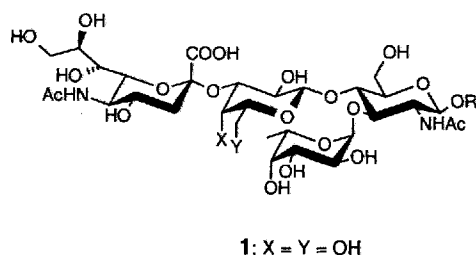


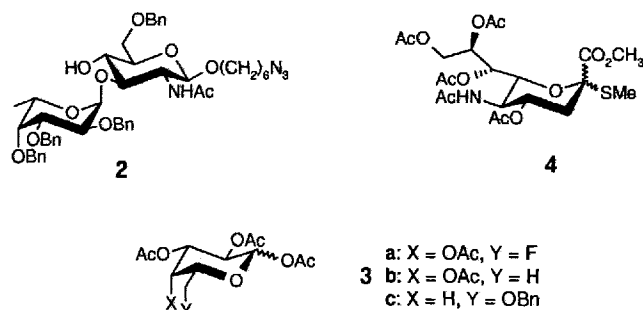
Synthese von Desoxy-Sialyl-Lewis^x-Analoga, potentiellen Selectin-Antagonisten**

Wilhelm Stahl*, Ulrich Sprengard, Gerhard Kretzschmar und Horst Kunz

E-, P- und L-Selectine^[1] spielen als Zelloberflächenrezeptoren eine Schlüsselrolle bei der Anheftung von Leukozyten an Endothelzellen und ihrem anschließenden Eindringen ins Gewebe, einem entscheidenden Prozeß bei der Entstehung entzündlicher Erkrankungen. Liganden dieser Rezeptoren sind Sialyl-Lewis^x (α -Neu5Ac-(2-3)- β -D-Gal-(1-4)-[α -L-Fuc-(1-3)]- β -GlcNAc) **1** und verwandte Strukturen^[2], die auf Zelloberflächen als terminale Kohlenhydratbestandteile von Glycoproteinen und Glycolipiden auftreten. Die gezielte Blockierung der Kohlenhydrat-Selectin-Bindung ist ein neuer therapeutischer Ansatz^[3] zur Bekämpfung entzündlicher Prozesse.



Zur Untersuchung der Struktur-Wirkungs-Beziehung wurden Sialyl-Lewis^x-Derivate mit modifizierten Fucose^[4], Neuraminsäure^[4, 5] und Glucosaminresten^[6] sowohl chemisch als auch enzymatisch synthetisiert. Ihre biologischen Aktivitäten ermöglichen Rückschlüsse auf Strukturelemente, die für eine Bindung an Selectine erforderlich sind. Vor diesem Hintergrund beschreiben wir hier die Synthese von Desoxy-Analoga des Sialyl-Lewis^x mit modifizierten Galactose-Bausteinen, ausgehend von den Intermediaten **2**^[7], **3a–c** und **4**^[8] (Schema 1).



Schema 1.

[*] Dr. W. Stahl

Hoechst AG, Allgemeine Pharma-Forschung, G 838
D-65926 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/331-399

Dipl.-Chem. U. Sprengard

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz und
Zentralforschung der Hoechst AG

Dr. G. Kretzschmar

Zentralforschung der Hoechst AG

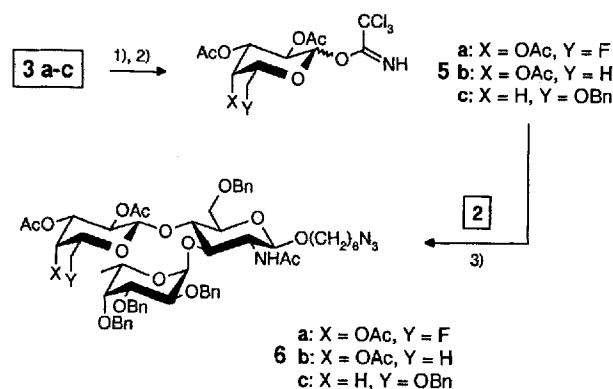
Prof. Dr. H. Kunz

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

[**] Die Autoren danken Prof. Dr. A. Lipták, Institut für Biochemie der Universität Debrecen, Ungarn, für die Galactosederivate **3a–c**.

