

fallend im Vergleich zu den Abständen in einkernigen, S-koordinierten Thiosulfatkomplexen ist der mit 2.168(2) Å sehr lange Abstand S4–S5<sup>[6]</sup>.

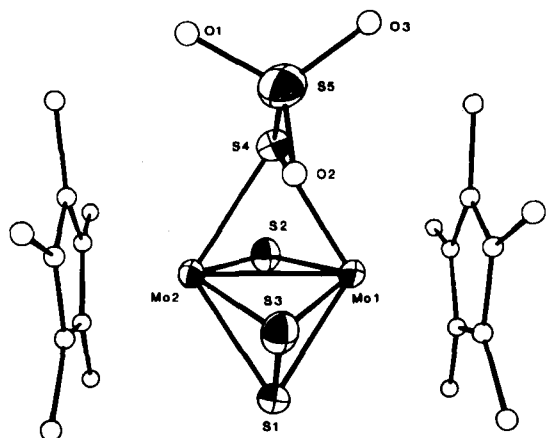
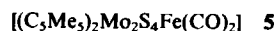


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1–Mo2 2.628(0), Mo1–S1 2.426(1), Mo1–S2 2.308(1), Mo1–S3 2.432(1), Mo1–S4 2.449(1), S1–S3 2.066(2), S4–S5 2.168(2); Mo1–S1–Mo2 65.50(3), Mo1–S2–Mo2 69.32(3), Mo1–S3–Mo2 65.42(3), Mo1–S4–Mo2 64.91(3), Mo1–S4–S5 113.22(5), Mo2–S4–S5 112.82(5), S4–S5–O 104.4(3) (Mittel).

Auf eine beträchtliche thermische Empfindlichkeit von 2 deuten die Massenspektren, die selbst bei Anwendung der Felddesorptionstechnik lediglich das Moleküllion von 1 enthalten. Im Gegensatz hierzu bestätigen die Elementaranalysen das berechnete S/O-Verhältnis. Der  $S_2O_3^{2-}$ -Ligand verrät sich im IR-Spektrum (KBr) durch starke  $\bar{\nu}_{SO}$ -Absorptionen bei 1246, 1217 (sh), 1207, 1010  $cm^{-1}$  und 600  $cm^{-1}$ . Ein ähnliches Muster beobachtet man auch für einzähnig gebundene Sulfatliganden, was als Auswirkung lokaler  $C_{3v}$ -Symmetrie interpretiert worden ist<sup>[7]</sup>.

Der lange S–S-Abstand im Thiosulfatliganden legt eine gewisse Labilität dieser Bindung nahe. Tatsächlich reagiert 2 unter milden Bedingungen mit  $[Cr(CO)_5(thf)](CH_2Cl_2/Tetrahydrofuran(THF)-Gemisch, 20^\circ C)$  unter Verlust der  $SO_3$ -Einheit zum Dreikerncluster 4<sup>[8]</sup>, dessen Aufbau dem des isoelektronischen Komplexes 5<sup>[9]</sup> entspricht.



Für die Bildung von 2 sind mehrere aufeinanderfolgende Schritte anzunehmen. Unter den Reaktionsbedingungen ist eine Isomerisierung von 1 in Komplexe mit terminalen Mo=S-Baugruppen<sup>[5]</sup> dem Austausch von Schwefel durch Sauerstoff vorgeschaltet. Das hierbei gebildete  $SO_2$  bedarf jedoch noch der zusätzlichen katalytischen Oxidation durch eine noch unbekannte Komplexkomponente. Auf diese Weise werden ca. 37% des aus 1 freigesetzten Schwefels in  $SO_3$  umgewandelt und an 1 addiert<sup>[3]</sup>. In diesem Zusammenhang erscheint interessant, daß der nucleophile Charakter von  $\mu$ -S-Liganden bereits zur Fixierung von  $SO_2$  genutzt werden konnte<sup>[10]</sup>. Auch die simultane Bildung eines  $SO_2$ - und eines  $S_2$ -Liganden aus einem ursprünglich schwefelärmeren Komplex durch Oxidation mit Luft ist bereits beschrieben worden<sup>[11]</sup>. Die Einzelheiten des Oxidationsmechanismus erfordern jedoch noch weitere experimentelle Klärung.

