

# 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

  
**VCH**  
Verlagsgesellschaft

**1985**  
HEFT 8

# INHALT VON HEFT 8

118. Jahrgang 1985

## PHYSIKALISCHE CHEMIE

- Buschmann* Hans-Jürgen: Komplexierung von Blei(II) durch Azakronenether und Kryptanden in Methanol ..... 3408

## ANORGANISCHE CHEMIE

- Nöth* Heinrich, *Otto* Peter und *Storch* Wolfgang: Beiträge zur Chemie des Bors, 155: *N*-Borylierte Borazine ..... 3020
- Paul* Wilfried und *Werner* Helmut: Basische Metalle, LVI: Reaktionen von (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(I)-Komplexen mit Dihalogen- und Trihalogenmethanen ..... 3032
- Schmidbaur* Hubert, *Herr* Rudolf, *Pollok* Thomas, *Schier* Annette, *Müller* Gerhard und *Riede* Jürgen: Olefin- und Cyclopropan-Aktivierung durch geminale Phosphonium-Zentren ..... 3105
- Sigwarth* Beate, *Weber* Ute, *Zsolnai* Laszlo und *Huttner* Gottfried: Abfangreaktionen für Arsiniden- und Stibiniden-Komplexe: Addition von Lewisbasen an  $[(CO)_5M]_2XR$  ( $X = As, Sb; M = Cr, Mo, W$ ) ..... 3114
- Zeiger* Christina, *Hiller* Wolfgang und *Lorenz* Ingo-Peter: Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von Diphenylphosphinito-*P*-metall(0)-Komplexen des Typs  $[(C_2H_5)_3NH][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) ..... 3127
- Beck* Wolfgang, *Bissinger* Herbert, *Castrillo de Castro* Thais, *Olgemöller* Luitgard und *Purucker* Bernhard: Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XXXVII: Peptid-Synthese am Platin ..... 3135
- Herberhold* Max, *Ott* Jutta und *Haumaier* Ludwig: Carbonylmetall-Komplexe mit Ferrocendithiocarboxylato-Liganden ..... 3143
- Schubert* Ulrich, *Heiser* Bernd, *Hee* Lothar und *Werner* Helmut: Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, VI: Ein Dimetalla-Spiroheterocyclus durch zweifache  $[3 + 2]$ -Cycloaddition einer Imidoylecobalt-Einheit und  $CS_2$  .. 3151
- Arapac* Ertugrul und *Dahlenburg* Lutz: Metallorganische Verbindungen des Iridiums und Rhodiums, XXIII: Chelatphosphan-substituierte Iridaheterocyclen des Typs  $(chel-P_3)IrH[C(O)-C_6H_{4-n}Me_n-CH_2(2)]$  ..... 3188
- Paetzold* Peter, *Schröder* Ernst, *Schmid* Günter und *Boese* Roland: (*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran, ein Aminoiminoboran, und seine Reaktionen ..... 3205
- Niecke* Edgar, *Böske* Jürgen, *Krebs* Bernt und *Dartmann* Mechthild:  $\lambda^5$ -Di- und -Triazaphospholene – Synthese, Isomerisierung und Zerfall ..... 3227
- Haas* Alois und *Walz* Rüdiger: Darstellung und chemisches Verhalten von *S*-(Trifluormethyl)-*S,N*-dihalogensulfimiden, (Trifluormethylthio)(thiosulfinyl)amin und Bis(trifluormethyldithio)schwefeldiimid ..... 3248
- Wanjek* Herbert, *Nagel* Ulrich und *Beck* Wolfgang: Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XXXVIII: Komplexe von Platin(II), Palladium(II), Nickel(II) und Kupfer(II) mit 1-Amino-1-cyclopropan-carbonsäure-Derivaten .. 3258