Bisher wurden zur chemischen Herstellung des Sialyl-Lewis^x unterschiedliche Strategien angewandt^[9]. Die lineare Saccharidsynthese hat gegenüber der konvergenten Route Vorteile, da zwei Reaktionsschritte (Blockierung und Deblockierung des anomeren Zentrums der Galactose) eingespart werden. Darüber hinaus ist die Reinigung O-acetylgeschützter, neuraminsäurehaltiger Zwischenprodukte, wie sie bei der entsprechenden konvergenten Syntheseroute entstehen^[7], aufwendig, da diese üblicherweise sehr geringe R_F-Wert Differenzen aufweisen.

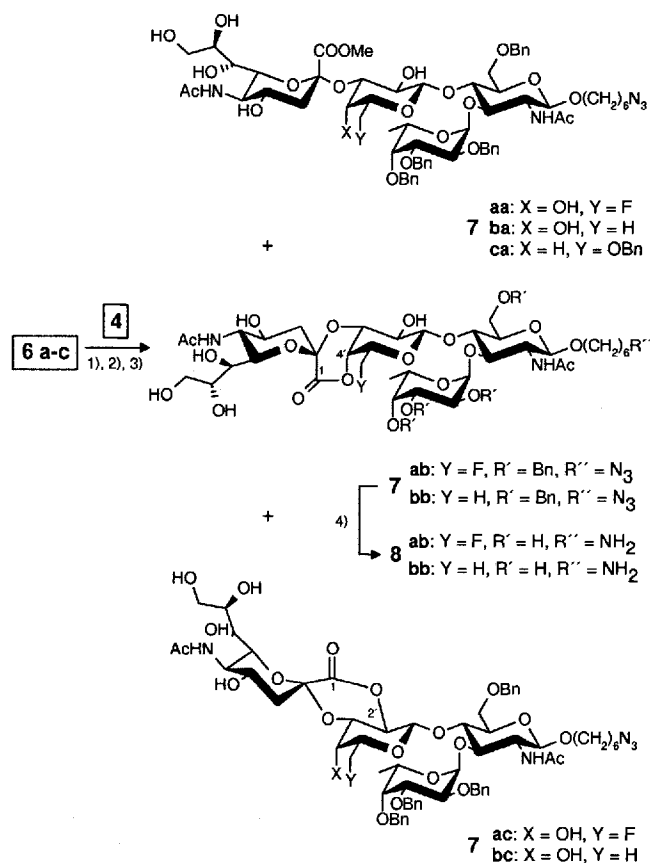
Zur stereoselektiven Verknüpfung des Disaccharids **2** mit den Galactosederivaten wird das Trichloracetimidatverfahren angewendet (Schema 2)^[10]. **3a–c** werden durch Abspaltung der ano-



Schema 2. 1) 1.5 Äquiv. Hydrazinacetat, DMF, 0 °C → Raumtemperatur, a: 68%, b: 71%, c: 82%; 2) Trichloracetimidat, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), CH₂Cl₂, **5a**: 99%, **5b**: 83%, **5c**: 93%; 3) **2**, BF₃ · OEt₂, Molekularsieb 3 Å, CH₂Cl₂, **6a**: 73% (3 Äquiv. **5a**), **6b**: 45% (1.7 Äquiv. **5b**), **6c**: 74% (2.2 Äquiv. **5d**).

meren Acetylschutzgruppen mit Hydrazinacetat und anschließender Umsetzung mit Trichloracetimidat in die entsprechenden Trichloracetimidate überführt. So erhält man **5a** in 67%, **5b** in 59% und **5c** in 76% Gesamtausbeute (je zwei Schritte). Durch glycosidische Verknüpfung des Disaccharidacceptors **2** mit den Donoren **5a–c** in Gegenwart von Bortrifluorid-Ether als Promotor entstehen die Trisaccharide **6a**^[11] (3 Äquivalente **5a**) in 73%, **6b** (1.7 Äquivalente **5b**) in 45% bzw. **6c** (2.2 Äquivalente **5c**) in 74% Ausbeute^[12]. In allen Fällen werden ausschließlich die β -Glycoside als Verknüpfungsprodukte erhalten. Die Donorreaktivität der Imidate **5a** und **5c** ist bezüglich des Disaccharidacceptors **2** mit der des entsprechenden Galactosylimidats^[7] vergleichbar. Unter gleichen Reaktionsbedingungen werden praktisch gleiche Ausbeuten erzielt.