Eingegangen am 17. November,  
veränderte Fassung am 17. Dezember 1986 [Z 1987]

- [1] Zusammenfassende Behandlung von S–O-Liganden: M. Herberhold, B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 35; G. A. Zank, C. A. Jones, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1886.
- [2] a) A. Müller, U. Reinsch-Vogell, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* 94 (1982) 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 790; b) F. R. Fronczek, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3382.
- [3] H. Brunner, H. Kauermann, J. Pfauntsch, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [4] 2: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=13.813(3)$ ,  $b=10.635(5)$ ,  $c=16.87(2)$  Å,  $\beta=93.14(4)^\circ$ ,  $V=2475.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ . Nonius-CAD4-Diffraktometer ( $MoK\alpha$ ),  $2 < \theta < 29^\circ$ , 4577 gemessene Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ , Patterson- sowie Multan- und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis  $R_w=0.061$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52226, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107.
- [6] Beispiele für S-koordinierte Thiosulfatkomplexe:  $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$  ( $d_{S-S}$  2.051(5) und 2.069(5) Å): H. Ruben, A. Zalkin, M. O. Faltens, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1836;  $[(NH_3)_5Co(S_2O_3)]Cl$  ( $d_{S-S}$  2.048(2) Å): S. Baggio, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2384; R. J. Restivo, G. Ferguson, R. J. Balahura, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 167.
- [7] R. W. Horn, E. Weissberger, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2367.
- [8] 4:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta=1.86$ . IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\bar{\nu}_{CO}=1937, 1879, 1823$   $cm^{-1}$ . Molmasse 726 (Schwerpunkt; FD-MS aus Toluol; entspricht  $M^+$  von 4). Elementaranalyse (C,H,S) korrekt.
- [9] H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 133.
- [10] G. J. Kubas, H. J. Wasserman, R. R. Ryan, *Organometallics* 4 (1985) 419. Diese Autoren berichteten über  $SO_2$ -Addukte von  $[(C_5H_5)W(CO)_2]_2S_2$  und 1; letzteres konnten sie allerdings nicht näher charakterisieren.
- [11] A. Müller, W. Eltzner, R. Jostes, H. Bögge, E. Diemann, J. Schimanski, H. Lueken, *Angew. Chem.* 96 (1984) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1985) 389.

## Diastereoselektive Diels-Alder-Reaktion an Kohlenhydrat-Matrices\*\*

Von Horst Kunz\*, Bernd Müller und Dirk Schanzenbach  
Professor Hellmut Hoffmann zum 60. Geburtstag  
gewidmet

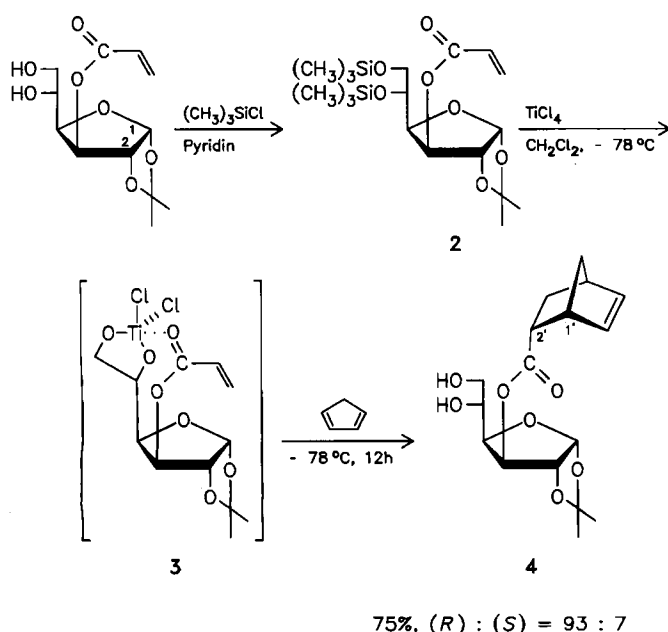
Eine Vielzahl von biochemischen, immunologischen und molekularbiologischen Untersuchungen zeigt, daß Kohlenhydrat-Determinanten eine wichtige Rolle bei zentralen Vorgängen der biologischen Selektivität spielen<sup>[1]</sup>. Sieht man von den „chiral pool“-Synthesen, in denen das Kohlenhydrat selbst Substrat ist, und von einigen chiralen Hydridüberträgern ab, so wurden Kohlenhydrate zur selektiven Steuerung chemischer Prozesse nur vereinzelt herangezogen<sup>[2]</sup>. Angeregt durch unsere Synthesen von Glycopeptiden als biologische Erkennungsstrukturen<sup>[3]</sup> versuchen wir nun, mit der hohen „chiralen Information“ der Kohlenhydrate, die man als stereochemische Mikrochips betrachten kann, diastereoselektive Reaktionen gezielt zu beeinflussen.

Wir beschreiben hier die Resultate von Diels-Alder-Reaktionen<sup>[4]</sup> mit Acrylaten, die mit Kohlenhydrat-Matrices verestert sind. Für diastereoselektive Diels-Alder-Reaktionen mit amid-<sup>[5]</sup> oder esterartig gebundenen Dienophilen<sup>[6]</sup> sind hohe Induktionen beschrieben worden. Das gilt besonders für die von Titantetrachlorid katalysierten Umset-

[\*] Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. B. Müller, cand. chem. D. Schanzenbach  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

zungen des Acrylats von (*R*)-Pantolacton<sup>[7]</sup>. Wir haben nun in analogen Diels-Alder-Reaktionen die Polyfunktionalität und -chiralität der Kohlenhydrate genutzt, um das Dienophil und den Lewis-Säure-Katalysator an der Kohlenhydrat-Matrix so anzuordnen, daß der Angriff des Diens gesteuert und die Konfiguration des Hauptprodukts mit hoher Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden kann. Dazu wird die aus 1,2,5,6-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose durch Veresterung mit Acrylsäurechlorid/Triethylamin und selektive Spaltung der 5,6-Schutzgruppe mit 70prozent. Essigsäure einfach zugängliche 3-*O*-Acryloyl-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose **1** zu **2** silyliert, um

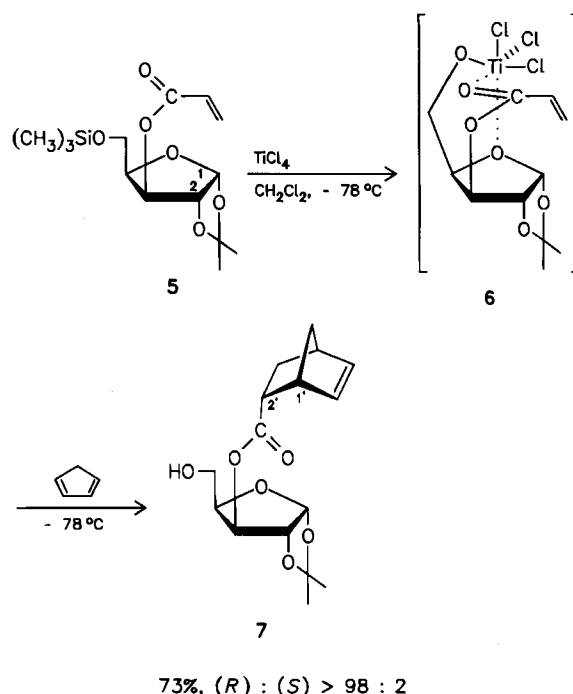


Schema 1.

