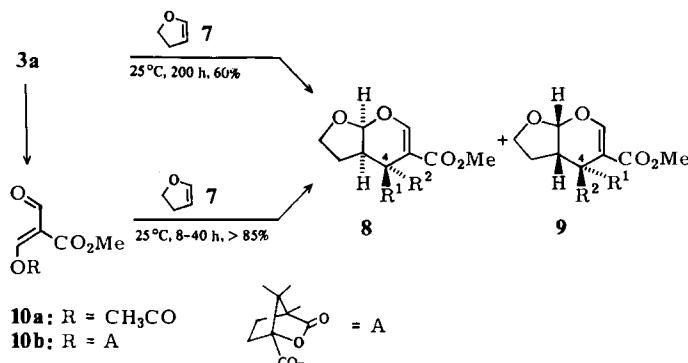


daß sich das Diastereomeren-Verhältnis mit 1:2 gegenüber der Reaktion mit 3a nahezu umkehrt^[4b].

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*-Aclyierung, 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].

Ein 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-

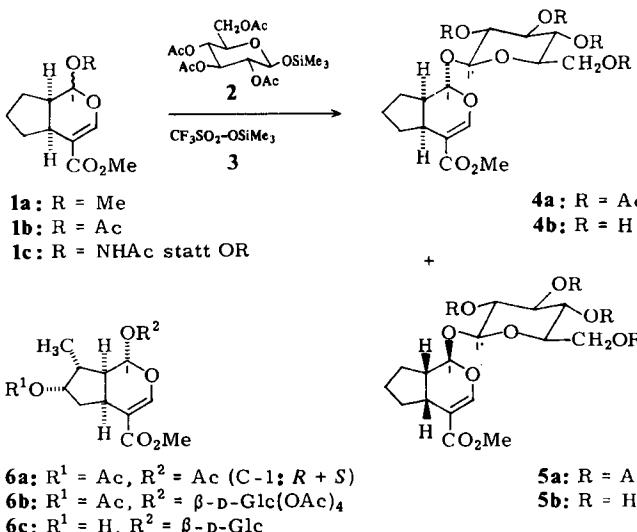
dert, mit 2.00 mL Enolether sowie anschließend mit 1.30 mmol Acylchlorid versetzt und 8-40 h bei 20°C gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird an Silicagel bei 5°C chromatographiert (8c/9c + 8d/9d: Ether; 8e, 8f, 9e, 9f: Ether/Petrolether 3:1). Reinigung von 8c/9c sowie 9f durch Kristallisation. 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, $[\alpha]_D^{20}$ = -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 Cyclopentafuran-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 Lo-ganin 6c, der ersten und bisher einzigen Totalsynthese eines natürlichen Iridoidglykosids, nur sehr geringe Ausbeuten bei der Knüpfung der glykosidischen Bindung erhalten^[3].



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*-methylathers *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 Solvolysen (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.

side **4b** und **5b** umgewandelt werden können. α -Glykoside und an C-1 epimere Verbindungen wurden nicht nachgewiesen (<3%). Da bei der Reaktion das Gemisch der an C-1 epimeren Acetate **rac-1b**^[4b] verwendet wird, muß angenommen werden, daß intermediär ein Carbokation an C-1 auftritt. Die ausschließliche Bildung der Stereoisomere mit *trans*-Anordnung des Glucose-Restes zum Cyclopentanring ist aus sterischen Gründen verständlich. Nachteilig ist jedoch die Bildung des Amids **1c**, das mit 9% Ausbeute aus **1b** und Acetonitril entsteht. Bei Verwendung von Dichlormethan, Chloroform oder Toluol als Lösungsmittel tritt diese Nebenreaktion nicht auf; die Glykosidierung wird jedoch langsamer, so daß **2** teilweise anomerisiert und sich α -Glykoside bilden. Führt man dagegen die Umsetzung von **rac-1b** mit **2** und 30 Mol-% **3** in flüssigem SO_2 bei -50°C durch, so erhält man mit 91% Ausbeute die β -Glykoside **4a** und **5a**^[5] (α -Glykoside <5%). Die Umsetzung von enantiomerenreinem **1b**, das aus **4b** durch Glykosidspaltung mit Emulsin und anschließende Acetylierung erhalten werden kann, führt mit 92% Ausbeute zum Glykosid **4a**.