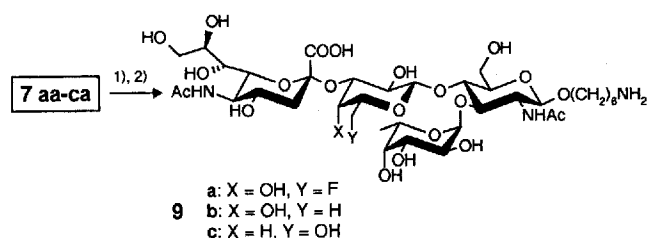
Für die Sialylierung wird das Thioglycosid **4** als Neuraminsäuredonor eingesetzt. Die Trisaccharide **6a–c** werden durch Abspaltung der O-Acetylgruppen in geeignete Acceptoren^[13] überführt. Diese reagieren mit **4** in Dichlormethan/Acetonitril unter Einwirkung von Methylsulfonylbromid (MSB) und Silbertrifluormethansulfonat als Promotoren^[14] zwischen –70 und –40 °C zu den entsprechenden Tetrasacchariden (Schema 3). Die aufwendige chromatographische Reinigung der Reaktionsprodukte läßt sich wesentlich vereinfachen, wenn die Abspaltung der Acetylschutzgruppen am Rohprodukt der Sialylierungsreaktion vorgenommen wird. Danach werden nicht umgesetztes **4** und daraus entstandene Nebenprodukte abgetrennt; nicht umgesetztes Trisaccharid wird zurückgewonnen. Auf diese Weise erhält man aus **6a** zu gleichen Teilen den Methyl ester **7aa** und das 1-4'-Lacton **7ab**^[15] in einer Gesamtausbeute von 53% (drei Schritte). Das 1-2'-Lacton **7ac** kann nur in Spuren nachgewiesen werden. Aus **6b** entsteht **7bb**^[15] in einer



Schema 3. 1) MeOH/NaOMe, a: 99%, b: 97%, c: 91%; 2) 2 Äquiv. 4, MSB/AgOTf (1 Äquiv./2 Äquiv.), Molekularsieb 3 Å, CH₂Cl₂/CH₃CN, -70 → -40 °C; 3) MeOH/NaOMe, 7aa 27%, 7ab: 26%, 7ba: 49%, 7ca: 9%; 4) Pd, HCOOH, MeOH, 8ab 43%, 8bb 56%.

Gesamtausbeute von 48% (drei Schritte), 7ba und 7bc können nur in geringen Mengen isoliert werden. 6c reagiert unter obigen Bedingungen in 9% Gesamtausbeute (drei Schritte) ausschließlich zu 7ca. Bei diesen Sialylierungen werden ausschließlich α-Glycoside erhalten.

Die Spaltung der Benzylether gelingt durch Hydrogenolyse (Pd, Methanol/Ameisensäure); anschließende Verseifung von Ester oder Lacton mit Natronlauge führt zu den Säuren 9a in 43%, 9b in 56% und 9c in 58% Gesamtausbeute (zwei Schritte) (Schema 4).



Schema 4. 1) Pd, HCOOH, MeOH; 2) H₂O, NaOH; H₃O⁺, 9a 43%, 9b 56%, 9c 58%.

Die hier beschriebene effiziente Synthese hebt sich von schon bekannten Sialyl-Lewis^x-Synthesen durch eine geringere Zahl von Reaktionsschritten ab. Darüber hinaus erweist sich die erstmals verwendete Kombination von Thioglycosid 4 mit den Promotoren Methylsulfenylbromid und Silbertrifluormethansulfo-

nat als sehr potentes Sialylierungsreagenz^[9, 16]. Bezogen auf die eingesetzten Acceptoren 6a, b werden mit zwei Äquivalenten des Donors 4 ausschließlich die entsprechenden α-Sialoglycoside in Ausbeuten von 50–55% gebildet. Nicht umgesetzter Acceptor kann fast vollständig zurückgewonnen werden. Der Vergleich mit dem entsprechenden Lewis^x-Derivat^[7] als Acceptor zeigt, daß die in 6-Position der Galactose vorgenommenen Modifizierungen die Reaktivität gegenüber 4 kaum beeinflussen, da unter gleichen Bedingungen nahezu die gleiche Ausbeute erhalten wird. Das 4-Desoxyderivat 6c zeigt jedoch eine nachhaltig veränderte Acceptorreaktivität, die unter anderem auf die veränderte Elektronendichte an der 3-Hydroxygruppe zurückgeführt werden kann. Die deutlich geringere Ausbeute wird vermutlich durch die nicht mehr ausgewogene Reaktivität von Donor und Acceptor hervorgerufen. Bemerkenswert ist auch, daß in Abwesenheit der 4'-Hydroxygruppe auch die 2'-Lactonbildung vollständig unterbleibt.