später den Titankatalysator einführen zu können. Mit  $\text{TiCl}_4$  reagiert **2** bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Gelbfärbung zu **3**; dabei entsteht Trimethylchlorsilan als flüchtiges, leicht abtrennbares Beiprodukt. Die Vollständigkeit des Austauschs kann dünnschichtchromatographisch kontrolliert werden. Wegen der Instabilität des Chlorotitanats **3** ist dessen Isolierung und genaue Charakterisierung allerdings nicht möglich. Die direkte Umsetzung von Diolen wie **1** oder deren Anionen mit  $\text{TiCl}_4$  dagegen ergibt  $\text{HCl}$ - bzw. salzhaltige Chlorotitanate, deren katalytische Aktivität stark vermindert ist. In den Acrylaten **1**–**3** liegt das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylsystem offenbar in *anti*-Konformation vor, denn die Signale der Vinylprotonen erscheinen in der für normale Acrylate charakteristischen Reihenfolge ( $\delta_{\beta-Z} > \delta_{\alpha} > \delta_{\beta-E}$ ). Das stimmt mit Beobachtungen an den Milchsäureester-enoaten überein, bei denen der Lewis-Säure-Katalysator, wie hier, ausschließlich am Carbonylsauerstoffatom des Enoats angreift<sup>[6]</sup>. Im reaktiven Komplex **3** sind das Dienophil und der Titankatalysator so fixiert, daß die *Re*-Seite des Dienophils abgeschirmt ist, unabhängig davon, welche Konformation die Seitenkette mit dem Katalysator einnimmt. Dabei dürfte die Anordnung besonders günstig sein, in der das Sauerstoffatom des Furanoserings als sechster Ligand für das Titanatom fungieren kann. Cyclopentadien kann dann in der Darstellung von Schema 1 nur von vorne, und zwar schräg von oben, den Komplex **3** angreifen. Bei Einhaltung des *endo*-Über-

gangszustands sollte deshalb das (1'*R*,2'*R*)-5'-Norbornen-2'-yl-carbonsäure-Derivat **4** entstehen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse des Addukts, die Trennung der Diastereomeren **4** durch Flash-Chromatographie<sup>[8]</sup> und die reduktive Spaltung von **4** zu 5-Norbornen-2-yl-methanol<sup>[9]</sup> bestätigen, daß tatsächlich das (1'*R*,2'*R*)-Diastereomer des Addukts **4** hochselektiv (93 : 7) gebildet wurde. *Exo*-konfigurierte Isomere waren im Produktgemisch nicht nachzuweisen. Das als Nebenprodukt gebildete (1'*S*,2'*S*)-Diastereomer von **4** geht vermutlich aus der Diels-Alder-Reaktion des *syn*-Rotamers von **3** hervor. Der Anteil an *syn*-Rotamer nimmt mit steigender Reaktionstemperatur zu. Aus **3** und den weniger reaktiven Dienen 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Butadien sowie Anthracen entstehen in 12 Tagen bei Raumtemperatur die Addukte zu ca. 30%. Die Diastereoselektivität sinkt dabei von 82 : 18 (Cyclohexadien) über 78 : 22 auf 70 : 30 (Anthracen).

Daraus folgerten wir, daß zur Erhöhung der Diastereoselektivität die katalytische Aktivität des Titananzentrums verstärkt werden sollte. Deshalb stellten wir aus 3-*O*-Acryloyl-1,2-*O*-isopropyliden-5-*O*-trityl- $\alpha$ -D-xylofuranose durch selektive, acidolytische Deblockierung in 5-Stellung und anschließende Silylierung mit Trimethylchlorsilan/Pyridin die 3-*O*-Acryloyl-1,2-*O*-isopropyliden-5-*O*-trimethylsilyl- $\alpha$ -D-xylofuranose **5** her. Durch Umsetzung von **5** mit Titan-tetrachlorid entsteht der Komplex **6**, in dem das Dienophil und der Lewis-Säure-Katalysator ähnlich wie in **3** angeordnet sind (Schema 2). Die Lewis-Acidität in **6** ist jedoch erhöht. Cyclopentadien reagiert mit **6** zum Addukt **7**, für das chromatographisch sowie in den 400MHz- $^1\text{H}$ - und 100MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nur ein einziges Diastereomer nachweisbar ist<sup>[10]</sup>. Die Reduktion von **7** zu 5-Norbornen-2-yl-methanol belegt, daß es sich bei **7** um das erwartete (1'*R*,2'*R*)-Diastereomer handelt.



Schema 2.

Dieses Ergebnis zeigt, daß die chiralen Informationen von Kohlenhydraten gezielt zur stereoselektiven Steuerung genutzt werden können, indem mehrere Reaktionskompo-

nenten in definierter Weise reversibel an die funktionellen Gruppen der Kohlenhydrat-Matrix gebunden werden.

