komplexe **6**^[13] [Fp = 62 °C; IR (*n*-Hexan): 2020, 1940, 1905 cm^{–1}; ¹H-NMR ([D₆]Aceton, rel. TMS, 35 °C): δ = 3.73 (t, *J* = 6 Hz), –0.3 (t, *J* = 8 Hz)] und **7** [Fp = 78 °C; IR (*n*-Hexan): 2055, 1973, 1953, 1942, 1927, 1906 cm^{–1}; ¹H-NMR (CDCl₃, rel. TMS, 35 °C): δ = 3.87 (t, *J* = 6 Hz); ³¹P-NMR (Toluol, rel. H₃PO₄, –30 °C): δ = 169.4].

Die Reaktion zu **6** und **7** verläuft vermutlich über eine Claisen-Tischtschenko-ähnliche Disproportionierung^[5,6] zum μ -Methylenoxycarbonylkomplex **4**, der unter Decarboxylierung (CO₂ wurde IR-spektroskopisch identifiziert) zur μ -Methylenverbindung **5** [¹H-NMR (CS₂, rel. TMS): δ = 1.76 (q, CH₂)] zerfällt. Wir erklären die Bildung von **7** neben **6** durch Hydridübertragung zwischen **2** und **5**. Daneben könnte **7** auch durch Zersetzung von **5** entstehen.

Die ebenfalls mögliche Erzeugung von **5** aus **1** und CH₂Br₂ oder CH₂(OTosyl)₂ und die Bildung von **6** aus **1** (in Abwesenheit von **2**) lassen darauf schließen, daß **5** auch spontan unter Wasserstoffdisproportionierung reagiert. Produkte mit carbidischem Brückenliganden konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Eingegangen am 18. August 1980,
ergänzt am 1. Dezember 1981 [Z 986]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 214–223

[1] E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.* 28 (1979) 79; C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 61.

[5] C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1927.

[6] W. Tam, W. K. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1589.

[11] W. Hieber, M. Höfler, J. Muschi, *Chem. Ber.* 98 (1965) 311.

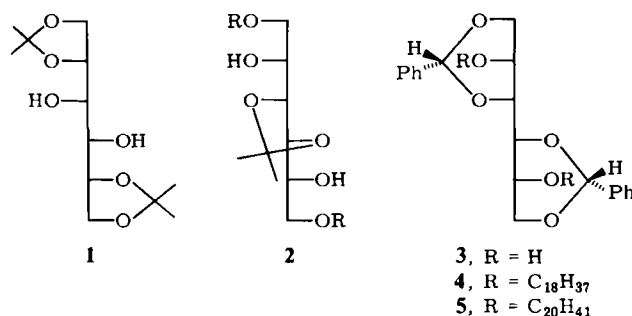
[12] R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2109.

[13] P. K. Maples, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6645.

Optisch aktive Glycerin-Derivate aus 1,3(R):4,6(R)-Di-O-benzyliden-D-mannit – Erste Strukturanaloga von Moenomycin A**

Von Thomas Schubert und Peter Welzel*

Kürzlich wiesen Morpain und Tisserand darauf hin^[5], daß optisch aktive Glyceride aus D-Mannit-Verbindungen vom Typ **2** in weniger Schritten zugänglich sind als aus dem „klassischen“ Edukt **1**^[1].



[*] Prof. Dr. P. Welzel, Dr. Th. Schubert
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt.