

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

118. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

W. BECK · H. A. BRUNE · H. BUDZIKIEWICZ · W. LÜTTKE

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND



1985
HEFT 5

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Jahrgang.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, Telefon (089) 85783830.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er der VCH Verlagsgesellschaft das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetroffener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0.

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 815,- DM zuzügl. Versandkosten; Einzelheft 90,- DM. In diesen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40-42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Verlag und Anzeigenabteilung: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.
Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

For the USA and Canada: Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 478.00 including postage and handling charges. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Phone (305) 428-5566. – Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.

INHALT VON HEFT 5

118. Jahrgang 1985

PHYSIKALISCHE CHEMIE

<i>Fernández Asunción, Görner Helmut und Kisch Horst: Photoinduzierte Elektronenübertragung mit Metaldithiolenen</i>	1936
<i>Gleiter Rolf, Schang Peter, Bloch Martin, Heilbronner Edgar, Bünzli Jean-Claude, Frost David C. und Weiler Larry: Die He(Iσ)-PE-Spektren und Elektronenabsorptionsspektren von Hexafluorocyclobutanon und Tetrafluor-1,2-cyclobutandion</i>	2127

ANORGANISCHE CHEMIE

<i>Gusbeth Petra und Vahrenkamp Heinrich: Aufbau Germylidin-verbrückter Drei- und Vierkerncluster</i>	1746
<i>Gusbeth Petra und Vahrenkamp Heinrich: Umwandlungen von Germylidin-Tricobalt-Clustern durch Donorliganden</i>	1758
<i>Gusbeth Petra und Vahrenkamp Heinrich: Direkter Metallaustausch an Germylidin-Tricobalt-Clustern</i>	1770
<i>Dabkowski Wojciech, Michalski Jan und Skrzypczynski Zbigniew: Anhydride aus Säuren des Phosphors und des Schwefels, 2: Gemischte Anhydride von Phosphor-, Phosphon- und Phosphinsäuren mit Sulfonsäuren und Schwefelsäuremonoimidazolid. Neue Synthesen, neue Verbindungen und ihre Eigenschaften als Phosphorylierungsmittel</i>	1809
<i>Klüfers Peter, Knoll Lothar, Reiners Christiane und Reiß Karl: Darstellung von (η^6-Aren)$_2$Cr$_2$(CO)$_3$-Komplexen mit einer formalen Cr \equiv Cr-Dreifachbindung aus η^6-ArenCr(CO)$_2$NCCH$_3$</i>	1825
<i>Ellermann Jochen und Szucsányi Gyopár: Chemie polyfunktioneller Moleküle, 83: Reaktionen des Bis[μ-<i>N,N</i>-bis(diphenylphosphino)methylamin-<i>P,P'</i>]-μ-carbonyl-bis[chlororhodium(I)](<i>Rh</i>—<i>Rh</i>) mit Alkalimetallhalogeniden, -pseudohalogeniden und Schwefeldioxid</i>	1868
<i>Fernández Asunción, Görner Helmut und Kisch Horst: Photoinduzierte Elektronenübertragung mit Metaldithiolenen</i>	1936
<i>Schmid Günter, Schmidt Frank und Boese Roland: Azaboroliny-Komplexe, XVI: Synthese und Untersuchung von (1,2-Azaboroliny)tricarbonyl-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs</i>	1949
<i>Jutzi Peter, Schlüter Ewald, Pohl Siegfried und Saak Wolfgang: Synthese und Struktur von Lithiumkomplexen mit pentahapto-gebundenen Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden</i>	1959
<i>Meller Anton und Gräbe Claus-Peter: Synthese und Isolierung neuer Germanium(II)-Verbindungen und freier Germylene</i>	2020
<i>Jacksties Wolfgang, Nöth Heinrich und Storch Wolfgang: Beiträge zur Chemie des Bors, 152: 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine und 1,3,2,4-Diazasilaboretidine durch intra- und intermolekulare Cyclokondensation</i>	2030

<i>Lindner</i> Ekkehard und <i>Brösamle</i> Andreas: Darstellung und Eigenschaften von Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XLIV: Einfluß der Ligandensphäre am Mangan auf die Stabilität der fünfgliedrigen Heterocyclen (OC) ₃ LMnPPh ₂ OCH ₂ CH ₂	2134
<i>Lusser</i> Maria und <i>Peringer</i> Paul: Synthese, ³¹ P- und ¹⁹⁹ Hg-NMR-Spektroskopie der achtegliedrigen Ringverbindung [Hg ₂ (μ-dppm) ₂ (DMSO) ₄] ⁴⁺ (⁻ O ₃ SCF ₃) ₄	2140
<i>Nöth</i> Heinrich und <i>Weber</i> Siegfried: Beiträge zur Chemie des Bors, 154: Addition von Trimethylsilyl-Verbindungen und von anderen Elektrophilen an (<i>tert</i> -Butylimino)(tetramethylpiperidino)boran.	2144

ORGANISCHE CHEMIE

<i>Noe</i> Christian R., <i>Knollmüller</i> Max, <i>Wagner</i> Ernst und <i>Völlenkle</i> Horst: Chirale Lactole, IV: Selektivitäten bei Acetalisierungsreaktionen enantiomerenreiner Lactole am Beispiel von Octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2 <i>H</i> -1-benzopyran-2-ol	1733
<i>Kirste</i> Burkhard, <i>Kurreck</i> Harry und <i>Sordo</i> Magdalena: Synthesen und ENDOR-Untersuchungen selektiv deuterierter Galvinoxyl-Radikale. Vollständige Bestimmung der ¹³ C-Hyperfeinkopplungskonstanten von Coppingers Radikal	1782
<i>Stahl</i> Ingfried: 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioloniumsalze, II: Synthese monocyclo-thioacetalisierter 1,3-Diketone aus Silylenolethern	1798
<i>Dabkowski</i> Wojciech, <i>Michalski</i> Jan und <i>Skrzypczynski</i> Zbigniew: Anhydride aus Säuren des Phosphors und des Schwefels, 2: Gemischte Anhydride von Phosphor-, Phosphon- und Phosphinsäuren mit Sulfonsäuren und Schwefelsäuremonoimidazolid. Neue Synthesen, neue Verbindungen und ihre Eigenschaften als Phosphorylierungsmittel	1809
<i>Daub</i> Jörg, <i>Hirmer</i> Gertrud, <i>Jakob</i> Lothar, <i>Maas</i> Gerhard, <i>Pickl</i> Wolfgang, <i>Pirzer</i> Erika und <i>Rapp</i> Knut M.: Die [8 + 2]-Cycloaddition elektronenreicher Heptafulvene: Anwendungsbereich und Stereochemie	1836
<i>Bäumler</i> Angelika, <i>Daub</i> Jörg, <i>Pickl</i> Wolfgang und <i>Rieger</i> Walter: Über die Regiochemie der intermolekularen [8 + 2]-Cycloaddition elektronenreicher Heptafulvene: Synthese 1,2,3-trisubstituierter Hydroazulene	1857
<i>Al-Talib</i> Mahmoud, <i>Jibril</i> Ibrahim, <i>Huttner</i> Gottfried und <i>Jochims</i> Johannes C.: Reaktion von 1-Oxa-3-azabutatrienium-Salzen mit tertiären Carbonsäureamiden	1876
<i>Al-Talib</i> Mahmoud, <i>Jochims</i> , Johannes C., <i>Zsolnai</i> Laszlo und <i>Huttner</i> Gottfried: Darstellung von 2-Azaallenium-Salzen durch Reaktionen von 1-Oxa-3-azabutatrienium-Salzen mit Cyanamiden und Carbodiimiden	1887
<i>Köhler</i> Klaus, <i>Massa</i> Werner, <i>Offermann</i> Guido, <i>Seitz</i> Gunther und <i>Sutrisno</i> Rudianto: Iminokohlenstoff-Dianionen der C ₄ -Reihe mit Cyaniminofunktionen. .	1903
<i>Gleiter</i> Rolf und <i>Dobler</i> Walter: Die Elektronenstruktur von 1,4-disubstituierten Butantetronen	1917
<i>Schumann</i> Dieter, <i>Geirsson</i> Jon und <i>Naumann</i> Anneliese: Bildung von Oxetanen bei der photosensibilisierten Oxidation von Enaminen.	1927

<i>Fuchs</i> Bernhard, <i>Fröhlich</i> Roland und <i>Musso</i> Hans: Anisotropieeffekte konjugierter cyclischer Systeme, VI: Struktur und magnetische Anisotropie mesitylsubstituierter Ferrocene.	1968
<i>Eilbracht</i> Peter und <i>Jelitte</i> Rüdiger: Selektive Reduktion von Cyclohexadienonen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser	1983
<i>Tochtermann</i> Werner, <i>Vagt</i> Uwe und <i>Snatzke</i> Günther: Synthese mittlerer und großer Ringe, X: (+)- und (–)-[6]Paracyclophan-8-carbonsäure aus (+)- und (–)-3,6-Hexanooxepin-4-carbonsäure	1996
<i>Brune</i> Hans Albert, <i>Hess</i> Reiner und <i>Schmidtberg</i> Günter: Synthesen und thermisches Verhalten von <i>cis</i> -Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)platin(II)- und <i>cis</i> -(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)(phenyl)platin(II)-Verbindungen mit Substituenten unterschiedlichen Charakters in den Phenylringen	2011
<i>Fritsche-Lang</i> Wolfram, <i>Wilharm</i> Peter, <i>Hädicke</i> Erich, <i>Fritz</i> Hans und <i>Prinzbach</i> Horst: 2,4-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-Gerüste aus <i>cis</i> -Benzoltrioxid.	2044
<i>Gotthardt</i> Hans und <i>Blum</i> Joachim: Synthese von 4-Oxo-4 <i>H</i> -benzothiazolo[3,2- <i>a</i>]pyrimidin-1-ium-2-olaten und ihre Cycloadditionen an elektronenarme und elektronenreiche Alkine sowie an <i>o</i> -Chloranil	2079
<i>Keppeler</i> Uwe, <i>Kobel</i> Wolfram, <i>Siehl</i> Hans-Ullrich und <i>Hanack</i> Michael: (Phthalocyaninato)eisen(II)- und -ruthenium(II)-Verbindungen mit Isocyaniden als axialen Liganden	2095
<i>Maas</i> Gerhard, <i>Gümbel</i> Helmut, <i>Weise</i> Gisela und <i>Regitz</i> Manfred: Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, 58. Dikation-ether, 5: Formamidinium-substituierte Diazophosphoryl-Verbindungen: Synthese, Eigenschaften und Reaktionen zu Tetrazolen	2105
<i>Budzelaar</i> Peter H. M., <i>Dietrich</i> Hans, <i>Macheleid</i> Jürgen, <i>Weiss</i> Robert und <i>Schleyer</i> von <i>Ragué</i> Paul: Molekulare und elektronische Struktur von Dipiperidinoquadratain.	2118
<i>Gleiter</i> Rolf, <i>Schang</i> Peter, <i>Bloch</i> Martin, <i>Heilbronner</i> Edgar, <i>Bünzli</i> Jean-Claude, <i>Frost</i> David C. und <i>Weiler</i> Larry: Die $\text{He(I}\alpha)$ -PE-Spektren und Elektronenabsorptionsspektren von Hexafluorcyclobutanon und Tetrafluor-1,2-cyclobutandion	2127
<i>Rücker</i> Christoph: Über die Bildung von 1,1,2,3-Tetrachlor-2,3-diethoxycyclopropan bei phasentransferkatalysierten Dichlorcyclopropanierungen	2137
<i>Peters</i> Karl und <i>Schnering</i> von Hans Georg: Die Kristallstruktur von Bis(<i>p</i> -chlorphenyl)cyclopropenon – eine Berichtigung.	2147
<i>Saalfrank</i> Rolf W., <i>Paul</i> Winfried und <i>Schierling</i> Peter: “Push-pull”-substituierte Allene, VIII: 1,2-Bismethylen cyclobutane und Pyrano-pyrane: Dimere von unterschiedlich substituierten Donor/Akzeptor-Allenen	2150

