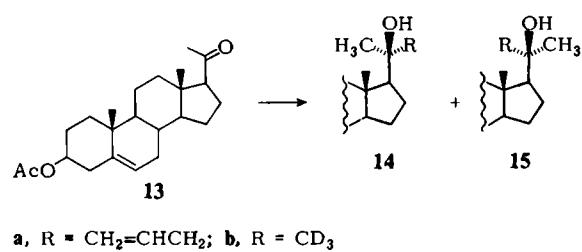
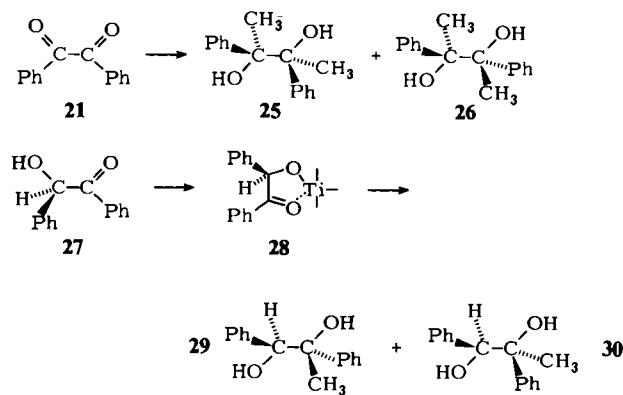


Asymmetrische Induktion beim Aufbau von Steroid-Seitenketten lässt sich besonders gut mit Titan-, nicht aber mit Zirconium-Agentien realisieren. **13** bildet mit **1d** oder **1b** die Diastereomere **14a** und **15a** bzw. **14b** und **15b** im Verhältnis > 90 : 10 bzw. 96 : 4. Ferner geht ein von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



Um zu prüfen, ob Crams „cyclisches Modell“ im Falle von Titan- und Zirconium-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* Tetramethylzirconium **6**. Titan- oder Zirconium-Agentien reagieren selektiv mit Carbonyl- in Gegenwart von Estergruppen, doch kann Lactonisierung eintreten.

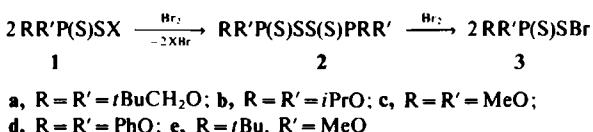
Ein eingegangen am 2. November 1981 [Z 994]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl. 1982*, 257–268

- [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-thiophosphonosulfenylbromide – neue Klasse reaktiver Organophosphorverbindungen

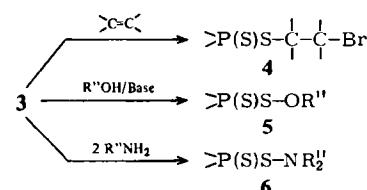
Von Jan Michalski*, Marek Potrzebowski und Andrzej Łopusiński

Wir berichten über die Umsetzung von Dithiophosphorsäure-Derivaten **1** ($X = \text{H}$) mit Brom, bei der quantitativ die Sulfenylbromide **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** ($X = \text{SiMe}_3$) mit Br_2 umgesetzt werden.

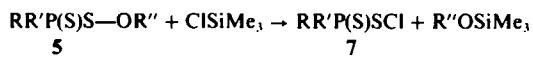


Analog reagiert *tert*-Butyldithiophosphorsäure-*O*-methyl-ester **1e** ($X = \text{H}$) zu **3e**. Die Sulfenylbromide **3** lassen sich zwar rein isolieren^[1], doch zerfallen sie schon bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage zu den Bromiden $\text{RR}'\text{P(S)Br}$ und Schwefel.

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 Sulfenylchloriden **7** um, die aufgrund ihrer Reaktivität als Edukte für die Synthese anderer Organophosphorverbindungen geeignet sind^[2].



Arbeitsvorschlag^[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°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 $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}$ (Typ 4) erhalten; $K_p = 105-108\text{ }^\circ\text{C}/0.01$ Torr, $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = +9.7$.

7a: Zu einer Lösung von 3.5 g (10 mmol) **5a** ($\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{tBuCH}_2\text{O}$) in 20 mL CH_2Cl_2 wurden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren 1.3 g (12 mmol) Me_3SiCl gegeben, und es wurde 20 min bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens und des Trimethylsilyl ethers bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ unter verminderter Druck wurden 3.0 g **7a** erhalten; $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = +79.5$. **7a** reagierte mit Piperidin in 86% Ausbeute zum Piperidid ($\text{Fp}=67\text{ }^\circ\text{C}$).

