

Komplexe mit S_7^{2-} -Chelatliganden wie $[(PMe_3)_3M(S_7)]$ ($M = Ru, Os$)^[20] und $[(S_7)_2Bi(\mu-S_6)Bi(S_7)_2]^{4-}$ ^[21] sind bekannt, aber selten. Die Selen-Analoga der Komplexe **2**, **4**^[22] und **5**^[23] wurden ebenfalls röntgenographisch untersucht; sie sind isostrukturell.

Experimentelles

3: Eine grüne Lösung von **1** (0.18 g, 0.44 mmol) [11, 12] in 80 mL THF wurde mit 2 mL einer Lösung von $(NH_4)_2S_x$ ($x \approx 10$) in MeOH [24] versetzt und 4 h gerührt. Nach Abziehen des Solvens wurde der grüne Rückstand an Silicagel (Merck, Kieselgel 60) chromatographiert. Mit Toluol/Pentan (2:1) wurde S_{80} mit CH_2Cl_2 **3** eluiert. Umkristallisieren aus $CHCl_3$ /Hexan bei $-25^\circ C$ ergab dunkelgrüne Kristalle von **3** (0.23 g, 95.8%, $F_p = 194^\circ C$). IR (CsI): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 499 (\mu - S_3)$; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.90$ (s, C_5Me_5); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 11.3$ (C_5Me_5), 104.4 (C_5Me_5); EI-MS (70 eV): $m/z = 546$ (M^+ , 4%), 514 ($M^+ - S$, 3%), 482 ($M^+ - 2S$, 70%), 450 ($M^+ - 3S$, 14%), 418 ($M^+ - 4S$, 100%).

4: Etwa 30 mL einer Lösung von **3** in $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2 (0.15 g, 0.27 mmol) und PPh_3 (0.29 g, 1.10 mmol) wurden 10 h gerührt. Bei der Chromatographie an Silicagel wurde Ph_3PS mit CH_2Cl_2 , danach **4** mit CH_2Cl_2 /THF (5:1) ausgewaschen. **4** wurde langsam aus CH_2Cl_2 kristallisiert (schwarze Prismen, 0.03 g, 24.5%, $F_p = 225^\circ C$). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.02$ (s, C_5Me_5); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 11.5$ (C_5Me_5), 100.6 (C_5Me_5); EI-MS (70 eV): $m/z = 836$ ($M^+ - 2S$, 7%), 804 ($M^+ - 3S$, 9%), 772 ($M^+ - 4S$, 100%), 740 ($M^+ - 5S$, 30%), 708 ($M^+ - 6S$, 28%).

Eingegangen am 8. September 1992 [Z 5561]

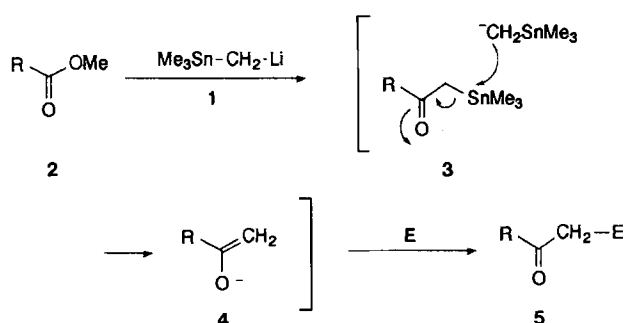
flexe: 3574, davon beobachtet ($F \geq 3\sigma(F)$): 2767; empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan), min./max. Transmissionsfaktoren: 0.2698/0.7718 ($\mu_{Mo} = 84.06 cm^{-1}$); Strukturlösung mit Direkten Methoden (System SHELXTL PLUS); Anzahl der verfeinerten Parameter: 164; $R = 0.043$; $wR = 0.028$ ($w^{-1} = \sigma^2(F)$); max./min. Restelektronendichte: 1.76/−1.25 $e\text{\AA}^{-3}$; **4:** Monoklin; $P2_1/n$, $a = 8.946(2)$, $b = 14.230(3)$, $c = 20.874(4)$ Å, $\beta = 90.23(3)^\circ$, $Z = 4$, schwarzer, prismatischer Kristall der Dimension $0.15 \times 0.15 \times 0.20 mm^3$. Meßbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; vermessene Oktanten: hkl und $hk\bar{l}$; $T = 295 K$; gemessene Reflexe: 6384; unabhängige Reflexe: 4675, davon beobachtet 4675 ($F \geq 0\sigma(F)$); Absorptionskorrektur mit DIFABS (N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158) ($\mu_{Mo} = 108.3 cm^{-1}$); Strukturlösung mit Direkten Methoden (System SHELXTL PLUS); Anzahl der verfeinerten Parameter: 271; $R = 0.054$; $wR = 0.034$ ($w^{-1} = \sigma^2(F)$); max./min. Restelektronendichte: 1.90/−1.62 $e\text{\AA}^{-3}$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56683, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(Trimethylstannyl)methylolithium zum Aufbau einer Methylenbrücke zwischen zwei Acylgruppen in der Naturstoffsynthese**

