

ten erzwungene all-*cis*-Anordnung. Ein Vergleich der Bindungslängen für beide Arten von As-S-Bindungen ergibt eine überraschend geringe Variationsbreite für As-S-Abstände. Ihr Mittelwert (2.231 Å) entspricht den 2.237 Å des μ_2, η^2 -AsS-Liganden in $[(C_5Me_5)_2Mo_2AsS_3Co(CO)_2]^{[2]}$ und ist mit denjenigen in Realgar (As_4S_4) und Auri-pigment (As_2S_3) vergleichbar^[9]. Die Winkel an S und As ähneln, bei allerdings geringer Aufweitung, mehr denen in As_2S_3 als in As_4S_4 .

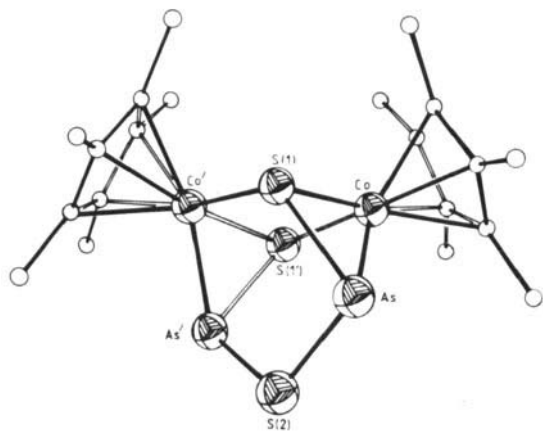


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-S1 2.224(4), Co-As 2.324(3), Co'-S1 2.267(4), As-S1 2.237(4), As-S2 2.226(2), As-Co-S1 58.3(1), S1-Co-S1' 86.3(2), Co-S1'-As' 112.4(1), As-S2-As' 104.8(1), S1-As-S2 103.3(2).

Die vorliegenden Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung von As_4S_4 als Ausgangsmaterial für neue As-S-Liganden, zeigen aber auch die Schwierigkeiten bei der Steuerung des komplexinduzierten Käfigabbaus, der entscheidend vom eingesetzten Übergangsmetallkomplex abzuhängen scheint.

Eingegangen am 24. Januar 1986 [Z. 1636]

- [1] G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7621.
- [2] H. Brunner, H. Kauermann, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 132.
- [3] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438; M. di Vaira, F. Mani, S. Moneti, M. Perruzini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2230.
- [4] R. Jefferson, H. F. Klein, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* 1969, 536; A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 132; M. di Vaira, M. Perruzini, P. Stoppioni, *ibid.* 22 (1983) 2196.
- [5] **8**: 530 mg (2.12 mmol) $[C_5Me_5Co(CO)_2]_2$ **7** und 907 mg (2.12 mmol) As_4S_4 in 230 mL THF werden in einer Tauchlampenapparatur (Hg-Lampe 125 W) 19 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das dunkelbraune Rohprodukt in 15 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und an SiO_2 (Säule: 40 x 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man **8** als dunkelbraune Zone. Nochmalige Reinigung an SiO_2 (Säule: 10 x 1.5 cm, Eluens: Toluol/Petrolether 1:1) ergibt **8** in 16% Ausbeute. **8** wird aus Toluol/Pentan 5:1 umkristallisiert. - 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta(CH_3)$ = 1.70. MS (70 eV): M^+ (42%), $[M-AsS]^+$ (100). - Die Komplexe **2**, **3**, **5** und **6** werden analog erhalten [10].
- [6] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107.
- [7] G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* 3 (1985) 326.
- [8] Die Struktur wurde an einem Siemens-STOE AED2-Gerät bestimmt (MoK_{α}), $2.5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, MULTAN (As, Co) und Fourier-Methode. $P4_2, 2_1, 2$ (D_2^2), $a = 8.996(5)$, $c = 29.92(1)$ Å, $V = 2421.4$ Å³, $Z = 4$ (dimer); 1072 Reflexe, 1055 Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$; anisotrope Verfeinerung, $R_w = 0.05$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinter-

legungsnummer CSD-51 759, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

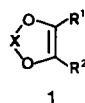
- [9] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 136 (1972) 48, zit. Lit.
- [10] H. Kauermann, *Dissertation*, Universität Regensburg 1985.

