

Die Analyse dieses Sachverhalts ergab, daß das D-6/L-6-Gemisch *nicht* die tatsächliche Seitendifferenzierung der (+)-DET-Epoxidierung widerspiegeln konnte: D-8 (und damit D-6) wäre nämlich durch den Angriff auf die am *wenigsten* reaktive Si,Si-Seite von 8 entstanden^[4b,c].

In der Tat stellte sich heraus, daß die stark basischen Bedingungen der Epoxid-Öffnung die Konfigurationsumkehr hervorriefen: Hydrolyse bei pH 3–4 ergab das Triol 9 in etwa 60% Ausbeute, jedoch mit höherem, entgegengesetztem Drehwert^[7b] (siehe Schema 1). Dieses Triol wurde wie zuvor in 6 überführt, das nach Umkristallisation eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} +42.0$ ($c=1.005$, CHCl_3) aufwies. Dies entspricht einem D-6/L-6-Verhältnis von ca. 3:97, nun in Einklang mit den Erwartungen.

Die Reaktion von L-8 mit starker Base, die zu D-9 als Haupt-Enantiomer führt, bewirkt somit im Endeffekt eine *Enantiomerisierung durch zweifache Inversion* (siehe Schema 1). Diesen ungewöhnlichen Verlauf einer Epoxyalcohol-Payne-Umlagerung/Ringöffnung^[4d,8] führen wir darauf zurück, daß die Allyl-Position in D-10 gegenüber der endständigen Position in L-8 stärker aktiviert ist (Normalfall: reaktivere terminale Position).

Die genannten optisch aktiven Olefine sind vielfältig einsetzbare C_5 -Bausteine^[9]. Darüber hinaus eröffnet das Reaktionssystem in Schema 1 (b) zwei Möglichkeiten der Stereokontrolle: L-8 wie D-8 sind ausgehend von 7 erhältlich, und zwar durch Epoxidation in Gegenwart von (+)- bzw. (–)-DET; beide Enantiomere von 9 sind aus dem Epoxyalcoholalkohol L-8 zugänglich, wobei die Bedingungen für die vollständige Doppelinvolution zu optimieren bleiben.

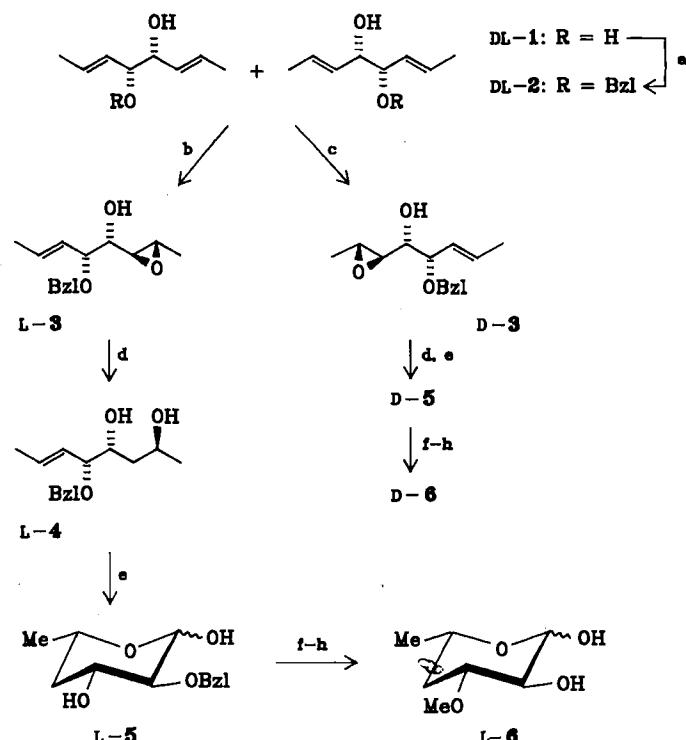
eingegangen am 18. Juli,
veränderte Fassung am 25. Oktober 1985 [Z 1393]