Analog läßt sich Loganol-diacetat **6a** (30 Mol-% **3**, -40°C , 60 h) mit 75% Ausbeute zum Loganin-pentaacetat **6b** (α -Glucosid <10%) umsetzen, das durch Solvolyse (NaOMe , MeOH , 20°C , 4 h, 93% Ausb.) den Naturstoff Loganin **6c** ergibt.

Eingegangen am 15. Juli 1983 [Z 469]

- [1] L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* **95** (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) Nr. 11; L. J. El-Naggar, J. L. Beal, *J. Nat. Prod. (Lloydia)* **43** (1980) 524.
- [2] a) O. Halpern, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **41** (1958) 1109; b) L.-F. Tietze, U. Niemeyer, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2423; c) L.-F. Tietze, U. Niemeyer, P. Marx, K.-H. Glüsenkamp, *Tetrahedron* **36** (1980) 1231; d) L.-F. Tietze, U. Niemeyer, P. Marx, K.-H. Glüsenkamp, L. Schwenen, *ibid.* **36** (1980) 735.
- [3] G. Büchi, J. A. Carlson, J. E. Powell, Jr., L.-F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2165; **95** (1973) 540. Die Ausbeute der Glykosidierung betrug 1.4%. Durch Anwendung anderer Verfahren konnte sie auf 10% gesteigert werden [2b].
- [4] a) L.-F. Tietze, R. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3239; *Angew. Chem.* **93** (1981) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 969; b) unter **rac-1a** verstehen wir ein 1:1-Gemisch von **1a** und seinem Spiegelbild, d.h. - da **1a** ein Gemisch der C-1-Epimere ist - aus vier chemischen Individuen; c) L.-F. Tietze, R. Fischer, H. J. Guder, *Synthesis* **1982**, 946.
- [5] Zu 24.0 mg (0.10 mmol) **rac-1b** und 50.4 mg (0.12 mmol) **2** kondensiert man bei ca. -190°C 0.5 mL SO_2 . Anschließend wird auf -50°C erwärmt, mit 5.1 μL (30 Mol-%) **3** versetzt und ca. 50 h bei -50°C geführt (DC-Kontrolle, Silicagel, Hexan/Essigester 3:1). Nach Zugabe von 40 μL Triethylamin und 20 μL gesättigter NaHCO_3 -Lösung dampft man das Solvens ab, extrahiert mit Dichlormethan und chromatographiert. - Die spektroskopischen Daten der Glykoside stimmen mit den Literaturwerten überein [2c]. Die absolute Konfiguration von **4b** wurde über die chiroptischen Daten bestimmt [2d]. - ^1H - und ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}/\text{D}_2\text{O}$, TMS int.): δ -Werte, J in Hz (in Klammern). 1-H: **4b**: 5.07 (6.5); **5b**: 5.19 (6.5); **6c**: 5.34 (4.0). 1'-H: **4b**: 4.69 (7.5); **5b**: 4.75 (7.5); **6c**: 4.74 (7.5). C-1: **4b**: 97.87; **5b**: 102.42; **6c**: 98.25. C-1': **4b**: 99.75; **5b**: 104.21; **6c**: 100.32.

$[\text{Ph}_4\text{P}_2\text{V}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4] \cdot 4\text{MeOH}$: Der erste Vanadium-Schwefel-Mehrkernkomplex mit reiner Schwefelkoordination**

Von Detlef Szeymies, Bernt Krebs und Gerald Henkel*

Mehrkernige Vanadiumkomplexe, in denen die Metallatome nur Schwefelatome koordinieren, waren bisher

[*] Dr. G. Henkel, D. Szeymies, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

nicht bekannt. Durch Umsetzung von VCl_3 mit 1,2-Ethandithiolat ist es uns gelungen, das Anion $[\text{V}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{2-}$ **1** (Fig. 1) zu synthetisieren und kristallin als Salz $[\text{Ph}_4\text{P}_2\text{V}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4] \cdot 4\text{MeOH}$ **2** zu isolieren. Das Anion **1** ist auch der erste Vanadium-Schwefel-Komplex, in dem die Liganden „reinen Thiolatcharakter“ haben, da in den bekannten Dithiolen-Komplexen besondere elektronische Verhältnisse vorliegen^[3]. Mit **1** ist möglicherweise ein Zugang zur Chemie mehrkerniger Vanadium-Thiolat- oder -Sulfid-Thiolat-Komplexe gefunden worden; für eine analoge Chemie mit Eisen oder Molybdän gibt es schon eine Vielfalt von Beispielen.