Das O-glycosidisch fixierte Aminohexanol in 9a–c ermöglicht eine Anbindung an einen Träger^[17]. Alternativ könnte dies auch durch N-glycosidische Verknüpfung am reduzierenden Ende des N-Acetylglucosamins, z.B. mit der Seitenkettencarboxygruppe der Asparaginsäure, erreicht werden^[18]. Mit derartigen Verbindungen sollte die Überprüfung des kürzlich postulierten Multivalenzprinzips der Wechselwirkung zwischen E-Selectin und Sialyl-Lewis^x^[19] möglich sein.

Erste Untersuchungen der Bindung von 9a–c an E-Selectin^[20] zeigen, daß das native Sialyl-Lewis^x stärker bindet als die Analoga 9a–c. Diese Ergebnisse liefern einen weiteren Beitrag zum Verständnis der Wechselwirkung von Sialyl-Lewis^x mit Selectin-Rezeptoren sowie zur Entwicklung therapeutisch einsetzbarer Antagonisten.

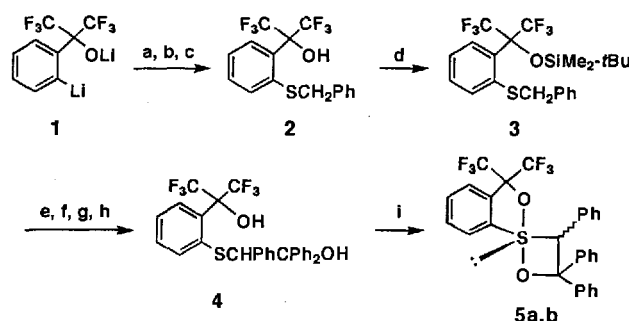
Eingegangen am 5. Mai 1994 [Z 6902]

- a) J. C. Paulson in *Adhesion: Its Role in Inflammatory Disease* (Hrsg.: J. M. Harlan, D. Y. Liu), Freeman, New York, 1992, S. 19; b) M. P. Bevilacqua, R. M. Nelson, *J. Clin. Invest.* 1993, 91, 379; c) T. A. Springer, *Cell* 1994, 76, 301, zit. Lit.
- a) T. Feizi, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 1993, 3, 701; b) R. M. Nelson, S. Dolich, A. Aruffo, O. Cecconi, M. P. Bevilacqua, *J. Clin. Invest.* 1993, 91, 1157; c) C.-T. Yuen, K. Bezouska, J. O'Brien, M. Stoll, R. Lemoine, A. Lubineau, M. Kiso, A. Hasegawa, N. I. Bockovich, K. C. Nicolaou, T. Feizi, *J. Biol. Chem.* 1994, 269, 1595.
- Erste In-vivo-Studien zeigen einen deutlichen therapeutischen Effekt bei der Applikation von Sialyl-Lewis^x bei P-Selectin-abhängigen, induzierten Lungenverletzungen (M. S. Mulligan, J. C. Paulson, S. DeFrees, Z.-L. Zheng, J. B. Lowe, P. A. Ward, *Nature* 1993, 364, 149) und bei Selectin-abhängigen myocardialen Reperfusionsverletzungen (M. Buerke, A. S. Weyrich, Z. Zheng, F. C. A. Gaeta, M. J. Forrest, A. M. Lefer, *J. Clin. Invest.* 1994, 93, 1140).
- B. K. Brandley, M. Kiso, S. Abbas, P. Nikrad, O. Srivasatava, C. Foxall, Y. Oda, A. Hasegawa, *Glycobiology* 1993, 3, 633.
- M. Yoshida, A. Uchimura, M. Kiso, A. Hasegawa, *Glycoconjugate J.* 1993, 10, 3.
- a) D. Tyrrell, P. James, N. Rao, C. Foxall, S. Abbas, F. Dasgupta, M. Nashed, A. Hasegawa, M. Kiso, D. Asa, J. Kidd, B. K. Bradley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1991, 88, 10372; b) P. V. Nikrad, M. A. Kashem, K. B. Wlasichuk, G. Alton, A. P. Venot, *Carbohydr. Res.* 1993, 250, 145.
- U. Sprengard, H. Kunz, G. Kretzschmar, W. Stahl, unveröffentlicht.
- A. Hasegawa, H. Ohki, T. Nagahama, H. Ishida, M. Kiso, *Carbohydr. Res.* 1991, 212, 277.
- a) A. Kameyama, H. Ishida, M. Kiso, A. Hasegawa, *Carbohydr. Res.* 1991, 209, C1; b) K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, N. J. Bockovich, C.-H. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1991, 870; c) K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, Y. Iwabuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3126; d) H. Kondo, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 8748; e) A. Hasegawa, T. Ando, A. Kameyama, M. Kiso, *J. Carbohydr. Chem.* 1992, 11, 645; f) S. J. Danishefsky, J. Gervay, J. M. Peterson, F. E. McDonald, K. Koseki, T. Oriyama, D. A. Griffith, C.-H. Wong, D. P. Dumas, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 8329; g) S. J. Danishefsky, K. Koseki, D. A. Griffith, J. Gervay, J. M. Peterson, F. E. McDonald, T. Oriyama, *ibid.* 1992, 114, 8331; h) A. Hasegawa, K. Fushimi, H. Ishida, M. Kiso, *J. Carbohydr. Chem.* 1993, 12, 1203.
- R. Schmidt, *Angew. Chem.* 1986, 98, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 212; *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1257; in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, 1991, S. 33.

