

Konformationsanalyse, XX<sup>1)</sup>**Neue Dodekantenregel zur Erfassung der chiroptischen Eigenschaften des Xanthogenat-Chromophors**

*Hans Paulsen<sup>a)\*</sup>, Barbara Elvers<sup>a)</sup>, Hartmut Redlich<sup>a)</sup>, Eike Schüttpez<sup>a)</sup> und Günther Snatzke<sup>b)</sup>*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg<sup>a)</sup>,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, und

Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhr-Universität Bochum<sup>b)</sup>,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 26. Februar 1979

Eine allgemein anwendbare Dodekantenregel wurde entwickelt, mit der das Vorzeichen des Cotton-Effektes um 355 nm bei chiralen Xanthogenaten vorausgesagt werden kann. Die Anwendung führt bei über 30 Saccharid-Xanthogenaten (s. Tabelle) zu befriedigenden Ergebnissen. Die Xanthogenatgruppe nimmt eine bevorzugte Konformation ein, bei der der zum Sauerstoff geminale Ringwasserstoff mit der C = S-Doppelbindung *syn*-periplanar angeordnet ist. Die Vorzeichen der Dodekantenprojektion wurden anhand von Modellsubstanzen ermittelt. Die von Sjöberg et al.<sup>2)</sup> angegebene Xanthogenatregel stellt einen Spezialfall der Dodekantenregel dar.

**Conformational Analysis, XX<sup>1)</sup>****A new Dodecant Rule for Comprehension of the Chiroptical Properties of the Xanthate Chromophore**

A generally applicable dodecant rule was developed, by which the relative sign of the Cotton effect at 355 nm of chiral xanthates can be predicted. Its application to more than 30 carbohydrate xanthates (see table) gave satisfactory results. In the preferred conformation of the xanthate group the ring hydrogen, in geminal position to the oxygen, adopts a *syn*-periplanar orientation towards the C = S double bond. The relative signs of the dodecant projections were elucidated by use of model compounds. The rule introduced by Sjöberg et al.<sup>2)</sup> represents a special case of the dodecant rule.

Alkohole weisen eine UV-Absorption im schwierig meßbaren Bereich unter 180 nm auf. Bei chiralen Verbindungen sind daher die in diesem Bereich auftretenden Cotton-Effekte in der Regel nur mit erheblichem technischem Aufwand beobachtbar. Es ist jedoch möglich, Alkohole in Derivate zu überführen, die einen Chromophor enthalten, der im langwelligen Bereich eine Absorption zeigt, und der beim Vorliegen einer Chiralität durch die asymmetrische Umgebung so gestört werden kann, daß Cotton-Effekte (CE) gut beobachtbar sind. Vorzüglich hierzu geeignet ist der Xanthogenat-Chromophor, der bei etwa 355 nm eine Absorption zeigt<sup>3)</sup>.

Aufgrund eines umfangreichen Datenmaterials von offenkettigen chiralen Xanthogenaten und einigen Cyclohexanol-Derivaten wurde von Sjöberg et al.<sup>2)</sup> eine empirische Korrelation zwischen dem Vorzeichen des CE und der Chiralität des Alkohols gefunden. Schreibt man danach das asymmetrische Kohlenstoffatom des Xanthogenats in der Fischer-Projektion so, daß die Xanthogenat-Gruppe nach oben und der kleinste Substituent, in der Regel Wasserstoff, nach unten steht, so ergibt sich dann ein positiver CE, wenn der große Substituent rechts und der mittlere links angeordnet ist. Bei entsprechend entgegengesetzter Anordnung werden negative CE gefunden. Bei offenkettigen Verbindungen hat sich diese einfache Regel von Sjöberg et al.<sup>2)</sup> bestens bewährt.

Große Schwierigkeiten treten aber auf, wenn cyclische sekundäre Alkohole, z. B. mit Cyclohexan-, Pyranose- oder Furanose-Ringen vorliegen. In diesen Fällen ist es kaum möglich, zu entscheiden, welche Verknüpfung nun dem großen und welche dem mittleren Substituenten zugeordnet werden muß. Ferner ist die bevorzugte Konformation und die Stellung des Substituenten zum Ring zu berücksichtigen. Hieraus ergibt sich, daß die von Sjöberg et al.<sup>2)</sup> angegebene Regel bei diesen Verbindungen normalerweise nicht oder nur in wenigen Fällen Anwendung finden kann. Besonders in der Kohlenhydratchemie liegen aber eine große Anzahl von selektiv blockierten Sacchariden mit einer oder zwei Hydroxylgruppen vor, aus denen leicht die Xanthogenate hergestellt werden können. Hier wäre eine universell anwendbare Regel, die einen Zusammenhang zwischen CE des Xanthogenat-Chromophors und der Struktur des Moleküls wiedergibt, von großem Nutzen. In der vorliegenden Untersuchung wird eine derartige universelle Regel entwickelt.

Nach der Ruchschen Theorie der Chiralitätsfunktionen<sup>4)</sup> kann man nur unter der Voraussetzung für einen lokal achiralen Chromophor eine Sektorregel aufstellen, daß die Chiralitätsordnung  $o$  um 1 kleiner ist als die Anzahl  $n$  von Liganden, die durch Symmetrieroberungen des Chromophors miteinander verknüpft sind. Die Chiralitätsordnung wiederum ist definiert als Maximalzahl identischer Liganden (von diesen  $n$ ), die an einem chiralen Molekül der betrachteten Art möglich ist. Gleichgültig, ob man nun  $C_{s^-}$ ,  $C_{2v^-}$  oder  $D_{3h}$ -Symmetrie für den Xanthogenat-Chromophor annimmt, in jedem Fall ist diese Bedingung erfüllt, da die Liganden nicht nur in den Symmetrieebenen des Chromophors angeordnet sind.