<b>Baudler Marianne und Göldner Wolfgang:</b> Beiträge zur Chemie des Phosphors, 150: Aufbau eines tetracyclischen Phosphangerüsts aus einem Tricyclophosphan: Synthese der gemischt-substituierten Nonaphosphane(3) $P_9(tBu)_2X$ ( $X = Li, H, Me, Et, iPr$ ).....	3268
<b>Fischer Ernst Otto, Wanner Jürgen Karl Roman, Müller Gerhard und Riede Jürgen:</b> Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXXVI: Reaktionen kationischer Carbin-Komplexe des Mangans mit Carbonylmetallaten.....	3311
<b>Hoffmann Gerhard G.:</b> Komplexverbindungen von Trihalogeniden des Aluminiums und Galliums mit Thiolen, Schwefelwasserstoff und Selenolen.....	3320
<b>Brunner Henri und Weber Hannelore:</b> Asymmetrische Katalysen, 23: Optisch aktive Aminophosphane – Synthese und Verwendung in der Rh-katalysierten enantioselektiven Hydrosilylierung.....	3380
<b>Appel Rolf und Casser Carl:</b> $[2 + n]$ -Cycloadditionen des [Bis(trimethylsilyl)methylen][[(trimethylsilyl)ethinyl]phosphans.....	3419

## ORGANISCHE CHEMIE

<b>Lerche Holger, Fischer Hans und Severin Theodor:</b> Versuche zur Darstellung von Endiazoniumsalzen.....	3011
<b>Griesbaum Karl und Zwick Gerhard:</b> Monoozonolysen von acyclischen konjugierten Dienen.....	3041
<b>Quast Helmut, Eckert Philipp, Seiferling Bernhard, Peters Eva-Maria, Peters Karl und Schnering von Hans Georg:</b> Photolyse des 9-Azidotriptycens. – Struktur des Dimeren eines extrem gespannten Brückenkopffimins.....	3058
<b>Adam Waldemar, De Lucchi Ottorino, Hill Karlheinz, Peters Eva-Maria, Peters Karl und Schnering von Hans Georg:</b> Synthese, Thermolyse und Photolyse der Azoalkane Spiro[4,5-diazatricyclo[4.3.0.0 <sup>3,7</sup> ]non-4-en-8,2'-[1,3]dioxolan] und 4,5-Diazatricyclo[4.3.0.0 <sup>3,7</sup> ]non-4-en-8-on. Über den Mechanismus der Oxadi- $\pi$ -methan-Umlagerung von 5-Norbornen-2-on.....	3070
<b>Kupfer Rainer, Nagel Michael, Würthwein Ernst-Ulrich und Allmann Rudolf:</b> Synthese und Struktur von <i>N</i> -Acylimidsäureestern.....	3089
<b>Beck Wolfgang, Bissinger Herbert, Castrillo de Castro Thais, Olgemöller Luitgard und Purucker Bernhard:</b> Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XXXVII: Peptid-Synthese am Platin.....	3135
<b>Stahl Ingfried:</b> 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioleniumsalze, III: Synthese cyclischer Dithioacetale von $\beta$ -Ketoestern aus Keten-silylacetalen.....	3159
<b>Stahl Ingfried:</b> 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioleniumsalze, IV: 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluoroborate – neue Agenzien zur Synthese von 1-Deuterioaldehyden....	3166
<b>Stetter Hermann und Simons Leo:</b> Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXXVI: Synthesen und Reaktionen von 3-Acyl-1,5-dicarbonyl-Verbindungen.....	3172
<b>Maier Günther, Franz Lothar Hermann, Hartan Hans-Georg, Lanz Klaus und Reisenauer Hans Peter:</b> Kleine Ringe, 54: Cyclopentadienon.....	3196
<b>Neidlein Richard und Klotz Udo J.:</b> Synthesen substituierter elektronreicher <i>N</i> -Sulfonyl-1-azabutadiene.....	3217

