

N-Atome im Abstand von 298 pm fast genau übereinanderliegen (vgl. 4 und 4').

Die Kationen von 1 und 2 können grundsätzlich zehn Konformationen einnehmen, die fünf Klassen bilden: all-trans sowie mono-, di-, tri- und all-cis (vgl. 3–5). Von diesen ist jetzt je ein Beispiel bekannt. Beim kristallinen 10,10'-Dimethyltrimethincyanin der Indolinreihe wurde als sechste Konformation die unsymmetrische di-cis(ZZEE und EEZE)-Form beobachtet^[17].

Der Raumanpruch der Substituenten X und der Endgruppen E und E' bestimmt die jeweilige Konformation und die Lage des Konformerengleichgewichts (Tabelle 2+4). In Einklang mit Modellbetrachtungen sind somit die sterischen Wechselwirkungen zwischen X und E sowie E' in der all-trans-Form, in der 1a und 2a vorliegen, die Ursache der Konformationsumwandlungen. Die unterschiedlichen Effekte der Alkyl- und Phenylgruppen X auf die Lichtabsorption von 1a und 2a (Tabelle 2+4) beruhen auf diesen Konformationsänderungen, die sich in den beiden Farbstoffreihen wegen des unterschiedlichen Raumbedarfs der Endgruppen E und E' unterschiedlich auswirken. Besonders deutlich wird das am Beispiel der tert-Butylgruppe: Diese ruft in der Indolinreihe 1 Hypsochromie der Farbbande und einen Konformationswechsel von all-trans nach all-cis hervor, in der Benzothiazolreihe 2 hingegen Bathochromie der Farbbande und Umwandlung der all-trans- in die di-cis-Form und nicht – wie bisher angenommen^[7] – in die mono-cis-Form.

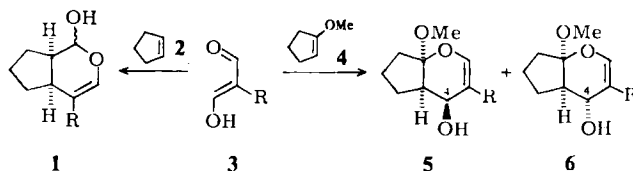
- [3] a) D. M. Sturmer, D. W. Heseltine: „Sensitizing and Desensitizing Dyes“ in T. H. James: *The Theory of the Photographic Process*, 4. Aufl., Macmillan, New York 1977, S. 194 ff; b) L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Dent Jr., E. J. van Lare, *J. Photogr. Sci.* 1 (1953) 173; *Chem. Abstr.* 48 (1954) 3823 d.
- [5] a) F. Derguini, C. G. Caldwell, M. G. Motto, V. Balogh-Nair, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 646; b) T. Kakitani, H. Kakitani, B. Honig, K. Nakanishi, *ibid.* 105 (1983) 648.
- [6] J. Fabian, H. Hartmann: *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin 1980, S. 183 f.
- [7] P. M. Henrichs, S. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7169.
- [8] a) S. Dähne, S. Kulpe: „Structural principles of unsaturated organic compounds. With special reference to X-ray analyses of coloured substances“, *Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math., Naturwiss., Tech.* 8 N (1977) 1; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 189321 m; b) K. Nakatsu, H. Yoshioka, S. Nishigaki: „X-Ray Crystallographic Studies on Photographic Dyes“, *Kwansei Gakuin University Annual Studies* 29 (1980) 213.
- [17] R. Allmann, D. Kucharczyk, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 162 (1983) 6.

Reaktionsbeschleunigung und asymmetrische Induktion bei intermolekularen Diels-Alder-Reaktionen von Triacyl-Verbindungen**

Von Lutz-F. Tietze* und Karl-Heinz Glüsenkamp

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Triacyl-Verbindungen sind einfach zugängliche Edukte, die mit großem Erfolg zum Aufbau komplizierter Naturstoffe durch photochemische Cycloaddition verwendet werden^[1]. So ergibt die photochemische Umsetzung von Diformylsäure-methylester 3a mit Cyclopenten 2 in einer Stufe das Grundgerüst der Iridoide 1a, einer weit verbreiteten Naturstoffklasse^[1a]. Wir konnten zeigen, daß Triacyl-Verbindungen wie 3b mit Enolethern wie 4 und mit Thioenolethern auch thermische Cycloadditionen eingehen^[2]: Aus 3b und 4 entstehen bei 20°C in wenigen Stunden die diastereomeren Dihydropyran-Derivate rac-5b und rac-6b im Verhältnis 3:1.