Die einfachste Sektorregel erhält man nach Schellman<sup>5)</sup>, indem man die Symmetrieebenen des Chromophors zu Knotenebenen der Sektorregel macht. Beim Xanthogenat-Chromophor führt das zunächst auf eine Planarregel. Dazu können aber noch orbitalbedingte Knotenflächen kommen, wodurch auch beispielsweise die Quadrantenregel für Ketone zu einer Oktantenregel wird.

Für den Xanthogenat-Chromophor beobachtet man um 355 nm einen elektrisch dipol-verbotenen Übergang. Dafür sind verschiedene Zuordnungen möglich, je nachdem, ob man die an der Anregung beteiligten MO nur auf die C=S-Gruppe beschränkt oder sie über das mittlere C-Atom und alle Heteroatome verteilt. Im ersten Grenzfall (Abb. 1, oben) ergibt sich eine völlige Analogie zu der  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung eines Ketons, und das Ergebnis muß wie dort eine Oktantenregel sein. Im zweiten Grenzfall (Abb. 1, unten) werden alle drei Heteroatome als gleichwertig angesehen, das HOMO ist das nichtbindende  $1a_2'$ -MO, das  $\pi^*$ -Orbital  $2a_2''$  das LUMO. Die drei Knotenebenen des HOMO ergeben so zusammen mit der Chromophorebene eine Dodekantenregel (Abb. 2). Die annähernd rotationssymmetrische Knotenfläche des LUMO kann dabei außer Betracht bleiben, da sie nur einen schmalen Raum gerade oberhalb und unterhalb des mittleren C-Atoms der Xanthogenatgruppe herausschneidet. Die tatsächliche

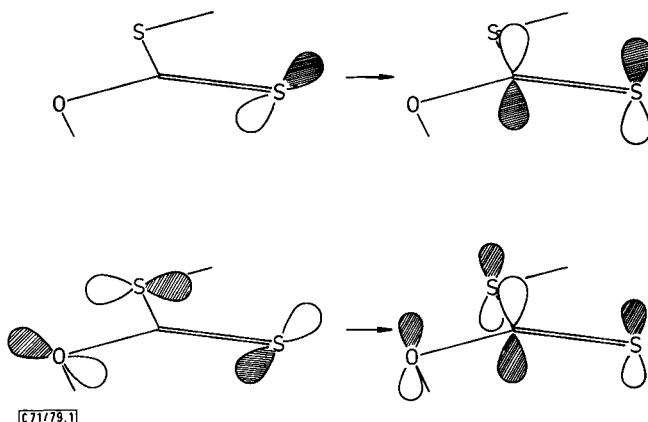


Abb. 1. Zwei mögliche Grenzfälle für HOMO und LUMO des Xanthogenat-Chromophors. *Oben:* Anregung völlig in der C=S-Gruppe lokalisiert ( $C_{2v}$ -Symmetrie). *Links:* n-Orbital, *rechts:*  $\pi^*$ -Orbital; führt wie bei der  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung von Ketonen zu einer Oktantenregel. *Unten:* Gleichmäßige Verteilung auf die gesamte S=C(SMe)(OR)-Gruppierung ( $D_{3h}$ -Symmetrie). *Links:* n-Orbital ( $1a_2'$ ), *rechts:*  $\pi^*$ -Orbital ( $2a_2'$ ); ergibt eine Dodekantenregel

Sektorregel wird einer Überlagerung von Oktanten- und Dodekantenregel entsprechen und muß deswegen wenig praktikabel bleiben. Wir haben daher versucht, mit einer Oktanten- oder Dodekanten-Regel allein zu arbeiten, und die experimentellen Ergebnisse lassen sich tatsächlich mit letzterer allein befriedigend deuten.

Die Frage, welche der beiden Fälle möglich ist, sollte auch durch eine MINDO/3-Rechnung überprüfbar sein, die brauchbare Voraussagen der Energie besetzter Orbitale liefern würde<sup>6)</sup>, womit auch deren Elektronenverteilung zugänglich ist. Da MINDO/3 für das Resonanzintegral zwischen S- und O-Atomen nicht parametrisiert ist, wurden als Modellsubstanzen die Dimethylester der Kohlensäure und der Trithiokohlensäure berechnet. Für das nichtbindende  $1a_2'$ -MO ergeben sich dabei die LCAO-Koeffizienten der Heteroatome wie folgt:  $c(=O) 0.553$ ,  $c(-O-) 0.589$ ;  $c(=S) 0.685$ ,  $c(-S-) 0.697$ . Die Rechnung zeigt somit eine Delokalisierung der Elektronendichte über die drei Heteroatome. Es liegt demnach der Fall Abb. 1, unten, vor, der zu einer Dodekantenregel führen muß.

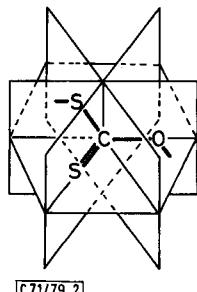


Abb. 2. Die Dodekanten für die Sektorregel des Xanthogenat-Chromophors

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen CE der Xanthogenatgruppe und Struktur des Moleküls ist außerdem nur dann zu erwarten, wenn die Xanthogenatgruppe in ihrer Anordnung zum angeknüpften Ring bestimmte Konformationen bevorzugt einnimmt. Um diese bevorzugten Konformationen zu bestimmen, haben wir drei Röntgenstrukturanalysen von ausgewählten Zucker-Xanthogenaten durchgeführt, die in der nachfolgenden Mitteilung<sup>7)</sup> beschrieben sind. Die Analysen ergaben, daß im Kristall sowohl bei äquatorialer wie auch bei axialer Stellung der Xanthogenatgruppe eine Anordnung vorliegt, bei der der doppelt gebundene Schwefel der Xanthogenatgruppe und das geminal gebundene Ringwasserstoffatom weitgehend *syn*-periplanar angeordnet sind<sup>7)</sup>. In Abb. 3 sind die beiden bevorzugten Konformationen für die äquatoriale und axiale Gruppe wiedergegeben. Die maximale Abweichung von dieser Stellung beträgt in einem Fall im Kristall 43°. Diese Konformation ist die gleiche, wie sie bei Estergruppen stets bevorzugt ist und die auch von Estergruppen in acetylierten Monosacchariden eingenommen wird<sup>8,9)</sup>. Wie bei den Estern darf man ohne große Fehler zu begehen davon ausgehen, daß auch in Lösung die beiden in Abb. 3 gezeigten Konformationen bei der Xanthogenatgruppe bevorzugt vorliegen.