- [1] a) V. Jäger, R. Schohe, E. F. Paulus, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5501; K. N. Houk, S. R. Moses, Y.-D. Wu, N. G. Rondon, V. Jäger, R. Schohe, F. R. Fronczeck, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3880; b) Übersicht: V. Jäger, I. Müller, R. Schohe, M. Frey, R. Ehrler, B. Häfele, D. Schröter, *Lect. Heterocycl. Chem.*, im Druck.
 [2] a) L. Hough, J. K. N. Jones, D. L. Mitchell, *Can. J. Chem.* 36 (1958) 1720; b) S. Hannessian, M. M. Ponpipom, P. Lavalee, *Carbohydr. Res.* 24 (1982) 45; c) C. S. Wilcox, L. M. Thomasco, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 546; d) vgl. V. Jäger, H. Grund, W. Schwab, *Angew. Chem.* 91 (1979) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 78; e) vergleichbare Synthesen von ungesättigten Zuckern siehe B. Bernet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1328, zit. Lit.; f) Alternative Synthese des Methylesters von 4: R. W. Hoffmann, W. Ladner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1631.
 [3] Vinylmagnesiumbromid-Addition an 2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinaldehyd ergab bestensfalls ein 75:25-Gemisch der *erythro*/*threo*-Addukte (ZnCl_2 -Zusatz), unter beträchtlicher Racemisierung, wie nach Trennung/Umwandlung in *erythro*-6 gefunden wurde: D. Schröter, V. Jäger, unveröffentlichte Ergebnisse 1984/1985. Ähnliche Untersuchungen siehe K. Mead, T. L. McDonald, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 422; Übersicht: J. Mullan, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 16, 146.
 [4] a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5974; J. G. Hill, K. B. Sharpless, *Org. Synth.* 63 (1984) 66; b) V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6237; c) K. B. Sharpless, C. H. Behrens, T. Katsuki, A. W. M. Lee, V. S. Martin, M. Takatani, S. M. Viti, F. J. Walker, S. S. Woodard, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 589; d) Übersichten siehe [4c] und C. H. Behrens, K. B. Sharpless, *Aldrichim. Acta* 16 (1983) 67; S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1; e) verkürzte Auflistung: B. D. Johnston, A. C. Oehlschlager, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2148.
 [5] Ähnliche Fälle von Stereodifferenzierung siehe J. J. Partridge, N. K. Chadha, M. R. Uskoković, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 532, 7171.
 [6] Nicht-stereoselektive Persäure-Epoxidation von 7: D. Holland, J. F. Stoddart, *Carbohydr. Res.* 100 (1982) 207.
 [7] a) Korrekte Elementaranalysen wurden für D-3 bis D-6 [Route (a)] und D-/-L-6 [Route (b)] erhalten. b) Wegen der allgemein schwierigen Reinigung derartiger Verbindungen und der Fehlerrgrenzen bei polarimetrischen Bestimmungen von Enantiomerenverhältnissen sind die spezifischen Drehwerte der Triole (viskose Öle) als angenähert zu betrachten; vgl. Diskussion von V. Schurig, *Kontakte (Darmstadt)* 1985 (1) 54.
 [8] G. B. Payne, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3819.
 [9] Ein ähnliches Konzept mit Divinylglykol als Edukt wurde von R. R. Schmidt et al. entwickelt (siehe U. Küsner, R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 1). Wir danken Prof. Schmidt für die Vorinformation und offene Diskussionen.

Divinylglykole zur Synthese von Desoxyhexosen – Synthese von D- und L-Chalcose**

Von Ulrike Küsner und Richard R. Schmidt*

Desoxyhexosen und insbesondere 2,6- und 4,6-Didesoxyhexosen sind Bestandteile von zahlreichen Naturstoffen^[1]. Wir haben ausgehend von racemischen oder *meso*-Divinylglykolen ein variables Konzept zur Synthese enantiomerenreiner Didesoxyzucker entwickelt^[2,3], das nur wenige Schritte erfordert und am Beispiel der Synthese von D- bzw. L-Chalcose^[4,5] (D-6 bzw. L-6) erläutert werden soll (Schema 1).



Schema 1. Synthese von D- und L-Chalcose D-6 bzw. L-6. a) PhCH_2Br , Dimethylformamid (DMF), $\text{BaO}/\text{Ba}(\text{OH})_2$ (46%). b) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, $t\text{BuOOH}$, CH_2Cl_2 , (+)-Diethyltartrat (35%). c) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, $t\text{BuOOH}$, CH_2Cl_2 , (–)-Diethyltartrat (35%). d) Red-Al, Tetrahydrofuran (86%). e) I_2 , $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; 2. Me_2S (81%). f) PhCH_2OH , HCl (70%). g) MeI , NaH , DMF (83%). h) Pd/C , H_2 , Essigester (89%).