<i>Goerdeler</i> Joachim, <i>Linden</i> Hans Werner, <i>Puff</i> Heinrich und <i>Hundt</i> Rudolf: Zur Kenntnis der Cycloaddukte aus 3-Imino-3 <i>H</i> -1,2,4-dithiazolen und Nitrilen: Herstellungsbedingungen und Molekülstruktur . . . . .	3241
<i>Wanjek</i> Herbert, <i>Nagel</i> Ulrich und <i>Beck</i> Wolfgang: Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XXXVIII: Komplexe von Platin(II), Palladium(II), Nickel(II) und Kupfer(II) mit 1-Amino-1-cyclopropan-carbonsäure-Derivaten . .	3258
<i>Nonnenmacher</i> Axel, <i>Plieningert</i> Hans und <i>Ziegler</i> Manfred L.: Hochdruckversuche, XIII: Die Reaktion von <i>tert</i> -Butylisocyanid und von Toluol mit Bicyclo[2.2.1]-hepten unter Hochdruckbedingungen . . . . .	3275
<i>Jessen</i> Jörg Lorenz, <i>Schröder</i> Gunter und <i>Tochtermann</i> Werner: Synthese mittlerer und großer Ringe, XI: Bicyclo[n.2.2]alkene aus überbrückten Oxepinen – Synthese von 3,6-Pentanooxepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester und 6,9-Dihydro[5]paracyclophan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester . . . . .	3287
<i>Noe</i> Christian R., <i>Knollmüller</i> Max, <i>Wagner</i> Ernst und <i>Völlenkle</i> Horst: Kohlenhydrat-Modelle, I: Kinetische und thermodynamische Effekte bei Acetalisierungsreaktionen enantiomerenreiner Thiolactole . . . . .	3299
<i>Sucrow</i> Wolfgang, <i>Minas</i> Hermann, <i>Stegemeyer</i> Horst, <i>Geschwinder</i> Peter, <i>Murawski</i> Hans-Rüdiger und <i>Krüger</i> Carl: Aliphatische Flüssigkristalle, 2: Einige nematische Derivate des all- <i>trans</i> -Perhydrophenanthrens . . . . .	3332
<i>Sucrow</i> Wolfgang und <i>Wolter</i> Herbert: Aliphatische Flüssigkristalle, 3: Flüssigkristalline 2-Cyclohexyldecaline . . . . .	3350
<i>Adam</i> Waldemar, <i>Gretzke</i> Nanette, <i>Hasemann</i> Ludwig, <i>Klug</i> Günter, <i>Peters</i> Eva-Maria, <i>Peters</i> Karl, <i>Schnering</i> von Hans Georg und <i>Will</i> Bernd: Cycloaddition von Singulett-sauerstoff und 4-Phenyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3,5-dion mit 7-substituierten 1,3,5-Cyclooctatrienen . . . . .	3357
<i>Theis</i> Wolfgang und <i>Regitz</i> Manfred: Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, LX: Reaktionen von 3 <i>H</i> -1,2,4-Triazol-3,5(4 <i>H</i> )-dionen mit Vinyl-diazoverbindungen . . . . .	3396
<i>Bayer</i> Heiner, <i>Schreyer</i> Michael, <i>Gieren</i> Alfred und <i>Lamm</i> Viktor: Decarboxylierungsprodukt von Hexahydrophthalsäureanhydrid: Struktur und spektroskopische Eigenschaften . . . . .	3413
<i>Reichardt</i> Christian und <i>Kaufmann</i> Norbert: Eine verbesserte Methode zur Darstellung von 1,3-Dimethyl- und 1,3-Diethyl-2-methylenbenzimidazol . . . . .	3424

# CONTENTS OF No. 8

## PHYSICAL CHEMISTRY

- Buschmann* Hans-Jürgen: Complexation of Lead(II) by Aza Crown Ethers and Cryptands in Methanol ..... 3408