Eingegangen am 31. Oktober,  
ergänzte Fassung am 5. Dezember 1986 [Z 1975]

- [1] Kurze Übersicht, z. B. N. Sharon, *Trends Biochem. Sci. Pers. Ed.* 9 (1984) 198.  
[2] a) S. Brandänge, S. Josephson, L. Mörch, S. Vallén, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 35 (1981) 273; b) C. H. Heathcock, C. T. White, J. J. Morrison, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1296; c) I. Hoppe, U. Schöllkopf, R. Tölle, *Synthesis* 1983, 789; d) S. Danishefsky, J. Aubé, M. Bednarski, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4145.  
[3] Übersicht: H. Kunz, *Angew. Chem.*, im Druck.  
[4] Übersicht zur asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion: W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 876.  
[5] a) D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisalia, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4261; b) W. Oppolzer, C. Chapuis, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1397.  
[6] Neue Übersicht: G. Helmchen, R. Karge, J. Weetman: *Modern Synthetic Methods, Vol. 4*, Springer, Berlin 1986, S. 261ff.  
[7] T. Poll, A. Sobczak, H. Hartmann, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3095.  
[8] (1'R,2'R)-4: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.85 (d, J(1,2) = 3.7 Hz; H-1), 2.98 (dt, J(2',3'endo) ≈ J(2',1') ≈ 3.9 Hz, J(2',3'exo) = 9.3 Hz; H-2'); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 174.8 (C=O), 138.0 (C-5'), 104.8 (C-1), 83.2 (C-2); R<sub>f</sub> = 0.40 (Petrolether 40–70/Aceton 1/1). [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +89.5 (c = 1 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>). (1'S,2'S)-4: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.88 (d, J(1,2) = 3.7 Hz; H-1), 3.02 (ddd, J(2',3'endo) = 3.85 Hz, J(2',1') = 4.0 Hz, J(2',3'exo) = 9.3 Hz; H-2'); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 175.0 (C=O), 138.4 (C-5'), 104.9 (C-1), 83.0 (C-2); R<sub>f</sub> = 0.37 (Petrolether/Aceton 1/1). Das Produkt enthält noch ca. 10% des (1'R,2'R)-Diastereomers.  
[9] [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +65.9 (c = 1, Ethanol), gewonnen aus dem Diastereomeregemisch 4: (2S)-endo-5-Norbornen-2-yl-methanol: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –76.6 (95% Ethanol) nach J. A. Berson, J. Singh Walia, A. Remanick, S. Suzuki, D. Reynolds-Warnhoff, D. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3986; (2R)-endo-5-Norbornen-2-yl-methanol: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +76.1 (c = 0.9, EtOH) siehe E. J. Corey, H. E. Ensley, *ibid.* 97 (1975) 6908.  
[10] (1'R,2'R)-7: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.89 (d, J(1,2) = 3.6 Hz; H-1), 2.95 (m; H-2'). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 174.5 (C=O), 138.2 (C-5'), 104.6 (C-1), 83.7 (C-2); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +84.2 (c = 0.33, CHCl<sub>3</sub>).

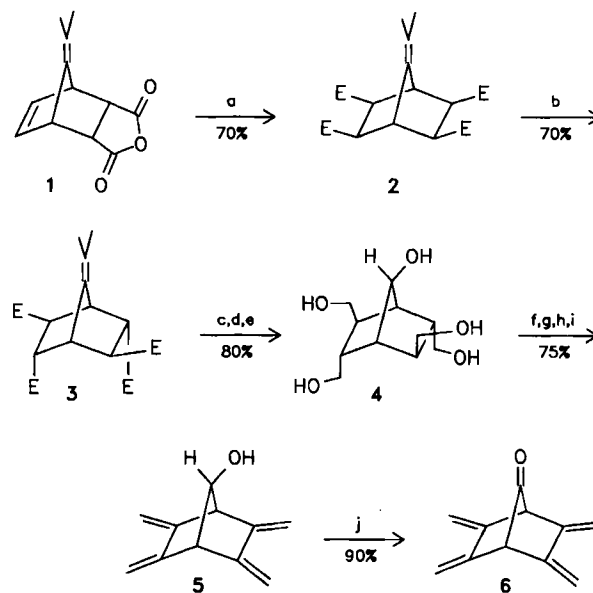
## Das Diradikal 2,3,5,6-Tetramethylen-1,4-cyclohexandiyl („1,2,4,5-Tetramethylenbenzol“)\*\*