CONTENTS OF No. 5

PHYSICAL CHEMISTRY

- Fernández Asunción, Görner Helmut, and Kisch Horst*: Photoinduced Electron Transfer with Metal Dithiolenes 1936
- Gleiter Rolf, Schang Peter, Bloch Martin, Heilbronner Edgar, Bünzli Jean-Claude, Frost David C., and Weiler Larry*: The He(I α) PE Spectra and Electronic Absorption Spectra of Hexafluorocyclobutanone and of Tetrafluoro-1,2-cyclobutanedione 2127

INORGANIC CHEMISTRY

- Gusbeth Petra and Vahrenkamp Heinrich*: Buildup of Germlyidyne-bridged Tri- and Tetranuclear Clusters. 1746
- Gusbeth Petra and Vahrenkamp Heinrich*: Conversions of Germlyidyne Tricobalt Clusters by Donor Ligands 1758
- Gusbeth Petra and Vahrenkamp Heinrich*: Direct Metal Exchange in Germlyidyne Tricobalt Clusters. 1770
- Dabkowski Wojciech, Michalski Jan, and Skrzypczynski Zbigniew*: Anhydrides of Phosphorus and Sulfur Acids, 2: Mixed Anhydrides of Phosphoric, Phosphonic, and Phosphinic Acids with Sulfonic Acids and Sulfuric Monoimidazolidine. New Methods of Synthesis, Novel Structures, Phosphorylating Properties 1809
- Klüfers Peter, Knoll Lothar, Reiners Christiane, and Reiß Karl*: Synthesis of (η^6 -arene)₂Cr₂(CO)₃ Complexes Containing a Formal Cr \equiv Cr Triple Bond Starting from η^6 -areneCr(CO)₂NCCH₃ 1825
- Ellermann Jochen and Szucsányi Gyopár*: Chemistry of Polyfunctional Molecules, 83: Reactions of Bis[μ -*N,N*-bis(diphenylphosphino)methylamine-*P,P'*]- μ -carbonyl-bis[chlororhodium(I)](*Rh*—*Rh*) with Alkali Metals Halides, Pseudohalides, and Sulfur Dioxide. 1868
- Fernández Asunción, Görner Helmut, and Kisch Horst*: Photoinduced Electron Transfer with Metal Dithiolenes 1936
- Schmid Günter, Schmidt Frank, and Boese Roland*: Azaborolinyll Complexes, XVI: Synthesis and Investigation of (1,2-Azaborolinyll)tricarbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten 1949
- Jutzi Peter, Schlüter Ewald, Pohl Siegfried, and Saak Wolfgang*: Synthesis and Structure of Lithium Complexes with *pentahapto*-Bonded Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl Ligands. 1959
- Meller Anton and Gräbe Claus-Peter*: Synthesis and Isolation of New Germanium(II) Compounds and of Free Germylenes 2020
- Jacksties Wolfgang, Nöth Heinrich, and Storch Wolfgang*: Contributions to the Chemistry of Boron, 152: 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidines and 1,3,2,4-Diazasilaboretidines Prepared via Intra- and Intermolecular Cyclocondensation 2030

<i>Lindner Ekkehard and Brösamle Andreas: Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XLIV: Influence of the Ligand Sphere at Manganese on the Stability of the Five-membered Heterocycles (OC)₃-LMnPPh₂OCH₂CH₂</i>	2134
<i>Lusser Maria and Peringer Paul: Synthesis, ³¹P and ¹⁹⁹Hg NMR Spectroscopy of the Eight-membered Ring Compound [Hg₂(μ-dppm)₂(DMSO)₄]⁴⁺(-O₃SCF₃)₄</i>	2140
<i>Nöth Heinrich and Weber Siegfried: Contributions to the Chemistry of Boron, 154: Addition of Trimethylsilyl Compounds and Some Other Electrophiles to (tert-Butylimino)(tetramethylpiperidino)borane</i>	2144

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Noe Christian R., Knollmüller Max, Wagner Ernst, and Völlenkle Horst: Chiral Lactols, IV: Selectivities in Acetal Formation Reactions of Enantiomerically Pure Lactols using Octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2H-1-benzopyran-2-ol as a Model.</i>	1733
<i>Kirste Burkhard, Kurreck Harry, and Sordo Magdalena: Synthesis and ENDOR Studies of Selectively Deuterated Galvinoxyl Radicals. Complete Determination of the ¹³C Hyperfine Coupling Constants of Coppinger's Radical</i>	1782
<i>Stahl Ingfried: 1,3-Dithienium- and 1,3-Dithiolonium Salts, II: Synthesis of Monocyclthioacetalized 1,3-Diketones from Silyl Enol Ethers</i>	1798
<i>Dabkowski Wojciech, Michalski Jan, and Skrzypczynski Zbigniew: Anhydrides of Phosphorus and Sulfur Acids, 2: Mixed Anhydrides of Phosphoric, Phosphonic, and Phosphinic Acids with Sulfonic Acids and Sulfuric Monoimidazolid. New Methods of Synthesis, Novel Structures, Phosphorylating Properties</i>	1809
<i>Daub Jörg, Hirmer Gertrud, Jakob Lothar, Maas Gerhard, Pickl Wolfgang, Pirzer Erika, and Rapp Knut M.: [8 + 2] Cycloadditions of Electron-rich Heptafulvenes: Scope of the Reaction and Stereochemistry</i>	1836
<i>Bäumler Angelika, Daub Jörg, Pickl Wolfgang, and Rieger Walter: Regiochemistry of the Intermolecular [8 + 2] Cycloaddition of Electron-rich Heptafulvenes: Syntheses of 1,2,3-Trisubstituted Hydroazulenes</i>	1857
<i>Al-Talib Mahmoud, Jibril Ibrahim, Huttner Gottfried, and Jochims Johannes C.: Reaction of 1-Oxa-3-azabutatrienium Salts with Tertiary Carboxamides</i>	1876
<i>Al-Talib Mahmoud, Jochims, Johannes C., Zsolnai Laszlo, and Huttner Gottfried: 2-Azaallenium Salts from the Reaction of 1-Oxa-3-azabutatrienium Salts with Cyanamides and Carbodiimides.</i>	1887
<i>Köhler Klaus, Massa Werner, Offermann Guido, Seitz Gunther, and Sutrisno Rudianto: Iminocarbon Dianions of the C₄-Series with Cyanoimino Groups</i>	1903
<i>Gleiter Rolf and Dobler Walter: The Electronic Structure of 1,4-Disubstituted Butanetetrones.</i>	1917
<i>Schumann Dieter, Geirsson Jon, and Naumann Anneliese: Formation of Oxetanes via Photo-sensitized Oxidation of Enamines</i>	1927
<i>Fuchs Bernhard, Fröhlich Roland, and Musso Hans: Anisotropy Effects of Conjugated Cyclic Systems, VI: Structure and Magnetic Anisotropy of Mesityl-substituted Ferrocenes.</i>	1968

<i>Eilbracht</i> Peter and <i>Jelitte</i> Rüdiger: Selective Reduction of Cyclohexadienones with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and Water	1983
<i>Tochtermann</i> Werner, <i>Vagt</i> Uwe, and <i>Snatzke</i> Günther: Synthesis of Medium and Large Rings, X: (+)- and (–)-[6]Paracyclophane-8-carboxylic Acid from (+)- and (–)-3,6-Hexanooxepin-4-carboxylic Acid	1996
<i>Brune</i> Hans Albert, <i>Hess</i> Reiner, and <i>Schmidtberg</i> Günter: Syntheses and Properties of <i>cis</i> -Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)platinum(II)- and <i>cis</i> -(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-(phenyl)platinum(II) Compounds with Substituents of Different Electronic Character in the Phenyl Rings.....	2011
<i>Fritsche-Lang</i> Wolfram, <i>Wilharm</i> Peter, <i>Hädicke</i> Erich, <i>Fritz</i> Hans, and <i>Prinzbach</i> Horst: 2,4-Diazabicyclo[3.3.1]nonane Skeletons from <i>cis</i> -Benzene Trioxide ...	2044
<i>Gotthardt</i> Hans and <i>Blum</i> Joachim: Synthesis of 4-Oxo-4 <i>H</i> -benzothiazolo[3,2- <i>a</i>]pyrimidin-1-ium-2-olates and their Cycloaddition Reactions to Electron-poor and Electron-rich Alkynes as well as to <i>o</i> -Chloranil	2079
<i>Keppeler</i> Uwe, <i>Kobel</i> Wolfram, <i>Siehl</i> Hans-Ullrich, and <i>Hanack</i> Michael: (Phthalocyaninato)iron(II)- and -ruthenium(II) Compounds with Isocyanides as Axial Ligands	2095
<i>Maas</i> Gerhard, <i>Gümbel</i> Helmut, <i>Weise</i> Gisela, and <i>Regitz</i> Manfred: Investigations on Diazo Compounds and Azides, 58. Dication Ethers, 5: Formamidineum-substituted Diazophosphoryl Compounds: Synthesis, Properties, and Reactions Leading to Tetrazoles	2105
<i>Budzelaar</i> Peter H. M., <i>Dietrich</i> Hans, <i>Macheleid</i> Jürgen, <i>Weiss</i> Robert, and <i>Schleyer</i> von <i>Ragué</i> Paul: The Molecular and Electronic Structure of Dipiperidino-squaraine.....	2118
<i>Gleiter</i> Rolf, <i>Schang</i> Peter, <i>Bloch</i> Martin, <i>Heilbronner</i> Edgar, <i>Bünzli</i> Jean-Claude, <i>Frost</i> David C., and <i>Weiler</i> Larry: The He(I α) PE Spectra and Electronic Absorption Spectra of Hexafluorocyclobutanone and of Tetrafluoro-1,2-cyclobutanedione	2127
<i>Rücker</i> Christoph: On the Formation of 1,1,2,3-Tetrachloro-2,3-diethoxycyclopropane in Phase Transfer Catalysed Dichlorocyclopropanations.....	2137
<i>Peters</i> Karl and <i>Schnering</i> von Hans Georg: Crystal Structure of Bis(<i>p</i> -chlorophenyl)cyclopropenone — A Correction.....	2147
<i>Saalfrank</i> Rolf W., <i>Paul</i> Winfried, and <i>Schierling</i> Peter: Push-Pull Substituted Allenes, VIII: 1,2-Bismethylenecyclobutanes and Pyrano-pyrans: Dimers from Differently Substituted Donor/Acceptor Allenes.....	2150