Von Tadashi Sato* und Shigeki Ariura

Vor wenigen Jahren hatten wir berichtet, daß Verbindungen mit Kohlenstoff-Lithium- und Kohlenstoff-Zinn-Bindungen, z.B. Me_3SnCH_2Li **1**, in zwei Stufen mit Elektrophilen reagieren können: erstens als explizite Carbanionen aufgrund der Kohlenstoff-Lithium-Bindung, zweitens als latente Carbanionen aufgrund der Kohlenstoff-Zinn-Bindung^[1]. Folglich entspricht das Molekül **1** dem Methylen-Dianion CH_2^{2-} . Über einige Reaktionen von **1** mit Elektrophilen haben wir bereits berichtet^[2].

Eine für diese Verbindung typische Reaktionsweise zeigt sich in der Umsetzung mit Estern **2**^[3]. Übliche metallorganische Verbindungen reagieren mit Estern gewöhnlich zu tertiären Alkoholen, da die zunächst entstehenden Ketone dem Reagens gegenüber reaktiver sind als die als Edukte eingesetzten Ester. Das mit **1** gebildete Primärprodukt, das α -Stannylketon **3**, jedoch nimmt eine Sonderstellung ein: Der Angriff eines weiteren Moleküls **1** erfolgt bevorzugt am elektropositiven Zinnatom statt an der Carbonylgruppe. Dieser Angriff führt, unterstützt durch den elektronenziehenden Effekt der Carbonylgruppe, zu einer heterolytischen Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung und somit zur Bildung des Enolats **4**. Wird das entstandene Enolat mit einem geeigneten Elektrophil abgefangen, resultiert als Gesamtreaktion



Schema 1. Kupplung von Estern und Elektrophilen E mit **1**.

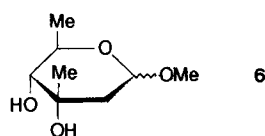
[*] Prof. Dr. T. Sato, S. Ariura
Department of Applied Chemistry, Waseda University
Ookubo 3, Shinjuku-ku, Tokyo 169 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministry of Education, Science and Culture (Japan) gefördert.

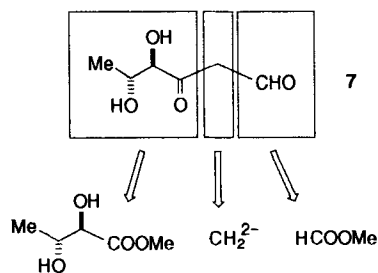
- [1] Übersichten: a) M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742; b) A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 89; c) J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 195.
- [2] J. Wachter, *J. Coord. Chem.* **1987**, 15, 219; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1613.
- [3] A. Müller, *Polyhedron* **1986**, 5, 323; M. A. Harmer, T. A. Halbert, W.-H. Pan, C. L. Coyle, S. A. Cohen, E. I. Stiefel, *ibid.* **1986**, 5, 341; D. Coucouvanis, A. Hadjikyriacou, M. Draganjac, M. G. Kanatzidis, O. Ilerperuma, *ibid.* **1986**, 5, 349.
- [4] M. Herberhold, G.-X. Jin, A. Müller, M. Penk, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 25.
- [5] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, *Polyhedron* **1988**, 7, 83.
- [6] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 61.
- [7] A. Müller, E. Krickemeyer, V. Wittneben, H. Bögge, M. Lemke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1512.
- [8] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 272.
- [9] A. Müller, unveröffentlicht, zitiert nach [1 b].
- [10] $[Cp^*ReS_3]$ ist unbekannt, die Existenz von $[Cp^*Re_2S_4]$ nicht eindeutig geklärt.
- [11] W. A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck, E. Voss, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 151.
- [12] W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 297.
- [13] J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 348, 369.
- [14] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* **1987**, 6, 1165.
- [15] M. Herberhold, B. Schmidkonz, M. L. Ziegler, O. Serhadle, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 739.
- [16] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **1990**, 9, 489.
- [17] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 55.
- [18] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 708.
- [19] T. S. A. Hor, B. Wagner, W. Beck, *Organometallics* **1990**, 9, 2183.
- [20] J. Gotzje, A. L. Rheingold, H. Werner, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 814.
- [21] A. Müller, M. Zimmermann, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 273.
- [22] M. Herberhold, G.-X. Jin, W. Milius, unveröffentlicht.
- [23] S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1980.
- [24] M. Herberhold, G.-X. Jin, W. Krennitz, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 500.
- [25] Daten zur Kristallstrukturanalyse von $C_{10}H_{15}S_7Re$ **3** und $C_{20}H_{30}S_8Re_2$ **4**: Diffraktometer: Siemens P4 ($MoK\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator). – **3:** Monoklin; $P2_1/n$, $a = 7.177(2)$, $b = 14.238(3)$, $c = 15.878(3)$ Å, $\beta = 95.35(3)^\circ$, $Z = 4$, dunkelrotes Plättchen der Dimension $0.20 \times 0.20 \times 0.015 mm^3$. Meßbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$; vermessene Oktanten: hkl und $hk\bar{l}$; $T = 295 K$; gemessene Reflexe: 4935; unabhängige Re-