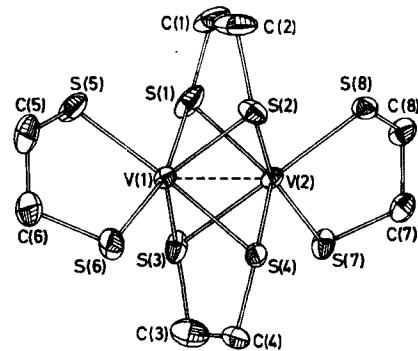


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes **1** im Kristall des Salzes **2** mit Schwingungsellipsoiden (140 K, 50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] (σ 0.1 pm): $\text{V}(1) \cdots \text{V}(2)$ 257.5; $\text{V} \cdots (\mu\text{-S})$: $\text{V}(1) \cdots \text{S}(2)$ 236.8, $\text{V}(1) \cdots \text{S}(3)$ 239.3, $\text{V}(1) \cdots \text{S}(1)$ 248.5, $\text{V}(1) \cdots \text{S}(4)$ 249.3, $\text{V}(2) \cdots \text{S}(1)$ 237.5, $\text{V}(2) \cdots \text{S}(4)$ 238.5, $\text{V}(2) \cdots \text{S}(2)$ 248.0, $\text{V}(2) \cdots \text{S}(3)$ 249.2; $\text{V} \cdots (\text{S}_{\text{term}})$: $\text{V}(1) \cdots \text{S}(5)$ 238.4, $\text{V}(1) \cdots \text{S}(6)$ 238.0, $\text{V}(2) \cdots \text{S}(8)$ 237.0, $\text{V}(2) \cdots \text{S}(7)$ 236.6; SVS-Winkelbereiche [$^\circ$] (σ 0.05 $^\circ$): $\text{V}(1)$ 70.59 bis 161.39, $\text{V}(2)$ 70.75 bis 164.79. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50534, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Im zweikernigen Anion **1** sind die Metallatome durch die S-Atome zweier 1,2-Ethandithiolatliganden symmetrisch so verbrückt, daß eine fast quadratische Anordnung der vier Schwefelatome resultiert ($\text{S} \cdots \text{S}$ 281.9(1) bis 301.8(1) pm, $\text{S} \cdots \text{S} \cdots \text{S}$ 89.15(4) bis 90.37(4) $^\circ$, mittlere Abweichung von der besten Ebene ca. 10 pm). Die Koordinationszahl wird für jedes V^{III} -Atom durch einen terminal gebundenen 1,2-Ethandithiolatliganden auf 6 erhöht. Das Koordinationspolyeder leitet sich vom idealen trigonalen Prisma durch Drehen der Kante $\text{S}(5) \cdots \text{S}(6)$ um die zweizählige Achse, auf der sich die Vanadiumatome befinden, ab. Fig. 2 veranschaulicht dies in einer schematischen Projektion entlang der V-V-Achse auf die Ebene der vier verbrückenden Schwefelatome. Dabei wird die Prismenkante $\text{S}(5) \cdots \text{S}(6)$ um den Winkel μ aus der idealen Symmetrie verdreht; dieser Winkel beträgt für die verzerrten Prismen der beiden Metallatome ca. 30° ($\mu_{\text{V}(1)}$) bzw. 36° ($\mu_{\text{V}(2)}$).

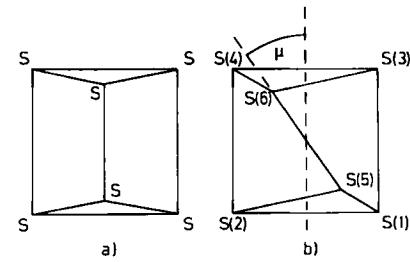


Fig. 2. Schwefelkoordination um das Metallatom $\text{V}(1)$ (b), abgeleitet vom idealen trigonalen Prisma (a).