a: R = CO₂Me; b: R = CHO

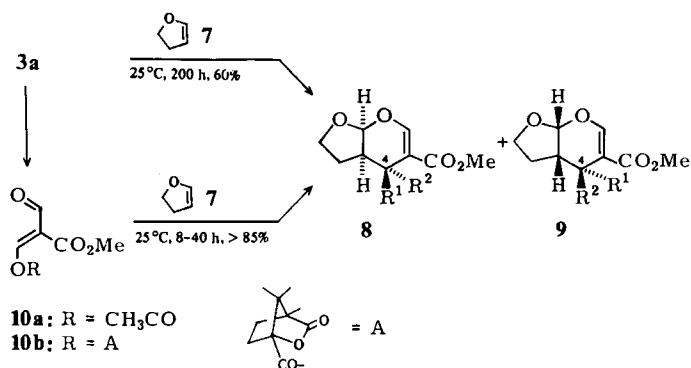
Weniger reaktive Triacyl-Verbindungen wie 3a ergeben dagegen nur mit sehr reaktionsfreudigen Enolethern thermisch Cycloaddukte. Umsetzung von 3a mit 1-Methoxycyclopenten 4 (Molverhältnis 1:3) führt in 200 h bei 20°C mit 82% Ausbeute zu den Diastereomeren rac-5a und rac-6a im Verhältnis 3:1. Mit Dihydrofuran 7 erhält man in 200 h bei unvollständiger Reaktion mit 60% Ausbeute die Cycloaddukte 8a/9a und 8b/9b ebenfalls im Verhältnis 3:1; mit Dihydropyran findet nahezu keine Reaktion statt^[4a]. Acyliert man das Natriumsalz von 3a jedoch vor der Diels-Alder-Reaktion mit Acetylchlorid zu 10a, so läuft die Cycloaddition mit 7 bereits in 8 h quantitativ ab. Es entstehen die diastereomeren Enantiomerenpaare 8c/9c und 8d/9d mit 85% Ausbeute. Bemerkenswert ist hierbei,

[*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, Dr. K.-H. Glüsenkamp
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Intermolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [3b].

daß sich das Diastereomeren-Verhältnis mit 1 : 2 gegenüber der Reaktion mit **3a** nahezu umkehrt^[4b].

Die höhere Reaktivität der *O*-Acetyl-Verbindung **10a** in dieser Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf^[3] beruht vermutlich auf einer Erniedrigung der Energie des LUMOs der Dien-Komponente.



	R ¹	R ²	
8a	OH	H	9a
8b	H	OH	9b
8c	OAc	H	9c
8d	H	OAc	9d
8e	O-A	H	9e
8f	H	O-A	9f

8a/9a, **8b/9b**, **8c/9c** und **8d/9d** sind Enantiomerenpaare.

Verwendet man chirale Säurechloride für die *O*-Acylierung, so läßt sich in einfacher Weise eine asymmetrische Induktion erreichen. Umsetzung des Natriumsalzes von **3a** mit Camphansäurechlorid in Gegenwart von Dihydrofuran **7** ergibt in 40 h bei 20°C über **10b** zu 86% ein Gemisch der Diastereomere **8e** und **9e** sowie **8f** und **9f** (**8e** und **9e** sowie **8f** und **9f** sind bezüglich des Dihydropyran-Systems enantiomer zueinander).

Die Diastereomerenpaare **8e/9e** und **8f/9f**, die im Verhältnis von 1 : 2 entstehen, können durch Chromatographie getrennt werden. Das Verhältnis von **8f** zu **9f** beträgt 1 : 3.2 entsprechend 52% *de*. **9f** läßt sich mit 41% Ausbeute durch Kristallisation rein erhalten. Die absolute Konfiguration von **9f** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt^[5].

Eingegangen am 15. Juli 1983 [Z 468]

- [1] a) L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* 95 (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) Nr. 11; G. Büchi, J. A. Carlson, J. E. Powell, Jr., L.-F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2165; 95 (1973) 540; J. J. Partridge, N. K. Chadha, M. R. Uskokovic, *ibid.* 95 (1973) 532; L.-F. Tietze, U. Niemeyer, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2423; b) L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp, M. Nakane, C. R. Hutchinson, *Angew. Chem.* 94 (1982) 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 70; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 126; S. W. Baldwin, M. T. Crimmins, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1132; vgl. auch P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 41.
- [2] L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp, K. Harms, K. Remberg, G. M. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1147; vgl. auch R. R. Schmidt, M. Maier, *ibid.* 23 (1982) 1789.
- [3] a) G. Desimoni, G. Takoni, *Chem. Rev.* 75 (1975) 651; R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* 1974, 569; b) L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp, W. Holla, *Angew. Chem.* 94 (1982) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 787.
- [4] a) 1.00 mmol **3a** werden in 5 mL sauerstofffreiem Toluol/Dichlormethan (10 : 1) suspendiert, mit 2-3 mmol **4** oder **7** versetzt und 200 h bei 20°C gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird an Silicagel chromatographiert (Ether). **5a**: 60% (*R_F* = 0.48), **6a**: 22% (*R_F* = 0.29), **8a/9a**: 40% (*R_F* = 0.32). ¹H-NMR (CDCl₃): 4-H: **5a**: δ = 4.74 (d, *J* = 7.0 Hz); **6a**: δ = 4.34 (d, *J* = 1.0 Hz, nach H/D-Austausch); **8a/9a**: δ = 5.02 (d, *J* = 7.0 Hz). - b) 1.00 mmol des getrockneten Na-Salzes von **3a** (60°C, 40 h, im Vakuum) werden in 5 mL wasser- und sauerstofffreiem Toluol suspen-