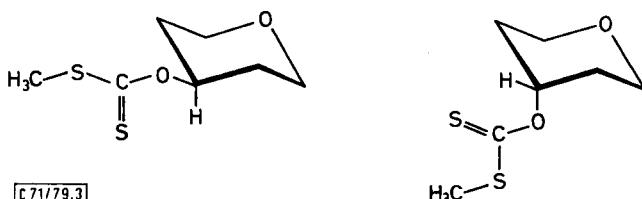


Abb. 3. Bevorzugte Konformationen von Xanthogenatgruppen an Sechsringen

Wenn man jetzt unter Zugrundelegung der in Abb. 3 gezeigten bevorzugten Konformationen auf eine Serie von ausgemessenen Xanthogenaten die entsprechend Abb. 1 (oben) zufordernde Oktantenregel anwendet, ergeben sich widersprüchliche Resultate, die zeigen, daß mit dieser Regel ein Zusammenhang zwischen Struktur und Vorzeichen des CE nicht erfaßt werden kann. Sehr viel besser sind dagegen die Ergebnisse bei Anwendung der alternativen Dodekantenregel, wobei der Xanthogenat-Chromophor, wie in Abb. 2 gezeigt, in eine Dodekanten-Projektion gebracht wird.

### Vorzeichenbestimmung und Anwendung der Dodekantenregel

Die Festlegung der Vorzeichen der 12 Sektoren der Dodekanten-Projektion wurde mit den zwei Modellsubstanzen vorgenommen, von denen durch die Röntgenstrukturanalyse sämtliche molekularen Daten exakt zur Verfügung standen. Die Anwendung der Regel und das Einbringen der Substanz in die Dodekanten-Projektion gestaltet sich, wie in Abb. 4 gezeigt wird, in der folgenden Weise:

Als horizontale Spiegelebene der Dodekanten-Projektion wird die Papierebene gewählt. Es ergeben sich dann 6 im Uhrzeigersinn numerierte Sektoren unterhalb der Papierebene (untere Sektoren) und 6 mit der gleichen Nummer versehene Sektoren oberhalb der Papierebene (obere Sektoren). Die planare Xanthogenatgruppe wird in der Pa-

pierebene so in das Achsenkreuz gelegt, daß die C=S-Doppelbindung nach unten weist. Der am Sauerstoff gebundene Pyranosesessel wird so eingezeichnet, daß die beschriebene bevorzugte Konformation vorliegt, d.h. die C=S-Doppelbindung und die Bindung des zum Sauerstoff geminal gebundenen Ringwasserstoffs müssen *syn*-periplanar angeordnet sein. Dann wird immer die eine Hälfte des Ringes oberhalb der Papierebene, also in oberen Sektoren, und die andere Hälfte unterhalb der Papierebene, also in unteren Sektoren, liegen. Der Pyranosesessel wird in jedem Fall durch die Papierebene diagonal geschnitten. Da oberer und unterer Sektor ständig ein entgegengesetztes Vorzeichen haben, trägt der Pyranosering selbst kaum zum CE bei, da sich die möglichen Effekte weitgehend kompensieren. Wichtig sind dagegen Substituenten am Ring, die dann gemäß ihrer Stellung in der Dodekanten-Projektion einen entsprechenden Effekt ausüben. In Abb. 4 (und auch Abb. 6) wurden alle Moleküle, damit sie besser erkennbar sind, schräg projiziert in das an sich senkrechte Achsenkreuz eingezeichnet. Dies ist bei Abschätzungen aus den Abb. zu beachten. Bei der praktischen Anwendung ist ohnehin die Zuhilfenahme von Molekülmodellen notwendig.

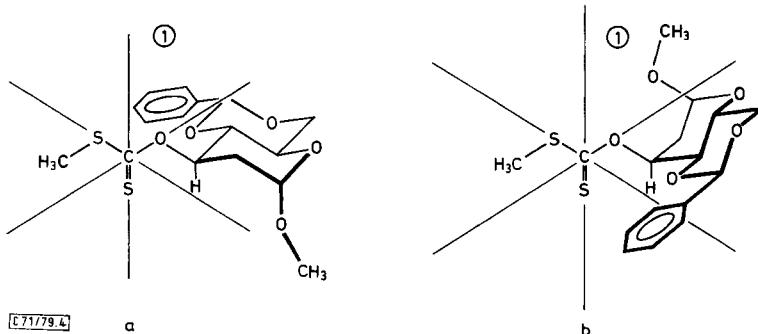


Abb. 4. Vorzeichenbestimmung der Sektoren mit Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (1) (links) und Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (2) (rechts)

Für Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (1) erhält man in dieser Weise die Projektion Abb. 4a (links). Alle Bindungen, die in den oberen Sektoren liegen, sind verstärkt gezeichnet, solche, die in unteren liegen, mit dünnen Strichen. Aus Abb. 4a ist zu ersehen, daß sich die O-Benzyliden-Gruppe größtenteils im zweiten unteren Sektor befindet. Nur der Phenylring wird vielleicht durch die Grenze zum ersten unteren Sektor geschnitten. Die O-Methyl-Gruppe liegt dagegen im zweiten oberen Sektor. Insgesamt befinden sich also viel mehr Atome im unteren zweiten Sektor. Für die Verbindung wird ein positiver CE von  $\Delta\epsilon = +0.57$  gefunden. Hieraus ist zu schließen, daß dem zweiten unteren Sektor ein positives Vorzeichen zuzuordnen ist. Der zweite obere Sektor muß dann ein negatives Vorzeichen und der dritte obere wiederum ein positives Vorzeichen aufweisen.