- [11] Alternativ wurde ausgehend von **3a** das entsprechende Methylthioglycosid hergestellt (MeSSiMe₃, Me₃SiOTf; 89%) und zur Glycosylierung eingesetzt. Sowohl bei Verwendung von Methylsulfonylbromid/Silbertrifluormethansulfonat (NSB/AgOTf) als auch mit Dimethyl(methylthio)-sulfoniumtrifluormethansulfonat (DMTST) als Promotor dominieren Nebenreaktionen. Mit *N*-Iodosuccinimid/Trifluormethansulfonsäure (NIS/TfOH) läßt sich das Trisaccharid **6a** in 22% Ausbeute herstellen.
- [12] Zur Glycosylierung mit modifizierten Galactosen siehe auch: H. Paulsen, V. Rutz, I. Brockhausen, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 747.
- [13] siehe Lit. [9] sowie K. Okamoto, T. Goto, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5835.
- [14] Mit DMTST als Promotor reagiert **6a** zu **7aa/7ab** in 33%, mit NIS/TfOH in 18% Ausbeute.
- [15] Zur Charakterisierung der Lactonbildung werden **7ab** und **7bb** durch hydrogenolytische Spaltung der Benzylether und Reduktion des Azids in **8ab** und **8bb** überführt. Belegend für die Struktur der 1'-Lactone ist die chemische Verschiebung des 4'-Protons der Galactose. Für vergleichbare Lactone siehe: a) M. Numata, M. Sugimoto, K. Koike, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1987**, *163*, 209; b) J. Gervay, J. M. Peterson, T. Oriyama, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5465. Über die Entstehung verwandter 1'-Lactone wurden schon früher berichtet [7a, g]: a) Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 89; b) A. K. Ray, U. Nielsson, G. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2256. – ¹H-NMR-Daten: **8ab**: (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD, 1/1), δ = 1.14 (d, J_{6,5} = 6.5 Hz, 3H, 6-H, Fuc); 1.36–1.46 (m, 4H, CH₂); 1.54–1.71 (m, 4H, CH₂); 1.80 (dd, J_{3ax,3eq} = 13 Hz, J_{3ax,4} = 11.1 Hz, 1H, 3-H_{ax}, NeuNAc); 1.98, 2.00 (2 s, 6H, NHAc); 2.48 (dd, J_{3eq,3ax} = 13 Hz, J_{3eq,4} = 5.2 Hz, 1H, 3-H_{eq}, NeuNAc); 2.89 (t, J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, CH₂NH₂); 3.33 (m, 1H, 2-H, Gal); 3.62 (m, 1H, 2-H, Fuc); 3.77 (m, 1H, 5-H, NeuNAc); 4.17 (dd, J_{3,2} = 9.4 Hz, J_{3,4} = 4.1 Hz, 1H, 3-H, Gal); 4.31 (ddd, J_{4,3eq} = 11.3 Hz, J_{4,3ax} = 5.2 Hz, J_{4,5} = 10.2 Hz, 1H, 4-H, NeuNAc); 4.46 (d, J_{1,2} = 7.9 Hz, 1H, 1-H, GlucNAc); 4.61 (d, J_{1,2} = 7.8 Hz, 1H, 1-H, Gal); 5.01 (d, J_{1,2} = 3.8 Hz, 1H, 1-H, Fuc); 5.37 (d, J_{4,3} = 4 Hz, 1H, 4-H, Gal). **8bb**: (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD, 1/1), δ = 1.13 (d, J_{6,5} = 6.5 Hz, 3H, 6-H, Fuc); 1.37 (d, J_{6,5} = 6.4 Hz, 3H, 6-H, Gal); 1.38–1.46 (m, 4H, CH₂); 1.52–1.63 (m, 4H, CH₂); 1.79 (dd, J_{3ax,3eq} = 12.7 Hz, J_{3ax,4} = 11.3 Hz, 1H, 3-H_{ax}, NeuNAc); 1.98, 2.04 (2 s, 6H, NHAc); 2.47 (dd, J_{3eq,3ax} = 13.1 Hz, J_{3eq,4} = 5.3 Hz, 1H, 3-H_{eq}, NeuNAc); 2.91 (t, J_{H,H} = 7 Hz, 2H, CH₂NH₂); 4.12 (dd, J_{3,4} = 4.1 Hz, J_{3,2} = 9.4 Hz, 1H, 3-H, Gal); 4.34 (dd, J_{4,3eq} = 5.3 Hz, 1H, 4-H, NeuNAc); 4.44, 4.52 (d, J_{1,2} = 7.9 Hz, 2H, 1-H, Gal, GlucNAc); 5.01, 5.12 (2 d, J_{1,2} = 3.8 Hz, J_{4,3} = 3.8 Hz, 2H, 1-H, Fuc, 4-H, Gal).
- [16] T. J. Martin, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6123, zit. Lit.
- [17] W. Stahl, M. Ahlers, A. Walch, E. Bartnik, G. Kretschmar, S. Grabley, R. Schleyerbach, *Eur. Pat.* Nr. 9319098.7 (Hoechst AG).
- [18] Die Synthese eines entsprechenden Sialyl-Lewis^x-Derivats sowie dessen Einbau in Glycopeptide stehen vor dem Abschluß. Für eine analoge Reaktion mit Lewis^x siehe: K. von dem Bruch, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 101.
- [19] S. A. DeFrees, F. C. A. Gaeta, Y.-C. Lin, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7549, zit. Lit.
- [20] Für eine detaillierte Beschreibung des HL-60-Zellassays mit rekombinantem E-Selectin siehe Lit. [17].