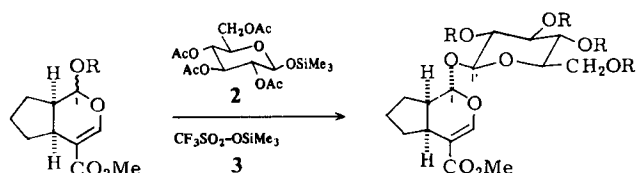
diert, mit 2.00 mL Enolether sowie anschließend mit 1.30 mmol Acylchlorid versetzt und 8-40 h bei 20°C gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird an Silicagel bei 5°C chromatographiert (**8c/9c** + **8d/9d**: Ether; **8e**, **8f**, **9e**, **9f**: Ether/Petrolether 3 : 1). Reinigung von **8c/9c** sowie **9f** durch Kristallisation. **8c/9c**: *F_p* = 107-109°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.78 (d, *J* = 2.0 Hz; 1 H, 4-H). **9f**: *F_p* = 170°C, [α]_D²⁰ = -90 (*c* = 0.2 in CHCl₃). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.95 (d, *J* = 2.0 Hz; 1 H, 4-H).

[5] L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp, K. Harms, G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.

Stereoselektive Synthese von Iridoidglykosiden**

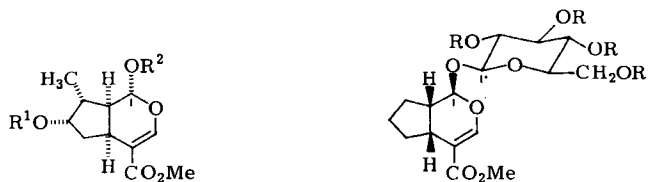
Von Lutz-F. Tietze* und Roland Fischer

Die Iridoidglykoside sind eine weit verbreitete Naturstoffklasse, die als charakteristisches Strukturelement ein partiell hydriertes Cyclopenta[*c*]pyran-Gerüst enthält, das an C-1 β-glykosidisch mit D-Glucose verknüpft ist^[1]. Die Glykosidierung der Iridoidaglykone bereitet erhebliche Schwierigkeiten^[2]. So wurden bei der Herstellung von Lq-ganin **6c**, der ersten und bisher einzigen Totalsynthese eines natürlichen Iridoidglykosids, nur sehr geringe Ausbeuten bei der Knüpfung der glykosidischen Bindung erhalten^[3].



1a: R = Me
1b: R = Ac
1c: R = NHAc statt OR

4a: R = Ac
4b: R = H



6a: R¹ = Ac, R² = Ac (C-1: R + S)
6b: R¹ = Ac, R² = β-D-Glc(OAc)₄
6c: R¹ = H, R² = β-D-Glc

5a: R = Ac
5b: R = H

Wir beschreiben nun eine effiziente und stereoselektive Synthese von Iridoidglykosiden unter Verwendung von Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat **3** als Katalysator. Bei Untersuchungen zur Synthese von Glykosiden mit 1,1'-Diacetalstruktur konnten wir zeigen, daß Acetale mit dem Trimethylsilyl-β-glucosid **2** in Gegenwart katalytischer Mengen **3** selektiv zu den α- und β-Glykosiden umgesetzt werden können^[4a]. Die Reaktion des racemischen Modell-Iridoidaglykon-*O*-methylethers *rac*-**1a**^[4b] mit **2** und katalytischen Mengen **3** in Acetonitril bei -30°C verläuft jedoch sehr langsam, so daß Anomerisierung^[4c] von **2** als Nebenreaktion auftritt. Umsetzung von *rac*-**1b** führt dagegen in 10 h bei -30°C mit 70% Ausbeute zu einem ca. 1 : 1-Gemisch der beiden diastereomeren β-Glykoside **4a** + **5a**, die durch Säulenchromatographie (Silicagel, Petrolether/Essigester 3 : 1) getrennt und durch Solvolyse (NaOMe, MeOH, 20°C, 95% Ausb.) in die freien Glyko-

[*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, R. Fischer
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Iridoide, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 18. Mitteilung: L.-F. Tietze, K. H. Glüsenkamp, W. Holla, *Angew. Chem.* 94 (1982) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 787.