

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 $\mu_2\eta^2$ -AsS-Liganden in $[(C_5Me_5)_2Mo_2As_3Co(CO)_2]$ ^[2] und ist mit denjenigen in Realgar (As_4S_4) und Auripigment (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 .

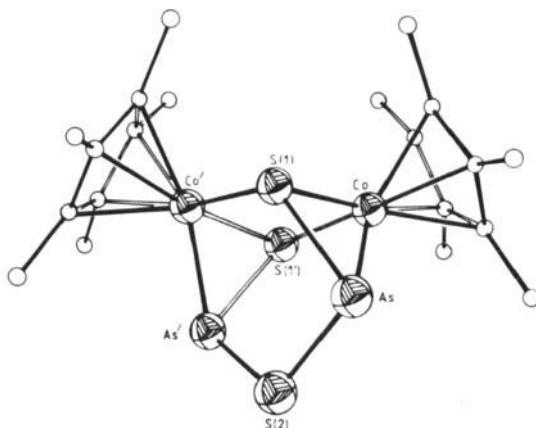


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 8 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Co-S1 2.224(4), Co-As 2.324(3), Co-S1 2.276(4), As-S1 2.237(4), As-S2 2.226(2), As-Co-S1 58.3(1), S1-Co-S1' 86.3(2), Co-S1'-As' 112.4(1), As-S2-As' 104.8(1), S1-As-S2 103.3(2).

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) $[C_5Me_5Co(CO)_2]$ 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 × 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man 8 als dunkelbraune Zone. Nachmalige Reinigung an SiO_2 (Säule: 10 × 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^{\oplus} (42%), $[M-AsS]^{\oplus}$ (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. Scheidsteiger, 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. $P4_32_2$ (D_4), $a = 8.996(5)$, $c = 29.92(1)$ Å, $V = 2421.4$ Å 3 , $Z = 4$ (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-51759, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

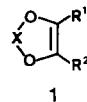
- [9] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 136 (1972) 48, zit. Lit.
- [10] H. Kauermann, *Dissertation*, Universität Regensburg 1985.

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 $:CHOH-CHO$ als Synthon eine wichtige Rolle, weil damit im Sinne einer Aldolreaktion α,β -Dihydroxyaldehyde, das heißt insbesondere Kohlenhydrate, gut aufgebaut werden können.

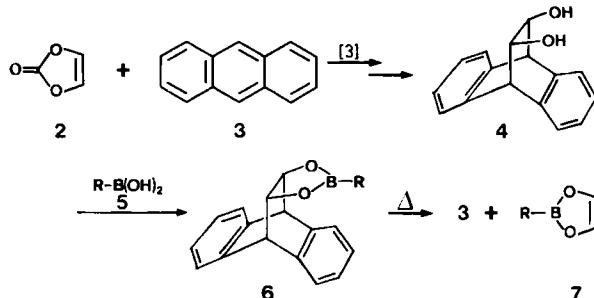


- 1a, X = $P(OMe)_3$; 1b, X = B-Ph; 1c, X = Sn
- R¹ = Alkyl, Aryl
- R² = H, Alkyl, Aryl

Als Synthese-Äquivalente sollten cyclische Endiolate 1, $R^1 = R^2 = H$, 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 Gasphasenthermolyse 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%.



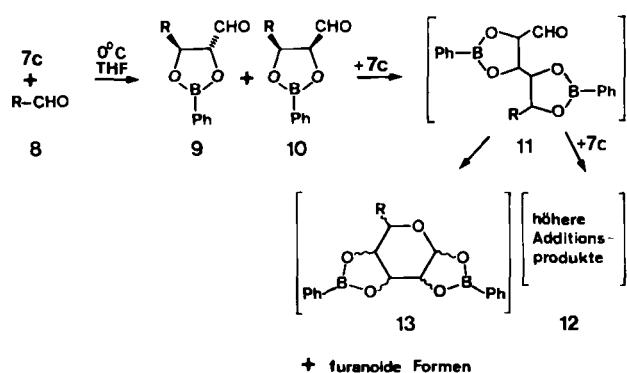
- a, R = Cyclohexyl; b, R = Methoxy; c, R = Phenyl;
- d, R = 2-Methylphenyl; e, R = 2,6-Dimethylphenyl

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. A. Hansen

Institut für Organische Chemie II der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

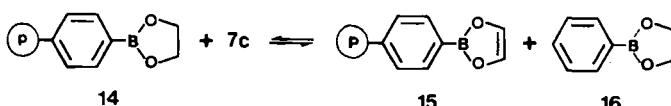
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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 Diastereomerengemisch 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.

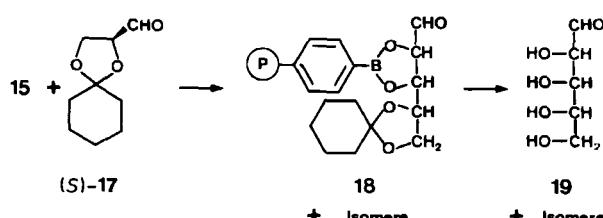


f, R = Methyl; g, R = Ethyl; h, R = Isopropyl; i, R = *tert*-Butyl; j, R = (R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl; k, R = Phenyl. THF = Tetrahydrofuran

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] (CH_2Cl_2 , 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 : 2.2
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 Isopropylidenoxy- bzw. des Cyclohexyldenoxyrestes 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 vinylischen Protonen und C-Atome (CDCl₃/TMS): δ (¹H)/ δ (¹³C): **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. Leej, 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 $[\text{Na}(\text{thf})_3\text{L}_2\text{Co}(\text{TPP})]$

Von Stefano 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 $[\text{Co}(\text{TPP})]^{\ominus}$ mit d⁸-Co¹⁺ 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 Diffrattometrica del CNR
Università di Parma
I-43100 Parma (Italien)