AUTORENREGISTER

<i>Al-Talib, M., Jibril, I., Huttner, G.</i>	<i>Heilbronner, E., Bünzli, J.-C.,</i>
und <i>Jochims, J. C.</i> 1876	<i>Frost, D. C. und Weiler, L.</i> 2127
–, <i>Jochims, J. C., Zsolnai, L.</i>	<i>Görner, H. s. Fernández, A.</i> 1936
und <i>Huttner, G.</i> 1887	<i>Gotthardt, H. und Blum, J.</i> 2079
<i>Bäumler, A., Daub, J., Pickl, W.</i>	<i>Gräbe, C.-P. s. Meller, A.</i> 2020
und <i>Rieger, W.</i> 1857	<i>Gümbel, H. s. Maas, C.</i> 2105
<i>Bloch, M. s. Gleiter, R.</i> 2127	<i>Gusbeth, P. und</i>
<i>Blum, J. s. Gotthardt, H.</i> 2079	<i>Vahrenkamp, H.</i> ... 1746, 1758, 1770
<i>Boese, R. s. Schmid, G.</i> 1949	<i>Hädicke, E. s. Fritsche-Lang, W.</i> 2044
<i>Brösamle, A. s. Lindner, E.</i> 2134	<i>Hanack, M. s. Keppeler, U.</i> 2095
<i>Brune, H. A., Hess, R. und</i>	<i>Heilbronner, E. s. Gleiter, R.</i> 2127
<i>Schmidtberg, G.</i> 2011	<i>Hess, R. s. Brune, H. A.</i> 2011
<i>Budzelaar, P. H. M., Dietrich, H.,</i>	<i>Hirmer, G. s. Daub, J.</i> 1836
<i>Macheleid, J., Weiss, R.</i>	<i>Huttner, G. s. Al-Talib, M.</i> ... 1876, 1887
und <i>Schleyer, von, Ragué, P.</i> 2118	<i>Jacksties, W., Nöth, H.</i>
<i>Bünzli, J.-C. s. Gleiter, R.</i> 2127	und <i>Storch, W.</i> 2030
<i>Dabkowski, W., Michalski, J.</i>	<i>Jakob, L. s. Daub, J.</i> 1836
und <i>Skrzypczynski, Z.</i> 1809	<i>Jelitte, R. s. Eilbracht, P.</i> 1983
<i>Daub, J., Hirmer, G., Jakob, L.,</i>	<i>Jibril, I. s. Al-Talib, M.</i> 1876
<i>Maas, G., Pickl, W., Pirzer, E.</i>	<i>Jochims, J. C. s. Al-Talib, M.</i> . 1876, 1887
und <i>Rapp, K. M.</i> 1836	<i>Jutzi, P., Schlüter, E., Pohl, S.</i>
– s. <i>Bäumler, A.</i> 1857	und <i>Saak, W.</i> 1959
<i>Dietrich, H. s. Budzelaar, P. H. M.</i> .. 2118	<i>Keppeler, U., Kobel, W.,</i>
<i>Dobler, W. s. Gleiter, R.</i> 1917	<i>Siehl, H.-U. und Hanack, M.</i> ... 2095
<i>Eilbracht, P. und Jelitte, R.</i> 1983	<i>Kirste, B., Kurreck, H.</i>
<i>Ellermann, J. und Szucsányi, G.</i> 1868	und <i>Sordo, M.</i> 1782
<i>Fernández, A., Görner, H.</i>	<i>Kisch, H. s. Fernández, A.</i> 1936
und <i>Kisch, H.</i> 1936	<i>Klüfers, P., Knoll, L., Reiners, C.,</i>
<i>Fritsche-Lang, W., Wilharm, P.,</i>	und <i>Reiß, K.</i> 1825
<i>Hädicke, E., Fritz, H.</i>	<i>Knoll, L. s. Klüfers, P.</i> 1825
und <i>Prinzbach, H.</i> 2044	<i>Knollmüller, M. s. Noe, C. R.</i> 1733
<i>Fritz, H. s. Fritsche-Lang, W.</i> 2044	<i>Kobel, W. s. Keppeler, U.</i> 2095
<i>Fröhlich, R. s. Fuchs, B.</i> 1968	<i>Köhler, K., Massa, W., Offermann, G.</i>
<i>Frost, D. C. s. Gleiter, R.</i> 2127	<i>Seitz, G. und Sutrisno, R.</i> 1903
<i>Fuchs, B., Fröhlich, R.</i>	<i>Kurreck, H. s. Kirste, B.</i> 1782
und <i>Musso, H.</i> 1968	<i>Lindner, E. und Brösamle, A.</i> 2134
<i>Geirsson, J. s. Schumann, D.</i> 1927	<i>Lusser, M. und Peringer, P.</i> 2140
<i>Gleiter, R. und Dobler, W.</i> 1917	<i>Maas, G., Gümbel, H., Weise, G.</i>
–, <i>Schang, P., Bloch, M.,</i>	und <i>Regitz, M.</i> 2105

— s. Daub, J.	1836	Schleyer, von, Ragué, P.	
Macheleid, J.		s. Budzelaar, P. H. M.	2118
s. Budzelaar, P. H. M.	2118	Schlüter, E. s. Jutzi, P.	1959
Massa, W. s. Köhler, K.	1903	Schmid, G., Schmidt, F.	
Meller, A. und Gräbe, C.-P.	2020	und Boese, R.	1949
Michalski, J. s. Dabkowski, W.	1809	Schmidt, F. s. Schmid, G.	1949
Musso, H. s. Fuchs, B.	1968	Schmidtberg, G. s. Brune, H. A.	2011
Naumann, A. s. Schumann, D.	1927	Schnering, von, H. G. s. Peters, K. ...	2147
Noe, C. R., Knollmüller, M.,		Schumann, D., Geirsson, J.	
Wagner, E. und Völlenkne, H. ...	1733	und Naumann, A.	1927
Nöth, H. und Weber, S.	2144	Seitz, G. s. Köhler, K.	1903
— s. Jacksties, W.	2030	Siehl, H.-U. s. Keppeler, U.	2095
Offermann, G. s. Köhler, K.	1903	Skrzypczynski, Z. s. Dabkowski, W. ...	1809
Paul, W. s. Saalfrank, R. W.	2150	Snatzke, G. s. Tochtermann, W.	1996
Peringer, P. s. Lusser, M.	2140	Sordo, M. s. Kirste, B.	1782
Peters, K. und Schnering, von, H. G. .	2147	Stahl, I.	1798
Pickl, W. s. Bäumler, A.	1857	Storch, W. s. Jacksties, W.	2030
— s. Daub, J.	1836	Sutrisno, R. s. Köhler, K.	1903
Pirzer, E. s. Daub, J.	1836	Szucsányi, G. s. Ellermann, J.	1868
Pohl, S. s. Jutzi, P.	1959	Tochtermann, W., Vagt, U.	
Prinzbach, H. s. Fritsche-Lang, W. ...	2044	und Snatzke, G.	1996
Rapp, K. M. s. Daub, J.	1836	Vagt, U. s. Tochtermann, W.	1996
Regitz, M. s. Maas, G.	2105	Vahrenkamp, H.	
Reiners, C. s. Klüfers, P.	1825	s. Gusbeth, P.	1746, 1758, 1770
Reiß, K. s. Klüfers, P.	1825	Völlenkne, H. s. Noe, C. R.	1733
Rieger, W. s. Bäumler, A.	1857	Wagner, E. s. Noe, C. R.	1733
Rücker, C.	2137	Weber, S. s. Nöth, H.	2144
Saak, W. s. Jutzi, P.	1959	Weiler, L. s. Gleiter, R.	2127
Saalfrank, R. W., Paul, W.		Weise, G. s. Maas, G.	2105
und Schierling, P.	2150	Weiss, R. s. Budzelaar, P. H. M.	2118
Schang, P. s. Gleiter, R.	2127	Wilharm, P. s. Fritsche-Lang, W.	2044
Schierling, P. s. Saalfrank, R. W.	2150	Zsolnai, L. s. Al-Talib, M.	1887

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

118. JAHRGANG · HEFT 5 · SEITE 1733 – 2156

Dieses Heft wurde am 3. Mai 1985 ausgegeben.



Chirale Lactole, IV¹⁾

Selektivitäten bei Acetalisierungsreaktionen enantiomerenreiner Lactole am Beispiel von Octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran-2-ol

Christian R. Noe^{*a}, *Max Knollmüller*^a, *Ernst Wagner*^a und *Horst Völlenklee*^b

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Wien^a,
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, und

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie der Technischen Universität Wien^b,
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

Eingegangen am 24. April 1984

Eine Synthese für das Lactol **1** wird beschrieben und seine Eignung als Reagens zur Racematrennung an einigen Beispielen gezeigt. Aufgrund einer Röntgenstruktur und konformationsanalytischer Überlegungen wird eine allgemeine Regel erarbeitet, nach welcher die Absolute Konfiguration acyclischer Alkyl-aryl-carbinole aus dem Verlauf der Acetalisierungsreaktion eines enantiomerenreinen Lactols mit dem racemischen Alkohol vorhergesagt werden kann.

Chiral Lactols, IV¹⁾

Selectivities in Acetal Formation Reactions of Enantiomerically Pure Lactols using Octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran-2-ol as a Model

A synthesis of the lactol **1** is described and its application as a reagent for the resolution of racemates is demonstrated in several examples. By means of *X*-ray and conformation analysis a general rule is given, which allows to predict the absolute configuration of acyclic alkyl-aryl-carbinols from the course of acetal formation between an enantiomerically pure lactol and the racemic alcohol.