Da die Vorzeichen in der Dodekanten-Projektion alternieren müssen, sollte an sich die Vorzeichenbestimmung eines Sektors ausreichend sein. Zur Kontrolle wurde die Vorzeichenbestimmung mit Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)-

thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (2) überprüft. Die Dodekanten-Projektion ergibt die Abb. 4b (rechts). Der Pyranosering wird mit seinem Ringsauerstoff wieder diagonal von der Papierebene geschnitten. Die O-Benzyliden-Gruppe liegt jetzt nahezu vollständig oberhalb der Papierebene im zweiten oberen Sektor. Die O-Methyl-Gruppe ragt vom zweiten unteren Sektor ausgehend weit in den ersten unteren Sektor. Die Substanz zeigt einen relativ starken negativen CE von  $\Delta\epsilon = -0.66$ . Es ergibt sich somit, daß dem zweiten oberen Sektor ein negatives Vorzeichen zuzuordnen ist. Diese Zuordnung bestätigt die oben getroffene, Abb. 5 zeigt links die Vorzeichen der unteren 6 und rechts die Vorzeichen der oberen 6 Sektoren.

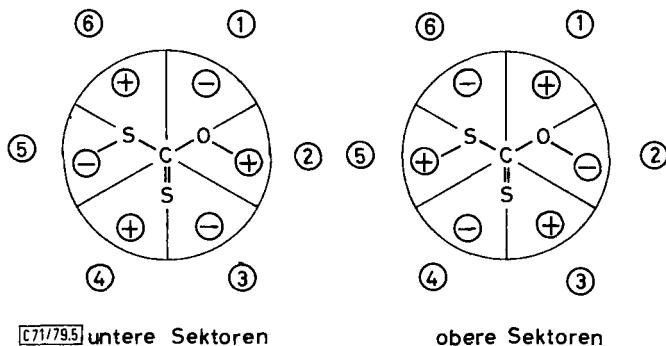


Abb. 5. Vorzeichen der CE-Beiträge in den Sektoren der Dodekanten-Regel für Xanthogenate

Nach der Vorzeichenfestlegung wurde die Gültigkeit der Dodekanten-Regel an über 30 weiteren Saccharid-Xanthogenaten überprüft. Das jeweilige Vorgehen sei exemplarisch an zwei Beispielen in Abb. 6 geschildert. Bringt man Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (3) in die Dodekanten-Projektion, so erhält man dann Bild 6a (links). Der Pyranosering wird jetzt von C-1 nach C-4 durch die Papierebene geschnitten. Die O-Methyl-Gruppe liegt im ersten un-

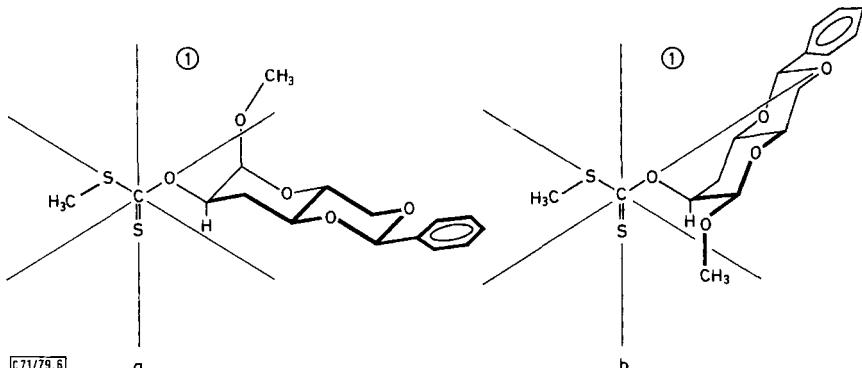


Abb. 6. Anwendung der Dodekantenregel beim Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (3) (links) und Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (4) (rechts)

teren Sektor und liefert einen negativen Beitrag. Die *O*-Benzyliden-Gruppe befindet sich, wenn auch schon relativ weit von der Xanthogenat-Gruppe entfernt, im zweiten oberen Sektor. Auch sie gibt einen kleinen negativen Beitrag. Der gefundene Wert von  $\Delta\epsilon = -0.29$  steht hiermit in guter Übereinstimmung. Methyl-4,6-*O*-benzyliden-3-desoxy-2-*O*-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (**4**) liefert die Projektion Abb. 6b (rechts). Nun ist zu erkennen, daß die *O*-Benzyliden-Gruppe weitgehend im

Tab. 1. CD der Xanthogenate von Zuckerderivaten innerhalb der Absorptionsbande bei 355 nm

Substanz X=CSSCH <sub>3</sub>	erwarteter CD	gemessener CD ( $\Delta\epsilon$ )	Substanz X=CSSCH <sub>3</sub>	erwarteter CD	gemessener CD ( $\Delta\epsilon$ )
	pos.	+0,57		kl. neg.	-0,13
	neg.	-0,66		gr. pos.	+0,98
	neg.	-0,29		kl. pos.	bisignate Kurve
	pos.	+0,54		pos.	+0,55
	pos.	+0,10		neg.	-0,19
	neg.	-0,40		pos.	+0,58
	neg.	-0,28		pas.	+0,20
	pos.	+0,45		neg.	-0,33
	neg.	-0,46		pos.	+0,42
	pos.	+0,20		gr. neg.	-0,97
				gr. neg.	-0,72