Das *threo*-Dipropenylglykol DL-1, das durch reduktive Dimerisierung von Crotonaldehyd^[6] und einfache Diastereomerentrennung^[2] erhalten wird, läßt sich mit Benzylbromid zum Monobenzyl-derivat DL-2 umsetzen. Sharpless-Oxidation^[7] führt zur kinetischen Racemattrennung unter Bildung der enantiomerenreinen Epoxide D-3 und L-3. Zur Gewinnung des jeweils anderen Enantiomers kann auch das zurückbleibende, an L-2 bzw. D-2 angereicherte Edukt eingesetzt werden; dadurch werden entsprechend höhere Ausbeuten (ca. 70%) an L-3 bzw. D-3 erhalten. Der Epoxidring in L-3 wird mit Red-Al [Natriumhydridobis(2-methoxyethoxy)aluminat] regioselektiv zum Triolderivat L-4 geöffnet; analoge Epoxidöffnungen wurden

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. U. Küsner
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] De-novo-Synthesen von Kohlenhydraten und verwandten Naturstoffen, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 19. Mitteilung: [3].

den auch von anderer Seite beobachtet^[8]. Ozonolyse von L-4 liefert die 2-O-Benzyl-geschützte 4,6-Didesoxy-L-xylohexose L-5 in nur vier Stufen. Überführung ins Benzylglycosid, 3-O-Methylierung und hydrogenolytische Debenzylierung ergeben in guter Ausbeute L-Chalcose L-6^[9]. Entsprechend werden aus D-3 die 4,6-Didesoxyhexose D-5 und D-Chalcose D-6^[9] erhalten.

Eingegangen am 7. Oktober 1985 [Z 1487]

- [1] S. Hanessian, *Adv. Carbohydr. Chem.* 21 (1966) 143; N. R. Williams, J. D. Wandler in W. Pigman, D. Horton (Hrsg.): *The Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry, Vol. 1B*, Academic Press, New York 1980, S. 761 ff.
- [2] Aus *erythro*-Dipropenylglykol wurden außerdem 4,6-Didesoxy-*xylo*-hexosen und aus *erythro*-Divinylglykol die 2,6-Didesoxyhexose D-Digitoxose hergestellt: U. Künster, *Dissertation*, Universität Konstanz, voraussichtlich 1986.
- [3] Aus *threo*-Divinylglykol wurde das Pheromon *exo*-Brevicomin synthetisiert: U. Künster, R. R. Schmidt, *Synthesis*, im Druck.
- [4] Chalcosesynthesen ausgehend von Kohlenhydraten: a) N. K. Kochetkov, A. J. Usov, *Tetrahedron Lett.* 1963, 519; b) S. McNally, W. G. Overend, *Chem. Ind. (London)* 1964, 2021; c) A. B. Foster, M. Stacey, J. M. Webber, J. H. Westwood, *J. Chem. Soc.* 1965, 2319; d) B. T. Lawton, D. J. Ward, W. A. Szarek, J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 2899; e) K. Kefurt, Z. Kefurtová, J. Jarý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38 (1972) 2627; f) H. Redlich, W. Roy, *Carbohydr. Res.* 68 (1979) 275.
- [5] De-novo-Chalcosesynthesen: a) R. M. Srivastava, R. K. Brown, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 830; b) K. Torsell, M. P. Tyagi, *Acta Chem. Scand.* B31 (1977) 7; c) A. Banaszek, A. Zamojski, *Roczn. Chem.* 45 (1971) 391; d) S. Danishevsky, J. F. Kerwin, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1597.
- [6] W. G. Young, L. Levanas, Z. Jesaitis, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 2274.
- [7] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5974; V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *ibid.* 103 (1981) 6237.
- [8] J. M. Finan, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2719; S. M. Viti, *ibid.* 23 (1982) 4541.
- [9] L-6: $[\alpha]_D^{25} = -78$ ($c = 0.6$, H_2O nach 3-24 h) [4b]; $F_p = 89-90^\circ C$ [4b]; D-6: $[\alpha]_D + 77$ ($c = 0.6$, H_2O , nach 3-18 h); $F_p = 90.5-91^\circ C$.

Trithiometaphosphat PS_3^- – ein Anion mit Phosphor der Koordinationszahl 3**

Von *Herbert W. Roesky**, *Reinhart Ahlrichs** und *Stefan Brode*

Professor Fritz Seel zum 70. Geburtstag gewidmet

Über dreifach koordinierte schwefelhaltige Phosphorane 1 ist in den letzten Jahren verschiedentlich berichtet worden^[1-3]. X kann dabei O, S, NR oder CR₂, und Y kann NR₂ oder Aryl sein. Wir berichten hier über die Reaktion von P₄S₁₀ mit KCN und H₂S, bei der neben dem bekannten $[(CNPS_2)_2S]^{2-}$ ^[4] das Trithiometaphosphat PS_3^- 3 entsteht, das sich als Tetraphenylarsonium-Salz isolieren läßt^[5]. Der genaue Reaktionsablauf konnte bisher nicht aufgeklärt werden, doch ist das Ergebnis sehr überraschend, da Alkalimetalle mit Schwefel und Phosphor bei 750°C nur das dimere Anion 4 ergeben^[6]. Wir nehmen an, daß die Größe des Kations die Bildung des Dimers kinetisch hemmt. Monomeres Metaphosphat PO_3^- ist bisher nur in der Gasphase oder in Lösung bekannt^[7]. Kürzlich wurde über ein Tris(methylen)phosphat-Ion vom Typ $[P(=C\leq)]^-$ berichtet^[8].