In einer Reihe von Arbeiten wurde über die Synthese des Lactols **1**²⁾ und seine Anwendung einerseits als Reagens zur Racemattrennung von Alkoholen, Thiolen und

Chem. Ber. **118**, 1733 – 1745 (1985)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985

0009 – 2940/85/0505 – 1733 \$ 02.50/0

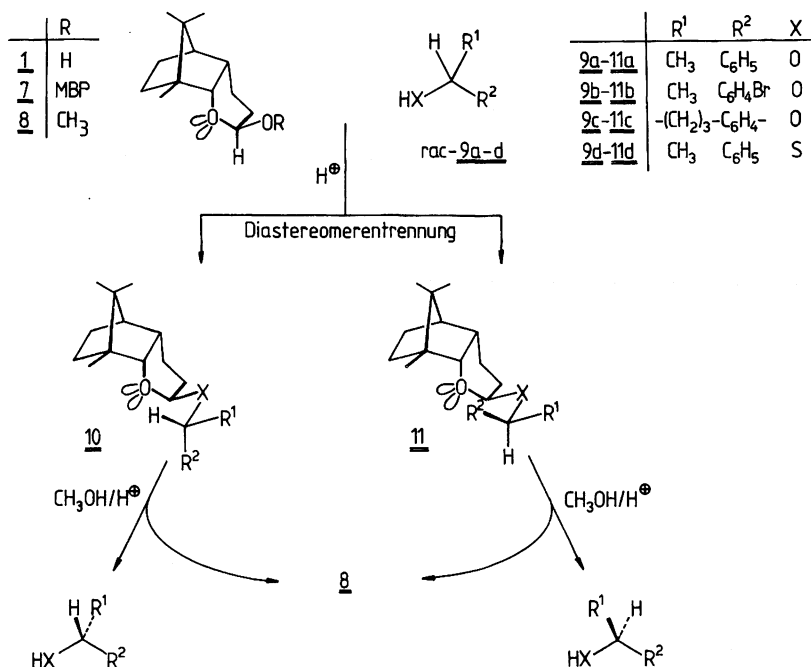
Für das bekannte Zwischenprodukt **4**⁵⁾ wurde folgende effizientere Synthese entwickelt: Camphercarbonsäure-methylester **2** wurde in einer Michael-Addition mit Acrylester zu **3**⁶⁾ umgesetzt, das beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure **4** lieferte⁷⁾. Dessen Natriumborhydrid-Reduktion führte nach saurer Aufarbeitung zu einem Gemisch aus Lacton **5** und Hydroxysäure **6**, wobei im Vergleich zur Reduktion von Campheressigsäure²⁾ ein etwas höherer Anteil des *exo*-Hydroxyproduktes **6** beobachtet wurde. Das Lacton **5** wurde mit Diisobutylaluminiumhydrid zum Lactol **1** reduziert.

Acetalisierungsreaktionen und Racemattrennungen

Das reaktive Verhalten von **1** entsprach weitgehend dem von **I**. Unter Säurekatalyse fand Selbstacetalisierung zu **7** statt, mit Methanol wurde **1** zum Methylacetal **8** umgesetzt, wobei – wie erwartet – nur ein Anomeres gefunden wurde. In den Kernresonanzspektren von Fünfring- und Sechsring-Modell wurden weitgehende Analogien und eine ausgezeichnete Korrelierbarkeit der chemischen Verschiebungen gefunden, welche für die Sechsring-Verbindungen eine Zuordnung als α (*exo*)-Anomere⁸⁾ erlaubte.

Entsprechend Schema 3 wurde die Eignung von **1** als Reagens zur Racemattrennung untersucht.

Schema 3



Die Acetalisierungen erfolgten mit den racemischen Alkoholen *rac-9a-c* sowie dem Thiol *rac-9d* unter den beschriebenen Bedingungen³⁾. In jedem Fall bildeten sich zwei diastereomere Acetale **10** und **11** mit deutlich unterschiedlichen *R_F*-Werten im Dünnschichtchromatogramm.

schichtchromatogramm. Wie die Acetale des Lactols **I** ließen sich auch hier die Diastereomeren säulenchromatographisch gut trennen. Im Falle der racemischen Alkohole **9a** und **b** trat die erwartete Enantiomer-Selektivität der Acetalisierungsreaktion auf, wobei das beobachtete Ausmaß der Selektivität von **10**: **11** = 2:1 (bei vierfach molarem Überschuß von *rac*-**9**) den bei **I** beobachteten Werten entsprach³⁾. Bei der Acetalisierung des Thiols **9d** wurde auch hier keine bevorzugte Reaktion eines der Enantiomeren beobachtet (vgl. Lit.³⁾). Auch die erwarteten Abschirmungseffekte in den Protonenresonanzspektren der diastereomeren Acetale konnten bei den Racematen **9a**, **b** und **d** in gleicher Weise wie bei **I** beobachtet werden: So liegen in den Spektren von **10a**, **b** und **d** die Signale der Protonen an C-2 bei höherem Feld (**10a**: $\Delta\delta = 0.35$ ppm) und der Protonen an C-8a bei tieferem Feld (**10a**: $\Delta\delta = 0.28$ ppm) als bei den Acetalen **11a**, **b** und **d**. Bei diesen findet man außerdem eine starke Hochfeldverschiebung der Protonen der Methylgruppe an C-8⁹⁾. Aufgrund der zu **I** analogen Ergebnisse konnte die vollständige Relativkonfiguration der Acetale und damit die Absolutkonfiguration der durch Methanolysen erhaltenen getrennten Alkohole **9a** und **b** sowie des Thiols **9d** festgelegt werden: Die Diastereomeren **10a**, **b** und **d** wurden als Acetale von (*R*)-**9a**, **b** und **d**, die Diastereomeren **11a**, **b** und **d** als Acetale von (*S*)-**9a**, **b** und **d** bestimmt. Die für die getrennten Enantiomeren **9** erhaltenen Drehwerte bestätigen diese Zuordnungen.

Bei 1-Tetralol (**9c**) wurden weder die geschilderten Abschirmungseffekte in den Spektren der Diastereomeren **10c** und **11c** beobachtet, noch eine Enantiomer-Selektivität der Acetalisierung. Dies entsprach durchaus den Erwartungen, da – im Gegensatz zu den anderen Beispielen – in diesem Fall der Benzolring keine freie Drehbarkeit besitzt, so daß die Einstellung jener bevorzugten Konformationen, welche in den anderen Fällen sowohl die Abschirmungseffekte als auch die Enantiomer-Selektivität der Acetalisierung bewirken (vgl. Lit.³⁾), nicht möglich ist.

Röntgenstrukturanalyse von **11a***)

Während im Fall des Modells **I** das (*R*)-Phenylethylacetal kristallin erhalten und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen worden war, ergab sich nunmehr mit dem kristallinen Diastereomeren **11a** die Möglichkeit, ein (*S*)-Phenylethylacetal mittels Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen.

Ein Kristall mit den Abmessungen $0.12 \times 0.16 \times 0.30$ mm wurde auf einem Vierkreisdiffractometer (PW 1100) mit Mo- K_α -Strahlung vermessen. Kristallographische Daten: $a = 1933.6(2)$, $b = 1454.1(1)$ und $c = 650.74(4)$ pm; Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19); $Z = 4$; $D_x = 1.142$ gcm⁻³. Die Reflexe wurden bis $\omega = 24^\circ$ mit ω -Scans ($1^\circ/\text{min}$) gemessen; von den 1694 unabhängigen, nicht ausgelöschten Reflexen wiesen 935 Intensitäten $\geq 2\sigma(I)$ auf. Nach Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (MULTAN 78¹⁰⁾) erfolgte die Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (SHELX 76¹¹⁾). Die Wasserstoffatome wurden auf geometrisch ermittelten Positionen in die Rechnung eingesetzt und mit der Phenylgruppe bzw. den vier Methyl-Kohlenstoffatomen zusammen als starre Gruppen verfeinert (C–C-Abstand Phenyl 139.5 pm; C–H-Abstand 108 pm).

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50862, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die beiden Sauerstoffatome wurden mit anisotropen, alle übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktoren gerechnet, wobei für die Phenyl-, Methyl- und die sekundären und tertiären Wasserstoffatome zusammen je ein gemeinsamer Temperaturkoeffizient eingesetzt wurde: $U = 1600, 800$ und 560 pm^2 in obiger Reihenfolge. Die in Tab. 1 angeführten Parameter stammen aus einer Verfeinerung mit allen 1694 gemessenen Reflexen und folgenden R -Werten: $R = 0.150$ und $R_w = 0.120$ mit $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.001 F^2)$. Berücksichtigt man in der Verfeinerung nur die 935 beobachteten Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, so reduziert sich der R -Wert zwar auf 0.092, die Standardabweichungen liegen aber deutlich höher.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturparameter (in $\text{pm}^2 \times 10^{-4}$) von **11a** mit Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern

Atom	x	y	z	U_{iso}	Atom	x	y	z
C2	0.5744(4)	0.0574(6)	0.443(1)	0.053(2)	H21	0.551	0.002	0.357
C3	0.6472(4)	0.0293(6)	0.514(1)	0.059(2)	H31	0.650	-0.045	0.519
C4	0.7002(4)	0.0652(5)	0.367(1)	0.053(2)	H32	0.657	0.057	0.665
C4a	0.6988(4)	0.1685(5)	0.381(1)	0.045(2)	H41	0.751	0.040	0.409
C5	0.7352(4)	0.2284(5)	0.216(1)	0.044(2)	H42	0.688	0.044	0.213
C6	0.7140(4)	0.1957(6)	-0.001(1)	0.064(3)	H4a1	0.726	0.177	0.525
C7	0.6380(4)	0.2268(5)	-0.015(1)	0.051(2)	H51	0.791	0.228	0.237
C8	0.6243(3)	0.2760(5)	0.191(1)	0.039(2)	H61	0.718	0.122	-0.015
C8a	0.6224(4)	0.2036(5)	0.362(1)	0.042(2)	H62	0.745	0.228	-0.118
C9	0.6972(4)	0.3199(5)	0.231(1)	0.049(2)	H71	0.631	0.273	-0.142
C10	0.5627(4)	0.3400(5)	0.194(1)	0.057(2)	H72	0.604	0.168	-0.033
C11	0.7041(5)	0.3678(6)	0.443(1)	0.071(3)	H8a1	0.604	0.230	0.508
C12	0.7192(5)	0.3912(6)	0.068(1)	0.068(3)	H101	0.574	0.395	0.089
C13	0.4620(4)	0.0869(5)	0.586(1)	0.059(2)	H102	0.518	0.303	0.143
C14	0.4274(6)	0.0467(8)	0.774(2)	0.112(4)	H103	0.552	0.369	0.346
C15	0.4416(3)	0.1854(3)	0.550(1)	0.050(2)	H111	0.677	0.338	0.572
C16	0.4625(3)	0.2505(3)	0.695(1)	0.063(2)	H112	0.758	0.373	0.482
C17	0.4427(3)	0.3422(3)	0.673(1)	0.088(3)	H113	0.684	0.436	0.410
C18	0.4020(3)	0.3689(3)	0.506(1)	0.089(3)	H121	0.717	0.359	-0.081
C19	0.3811(3)	0.3038(3)	0.362(1)	0.087(3)	H122	0.686	0.451	0.071
C20	0.4009(3)	0.2121(3)	0.383(1)	0.075(3)	H123	0.772	0.413	0.100
O1	0.5753(2)	0.1319(3)	0.302(1)	0.048*	H131	0.446	0.053	0.446
O2	0.5352(3)	0.0753(3)	0.621(1)	0.058*	H141	0.373	0.062	0.751
					H142	0.434	-0.026	0.795
					H143	0.446	0.082	0.908
					H161	0.494	0.230	0.824
					H171	0.459	0.393	0.785
					H181	0.387	0.440	0.489
					H191	0.350	0.324	0.232
					H201	0.385	0.162	0.271

* Aus anisotropen Parametern berechnet

Der Pyranring liegt in einer leicht verdrehten Boat-Form vor und hat die aus den Kopplungskonstanten des Protonenspektrums abgeleitete Ringkonformation (2-H nahezu triplettsche Kopplung). Auch die Konformation des chiralen Alkoxyrestes korreliert ausgezeichnet mit der aus den Spektren ermittelten Konformation in Lösung.