Nur in 2-Stellung substituierte 1,3,2-Dioxaborole als Synthese-Äquivalente für das Glykolaldehyd-Anion**

Von Günter Wulff* und Achim Hansen

Professor Leonhard Birkofer zum 75. Geburtstag gewidmet

In der Syntheseplanung spielt das Glykolaldehyd-Anion $^{\ominus}CHOH-CHO$ als Synthone eine wichtige Rolle, weil damit im Sinne einer Aldolreaktion α, β -Dihydroxyaldehyde, das heißt insbesondere Kohlenhydrate, gut aufgebaut werden können.

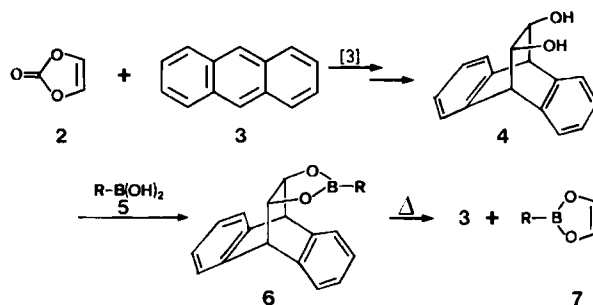


1a, X = P(OMe)₃; **1b**, X = B-Ph; **1c**, X = Sn
R¹ = Alkyl, Aryl
R² = H, Alkyl, Aryl

Als Synthese-Äquivalente sollten cyclische Endiolate **1**, R¹ = R² = H, geeignet sein. Präparativ nutzen ließen sich bisher jedoch lediglich deren 4- oder 4,5-substituierte Derivate. Ramirez^[1] gelang die Reaktion von 1,3,2-Dioxaphospholen **1a** mit Aldehyden und Ketonen zu α, β -Dihydroxyketonen. Die Bor- bzw. Zinn-Endiolate **1b** und **1c** konnten Mukaiyama et al.^[2] ebenfalls durch Aldolreaktionen zu α, β -Dihydroxyketonen umsetzen.

Uns interessierten die bisher nicht bekannten, nur in 2-Stellung substituierten 1,3,2-Dioxaborole **7a-e** als Bausteine für die Kohlenhydratsynthese. Wir konnten sie nun erstmals in ausgezeichneten Ausbeuten auf folgendem Weg synthetisieren:

Die Boronsäuren **5a-e** wurden mit dem Diol **4**, das aus Vinylencarbonat **2** und Anthracen **3** durch Diels-Alder-Reaktion und nachfolgende Hydrolyse leicht zugänglich ist^[3], zu den Estern **6a-e** umgesetzt. Diese sind bei 160–220°C/10⁻² mbar sublimierbar und lassen sich durch Gasphasen-thermolyse bei 550°C/10⁻² mbar nahezu quantitativ in die analysenreinen 1,3,2-Dioxaborole **7a-e** umwandeln^[4]. Die Gesamtausbeute bezogen auf **2** beträgt über 80%.

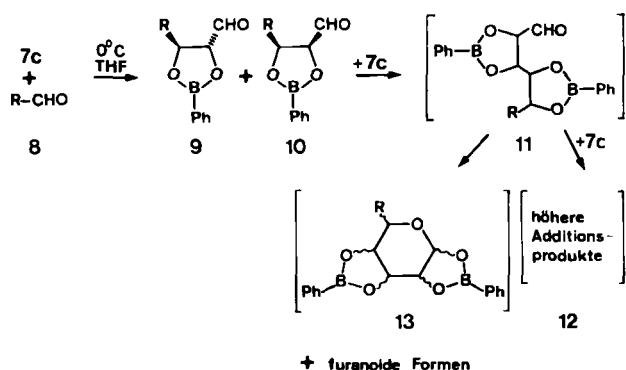


a, R = Cyclohexyl; **b**, R = Methoxy; **c**, R = Phenyl;
d, R = 2-Methylphenyl; **e**, R = 2,6-Dimethylphenyl

* Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. A. Hansen
Institut für Organische Chemie II der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

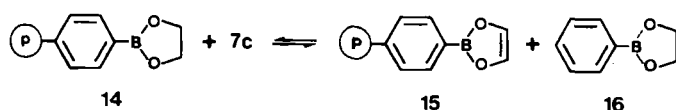
** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Addition von 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborol 7c an die Aldehyde 8f-k verlief analog zu der von Mukaiyama et al.^[2a] beobachteten Addition der 4- und 4,5-substituierten Dioxaborole 1b. Wir erhielten ein Diastereomergemisch von 9f-k und 10f-k im Verhältnis 1:2 bis 1:3^[5]. Im Unterschied zu den Produkten aus 1b und Aldehyden weisen diese Produkte jedoch anstelle einer Keto- eine Aldehydgruppe auf, die erneut mit 7c reagieren kann. So sind bei Umsetzungen mit 8f-k neben größeren Anteilen an bisher nicht näher charakterisierten Additionsprodukten 12 mit offenbar höheren Molekulargewichten auch Gemische pyranoider (und furanoider) Isomere 13 in 8–40% Ausbeute isolierbar, die aus 11 durch Ringschluß entstanden sind.

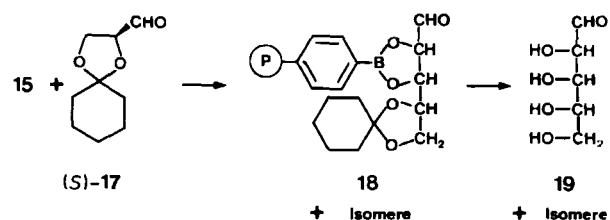


f, R = Methyl; g, R = Ethyl; h, R = Isopropyl; i, R = *tert*-Butyl; j, R = (R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl; k, R = Phenyl. THF = Tetrahydrofuran

Um gezielt eine einmalige Addition an Aldehyde zu erhalten, wurde 7c an einem vernetzten Polymer immobilisiert; diese Vereinzelung verhindert die Weiterreaktion des primären Additionsproduktes. Polymergebundenes 7c ($\equiv 15$) ließ sich recht einfach durch Triethylamin-katalysierte schnelle Umesterung erhalten.



Als erste Beispiele der Nutzung von 15 seien die Synthesen von L- und D-Ribose beschrieben. 2,3-O-Cyclohexylden-L-glycerinaldehyd (S)-17 bzw. die D-Form als 2,3-O-Isopropyliden-Derivat (R)-20 wurden mit 15^[6] (CH₂Cl₂, Raumtemperatur, 12–36 h) umgesetzt. Die Additionsprodukte ließen sich mit Methanol/Wasser vom Polymer abspalten. Entfernen der Schutzgruppe (Ionenaustauscher) ergab die Aldopentosen der L- bzw. der D-Reihe in 70–95% Ausbeute, bezogen auf eingesetzte 1,3,2-Dioxaboroleinheiten, oder 75% bezogen auf (S)-17 bzw. (R)-20.



D-Ribose : D-Lyxose : D-Arabinose : D-Xylose = 56.0 : 6.6 : 35.2 : 2.1
L-Ribose : L-Lyxose : L-Arabinose : L-Xylose = 53.8 : 10.5 : 32.5 : 3.2

L-Ribose wurde durch Chromatographie (an LiChrosorb-NH₂, Acetonitril/Wasser 85:15) enantiomerenrein erhalten ($[\alpha]_D^{20} + 19.7$ ($c = 0.22$, H₂O))^[7]. Der nucleophile Angriff des Endiolats 15 auf die Aldehydgruppe von 17 wird durch den diastereofacialen Einfluß des Isopropylidendioxy- bzw. des Cyclohexyldendioxyrestes gemäß dem Felkin-Anh-Modell^[8] *ul*-selektiv (1,2-Induktion ca. 9:1) gesteuert. Dagegen findet man kaum eine enantiofaciale Steuerung (1,3-Induktion). Das *threo-erythro*-Verhältnis an C-2 und C-3 ist mit 1:2 ähnlich wie bei achiralen Aldehyden.