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Substanz X = $\text{CSSCH}_3$	erwarteter CD	gemessener CD ( $\Delta E$ )	Substanz X = $\text{CSSCH}_3$	erwarteter CD	gemessener CD ( $\Delta E$ )
	gr. pos.	+ 0,82		neg.	- 0,57
	neg.	- 0,32		pos.	+ 0,38
	pos.	+ 0,63		pos.	+ 0,98
	gr. pos.	+ 0,66		neg.	- 0,56
	gr. pos.	+ 0,96		neg.	- 0,10
	neg.	- 1,12		pos.	+ 0,01
	pos.	+ 0,87			

[77/79, Tab. I]

zweiten unteren Sektor und die *O*-Methyl-Gruppe vom zweiten oberen Sektor in den dritten oberen Sektor hineinragt. Für beide Anordnungen ist ein positiver Beitrag zu erwarten. Der gefundene Wert  $\Delta E = + 0,54$  entspricht der Vorhersage.

Bei allen weiteren Saccharid-Xanthogenaten wurde ganz entsprechend die Dodekanten-Regel angewendet und hieraus das zu erwartende Vorzeichen des CE ermittelt. In der Tab. 1 sind die Ergebnisse der untersuchten Substanzen zusammengefaßt. Es ist jeweils das zu erwartende Vorzeichen des CE mit dem experimentell ermittelten Wert verglichen. Aus den Daten läßt sich erkennen, daß die Voraussagen des Vorzeichens des CE ausnahmslos recht gut erfüllt sind.

In gewissem Rahmen lassen sich auch quantitative Angaben machen. Wenn mehrere Substituenten in Sektoren mit gleichem Vorzeichen liegen, so wird in der Regel ein relativ großer Effekt beobachtet. Dieses trifft besonders bei Verbindung 12 zu. Bei einer Ausgewogenheit der Substituenten in negativen und positiven Sektoren beobachtet man, wie zu erwarten, kleine CE. Als recht typische Beispiele seien hier die Verbindungen 6, 11 und 19 genannt. Eine Vergrößerung des Substituenten bei sonst gleicher Struktur, die bei den Verbindungen 24 (5-*O*-Methyl), 25 (5-*O*-Benzyl) und 26 (5-*O*-*tert*-Butyl) vorgenommen wurde, führt, wie die Tab. zeigt, zu einer Vergrößerung des posi-

tiven Effektes, da dieser Substituent bei zunehmender Größe entsprechend weiter in den ersten oberen Sektor (positiver Sektor) hineinragt.

Auch Bis-xanthogenate lassen sich, wie die Beispiele 27 – 30 zeigen, recht gut untersuchen. In diesem Falle muß die Dodekanten-Regel nacheinander jeweils in der beschriebenen Weise auf jede Xanthogenatgruppe einzeln angewendet werden. Hierbei ist dann die zweite Xanthogenatgruppe als zusätzlicher Substituent in der Projektion zu berücksichtigen. So heben sich bei 27 und 29 die Wirkungen der anderen Substituenten etwa gegenseitig auf. Die zweite Xanthogenatgruppe liegt im zweiten oberen Sektor und ruft daher bei beiden Substanzen einen negativen CE hervor. Ähnliches, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen, gilt für 28 und 30.

Auch die Anwendung der Regel auf furanoide Systeme ist möglich. Bei den Beispielen 31 – 33 läßt sich aus der Verteilung der Substituenten auf die einzelnen Sektoren das Vorzeichen des CE richtig voraussagen. Zu beachten ist allerdings, daß furanoide Systeme infolge ihrer Flexibilität häufig unterschiedliche Konformationen aufweisen. Die Kenntnis der Konformation des Furanose-Ringes ist somit Vorbedingung. Andererseits könnte man aus Abweichungen von der Dodekanten-Regel auch umgekehrt auf Abweichungen in der Konformation schließen. Interessant ist auch die Modellsubstanz 34, die einen äußerst schwachen CE ( $\Delta\epsilon = +0.006$ ) liefert. Setzt man eine Konformation mit äquatorialen Substituenten in 34 als bevorzugte Konformation voraus, so liegt CH<sub>2</sub> im unteren zweiten positiven und O im oberen zweiten negativen Sektor. Danach wäre CH<sub>2</sub> > O anzusehen. Auch bei der inversen axialen Konformation von 34 gelangt man zu entsprechenden Ergebnissen.

### Die Regel von Sjöberg et al.<sup>2)</sup> als Spezialfall der Dodekantenregel

Wenn die Dodekanten-Regel als eine universelle Regel gelten soll, müssen sich auch die von Sjöberg et al.<sup>2)</sup> vermessenen Beispiele an offenketigen Xanthogenaten hier einordnen lassen. Daß dieses sehr einfach der Fall ist, zeigen die Dodekanten-Projektionen von Abb. 7. Nimmt man bei offenketigen Xanthogenaten, bei denen der kleinste Substituent in der Regel Wasserstoff ist, entsprechende bevorzugte Konformationen an, wie bei den cyclischen Verbindungen, bei denen die C – H-Bindung bevorzugt syn-periplanar zur C = S-Bindung steht, so gelangt man zu den Projektionen der Abb. 7a und 7b. Aus der Projektion Abb. 7a (links) ergibt sich, daß der große Substituent G hauptsächlich in den unteren zweiten Sektor (positives Vorzeichen) und der mittlere Substituent M in den zweiten oberen Sektor (negatives Vorzeichen) weisen. Da