die Verknüpfung einer Acylgruppe und eines Elektrophils über eine Methyleninheit zu **5** (Schema 1).

Wir beschreiben nun eine einstufige Synthese von β -Ketoaldehyden (**5**, E = CHO) unter Verwendung eines Formiats als Elektrophil, da β -Ketoaldehyde wichtige Synthesebausteine für 2-Desoxysaccharide sind. Vor allem die 2,6-Didesoxysaccharide sind wichtige Bestandteile einiger Antibiotica, und viele Homologe mit unterschiedlicher Stereochemie und mit verzweigten Kohlenstoffgerüsten sind bekannt^[4]. Da die biologische Aktivität dieser Antibiotica durch die Kohlenhydratstruktur beeinflusst wird^[5], ist die Entwicklung von Strategien zur Synthese von Desoxysacchariden wichtig. Häufig wird die Desoxygenierung von natürlichen Zuckern genutzt, doch ist hier manchmal die Selektivität der regiochemischen Desoxygenierung nicht gut oder das entsprechende Edukt aus dem „chiral pool“ nicht verfügbar. Die Synthese von D-Mycarosid **6** zum Beispiel aus Methyl- α -D-mannopyranosid erfordert eine achtfache Reaktionssequenz (einschließlich einiger Reinigungsoperationen) mit einer Gesamtausbeute von 22%^[6]. Dagegen wurde das L-Isomer in wenigen

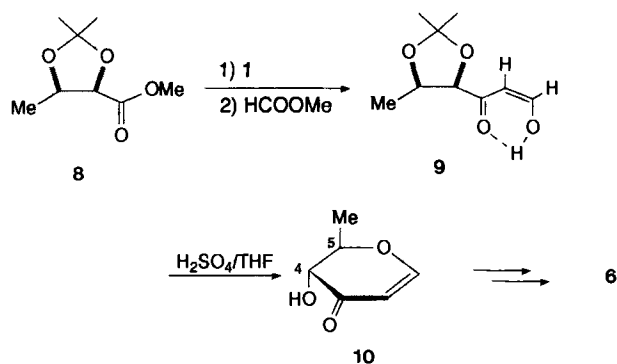


Stufen synthetisiert, da L-Rhamnose als geeignete Ausgangssubstanz zur Verfügung steht^[7]. Deshalb wäre eine asymmetrische Synthese ausgehend von Edukten, die keine Kohlenhydrate sind, wünschenswert. Wir bauten nun das Kohlenstoffgerüst **7** für die Synthese von D-Mycarose durch eine Methylenverknüpfungsreaktion auf (Schema 2).



Schema 2. Retrosyntheschema für **7**, das Kohlenstoffgerüst von D-Mycarosid **6**.

Behandelt man das (2*R*,3*R*)-Dihydroxybutanoat **8** mit zwei Äquivalenten **1** bei -78°C und anschließend mit Methylformiat bei -78 bis 0°C , erhält man in einer glatten Eintopfreaktion **9** in 66% Ausbeute (Schema 3). Unter diesen Bedingungen kommt es nicht zu einer Epimerisierung. Erhöht man jedoch die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur, tritt in gewissem Umfang Epimerisierung auf. Die Behandlung von **9** mit H_2SO_4 in THF liefert D-**10** (Fp = $87-88^{\circ}\text{C}$) in 75% Ausbeute. In gleicher Weise reagiert *rac*-**8** zu *rac*-**10** (Fp = 66°C). Die *trans*-Anordnung der Substituenten an C4 und C5 wurde durch eine Kopplungskonstante J (H^4, H^5) von 13.8 Hz im ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) bestätigt. Da die stereoselektive Synthese von L-Mycarose aus L-**10** in zwei Stufen gelang^[8], könnte die beschriebene Reaktion einen brauchbaren Zugang zu D-Mycarosid **6** eröffnen.