## INORGANIC CHEMISTRY

- Nöth* Heinrich, *Otto* Peter, and *Storch* Wolfgang: Contributions to the Chemistry of Boron, 155: *N*-Borylated Borazines ..... 3020
- Paul* Wilfried and *Werner* Helmut: Basic Metals, LVI: Reactions of (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(I) Complexes with Dihalo- and Trihalomethanes ... 3032
- Schmidbauer* Hubert, *Herr* Rudolf, *Pollok* Thomas, *Schier* Annette, *Müller* Gerhard, and *Riede* Jürgen: Olefin and Cyclopropane Activation Through Geminal Phosphonium Centres ..... 3105
- Sigwarth* Beate, *Weber* Ute, *Zsolnai* Laszlo, and *Huttner* Gottfried: Trapping of Arsinidene and Stibinidene Intermediates: Addition of Lewis Bases to  $[(CO)_5M]_2XR$  ( $X = As, Sb; M = Cr, Mo, W$ ) ..... 3114
- Zeiser* Christina, *Hiller* Wolfgang, and *Lorenz* Ingo-Peter: Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Diphenylphosphinito-*P*-Transition Metal(0) Complexes of the Type  $[(C_2H_5)_3NH][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) ..... 3127
- Beck* Wolfgang, *Bissinger* Herbert, *Castrillo de Castro* Thais, *Olgemöller* Luitgard, and *Purucker* Bernhard: Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XXXVII: Peptide Synthesis at Platinum(II) Ions ..... 3135
- Herberhold* Max, *Ott* Jutta, and *Haumaier* Ludwig: Carbonylmetal Complexes with Ferrocenedithiocarboxylato Ligands ..... 3143
- Schubert* Ulrich, *Heiser* Bernd, *Hee* Lothar, and *Werner* Helmut: Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, VI: Synthesis of a Dimetalla Spiroheterocycle by Twofold [3 + 2]-Cycloaddition of an Imido-cobalt Unit and  $CS_2$  ... 3151
- Arpac* Ertugrul and *Dahlenburg* Lutz: Organometallic Compounds of Iridium and Rhodium, XXIII: Chelate Phosphane-Substituted Iridaheterocycles of the Form  $(chel-P_3)IrH[C(O)-C_6H_{4-n}Me_n-CH_2-(2)]$  ..... 3188
- Paetzold* Peter, *Schröder* Ernst, *Schmid* Günter, and *Boese* Roland: (*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]borane, an Aminoiminoborane, and its Reactions ..... 3205
- Niecke* Edgar, *Böske* Jürgen, *Krebs* Bernt, and *Dartmann* Mechthild:  $\lambda^5$ -Di- and -Triazaphospholines – Synthesis, Isomerization, and Decomposition ..... 3227
- Haas* Alois and *Walz* Rüdiger: Preparation and Chemical Properties of *S*-(Trifluoromethyl)-*S,N*-dihalosulfimides, (Trifluoromethylthio)(thiosulfinyl)amine, and Bis(trifluoromethylthio)sulfur Diimide ..... 3248
- Wanjek* Herbert, *Nagel* Ulrich, and *Beck* Wolfgang: Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XXXVIII: Complexes of Platinum(II), Palladium(II), Nickel(II), and Copper(II) with 1-Amino-1-cyclopropanecarboxylic Acid Derivatives ..... 3258

<i>Baudler</i> Marianne and <i>Göldner</i> Wolfgang: Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 150: Synthesis of a Tetracyclopophosphane Skeleton from a Tricyclopophosphane: Synthesis of the Mixed-substituted Nonaphosphanes(3) $P_9(tBu)_2X$ ( $X = Li, H, Me, Et, iPr$ ).....	3268
<i>Fischer</i> Ernst Otto, <i>Wanner</i> Jürgen Karl Roman, <i>Müller</i> Gerhard, and <i>Riede</i> Jürgen: Transition Metal Carbene Complexes, CXXXVI: Reactions of Cationic Carbyne Complexes of Manganese with Carbonyl Metalates.....	3311
<i>Hoffmann</i> Gerhard G.: Complexes from the Trihalides of Aluminium and Gallium with Thiols, Hydrogen Sulfide, and Selenols .....	3320
<i>Brunner</i> Henri and <i>Weber</i> Hannelore: Asymmetric Catalyses, 23: Optically Active Aminophosphanes – Synthesis and Use in the Rh-Catalyzed Enantioselective Hydrosilylation.....	3380
<i>Appel</i> Rolf and <i>Casser</i> Carl: $[2 + n]$ -Cycloadditions of [Bis(trimethylsilyl)methylene]-[(trimethylsilyl)ethynyl]phosphane .....	3419