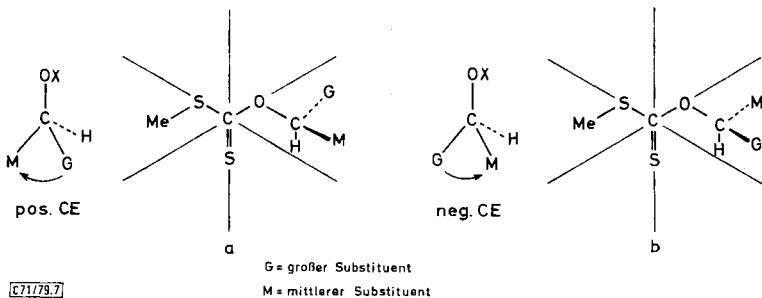


Abb. 7. Vergleich der Regel von Sjöberg et al.<sup>2)</sup> mit der Dodekantenregel

der große Substituent das Vorzeichen bestimmt, ergibt sich nach der Dodekanten-Regel ein positiver CE. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man auch bei Anwendung der Regel von *Sjöberg* et al. In der Abb. 7b (rechts) liegen die umgekehrten Verhältnisse vor. Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Regel von *Sjöberg* et al. ein Spezialfall der Dodekanten-Regel ist.

Auch die von *Sjöberg* et al.<sup>2)</sup> vermessenen Cyclohexanol-Verbindungen lassen sich völlig analog, wie bei den Pyranosen beschrieben, behandeln. So ergibt die Voraussage nach der Dodekanten-Regel für die Xanthogenate von (-)-Menthol und von (-)-Carvomenthol einen positiven CE, wie er auch experimentell gefunden wurde. Auch der negative CE von (+)-Isomenthol-xanthogenat läßt sich nach der Regel voraussagen.

Aus den Projektionen der Abb. 4 und 6 ist zu ersehen, daß der Sechsring unabhängig davon, ob eine axiale oder äquatoriale Gruppe vorliegt, stets zur Hälfte im zweiten oberen und zweiten unteren Sektor zu liegen kommt. Substituenten am Ring ragen dann je nach Stellung und Größe in den ersten oberen oder unteren bzw. den dritten oberen oder unteren Sektor hinein, die jeweils umgekehrtes Vorzeichen besitzen. Somit brauchen im wesentlichen nur diese 6 Sektoren für die Diskussion der CE in Betracht gezogen werden.

## Experimenteller Teil

**Allgemeine Methoden:** CD-Spektren: Roussel-Jouan Dichrographe Modell 185, Lösungsmittel: Acetonitril-Uvasol und Dioxan-Uvasol (Merck); Schichtdicke 10 mm; Konzentration 1.0–10.0 mg/ml. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60, Perkin-Elmer R 32 und Bruker WH 270, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard TMS.

**Allgemeines Darstellungsverfahren für Xanthogenate:** Die Lösung von 100 mg Monosaccharid in 5 ml trockenem Ether wurde mit 20 mg (Überschub) 80proz. Ölsuspension von NaH sowie einer Spatelspitze Imidazol versetzt und 0.5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2 ml Schwefelkohlenstoff wurde weiterhin 1 h gerührt, dann mit 0.2 ml Methyliodid versetzt und noch 1 h gerührt. Die Reaktion wurde dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel-Aluminiumfertigfolie mit Toluol/Essigester (6:1) als Laufmittel verfolgt. Es wurde vom nicht umgesetzten Natriumhydrid abfiltriert und der Rückstand zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden eingeeignet, Rohausb. ca. 97%. Umkristallisation aus Hexan.

**Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (1):** Aus Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\alpha$ -D-arabinopyranosid<sup>10)</sup>. Ausb. 97.6%, Schmp. 135–137 °C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +46.6° (c = 0.28 in Dioxan). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 4.83 dd, 2-H<sub>a</sub> 1.75ddd, 2-H<sub>e</sub> 2.53ddd, 3-H 6.07ddd, 4-H 3.89 t, 5-H 3.89ddd, 6-H 4.31 dd, 6'-H 3.89dd; J<sub>1,2a</sub> = 4.0, J<sub>1,2e</sub> = 1.0, J<sub>2a,2e</sub> = 13.0, J<sub>2a,3</sub> = 11.0, J<sub>2e,3</sub> = 5.3, J<sub>3,4</sub> = 9.0, J<sub>4,5</sub> = 9.1, J<sub>5,6</sub> = 4.4, J<sub>5,6'</sub> = 4.4, J<sub>6,6'</sub> = 10.0 Hz.

C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	(356.5)	Ber. C 53.91 H 5.66 S 17.99
1:	Gef. C 53.89 H 5.68 S 16.90	
2:	Gef. C 53.96 H 5.50 S 18.12	
3:	Gef. C 53.85 H 5.67 S 17.90	
4:	Gef. C 53.82 H 5.67 S 17.90	
5:	Gef. C 53.84 H 5.70 S 17.25	
6:	Gef. C 53.87 H 5.70 S 17.50	

**Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (2):** Aus 100 mg Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\alpha$ -D-ribopyranosid<sup>11)</sup>. Ausb. 98%, Schmp. 110–112 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +124.6^\circ$  ( $c = 0.53$  in Dioxan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.75$  dd, 2-H<sub>a</sub> 2.0 ddd, 2-H<sub>e</sub> 2.53 ddd, 3-H 6.04 ddd, 4-H 3.81 dd, 5-H 4.27 ddd, 6-H 4.27 dd, 6'-H 3.81 dd;  $J_{1,2a} = 4.4$ ,  $J_{1,2e} = 0.8$ ,  $J_{2a,2e} = 15.4$ ,  $J_{2a,3} = 3.0$ ,  $J_{2e,3} = 3.0$ ,  $J_{3,4} = 3.0$ ,  $J_{4,5} = 9.1$ ,  $J_{5,6} = 1.7$ ,  $J_{6,6'} = 12.0$  Hz.

**Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (3):** Aus 100 mg Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy- $\alpha$ -D-ribopyranosid<sup>12)</sup>. Ausb. 97.3%, Schmp. 123–125 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +44^\circ$  ( $c = 0.3$  in Acetonitril). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.98$  d, 2-H 5.73 ddd, 3-H<sub>a</sub>, -H<sub>e</sub> 2.17–2.43 m, 4-, 5-, 6-H 3.6–3.9 m, 6'-H 4.28 dd;  $J_{1,2} = 3.3$ ,  $J_{2,3a} = 10.5$ ,  $J_{2,3e} = 5.6$ ,  $J_{3a,3e} = 12.0$ ,  $J_{5,6} = 3.3$ ,  $J_{5,6'} = 9.3$  Hz.

**Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (4):** Aus 100 mg Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy- $\alpha$ -D-arabinopyranosid<sup>13)</sup>. Ausb. 95.4%, Schmp. 120–122 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +55^\circ$  ( $c = 0.3$  in Dioxan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.76$  d, 2-H 5.78 ddd, 3-H<sub>a</sub> 2.18 ddd, 3-H<sub>e</sub> 2.35 ddd, 4-H 3.87 ddd, 5-H 3.82 ddd, 6-H 3.87 dd, 6'-H 4.27 dd;  $J_{1,2} = 1.2$ ,  $J_{2,3a} = 3.0$ ,  $J_{2,3e} = 3.0$ ,  $J_{3a,3e} = 13.6$ ,  $J_{3a,4} = 11.4$ ,  $J_{3e,4} = 3.0$ ,  $J_{5,6} = 2.8$ ,  $J_{5,6'} = 9.6$ ,  $J_{6,6'} = 9.6$  Hz.

**Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-lyxopyranosid (5):** Aus 100 mg Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy- $\alpha$ -D-lyxopyranosid<sup>14)</sup>. Ausb. 93.1%, Schmp. 120–121 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +37^\circ$  ( $c = 0.25$  in Acetonitril). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.80$  d, 2-H 5.84 dt, 3-H<sub>a</sub> 2.20 ddd, 3-H<sub>e</sub> 2.37 dt, 4-H 3.88 dt, 5-H 3.8 dd, 6-H 4.15 dd, 6'-H 4.30 dd;  $J_{1,2} = 1.3$ ,  $J_{2,3a} = 3.0$ ,  $J_{2,3e} = 3.0$ ,  $J_{3a,3e} = 13.4$ ,  $J_{3a,4} = 4.0$ ,  $J_{3e,4} = 4.0$ ,  $J_{4,5} = 1.6$ ,  $J_{5,6} = 1.5$ ,  $J_{5,6'} = 1.5$ ,  $J_{6,6'} = 12.0$  Hz.

**Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-xylopyranosid (6):** Aus 200 mg Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\alpha$ -D-xylopyranosid<sup>15)</sup>. Ausb. 98.3%, Schmp. 124 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -58^\circ$  ( $c = 0.8$  in Acetonitril). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.85$  dd, 2-H<sub>a</sub> 2.04 ddd, 2-H<sub>e</sub> 2.28 dt, 3-H 5.80 dd, 4-H 4.06 dd, 5-H 3.90 dd, 6-H 4.15 dd, 6'-H 4.32 dd;  $J_{1,2a} = 4.0$ ,  $J_{1,2e} = 1.0$ ,  $J_{2a,2e} = 14.2$ ,  $J_{2a,3} = 3.0$ ,  $J_{2e,3} = 3.0$ ,  $J_{4,5} = 1.4$ ,  $J_{5,6} = 1.5$ ,  $J_{5,6'} = 1.5$ ,  $J_{6,6'} = 12.6$  Hz.

Die folgenden Saccharide wurden nach der allgemeinen Methode in die Xanthogenate übergeführt, von denen nur die CD-Spektren gemessen wurden.

Die erhaltenen Werte sind in der Tab. zusammengefaßt.

**Methyl-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-galactopyranosid (7) aus Methyl-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden- $\beta$ -D-galactopyranosid<sup>16)</sup>.**

**Methyl-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-altropyranosid (8) aus Methyl-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-altropyranosid<sup>17)</sup>.**

**Methyl-3,4-O-isopropyliden-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -L-arabinopyranosid (9) aus Methyl-3,4-O-isopropyliden- $\beta$ -L-arabinopyranosid<sup>18)</sup>.**

**1,5-Anhydro-3,4-O-isopropyliden-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]-D-arabinit (10) aus 1,5-Anhydro-3,4-O-isopropyliden-D-arabinit<sup>19)</sup>.**

**1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-talopyranose (11) aus 1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden- $\beta$ -D-talopyranose<sup>20)</sup>.**

**1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-allopyranose (12) aus 1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden- $\beta$ -D-allopyranose<sup>21)</sup>.**

*1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-galactopyranose* (13) aus 1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden- $\beta$ -D-galactopyranose<sup>22)</sup>.

*1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-talopyranose* (14) aus 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-talopyranose<sup>22)</sup>.

*1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-mannopyranose* (15) aus 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-mannopyranose<sup>23)</sup>.

*1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-gulopyranose* (16) aus 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-gulopyranose<sup>21)</sup>.

*1,6-Anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-galactopyranose* (17) aus 1,6-Anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranose<sup>24)</sup>.

*1,6-Anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-glucopyranose* (18) aus 1,6-Anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose<sup>25)</sup>.

*Methyl-1,3-O-benzyliden-5-O-methyl-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -L-ribo-2-hexulopyranosid* (19) aus Methyl-1,3-O-benzyliden-5-O-methyl- $\alpha$ -L-ribo-2-hexulopyranosid<sup>26)</sup>.

*Methyl-1,3-O-benzyliden-5-O-methyl-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-lyxo-2-hexulopyranosid* (20) aus Methyl-1,3-O-benzyliden-5-O-methyl- $\beta$ -D-lyxo-2-hexulopyranosid<sup>26)</sup>.