Schema 3. Synthese von **10** als Vorstufe für Methyl-D-mycarosid **6**.

Des weiteren wendeten wir die beschriebene Reaktion auf Methylhexanoat und Methyl-2-butenat an, welche die entsprechenden β -Ketoaldehyde in Form ihrer Hydroxymethylenketon-Tautomere in 53 bzw. 79% Ausbeute lieferten. Die Ausbeuten sind zwar nicht sehr hoch, doch die Produkte können einfach durch Waschen der alkalisch gemachten Reaktionsmischung mit Ether und, nach Ansäuern mit verdünnter HCl, durch Extrahieren der wäßrigen Phase mit CHCl_3 rein isoliert werden. Geringe Mengen der entsprechenden Methylketone (**5**, E = H) und zinnhaltiger Nebenprodukte unbekannter Struktur konnten aus der Etherphase erhalten werden.

Experimentelles

9: Zu einer Lösung von Bis(trimethylstannyl)methan (5.46 g, 16 mmol) in THF (32 mL) wurde bei -78°C $n\text{BuLi}$ (1.62 M Lösung in Hexan, 9.9 mL, 16 mmol) gegeben. Nach 15 min Rühren wurde eine Lösung von **8** [**9**] (1.43 g, 8 mmol) in THF (8 mL) zugegeben und die Lösung weitere 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Methylformiat (3 mL, 49 mmol) wurde zugegeben, und anschließend ließ man die Reaktionsmischung allmählich erwärmen und rührte 4 h bei 0°C . Die Reaktionsmischung wurde mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung versetzt und mit Ether gewaschen. Die wäßrige Lösung wurde mit 4 M HCl angesäuert und mit CHCl_3 extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man reines **9** (981 mg, 66%). ^1H -NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 1.15 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.32 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 4.23–4.58 (m, 2H), 5.88 (d, J = 5 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 5 Hz, 1H), 12.5 (br, 1H).

D-**10**: Verbindung **9** (365 mg, 2 mmol) wurde durch 5 h Rückflußkochen in THF (20 mL) nach Zusatz von drei Tropfen H_2SO_4 hydrolysiert. Die Reaktionsmischung wurde mit NaHCO_3 neutralisiert, im Vakuum eingengt und mit CHCl_3 extrahiert. Reinigung durch Sublimation lieferte reines D-**10** (188 mg, 75%). Fp = $87-88^{\circ}\text{C}$ (Sublimation); $[\alpha]_D^{25}$ = +218 (c = 1.27, MeOH). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.57 (d, J = 7.6 Hz, 3H), 3.58 (s, 1H), 3.97 (d, J = 13.8 Hz, 1H), 4.20 (dq, J = 13.8, 7.6 Hz, 1H), 5.46 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 7.1 Hz, 1H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 17.91, 72.69, 79.93, 103.4, 164.7, 194.2.

rac-**10**: Fp = 66°C . Literaturwerte für L-**10** [**8**]: Fp = 86°C (Sublimation); $[\alpha]_D^{25}$ = -227 (c = 1.3, MeOH).

Eingegangen am 20. August 1992 [Z 5525]

- [1] T. Sato, *Synthesis* **1990**, 259–270.
- [2] T. Sato, T. Kikuchi, H. Tsujita, A. Kaetsu, N. Sootome, K. Nishida, K. Tachibana, E. Murayama, *Tetrahedron* **1991**, 47, 3281–3304.
- [3] T. Sato, H. Matsuoka, T. Igarashi, M. Minomura, E. Murayama, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1207–1212.
- [4] Übersichten: J. Thiem, W. Klaffke, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 154, 285–332; K. Toshima, K. Tatsuta, *Yukigosei Kagaku Kyokaiishi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)* **1992**, 50, 303–315.
- [5] Siehe beispielsweise M. W. Van Dyke, P. B. Dervan, *Biochemistry* **1983**, 22, 2373–2377.
- [6] R. W. Binkley, *J. Carbohydr. Chem.* **1985**, 4, 227–242, zit. Lit.
- [7] J. Thiem, J. Elvers, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3514–3515.
- [8] H. Paulsen, H. Bünsch, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3484–3496.
- [9] E. Hoff-Jørgensen, *Z. Physiol. Chem.* **1941**, 268, 194–196; F. W. Bachelor, G. A. Miana, *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 79–80.