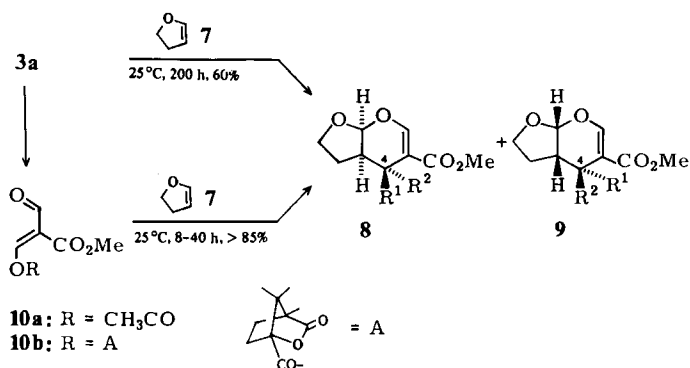


daß sich das Diastereomeren-Verhältnis mit 1 : 2 gegenüber der Reaktion mit **3a** nahezu umkehrt^[4b].

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-

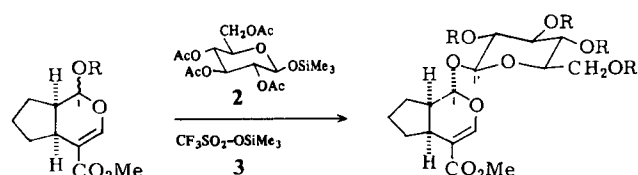
diert, mit 2.00 mL Enolether sowie anschließend mit 1.30 mmol Acylchlorid versetzt und 8-40 h bei 20°C gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird an Silicagel bei 5°C chromatographiert (**8c/9c** + **8d/9d**: Ether; **8e**, **8f**, **9e**, **9f**: Ether/Petrolether 3 : 1). Reinigung von **8c/9c**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

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

Stereoselektive Synthese von Iridoidglykosiden**

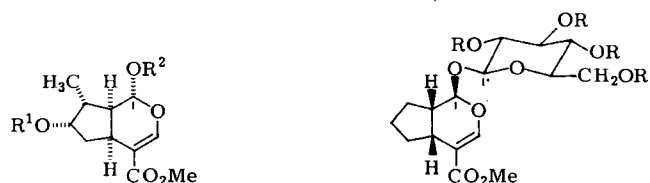
Von Lutz-F. Tietze* und Roland Fischer

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.

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 SO₂ 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 Glykosidsplaltung 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 SO₂. Anschließend wird auf -50°C erwärmt, mit 5.1 μ L (30 Mol-%) **3** versetzt und ca. 50 h bei -50°C gerührt (DC-Kontrolle, Silicagel, Hexan/Essigester 3:1). Nach Zugabe von 40 μ L Triethylamin und 20 μ L gesättigter NaHCO₃-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 ¹³C-NMR (ID₃-Aceton/D₂O, 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.

[Ph₄P]₂[V₂(SC₂H₄S)₄]₂·4MeOH: Der erste Vanadium-Schwefel-Mehrkernkomplex mit reiner Schwefelkoordination**

Von Detlef Szymies, Bernt Krebs und Gerald Henkel*

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

[*] Dr. G. Henkel, D. Szymies, 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 VCl₃ mit 1,2-Ethandithiolat ist es uns gelungen, das Anion [V₂(SC₂H₄S)₄]²⁻ **1** (Fig. 1) zu synthetisieren und kristallin als Salz [Ph₄P]₂[V₂(SC₂H₄S)₄]₂·4MeOH **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^[1]. 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.

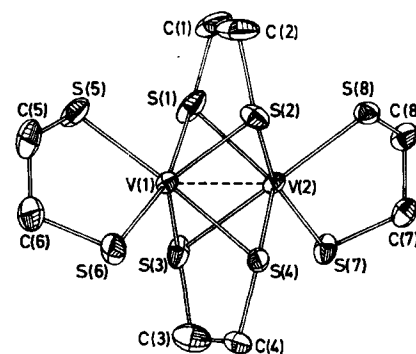


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes **1** im Kristall des Salzes **2** mit Schwingungsellipsoiden (140 K, 50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] (σ 0.1 pm): V(1)···V(2) 257.5; V-(μ -S): V(1)-S(2) 236.8, V(1)-S(3) 239.3, V(1)-S(1) 248.5, V(1)-S(4) 249.3, V(2)-S(1) 237.5, V(2)-S(4) 238.5, V(2)-S(2) 248.0, V(2)-S(3) 249.2; V-(S_{term}): V(1)-S(5) 238.4, V(1)-S(6) 238.0, V(2)-S(8) 237.0, V(2)-S(7) 236.6; SVS-Winkelbereiche [°] (σ 0.05°): V(1) 70.59 bis 161.39, 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 (S···S 281.9(1) bis 301.8(1) pm, S···S···S 89.15(4) bis 90.37(4)°, 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 S(5)-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 S(5)-S(6) um den Winkel μ aus der idealen Symmetrie verdreht; dieser Winkel beträgt für die verzerrten Prismen der beiden Metallatome ca. 30° ($\mu_{V(1)}$) bzw. 36° ($\mu_{V(2)}$).

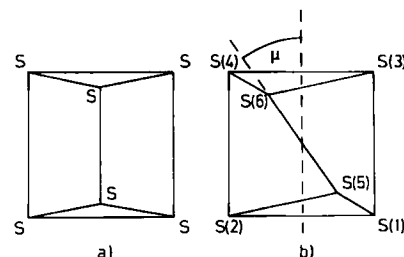


Fig. 2. Schwefelkoordination um das Metallatom V(1) (b), abgeleitet vom idealen trigonalen Prisma (a).