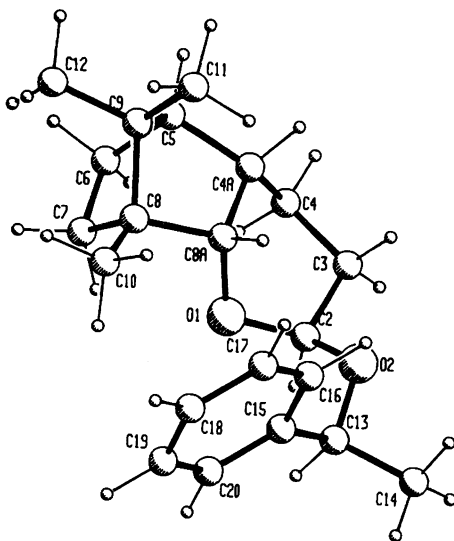


Abb. 1. Molekülstruktur von 11a

Tab. 2. Wichtige interatomare Abstände, Winkel und Torsionswinkel der Verbindung 11a; die Standardabweichungen der Abstände betragen ca. 1 pm, die der Winkel sind in Klammern angeführt

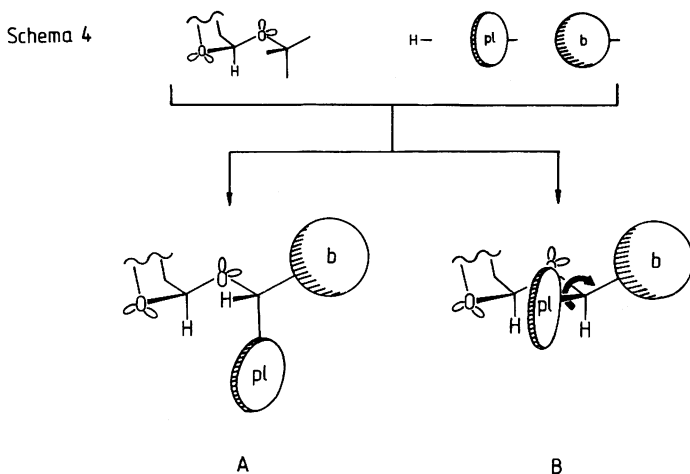
Abstände (pm)			Winkel (°)		Torsionswinkel (°)		
O1 - C2	142		C8a - O1 - C2	112,8 (5)	C8a - O1 - C2 - C3		-43,4
O1 - C8a	144		O1 - C2 - C3	112,7 (6)	O1 - C2 - C3 - C4		-18,8
C2 - C3	154		O2 - C2 - O1	113,4 (6)	C2 - C3 - C4 - C4a		65,8
C3 - C4	150		O2 - C2 - C3	107,1 (7)	C3 - C4 - C4a - C8a		-49,7
C4 - C4a	151		C2 - C3 - C4	110,2 (7)	C4 - C4a - C8a - O1		-9,6
C4a - C8a	157		C3 - C4 - C4a	107,3 (7)	C4a - C8a - O1 - C2		59,1
C4a - C5	155		C4 - C4a - C5	120,6 (7)	C8a - O1 - C2 - O2		78,5
C5 - C9	152		C4 - C4a - C8a	109,8 (6)	C13 - O2 - C2 - O1		65,5
C5 - C6	155		C5 - C4a - C8a	100,9 (6)	C13 - O2 - C2 - C3		-169,5
C6 - C7	154		C4a - C5 - C6	109,9 (6)	C14 - C13 - O2 - C2		145,6
C7 - C8	154		C5 - C6 - C7	102,4 (7)	C15 - C13 - O2 - C2		-91,8
C8 - C8a	153		C6 - C7 - C8	104,4 (7)	C16 - C15 - C13 - O2		-52,4
C8 - C9	157		C7 - C8 - C8a	108,4 (5)	C20 - C15 - C13 - O2		130,1
C8 - C10	151		C5 - C9 - C8	93,9 (5)			
C9 - C11	155		C8 - C8a - O1	108,7 (6)			
C9 - C12	154		C8 - C8a - C4a	105,0 (6)			
C2 - O2	141		C4a - C8a - O1	112,5 (5)			
O2 - C13	144		C2 - O2 - C13	114,6 (7)			
C13 - C14	151		O2 - C13 - C14	105,0 (8)			
C13 - C15	150		O2 - C13 - C15	113,2 (6)			
			C14 - C13 - C15	112,1 (8)			

Der Alkoxyrest ist so gerichtet, daß eine Stabilisierung durch den *exo*-anomeren Effekt möglich ist (Tab. 2). Die raumerfüllende Methylgruppe des Alkoxyrestes ist vom Pyranring weggerichtet. Der Phenylring ist unter dem Einfluß der nichtbindenden Wechselwirkungen¹²⁾ um 33° im Uhrzeigersinn aus der gestaffelten Anordnung, in welcher er dem Pyransauerstoff gegenüberliegt, gedreht.

Eine Regel zur Vorhersage der Absolutkonfiguration von Alkoholen aufgrund der Enantiomer-Selektivität der Acetalisierungsreaktion

Nicht nur das reaktive Verhalten von **1** einschließlich der beobachteten chromatographischen Trenneffekte entsprach weitgehend jenem von **I**, sondern auch die in den Kernresonanzspektren gefundenen Abschirmungseffekte sowie die Richtung und das Ausmaß der auch hier auftretenden Enantiomer-Selektivität. Die in Zusammenhang mit der Verbindung **1** erarbeiteten Modellvorstellungen über die Konformationen der diastereomeren Acetale³⁾ wurden aufgrund der mit **1** erhaltenen Ergebnisse bestätigt und weiter verallgemeinert, so daß folgende Feststellungen getroffen werden konnten:

Racemische Alkohole, welche am chiralen Zentrum außer der (reagierenden) Hydroxylgruppe ein Wasserstoffatom, einen planaren Rest (pl) und einen raumerfüllenden Rest (bulky = b) tragen, zeigen bei Acetalisierungsreaktionen mit enantiomerenreinen Lactolen eine Enantiomer-Selektivität, deren Richtung sich folgendermaßen vorhersagen läßt:



1. Es wird für die bei der Acetalisierung entstehenden Acetale eine Konformation angeschrieben, in welcher der Alkoxyrest durch den *exo*-anomeren Effekt stabilisiert ist und die Substituenten am chiralen Zentrum gestaffelt angeordnet sind.

2. Der am meisten raumerfüllende Rest (bulky = b) wird an die vom Acetalring abgewandte Position (antiperiplanar zur exocyclischen C–O-Bindung) gesetzt. In diesem Zusammenhang sind Reste, die über ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom verknüpft sind (z. B. Methyl), als größer zu betrachten als planare Reste (z. B. Phenyl), da letztere eine Schmalseite haben und somit durch entsprechende Verdrehung die nicht bindenden Wechselwirkungen mit dem Acetalring reduzieren können.

3. Das Wasserstoffatom H und der Rest pl werden auf die verbleibenden Positionen gesetzt. Daraus resultieren die beiden allgemeinen Formeln **A** (entsprechend z. B. dem Diastereomeren **10a**) und **B** (entsprechend z. B. dem Diastereomeren **11a**). In **A** liegt der Substituent pl dem Acetalwasserstoff, in **B** jedoch dem Ringsauerstoff gegenüber.

Ein Vergleich der Diastereomeren **A** und **B** zeigt, daß **B** aufgrund der räumlichen Nähe des Restes pl zum Ringsauerstoff eine weniger stabile Struktur als **A** darstellt. (Die Destabilisierung von **B** durch beträchtliche nichtbindende Wechselwirkungen zwischen pl und dem Ringsauerstoff führt zu einer Verdrehung aus der gestaffelten Anordnung (vgl. Abb. 1).) Wenn nun die Absolutkonfiguration des Lactols bekannt ist, kann jene der Alkoxyreste häufig durch charakteristische Unterschiede in den Kernresonanzspektren der Diastereomeren bestimmt werden (Abschirmungseffekte bei pl = Phenyl).

Setzt man solche racemische Alkohole im Überschuß in Acetalisierungsreaktionen ein, so läßt sich noch einfacher alleine schon aus der bevorzugten Entstehung eines der beiden Diastereomeren (nämlich **A**) die Absolutkonfiguration der Alkoxyreste und damit der nach Acetalspaltung erhaltenen Alkohole vorhersagen.

Diese Arbeit wurde durch Mittel aus der *Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien* gefördert.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: siehe Lit.^{1,2,3}; Abkürzungen: E = Ether, PE = Petrolether, MBP = [4aS-(2 α ,4 α ,5 α ,8 α ,8 α)]-Octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2H-1-benzopyran-2-yl.

(1R)-4,7,7-Trimethyl-3-oxobicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-propansäure (Campherpropionsäure) (**4**): Die Lösung von 71 g (0.34 mol) **2**¹³) und 67 g (0.67 mol) Acrylsäure-ethylester in 150 ml wasserfreiem DMF wurde mit 1.0 g (0.042 mol) Natriumhydrid versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung verdünnt, mit PE extrahiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 88 g (84%) 2-(Methoxycarbonyl)-4,7,7-trimethyl-3-oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-propansäure-ethylester (**3**) als Öl⁶). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.13 (q, J = 7.2 Hz; 2H, OCH₂), 3.72 (s; 3H, OCH₃), 3.0–2.5 [m; 1H, 1-H, dabei für die beiden Diastereomeren: 2.94 (d; \approx 10%), 2.69 (d; \approx 90%)], 2.5–1.08 (m; 11H, Aliphaten-H, darin: 1.25, t, J = 7.2 Hz; OCH₂CH₃), 1.04/0.92/0.76 (3s; 9H, 3CH₃).