Die beschriebene Synthese ermöglicht eine Verlängerung von Zuckerketten um zwei C-Atome und erweitert somit die Möglichkeiten zur Darstellung seltener Zucker^[9].

Eingegangen am 3. Februar,
ergänzte Fassung am 19. März 1986 [Z 1653]

- [1] F. Ramirez, *Synthesis* 1974, 90.
- [2] a) T. Mukaiyama, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.* 1982, 509; b) J. Ichikawa, T. Mukaiyama, *ibid.* 1985, 1009, zit. Lit.
- [3] Synthese von 4: T. L. Patton, US-Pat. 2857434 (1958); *Chem. Abstr.* 53 (1959) 7127h; Retro-Diels-Alder-Reaktion von 4-Derivaten: N. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3504.
- [4] 7a–e: 2 bis 20 g 6a–e werden in einer Quarz-Thermolyseapparatur (U. L. Wiersum, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.* 101 (1982) 317, S. 323, Abb. 1) durch Sublimation (160–220°C/10^{–2} mbar) in die Gasphase überführt und bei 550°C/10^{–2} mbar im Quarzrohr thermolysiert. Entstehendes Anthracen 3 schlägt sich im kälteren Teil des Rohrs nieder. Die 1,3,2-Dioxaborole 7a–e werden in einer nachgeschalteten Kühlfalle analysenrein erhalten. Ausb. > 95%; korrekte ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, MS- und Elementaranalysen-Daten. Ausgewählte ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten der vinyllischen Protonen und C-Atome (CDCl₃/TMS): $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C})$: 7a: 6.93/132.75; 7b: 6.76/132.57; 7c: 6.99/133.33; 7d: 7.08/133.14; 7e: 7.06/132.57.
- [5] Mengenverhältnisse wurden durch ¹³C-NMR bestimmt. Als Beispiele seien die Ausbeuten der Umsetzung von 7c mit Acetaldehyd 8f (Molverhältnis 1:2) erwähnt: 10% 9f + 10f, 40% 13, 20% Produkt der dreimaligen Addition von 7c, 30% nicht näher identifizierte höhermolekulare Additionsprodukte. Durch Verwendung von 8f in größerem Überschuß (1:7) konnten bis 30% 9f + 10f erhalten werden.
- [6] Copolymer 14: Herstellung durch radikalische Polymerisation aus Styrol, 12% Diisopropenylbenzol, 2.5% 2-(4-Vinylphenyl)-1,3,2-dioxaborolan.
- [7] L-Ribose: $[\alpha]_D + 18.8$ ($c = 1.5$, H₂O); W. A. Van Ekenstein, J. J. Banksma, *Chem. Weekbl.* 6 (1909) 373.
- [8] a) M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2199; b) N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* 88 (1980) 145.
- [9] Die sehr elegante Synthese von Sharpless und Masamune et al. (A. W. M. Lee, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, F. J. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3515), durchgeführt in der D-Reihe, ergibt ausgehend vom 2,3-O-Isopropyliden-(R)-glycerinaldehyd in fünf Stufen das geschützte D-Ribose-Derivat (42% Ausbeute).

Reduzierte Cobalt-meso-tetraphenylporphyrin-Komplexe: Synthese und Struktur von [Na(thf)₃]₂Co(TPP)]

Von Stefanó Ciurli, Sandro Gambarotta, Carlo Floriani*,
Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Allgemein wird in der Chemie der Cobalt-Porphyrine angenommen, daß als einziges Reduktionsprodukt von Cobalt(II)-meso-tetraphenylporphyrin [Co(TPP)] 1 das diamagnetische Anion [Co(TPP)][–] mit d⁸-Co^I entsteht – unabhängig von Art und Menge des Reduktionsmittels und den Reaktionsbedingungen^[1]. Dieses Anion ist eines der in der

[*] Prof. Dr. C. Floriani, S. Ciurli, Dr. S. Gambarotta
Chemistry Department, Columbia University
Havemeyer Hall, Box 307, New York, NY 10027 (USA)
Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini
Istituto di Strutturistica Chimica, Centro di Studio
per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR
Università di Parma
I-43100 Parma (Italien)