Nachbarposition zum O-Atom tragen, gelang uns die Synthese pentakoordinierter 1,2-Oxaphosphetane, 1,2-Oxasiletane und 1,2-Oxastannetane, welche Intermediate der Wittig-, Peterson- bzw. Zinn-Peterson-Reaktion sind^[3]. Erst kürzlich berichteten wir, daß beim Erhitzen von 1,2-Oxaselenetanen weder Olefine noch Oxirane gebildet werden^[4]. Dieses außergewöhnliche Ergebnis veranlaßte uns, die Reaktivität eines tetrakoordinierten 1,2λ⁴-Oxathietans^[5], eines neuen Typs von Sulfuranen^[6], zu untersuchen. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Thermolyse von **5a**, des ersten tetrakoordinierten 1,2λ⁴-Oxathietans.

Das Dilithiumderivat **1**^[7] wurde nacheinander mit elementarem Schwefel, Benzylbromid und wäßrigem NH₄Cl zu dem Benzylsulfid **2** in 86% Ausbeute umgesetzt. Schützen der Hydroxygruppe von **2** mit einer *tert*-Butyldimethylsilylgruppe (88%), Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA), Reaktion mit Benzophenon (95%) und Desilylierung mit *n*-Bu₄NF (95%) ergab das β-Hydroxyalkylsulfid **4**. Oxidative Cyclisierung von **4** mit Br₂ lieferte **5a** in einer Ausbeute von 37%, wobei **4** in 26% Ausbeute zurückgewonnen werden konnte (Schema 1). Interessanterweise ist die Phenylgruppe an der 3-Position wichtig für die Isolierung des 1,2-Oxathietans^[8]; normalerweise wirkt eine Phenylgruppe in dieser Position bei Oxetanen mit Elementen der 14. und 15. Gruppe destabilisierend und beschleunigt die Olefinbildung.



Schema 1. a) S₈, THF, 0°C; Raumtemperatur (RT), ca. 15 h; b) PhCH₂Br, 0°C; RT, 3 h; c) wässrige NH₄Cl-Lösung; d) *t*BuMe₂SiOTf, Et₃N, CH₂Cl₂, 0°C; RT, 20 h; e) 2 Äquiv. LDA, THF, –78°C, 5 min; f) Ph₂C=O, THF, –78°C, 15 min; g) wässrige NH₄Cl-Lösung; h) 2 Äquiv. *n*Bu₄NF, THF, 0°C, 30 min; i) 1.2 Äquiv. Br₂, 2.4 Äquiv. Et₃N, CCl₄, 0°C; RT, ca. 15 h.

Synthese, Struktur und Thermolyse eines tetrakoordinierten 1,2λ⁴-Oxathietans**

Takayuki Kawashima*, Fumihiko Ohno und Renji Okazaki*

Schwefel-Ylide reagieren mit Carbonylverbindungen in der Corey-Chaykovsky-Reaktion^[1] zu Oxiranen, Phosphor-Ylide in der Wittig-Reaktion regioselektiv zu Olefinen^[2]. Bei Arbeiten über Oxetane, die hochkoordinierte Hauptgruppenelemente in

Im ¹H-NMR-Spektrum von **5a** wird für das *ortho*-Proton des „Martin-Liganden“ eine Tieffeldverschiebung (δ = 8.50–8.53) beobachtet. Dies ist eine typische Eigenschaft von Verbindungen mit trigonal-bipyramidalen (TBP) Struktur^[3 a, b, d, 6 b, c, e]. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **5a** enthält zwei Quartetts bei δ_F = –76.0 und –76.7 (J(F,F) = 8.1 Hz), die auf die Chiralität des S-Atoms zurückzuführen sind.

Die Röntgenstrukturanalyse von **5a** ergab, daß die Struktur der des Oxaselenetans **6** sehr ähnelt. Die Phenylgruppe an der 3-Position steht *cis* zum freien Elektronenpaar des Schwefelatoms (Abb. 1)^[9]. Die beiden Sauerstoffatome nehmen die apicalen Positionen ein, während die beiden Kohlenstoffatome und das freie Elektronenpaar die äquatorialen Positionen besetzen. Der Bindungswinkel O1-S1-O2 weicht um 12.6(3)° von 180° ab. Die S1-O1-Bindung (1.863(5) Å) ist so lang wie die S-O-Bindung (1.832(5) Å) des Sulfurans **7**^[6 b]. Die S1-O2-Bindung (1.764(5) Å) ist recht kurz, was aber für TBP-Strukturen mit elektronisch verschiedenen apicalen Gruppen typisch ist^[3 a, 4, 6 c, e]. Beide Bindungen sind jedoch viel länger als die S-O-Bindung (1.667(4) Å) des β-Sultins **8**^[5 a]. Der Torsionswin-

[*] Prof. Dr. T. Kawashima, Prof. Dr. R. Okazaki, F. Ohno
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6899

[**] Diese Arbeit wurde teilweise durch ein Kurata Research Grant (T. K.) und ein Grant-in-Aid for Scientific Research (B) Nr. 04553062 (T. K.) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert. Wir danken Dr. N. Tokitoh, University of Tokyo, für die Röntgenstrukturanalyse von **5a**. Den Firmen Shin-Etsu Chemical, Central Glass und Tosoh Akzo Co. Ltd. danken wir für Spenden der Silylchloride, des Hexafluorocumylalkohols bzw. von Alkylolithiumverbindungen.