88 g **3** wurden mit 150 ml konz. Bromwasserstoffsäure unter Rühren zum Sieden erhitzt und so lange Flüssigkeit abdestilliert, bis die Siedetemp. 120°C betrug. Nach 17 h Rückflußerhitzen wurde auf Wasser gegossen und mit PE/E (2:1) extrahiert. Die organische Phase wurde mit 1 l 2N methanolischer Kalilauge (10% Methanol-Gehalt) extrahiert, die alkalische Phase mit E gewaschen, mit 6N HCl angesäuert und mit PE/E (2:1) extrahiert. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen verblieben 49.6 g (78%) kristallines Rohprodukt **4** (\approx 9% *exo*-Anteil laut ¹³C-NMR). Umkristallisieren aus PE/E ergab farblose Kristalle mit Schmp. 60–63°C (Lit.^{5b}) 63–64°C, Lit.^{5a}) 52–53°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.7 (br. s; 1H, CO₂H), 2.61–1.05 (m; 10 aliphat. H), 1.02/0.90/0.87 (3s; 9H, 3CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 178.5 (CO₂H), 58.4 (C-4), 48.3, 46.0 (C-7, -1), 45.5 (C-2), 32.1, 30.7 (C-5, C- α), 22.2 (C- β), 19.7, 19.1 (C-6, CH₃), 18.9 (CH₃), 9.2 (CH₃).

[4aS-(4 α ,5 α ,8 α ,8 α)]-Octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2H-1-benzopyran-2-on (**5**): Eine Mischung von 39 g (0.17 mol) **4**, 500 ml Ethanol, 70 ml Wasser und 7.0 g Natriumhydroxid wurde bei Raumtemp. mit 6.6 g (0.17 mol) Natriumborhydrid versetzt und 16 h bei 50°C gerührt. Nach Einengen i. Vak. auf 250 ml wurde mit Wasser auf 500 ml verdünnt, mit 10proz. Schwefelsäure

angesäuert, mehrmals mit PE/E (9:1) extrahiert, die organische Phase mit verd. Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig E gelöst, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und über Nacht stehengelassen. Es wurde in PE/E (9:1) aufgenommen und mit halbgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (mit 2.5% Methanol als Lösungsvermittler) ausgeschüttelt. Die organische Phase lieferte nach Trocknen und Eindampfen 17.0 g (47%) **5**; farblose Kristalle, Schmp. 92–95 °C (aus PE) (Lit.^{5b}): Öl). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.32 (d, *J* = 10 Hz; 1H, 8a-H), 2.8–2.0 (m; 3H, 3-, 4a-H), 1.9–1.05 (m; 7 aliph. H), 0.96/0.96/0.93 (3s; 9H, 3CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.5 (s; C-2), 84.7 (d; C-8a), 50.0, 47.7 (2s; C-8, -9), 47.7 (d; C-5), 35.5 (d; C-4a), 30.9 (t; C-3), 25.7 (t; C-7), 20.5 (t; C-6), 20.0 (q; 9-CH₃), 19.9 (t; C-4), 18.5 (q; 9-CH₃), 13.8 (q; 8-CH₃).

Die wäßrige Phase wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 20.0 g (51%) (*1R*-exo-3-Hydroxy-4,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-propansäure (**6**)): Schmp. 105–110 °C (aus PE/E) (Lit.^{5b}) 111–112 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.7 (s; 2H, 2OH), 3.11 (d, *J* = 3.5 Hz; 1H, CHO), 2.54–1.07 (m; 10 aliph. H), 1.05 (s; 3H, CH₃), 0.86 (s; 6H, 2CH₃).

[2*S*-(2α,4αα,5α,8α,8αα)]-Octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran-2-ol (**1**) = MBP-OH: In eine Lösung von 9.7 g (47 mmol) **5** in 50 ml wasserfreiem Toluol wurden unter Rühren bei –40 °C 47 ml (52 mmol) einer 20proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in *n*-Hexan getropft. Nach 2 h Rühren bei –40 °C wurden bei dieser Temp. langsam 100 ml E und 30 ml Wasser zugegeben, dann bei Raumtemp. 2 *N* NaOH bis zur Auflösung des Aluminiumhydroxid-Niederschlages. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit E extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 9.7 g (99%), farblose Kristalle, Schmp. 98–101 °C (aus PE/E); [α]_D²⁰ = +75° (*c* = 1.22 in *n*-Hexan). – IR (KBr): 3090 (OH), 2940 (CH), 1025 cm^{–1} (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.35 (t; 1H, 2-H), 3.95 (d, *J* = 9.5 Hz; 1H, 8a-H), 3.5 (s; 1H, OH), 2.35–1.0 (m; 10 aliph. H), 0.90 (s; 6H, 2CH₃), 0.86 (s; 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 93.4 (d; C-2), 74.7 (d; C-8a), 48.9 (s; C-9), 48.2 (d; C-5), 47.0 (s; C-8), 38.6 (d; C-4a), 30.4 (t; C-3), 26.5 (t; C-7), 20.9 (t; C-6), 19.9 (q; CH₃), 18.6 (q; CH₃), 18.5 (t; C-4), 14.2 (q; CH₃). C₁₃H₂₂O₂ (210.3) Ber. C 74.24 H 10.54 Gef. C 74.29 H 10.58

[2*R*-[2α(2'*R**,4'*R**,5'*R**,8'*R**,8'*aR**)-4αα,5α,8α,8αα]]-2,2'-Oxybis(octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran) (**7**): Zur Lösung von 1.42 g (4.58 mmol) **1** in 5 ml E gab man eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und etwas Molekularsieb 4 Å und ließ über Nacht im offenen Gefäß eindunsten. Es wurde in E aufgenommen, festes Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat zugegeben, filtriert und i. Vak. eingedampft. Ausb. 1.25 g (92%), farblose Kristalle, Schmp. 123–124 °C (aus PE), [α]_D²⁶ = +167° (*c* = 2.0 in *n*-Hexan). – IR (KBr): 2980/2940/2920 (CH), 985 cm^{–1} (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.28 (t; *J* = 6.5 Hz; 1H, 2-H), 3.73 (d; *J* = 9.5 Hz; 1H, 8a-H), 2.2–1.7 (m; 3H, 4a-, 3-H), 1.6–1.0 (m; 7 aliph. H), 0.89 (s; 6H, 2CH₃), 0.83 (s; 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 93.5 (d; C-2), 74.2 (d; C-8a), 48.8, 46.9 (2s; C-8, -9), 48.3 (d; C-5), 38.5 (d; C-4a), 29.6 (t; C-3), 26.4 (t; C-7), 20.9 (t; C-6), 20.0 (q; 9-CH₃), 18.6 (q; 9-CH₃), 18.5 (t; C-4), 14.2 (q; 8-CH₃).

C₂₆H₄₂O₃ (402.6) Ber. C 77.57 H 10.52 Gef. C 77.45 H 10.59

[2*S*-(2α,4αα,5α,8α,8αα)]-Octahydro-2-methoxy-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran (**8**): Die Lösung von 1.50 g (7.13 mmol) **1** in 10 ml trockenem Methanol wurde mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und etwas Molekularsieb 4 Å versetzt und 3 h stehengelassen. Dann wurde wie bei **7** aufgearbeitet. Ausb. 1.41 g (88%) **8**, farbloses Öl, Sdp. 80 °C (Luftbad)/0.01 Torr, [α]_D²⁰ = +60° (*c* = 1.14 in *n*-Hexan). – IR (KBr): 2940 (CH), 1030 cm^{–1} (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.80 (t; 1H, 2-H), 3.72 (d, *J* = 9 Hz; 1H, 8a-H), 3.32 (s; 3H, OCH₃), 2.22–1.0

(m; 10 aliph. H), 0.90 (s; 6H, 2CH₃), 0.87 (s; 3 H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 99.6 (d; C-2), 73.8 (d; C-8a), 54.6 (q; OCH₃), 48.8 (s; C-9), 48.3 (d; C-5), 46.9 (s; C-8), 38.2 (d; C-4a), 29.7 (t; C-3), 26.4 (t; C-7), 21.0 (t; C-6), 19.9 (q; CH₃), 18.6 (q; CH₃), 18.4 (t; C-4), 14.2 (q; CH₃).

C₁₄H₂₄O₂ (224.3) Ber. C 74.96 H 10.79 Gef. C 74.98 H 10.89

O-MBP-1-Phenylethanol (Diastereomerengemisch **10a/11a**): Aus 0.77 g (1.90 mmol) **7** und 0.93 g (7.65 mmol) *rac*-1-Phenylethanol (*rac*-**9a**) nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Acetalisierungen³). Nach Aufarbeiten wie bei **7** wurde der Rückstand durch SC aufgetrennt (100 g Triethylamin-imprägniertes³) Kieselgel feinst/Eluens PE/E = 40:1). Man erhielt 1.0 g (84 %) Produktfraktionen: 270 mg **10a**, 330 mg Diastereomerengemisch **10a/11a** = 71:29 und 400 mg Diastereomerengemisch **10a/11a** = 40:60. Eine weitere Auftrennung der dritten Fraktion (SC, 100 g Kieselgel) ergab 145 mg **10a** und 230 mg **11a**.

(*R*)-*O*-MBP-1-Phenylethanol ([2*S*-[2α(*S**), 4αα, 5α, 8α, 8αα]]-Octahydro-8,9,9-trimethyl-2-(1-phenylethoxy)-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran) (**10a**): Farbloses Öl, Sdp. 125 °C/0.001 Torr (Luftbad), [α]_D²³ = +188° (c = 2.25 in *n*-Hexan). – IR: 2950 (CH); 1020, 1005 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.29 (s; 5 arom. H), 4.81 (m; 2H, 2-H (t) + OCH(CH₃)Ph (q)), 3.84 (d, *J* = 9.5 Hz; 1H, 8a-H), 2.3–1.6 (m; 3H, 4a-H, aliph. H), 1.6–1.0 (m; 10 aliph. H, darin 1.42, d, *J* = 7 Hz; CH₃CH(Ph)O), 0.92/0.90 (3 s; 9H, 3 CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 96.3 (d; C-2), 74.2 (d; C-8a), 48.9, 47.0 (2 s; C-8, -9), 48.3 (d; C-5), 38.5 (d; C-4a), 29.9 (t; C-3), 26.5 (t; C-7), 20.9 (t; C-6), 19.9 (q; 9-CH₃), 18.7 (q; 9-CH₃), 18.5 (t; C-4), 14.4 (q; CH₃), Alkoxyrest: 144.1 (s; C(Ph)-1), 128.3 (d; C(Ph)-3,5), 127.1 (d; C(Ph)-4), 126.3 (d; C(Ph)-2,6), 73.2 (d; OCH(CH₃)Ph), 24.3 (q; OCH(CH₃)Ph).