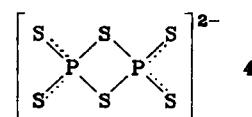
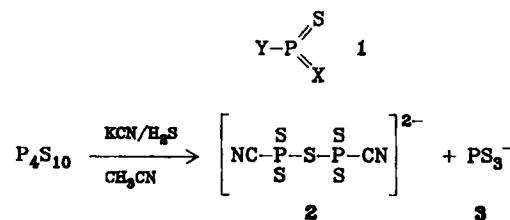
[*] Prof. Dr. H. W. Roesky

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dipl.-Chem. S. Brode

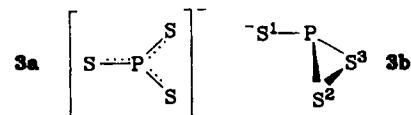
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (Lehrstuhl für
Theoretische Chemie) der Universität
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Strukturuntersuchungen danken wir Dr. M. Noltemeyer und Prof. G. M. Sheldrick. Dem Rechenzentrum der Universität Karlsruhe danken wir für ausgezeichneten Service.



Das Tetraphenylarsonium-Salz von 3 wird aus Methanol als gelbe Kristalle ($F_p = 183^\circ C$) erhalten. Seine Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und Felddesorptionsmassenspektroskopie gesichert. So findet man bei m/z 383 (+FD) ein Signal des Ph_4As^+ -Ions und bei m/z 127 (-FD) eines PS_3^- -Ions. Ionen mit größeren oder kleineren Massenzahlen sind nicht nachweisbar. Dieser Befund schließt das Vorliegen eines dimeren oder polymeren Anions aus. Im ³¹P-NMR-Spektrum (Aceton/C₆D₆) findet man ein Signal bei $\delta = 52.3$ (85% H_3PO_4 ext.) und damit in einem Bereich, wie er bei Diiminophosphoranen (Phosphor der Koordinationszahl 3) beobachtet wird ($\delta = 45-55$)^[9].

Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab, kristallisiert $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{PS}_3]$ monoklin in der Raumgruppe C2; die Elementarzelle hat die Koordinaten $a = 18.944(4)$, $b = 7.107(1)$, $c = 13.393(2)$ und $\beta = 134.67(1)$. Da sich das Anion bewegt, war eine Verfeinerung der Struktur nicht möglich. Dennoch deuten die Befunde auf eine pyramidale Struktur, und dimeres $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ sowie eine lineare Struktur $[\text{SPSS}]^-$ können ausgeschlossen werden^[9, 10]. Damit kommen nur die beiden Strukturen 3a und 3b in Betracht.



Da $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ ein relativ großes Kation ist und somit elektrostatische Wechselwirkungen keinen großen Einfluß auf PS_3^- haben sollten, ist es sinnvoll, ab-initio-Rechnungen für das freie PS_3^- -Ion durchzuführen, um Struktur und relative Energie von 3a und 3b zu bestimmen. Molekülorbital(MO)-Rechnungen mit der „self consistent field“(SCF)-Methode^[11] ergaben folgende Strukturparameter: 3a: Symmetrie D_{3h} , P-S 196 pm; 3b: Symmetrie C_s , P-S¹ 199 pm, P-S² 221 pm, S²-S³ 212 pm, S¹-P-S² 112°. Die Erfahrung zeigt^[12], daß auf diesem Niveau der Berechnung die interatomaren Abstände in der Regel nur um wenige pm unterschätzt werden. In die Rechnungen wurden ferner die $[\text{SPSS}]^-$ -Kette und der planare Ring mit C_{2v} -Symmetrie einbezogen. Die Kette ergibt bei der Geometrieoptimierung die Struktur 3b, und der Ring hat für sinnvolle Abstände eine sehr hohe Energie (Dissoziation zu $[\text{SPS}]^-$ und S).

Zur Ermittlung der relativen Energien von 3a und 3b wurden Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Rechnungen mit der CPF-Methode^[13] durchgeführt, wobei eine flexiblere Basis^[14] verwendet wurde. Es ergab sich, daß 3a stabiler ist als 3b: SCF: $\Delta E = E(3a) - E(3b) = 141$ kJ/mol; CPF: $\Delta E = 122$ kJ/mol. Das CPF-Resultat ist wahrscheinlich genauer und sollte mit einem Fehler von 20-30 kJ/mol behaftet sein.