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

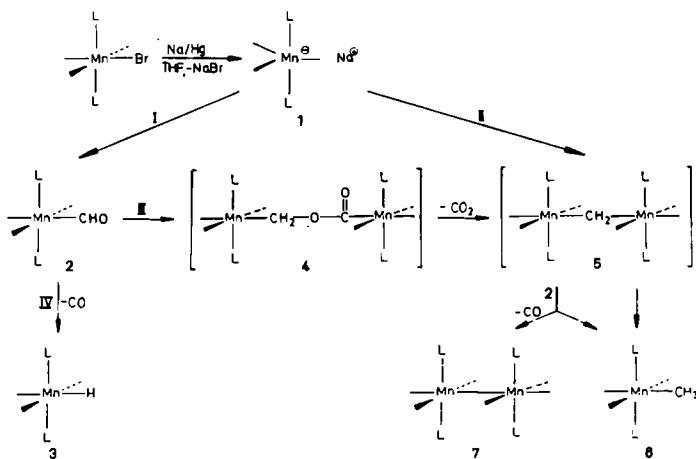
[1] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (Standard: ext. H_3PO_4) charakterisiert. – $^{31}\text{P-NMR}$: **3a**, $\delta = +74.7$; **3b**, $\delta = +70.7$; **3c**, $\delta = +79.9$; **3d**, $\delta = +69.8$; **3e**, $\delta = +110.7$.

[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. Michałski, W. J. Stec, *Justus Liebigs 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: $-30\text{ }^\circ\text{C}$, HCOOC(O)CH_3 ; II: RT, CH_2Br_2 oder $\text{CH}_2(\text{OTos})_2$; III: $0\text{ }^\circ\text{C}$, Spuren H_2O ; IV: RT, $\text{L}=\text{P}(\text{OCH}_3)_3$; CO-Gruppen nicht eingezeichnet; alle Reaktionen in Tetrahydrofuran (THF).

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

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

der charakteristischen Formylresonanz $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert [(in $[\text{D}_6]\text{THF}$, rel. TMS, $-30\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 14.04$]. Oberhalb $0\text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt **2** unter Decarbonylierung zum Hydridokomplex **3**^[12].

In Gegenwart von katalytischen Mengen Wasser entstehen aus **2** die Komplexe **6**^[13] [$\text{Fp}=62\text{ }^\circ\text{C}$; IR (n -Hexan): 2020, 1940, 1905 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, rel. TMS, $35\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 3.73$ (t, $J=6$ Hz), -0.3 (t, $J=8$ Hz)] und **7** [$\text{Fp}=78\text{ }^\circ\text{C}$; IR (n -Hexan): 2055, 1973, 1953, 1942, 1927, 1906 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. TMS, $35\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 3.87$ (t, $J=6$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. H_3PO_4 , $-30\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 169.4$].

Die Reaktion zu **6** und **7** verläuft vermutlich über eine Claisen-Tischtschenko-ähnliche Disproportionierung^[5,6] zum μ -Methylenoxycarbonylkomplex **4**, der unter Decarbonylierung (CO_2 wurde IR-spektroskopisch identifiziert) zur μ -Methylenverbindung **5** [$^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , rel. TMS): $\delta = 1.76$ (q, CH_2)] 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 CH_2Br_2 oder $\text{CH}_2(\text{OTos})_2$ 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]

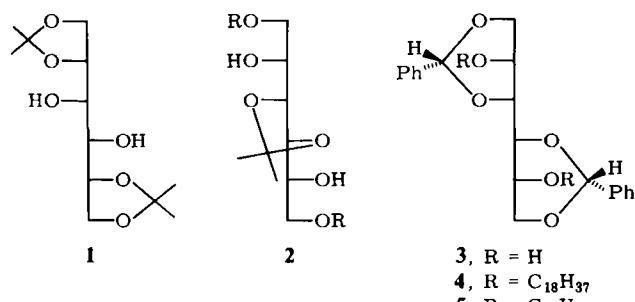
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 214-223

- [1] E. L. Muettteries, 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.