C₂₁H₃₀O₂ (314.5) Ber. C 80.21 H 9.62

10a: Gef. C 80.32 H 9.82

11a: Gef. C 80.13 H 9.59

(*S*)-*O*-MBP-1-Phenylethanol ([2*S*-[2α(*R**), 4αα, 5α, 8α, 8αα]]-Octahydro-8,9,9-trimethyl-2-(1-phenylethoxy)-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran) (**11a**): Farblose Kristalle, Schmp. 85–86 °C (aus PE), [α]_D²² = +52° (c = 0.50 in *n*-Hexan). – IR (KBr): 2950 (CH), 1020 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30 (s; 5 arom. H), 5.16 (t; 1H, 2-H), 4.75 (q; 1H, OCH(CH₃)Ph), 3.56 (d, *J* = 9.5 Hz; 1H, 8a-H), 2.3–1.6 (m; 3H, 4a-H und aliph. H), 1.6–1.0 (m; 10 aliph. H, darin 1.49, d, *J* = 6 Hz; CH₃CH(Ph)O), 0.82/0.78/0.47 (3 s; 9H, 3 CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 97.6 (d; C-2), 74.0 (d; C-8a), 48.7 (s; C-9), 48.3 (d; C-5), 46.8 (s; C-8), 38.3 (d; C-4a), 30.1 (t; C-3), 26.5 (t; C-7), 21.0 (t; C-6), 19.9, 18.5 (2 q; 9-CH₃), 18.5 (t; C-4), 13.8 (q; 8-CH₃), Alkoxyrest: 145.0 (s; C(Ph)-1), 128.1 (d; C(Ph)-3,5), 126.8 (d; C(Ph)-4), 126.1 (d; C(Ph)-2,6), 74.0 (d; OCH(CH₃)Ph), 22.3 (q; OCH(CH₃)Ph).

O-MBP-1-(3-Bromphenyl)ethanol (Diastereomerengemisch **10b/11b**): Aus 1.0 g (4.75 mmol) **1** und 1.91 g (9.5 mmol) *rac*-1-(3-Bromphenyl)ethanol (*rac*-**9b**) nach der allgemeinen Acetalisierungsvorschrift³). Die Produktauftrennung erfolgte analog zu **10a/11a** durch Säulenchromatographie, wobei 0.80 g (56 %) **10b** und 0.58 g (40 %) **11b** erhalten wurden.

(*R*)-*O*-MBP-1-(3-Bromphenyl)ethanol ([2*S*-[2α(*S**), 4αα, 5α, 8α, 8αα]]-2-[1-(3-Bromphenyl)ethoxy]-octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran) (**10b**): Farbloses Öl, Sdp. 120 °C/0.005 Torr (Luftbad), [α]_D²⁰ = +136.1° (c = 0.67 in Dichlormethan). – IR (KBr): 2940 (CH), 1025, 1005 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.5–7.2 (m; 4 arom. H), 4.92–4.63 (m; 2H, 2-H, OCH(CH₃)Ar), 3.84 (d, *J* = 9 Hz; 1H, 8a-H), 2.25–1.0 (m; 13 aliph. H), 0.93 (s; 3H, CH₃), 0.90 (s; 6H, 2CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 96.6 (d; C-2), 74.3 (d; C-8a), 48.9 (s; C-9), 48.3 (d; C-5), 47.0 (s; C-8), 38.5 (d; C-4a), 29.8 (t; C-3), 26.5 (t; C-7), 20.9 (t; C-6), 19.8 (q;

9-CH₃), 18.7 (q; 9-CH₃), 18.4 (t; C-4), 14.4 (q; 8-CH₃), Alkoxyrest: 146.7, 130.2, 129.9, 129.3, 124.9, 122.6 (Aromaten-C), 72.5 (d; OCH(CH₃)Ar), 24.3 (q; OCH(CH₃)Ar).

C₂₁H₂₉BrO₂ (393.4) Ber. C 64.12 H 7.43

10b: Gef. C 64.04 H 7.59

11b: Gef. C 64.39 H 7.63

(*S*)-*O*-MBP-1-(3-Bromphenyl)ethanol ([2*S*-[2α(*R**),4αα,5α,8α,8αα]-2-[1-(3-Bromphenyl)ethoxy]-octahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran) (**11b**): Farblose Kristalle, Schmp. 86–87 °C (PE), [α]_D²⁰ = +13.1° (*c* = 1.45 in Dichlormethan). – IR (KBr): 2950 (CH), 1020 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.5–7.1 (m; 4 arom. H), 5.11 (t; *J* = 7 Hz; 1 H, 2-H), 4.68 (q, *J* = 6.6 Hz; 1 H, OCH(CH₃)Ar), 3.45 (d, *J* = 9.3 Hz; 1 H, 8a-H), 2.28–0.80 (m; 13 aliph. H), 0.75 (s; 6 H, 2CH₃), 0.34 (s; 3 H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): MBP: δ = 98.3 (d; C-2), 74.0* (d; C-8a), 48.6 (s; C-9), 48.2 (d; C-5), 46.8 (s; C-8), 38.2 (d; C-4a), 30.0 (t; C-3), 26.4 (t; C-7), 21.0 (t; C-6), 19.8 (q; 9-CH₃), 18.5, 18.3 (q; 9-CH₃, C-4), 13.5 (q; 8-CH₃), Alkoxyrest: 147.8, 129.8, 129.7, 129.1, 124.6, 122.4 (Aromaten-C), 74.1* (d; OCH(CH₃)Ar), 22.9 (q; OCH(CH₃)Ar).

O-MBP-1-Tetralol (Diastereomerengemisch **10c/11c**): Die Lösung von 1.0 g (4.76 mmol) **1** und 1.16 g (7.82 mmol) *rac*-1-Tetralol (*rac*-**9c**) in 20 ml Dichlormethan wurde mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und Molekularsieb 4 Å versetzt und 3 h gerührt. Es wurde festes Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat zugegeben, filtriert und i. Vak. eingedampft. Abtrennung des überschüssigen **9c** durch SC ergab 1.54 g (95 %) Diastereomerengemisch **10c/11c**, farbloses Öl. Die Trennung erfolgte säulenchromatographisch (110 g Triethylamin-imprägniertes Kieselgel feinst; Eluens PE/E 80:1) und ergab 0.77 g (48 %) **10c** und 0.75 g (46 %) **11c**.

(*R*)-*O*-MBP-1-Tetralol ([2*S*-[2α(*S**),4αα,5α,8α,8αα]-Octahydro-8,9,9-trimethyl-2-(1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylloxy)-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran) (**10c**): Farbloses Öl, Sdp. 130 °C/0.01 Torr (Luftbad), [α]_D²⁰ = +79° (*c* = 0.54 in Dichlormethan). – IR (KBr): 2940 (CH), 1015 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.3–6.9 (m; 4 arom. H), 5.19 (t, *J* = 6.5 Hz; 1 H, 2-H), 4.63 (t, *J* = 5 Hz; 1 H, OCH), 3.86 (d, *J* = 9 Hz; 1 H, 8a-H), 2.8–2.6 (m; 2 H, CH₂Ar), 2.3–1.0 (m; 14 aliph. H), 0.90 (s; 9 H, 3 CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): MBP: δ = 99.9 (d; C-2), 74.1 (d; C-8a), 48.8 (s; C-9), 48.2 (d; C-5), 46.9 (s; C-8), 38.4 (d; C-4a), 30.0 (t; C-3), 26.5 (t; C-7), 20.9 (t; C-6), 19.8 (q; CH₃), 18.5 (q; CH₃), 18.3 (t; C-4), 14.3 (q; CH₃), Alkoxyrest: 137.2 (s; C-4'a, -8'a), 128.8 (d; C-6', -7'), 127.1 (d; C-8'), 125.5 (d; C-5'), 74.7 (d; C-1'), 30.7 (t; C-2'), 29.0 (t; C-4'), 19.2 (t; C-3').

C₂₃H₃₂O₂ (340.5) Ber. C 81.13 H 9.47

10c: Gef. C 81.45 H 9.75

11c: Gef. C 80.96 H 9.58

(*S*)-*O*-MBP-1-Tetralol ([2*S*-[2α(*R**),4αα,5α,8α,8αα]-Octahydro-8,9,9-trimethyl-2-(1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylloxy)-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran) (**11c**): Farbloses Öl, Sdp. 130 °C/0.01 Torr (Luftbad), [α]_D²⁰ = +40° (*c* = 0.54 in Dichlormethan). – IR (KBr): 2930 (CH), 1010 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.3–6.9 (m; 4 arom. H), 5.13 (t, *J* = 7 Hz; 1 H, 2-H), 4.77 (t; 1 H, OCH), 3.96 (d, *J* = 10 Hz; 1 H, 8a-H), 2.8–2.6 (m; 2 H, CH₂Ar), 2.3–1.0 (m; 14 aliph. H), 0.99 (s; 3 H, CH₃), 0.92 (s; 6 H, 2CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): MBP: δ = 96.1 (d; C-2), 74.3 (d; C-8a), 49.0 (s; C-9), 48.2 (d; C-5), 46.9 (s; C-8), 38.6 (d; C-4a), 30.0 (t; C-3), 26.5 (t; C-7), 20.9 (t; C-6), 19.8 (q; CH₃), 18.6 (t, q; C-4, CH₃), 14.4 (q; CH₃); Alkoxyrest: 137.5, 137.0 (2s; C-4'a, -8'a), 129.9, 128.8 (2d; C-6', -7'), 127.1 (d; C-8'), 125.7 (d; C-5'), 70.5 (d; C-1'), 29.3 (t; C-4'), 27.8 (t; C-2'), 18.6 (t; C-3').

S-MBP-1-Phenylethanthiol (Diastereomerengemisch **10d/11d**)

a) Aus 105 mg (0.47 mmol) **8** und 65 mg (0.47 mmol) *rac*-1-Phenylethanthiol (*rac*-**9d**) erhielt man nach der allgemeinen Acetalisierungsvorschrift³⁾ 149 mg (96 %) Diastereomerengemisch **10d/11d**.

b) Durch Acetalisierung von 1.20 g (5.71 mmol) **1** mit 0.79 g (5.71 mmol) *rac*-1-Phenylethanthiol. 1.85 g erhaltenes Rohprodukt **10d/11d** wurde durch SC über nicht imprägniertes Kieselgel feinst (60 g) aufgetrennt; Eluens PE/E (100:1). 1.69 g (90%) Produktfraktionen wurden erhalten: 370 mg **10d**, 710 mg **10d:11d** = 53:47, 460 mg **10d:11d** = 25:75 und 150 mg **11d**. Je eine weitere SC-Trennung der zweiten und dritten Fraktion ergab die vollkommene Auftrennung in reine **10d**- und **11d**-Diastereomere. Somit wurden 0.85 g (45%) **10d** und 0.83 g (44%) **11d** erhalten.