*Methyl-5-O-benzyl-1,3-O-benzyliden-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-lyxo-2-hexulopyranosid* (21) aus Methyl-5-O-benzyl-1,3-O-benzyliden- $\beta$ -D-lyxo-2-hexulopyranosid<sup>26)</sup>.

*Methyl-5-O-benzyl-1,3-O-benzyliden-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -L-ribo-2-hexulopyranosid* (22) aus Methyl-5-O-benzyl-1,3-O-benzyliden- $\alpha$ -L-ribo-2-hexulopyranosid<sup>26)</sup>.

*Methyl-5-O-benzyl-1,3-O-benzyliden-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -L-xylo-2-hexulopyranosid* (23) aus Methyl-5-O-benzyl-1,3-O-benzyliden- $\alpha$ -L-xylo-2-hexulopyranosid<sup>26)</sup>.

*Methyl-1,3-O-benzyliden-5-O-methyl-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-arabino-2-hexulopyranosid* (24) aus Methyl-1,3-O-benzyliden-5-O-methyl- $\beta$ -D-arabino-2-hexulopyranosid<sup>26)</sup>.

*Methyl-5-O-benzyl-1,3-O-benzyliden-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-arabino-2-hexulopyranosid* (25) aus Methyl-5-O-benzyl-1,3-O-benzyliden- $\beta$ -D-arabino-2-hexulopyranosid<sup>26)</sup>.

*Methyl-1,3-O-benzyliden-5-O-tert-butyl-4-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\beta$ -D-arabino-2-hexulopyranosid* (26) aus Methyl-1,3-O-benzyliden-5-O-tert-butyl- $\beta$ -D-arabino-2-hexulopyranosid<sup>26)</sup>.

*Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-bis-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-glucopyranosid* (27) aus Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>27)</sup>.

*Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-bis-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-altropyranosid* (28) aus Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-altropyranosid<sup>28)</sup>.

*Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-bis-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-galactopyranosid* (29) aus Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-galactopyranosid<sup>29)</sup>.

*Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-bis-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-idopyranosid* (30) aus Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-idopyranosid<sup>30)</sup>.

*1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-glucofuranose* (31) aus 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose<sup>31)</sup>.

*1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-allofuranose* (32) aus 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose<sup>32)</sup>.

*1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-gulofuranose* (33) aus 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-gulofuranose<sup>33).</sup>

*(3S)-3-O-[(Methylthio)thiocarbonyl]tetrahydropyran* (34) aus (3S)-Tetrahydro-3-pyranol<sup>34).</sup>

## Literatur

- 1) XIX. Mitteil.: P. Luger, G. Kothe, K. Vangher, H. Paulsen und F. R. Heiker, Carbohydr. Res. **68**, 207 (1979).
- 2) B. Sjöberg, D. J. Cram, L. Wolf und C. Djerassi, Acta Chem. Scand. **16**, 1079 (1962).
- 3) L. Tschugaeff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2244 (1909).
- 4) E. Ruch und A. Schönhofer, Theor. Chim. Acta **10**, 91 (1968); **19**, 225 (1970); E. Ruch, ebenda **11**, 183 (1968); Acc. Chem. Res. **5**, 49 (1972); Angew. Chem. **89**, 67 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 65 (1977).
- 5) J. A. Schellman, J. Chem. Phys. **44**, 55 (1966).
- 6) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1294 (1975). Die Rechnungen wurden mit der IBM-Version von MINDO/3 (QCPE) ausgeführt.
- 7) P. Luger, B. Elvers und H. Paulsen, Chem. Ber. **112**, 3855 (1979), nachstehend.
- 8) P. Luger und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 1579 (1974).
- 9) P. Luger und H. Paulsen, Carbohydr. Res. **51**, 169 (1976).
- 10) W. G. Overend, M. Stacey und J. Staněk, J. Chem. Soc. **1949**, 2841.
- 11) D. A. Prins, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3955 (1948).
- 12) A. N. De Belder und E. Wirén, Carbohydr. Res. **24**, 166 (1972).
- 13) H. Bollinger und D. A. Prins, Helv. Chim. Acta **29**, 1061 (1946).
- 14) H. Huber und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **31**, 1645 (1948).
- 15) H. Hauenstein und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **32**, 22 (1949).
- 16) H. Paulsen und H. Redlich, Chem. Ber. **107**, 2992 (1974).
- 17) J. G. Buchanan und R. M. Saunders, J. Chem. Soc. **1964**, 1791.
- 18) J. Honeyman, J. Chem. Soc. **1946**, 990.
- 19) J. Meisenheimer und H. Jung, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1462 (1972).
- 20) D. Horton und J. S. Jewell, Carbohydr. Res. **4**, 514 (1967).
- 21) K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. **106**, 611 (1973).
- 22) R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2241 (1941).
- 23) A. E. Knauf, R. M. Mann und C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1447 (1941).
- 24) H. Paulsen, Č. Kolář und W. Stenzel, Chem. Ber. **111**, 2358 (1978).
- 25) H. Paulsen und W. Stenzel, Chem. Ber. **111**, 2334 (1978).
- 26) R. Reinhold, Dissertation, Univ. Hamburg 1976.
- 27) D. S. Mathers und G. J. Robertson, J. Chem. Soc. **1933**, 330.
- 28) G. J. Robertson und C. F. Griffith, J. Chem. Soc. **1935**, 1193.
- 29) E. Sorkin und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **28**, 1 (1945).
- 30) E. Sorkin und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **37**, 6 (1954).
- 31) E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 1145 (1895).
- 32) O. Theander, Acta Chem. Scand. **18**, 2209 (1964).
- 33) W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. **102**, 1071 (1969).
- 34) D. Gagnaire, Bull. Soc. Chim. Fr. **1960**, 1813; Ph. L. Durette und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 937 (1974).