Von Wolfgang R. Roth\*, Reinhard Langer,  
Martin Bartmann, Birgit Stevermann, Günther Maier,  
Hans Peter Reisenauer, Rainer Sustmann und  
Wolfgang Müller

In der Diskussion um die Grenzen der Hundschen Regel hat die Titelverbindung **10** als „disjoint“ Diradikal mit konjugierter nicht-Kekulé-Struktur aktuelle Bedeutung<sup>[1]</sup>. Hochrangige ab-initio-SCF-MO-CI-Rechnungen lassen für **10** einen Singulett-Grundzustand erwarten, der um 5–7 kcal/mol unter dem niedrigsten Triplettzustand liegt<sup>[2]</sup>. Wir haben nun diese Voraussage experimentell überprüft.

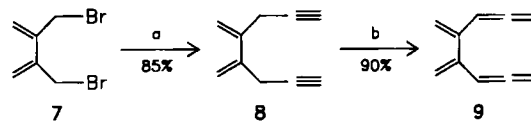
Die Darstellung von **10** gelang auf zwei Wegen (über die Vorstufen **6** und **9**). Aus dem Diels-Alder-Addukt **1** aus

Dimethylfulven und Maleinsäureanhydrid wurde durch Palladium-katalysierte Methoxycarbonylierung der Tetracarbonsäureester **2** erhalten, der unter basischen Bedingungen zu **3** isomerisiert. Ozonolyse und anschließende Reduktion lieferten das Pentaalkohol **4**. Selektive Substitution der primären Hydroxygruppen ergab das Tetrahalogenid, dessen Dehydrohalogenierung die Tetramethylenverbindung **5** zugänglich machte. Anschließend Swern-Oxidation führte in 25% Gesamtausbeute zur Carbonylverbindung **6**<sup>[3]</sup> (Schema 1).



Schema 1. E = COOMe. a) CuCl<sub>2</sub> (wasserfrei), Pd/C (10%), CO (5 atm), 60°C, 3 h, MeOH (wasserfrei) [4]; b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20°C, MeOH (wasserfrei); c) O<sub>3</sub>, –78°C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1); d) H<sub>3</sub>C–S–CH<sub>3</sub>, –78 bis 0°C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1); e) LiAlH<sub>4</sub>, –78 bis 60°C, Tetrahydrofuran (THF) (wasserfrei); f) Ph<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>/Imidazol (1:2), 50°C, 6 h, Pyridin/Acetonitril (1:1) [5]; g) Ethylvinylether, TsOH, 20°C, 20 min, Ether (wasserfrei); h) KOH, [18]Krone-6, 20°C, 48 h, THF (wasserfrei); i) MeOH (wasserfrei), TsOH, 20°C, 20 min; j) Oxalylchlorid, Dimethylsulfoxid (DMSO), –78°C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (wasserfrei), NEt<sub>3</sub> [6].

Beim zweiten Zugang zu **10** wurde das Dibromid **7**<sup>[7]</sup> über das Diin **8** in das Bisallen **9** überführt (Schema 2).



Schema 2. a) CH<sub>3</sub>CMgBr, NaI, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 60°C, 4 h, THF (wasserfrei); b) KORu/HORu/THF (1:30), –60°C, 20 min.

Aus den beiden Vorstufen **6** sowie **9** kann das Diradikal **10** thermisch, aus **6** auch photochemisch erzeugt werden. Beim Arbeiten in der Gasphase lagern sich **6** und **9** quantitativ zum Tetrahydrodicyclobuta[*a,d*]benzol **14** um; in Lösung findet ausschließlich Polymerisation statt. Wird **10** in Lösung in Gegenwart von Fumarsäureester bzw. Sauerstoff erzeugt, bilden sich die Diels-Alder-Addukte **11** und **12** bzw. die Peroxide **15** und **16**. Es muß sich hierbei um Abfangprodukte von **10** handeln, da die Dihydrocyclobutabenzol-Derivate, die sich von **13** ableiten, unter den Reaktionsbedingungen (90°C) stabil sind<sup>[8]</sup>.

[\*] Prof. Dr. W. R. Roth, Dipl.-Chem. R. Langer, Dr. M. Bartmann, Dipl.-Chem. B. Stevermann  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1  
Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen  
Prof. Dr. R. Sustmann, Dipl.-Chem. W. Müller  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

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