(*R*)-*S*-MBP-1-Phenylethanthiol ([2*R*-[2α(*R**),4αα,5α,8α,8αα]]-Octahydro-8,9,9-trimethyl-2-(1-phenylethylthio)-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran) (**10d**): Farbloses Öl, Sdp. 120°C (Luftbad)/0.01 Torr, $[\alpha]_D^{20} = +382^\circ$ ($c = 0.90$ in Dichlormethan). – IR (KBr): 2940 (CH), 1050, 1030 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35\text{--}7.15$ (m; 5 arom. H), 4.91 (t, $J = 8$ Hz; 1 H, 2-H), 4.06 (q, $J = 7$ Hz; 1 H, SCH(CH₃)Ph), 3.99 (d, $J = 9$ Hz; 1 H, 8a-H), 2.2–1.0 (m; 13 aliph. H, darin 1.54, d, $J = 7$ Hz; CH₃CH(Ph)S), 0.95 (s; 3 H, CH₃), 0.92 (s; 6 H, 2CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): MBP: $\delta = 79.4$ (d; C-2), 74.0 (d; C-8a), 48.7 (s; C-9), 48.4 (d; C-5), 46.9 (s; C-8), 38.7 (d; C-4a), 29.6 (t; C-3), 26.9 (t; C-7), 20.9 (t; C-6), 19.8 (q; CH₃), 19.4 (t; C-4), 18.7 (q; CH₃), 14.4 (q; CH₃); Alkylthioest: 144.6 (s; C(Ph)-1), 128.2 (d; C(Ph)-3,5), 127.2 (d; C(Ph)-2,6), 126.6 (d; C(Ph)-4), 42.7 (d; SCH(Ph)CH₃), 22.5 (q; SCH(Ph)CH₃).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{OS}$ (330.5) Ber. C 76.31 H 9.15

10d: Gef. C 76.64 H 9.38

11d: Gef. C 76.49 H 9.28

(*S*)-*S*-MBP-1-Phenylethanthiol ([2*R*-[2α(*S**),4αα,5α,8α,8αα]]-Octahydro-8,9,9-trimethyl-2-(1-phenylethylthio)-5,8-methano-2*H*-1-benzopyran) (**11d**): Farbloses Öl, Sdp. 120°C (Luftbad)/0.01 Torr, $[\alpha]_D^{20} = +129^\circ$ ($c = 0.61$ in Dichlormethan). – IR (KBr): 2950 (CH), 1055, 1025 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.3\text{--}7.1$ (m; 5 arom. H), 5.37 (t, $J = 8$ Hz; 1 H, 2-H), 4.09 (q, $J = 7$ Hz; 1 H, SCH(CH₃)Ph), 3.93 (d, $J = 9$ Hz; 1 H, 8a-H), 2.25–1.0 (m; 13 aliph. H, darin 1.67, d, $J = 7$ Hz; SCH(Ph)CH₃), 0.89 (s; 6 H, 2CH₃), 0.81 (s; 3 H, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$: MBP: $\delta = 79.2$ (d; C-2), 74.1 (d; C-8a), 48.7 (s; C-9), 48.3 (d; C-5), 46.9 (s; C-8), 38.7 (d; C-4a), 29.9 (t; C-3), 26.9 (t; C-7), 21.0 (t; C-6), 19.8 (q; CH₃), 19.5 (t; C-4), 18.6 (q; CH₃), 14.1 (q; CH₃); Alkylthioest: 143.9 (s; C(Ph)-1), 128.3 (d; C(Ph)-3,5), 127.1 (d; C(Ph)-2,6), 126.6 (d; C(Ph)-4), 42.5 (d; SCH(Ph)CH₃), 22.4 (q; SCH(Ph)CH₃).

Methanolyse der Acetale: Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift³⁾.

(*R*)-1-Phenylethanol ((*R*)-**9a**) durch Methanolyse von 89 mg (0.28 mmol) **10a**; Ausb. 29 mg (84%), $[\alpha]_D^{20} = +46^\circ$ ($c = 0.58$ in Chloroform) (undestilliertes Öl) [Lit.³⁾ $[\alpha]_D^{23} = +52.4^\circ$ ($c = 3.72$ in Benzol); Lit.¹⁴⁾ $[\alpha]_D = +48.88^\circ$ ($c = 0.98$ in Benzol); Lit.¹⁵⁾ $[\alpha]_D^{19} = +42.9^\circ$ (unverd.)].

(*S*)-1-Phenylethanol ((*S*)-**9a**) durch Methanolyse von 55 mg (0.17 mmol) **11a**; Ausb. 11 mg (52%), $[\alpha]_D^{20} = -49^\circ$ ($c = 0.22$ in Chloroform) (undestilliertes Öl) [Lit.³⁾ $[\alpha]_D^{20} = -46.2^\circ$ ($c = 2.5$ in CDCl_3); Lit.¹⁶⁾ $[\alpha]_D^{20} = -53.5^\circ$ ($c = 2.6$ in CHCl_3)].

(*R*)-1-Tetralol ((*R*)-**9c**) durch Methanolyse von 70 mg (0.21 mmol) **10c**; Ausb. 24 mg (79%), farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} = -23^\circ$ ($c = 0.48$ in Chloroform) (undestilliert) [Lit.¹⁷⁾ $[\alpha]_D^{22} = -26.5^\circ$ (in Benzol)].

(*S*)-1-Tetralol ((*S*)-**9c**) durch Methanolyse von 59 mg (0.17 mmol) **11c**; Ausb. 25 mg (97%), farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} = +24^\circ$ ($c = 0.50$ in Chloroform) (undestilliert) [Lit.¹⁸⁾ $[\alpha]_D^{17} = +32.65^\circ$ ($c = 2.5$ in Chloroform); $[\alpha]_D = +8.54^\circ$ ($c = 2$ in CS_2)].

(*R*)-1-Phenylethanthiol ((*R*)-**9d**): Eine Lösung von 68 mg **10d** in 10 ml Methanol wurde nach Zugabe einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure 10 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde Ether,

festes Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat zugegeben, filtriert, i. Vak. eingedampft und chromatographiert (Kieselgel feinst; Eluens PE/E = 100:1). Zuerst wurde (*R*)-**9d**, dann **8** eluiert. Ausb. 20.3 mg (71 %) (*R*)-**9d**; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +98^{\circ}$ ($c = 0.41$ in Tetrachlormethan).

(*S*)-1-Phenylethanthiol ((*S*)-**9d**): Aus 70 mg **11d** nach obiger Vorschrift; Ausb. 20.5 mg (70 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -90^{\circ}$ ($c = 0.41$ in Chloroform) [Lit.¹⁹⁾ $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -89.0^{\circ}$ ($c = 6$ in Ethanol)].

- 1) III. Mitteil.: C. R. Noe, Chem. Ber. **115**, 1607 (1982).
- 2) I. Mitteil.: C. R. Noe, Chem. Ber. **115**, 1576 (1982).
- 3) II. Mitteil.: C. R. Noe, Chem. Ber. **115**, 1591 (1982).
- 4) Wir verwenden nunmehr den Begriff Enantiomer-Selektivität als Kurzbezeichnung für den Sachverhalt, daß ein chirales Reagens bevorzugt mit einem Enantiomeren eines racemischen Gemisches reagiert.
- 5) 5a) A. Haller, C. R. Acad. Sci. **141**, 15 (1905). — 5b) H. Rupe und E. Tschopp, Helv. Chim. Acta **8**, 354 (1925).
- 6) Die Verbindung **3** lag als Diastereomergemisch vor, das ungetrennt in die nächste Stufe eingesetzt werden konnte.
- 7) **4** wurde durch mehrfaches Umkristallisieren von geringen Mengen an *exo*-Diastereomeren gereinigt.
- 8) $\beta(\text{endo})$ -Anomere $\leq 3\%$.
Zur Unterscheidung der epimeren Lactole und Acetale verwenden wir die Präfixe α bzw. β und *exo* bzw. *endo*²⁾. α bedeutet hierbei, daß die Anordnung der OH- bzw. OR-Gruppe zu einem einsamen Elektronenpaar am Ringsauerstoff exakt oder weitgehend antiperiplanar ist. Diese Anordnung entspricht derjenigen der lactolischen OH-Gruppe in der α -D-Glucopyranose in axialer, durch den anomeren Effekt stabilisierter Stellung. Analog bedeutet β eine Anordnung, die derjenigen der lactolischen OH-Gruppe in der β -D-Glucopyranose in äquatorialer Stellung entspricht. Mit *exo* bzw. *endo* soll die sterische Beeinflussung der Reaktivität durch Substituenten am Lactolring ausgedrückt werden: ein Angriff auf eine *exo*-OH- oder -OR-Gruppe ist durch Substituenten — im vorliegenden Fall durch den ankondensierten Ring — weniger behindert als auf eine *endo*-ständige.
- 9) Dieser Effekt trat hier in wesentlich stärkerem Ausmaß auf als bei den entsprechenden Acetalen des Lactolmodells I. Die Betrachtung eines Molekülmodells zeigt, daß es im Falle der Sechsringacetale **11** zu einer deutlich stärkeren Annäherung des Phenylrings an die Methylgruppe kommt (vgl. Röntgenstruktur Abb. 1).
- 10) P. Main, MULTAN 78, University of York, England (1978).
- 11) G. Sheldrick, SHELX 76. Program for crystal structure determination. Univ. Cambridge, England (1976).
- 12) 12a) H. D. Martin und B. Mayer, Angew. Chem. **95**, 281 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 283 (1983). — 12b) R. U. Lemieux und S. Koto, Tetrahedron **30**, 1933 (1974). — 12c) R. U. Lemieux, S. Koto und D. Voisin, Am. Chem. Soc., Symposium, Ser. **87**, 17 (1979).
- 13) T. F. Dankova, L. G. Edokimova, I. I. Stepanov und N. A. Preobrazhenskij, Zh. Obshch. Khim. **18**, 1724 (1940) [Chem. Abstr. **43**, 2606 (1949)].
- 14) R. H. Pickard und J. Kenyon, J. Chem. Soc. **105**, 1128 (1914).
- 15) R. H. Pickard und J. Kenyon, J. Chem. Soc. **99**, 71 (1911).
- 16) E. J. Bourne, M. Stacey, J. C. Tatlow und R. Worrall, J. Chem. Soc. **1958**, 3268.
- 17) R. Weidmann und J. P. Guette, C. R. Acad. Sci. **268**, 2225 (1969).
- 18) A. G. Davies und A. M. White, J. Chem. Soc. **1952**, 3300.
- 19) B. Holmberg, Ark. Kemi **13A**, 8 (1939).

[148/84]