## ORGANIC CHEMISTRY

<i>Lerche</i> Holger, <i>Fischer</i> Hans, and <i>Severin</i> Theodor: Experiments to Form Eneid-azanium Salts .....	3011
<i>Griesbaum</i> Karl and <i>Zwick</i> Gerhard: Monoozonolyses of Acyclic Conjugated Dienes .....	3041
<i>Quast</i> Helmut, <i>Eckert</i> Philipp, <i>Seiferling</i> Bernhard, <i>Peters</i> Eva-Maria, <i>Peters</i> Karl, and <i>Schnering</i> von Hans Georg: Photolysis of 9-Azidotriptycene. – Structure of the Dimer of a Severely Strained Bridgehead Imine .....	3058
<i>Adam</i> Waldemar, <i>De Lucchi</i> Ottorino, <i>Hill</i> Karlheinz, <i>Peters</i> Eva-Maria, <i>Peters</i> Karl, and <i>Schnering</i> von Hans Georg: Synthesis, Thermolysis and Photolysis of the Azoalkanes Spiro[4,5-diazatricyclo[4.3.0.0 <sup>3,7</sup> ]non-4-ene-8,2'-[1,3]dioxolane] and 4,5-Diazatricyclo[4.3.0.0 <sup>3,7</sup> ]non-4-en-8-one. On the Mechanism of the Oxadi- $\pi$ -methane Rearrangement of 5-Norbornen-2-one.....	3070
<i>Kupfer</i> Rainer, <i>Nagel</i> Michael, <i>Würthwein</i> Ernst-Ulrich, and <i>Allmann</i> Rudolf: Synthesis and Structure of Alkyl <i>N</i> -Acylimidates .....	3089
<i>Beck</i> Wolfgang, <i>Bissinger</i> Herbert, <i>Castrillo de Castro</i> Thais, <i>Olgemöller</i> Luitgard, and <i>Purucker</i> Bernhard: Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XXXVII: Peptide Synthesis at Platinum(II) Ions.....	3135
<i>Stahl</i> Ingfried: 1,3-Dithienium- and 1,3-Dithiolonium Salts, III: Synthesis of Cyclic Dithioacetals of $\beta$ -Keto Esters from Ketene Silyl Acetals .....	3159
<i>Stahl</i> Ingfried: 1,3-Dithienium- and 1,3-Dithiolonium Salts, IV: 1,3-Dithian-2-ylum Tetrafluoroborates – New Agents for the Synthesis of 1-Deuterioaldehydes... ..	3166
<i>Stetter</i> Hermann and <i>Simons</i> Leo: Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXXVI: Syntheses and Reactions of 3-Acyl-1,5-dicarbonyl Compounds.....	3172
<i>Maier</i> Günther, <i>Franz</i> Lothar Hermann, <i>Hartan</i> Hans-Georg, <i>Lanz</i> Klaus, and <i>Reisenauer</i> Hans Peter: Small Rings, 54: Cyclopentadienone .....	3196
<i>Neidlein</i> Richard and <i>Klotz</i> Udo J.: Syntheses of Substituted Electron-rich <i>N</i> -Sulfonyl-1-azabutadienes .....	3217

<i>Goerdeler</i> Joachim, <i>Linden</i> Hans Werner, <i>Puff</i> Heinrich, and <i>Hundt</i> Rudolf: Cycloadducts from 3-Imino-3 <i>H</i> -1,2,4-dithiazoles and Nitriles: Conditions of Preparation and Structure .....	3241
<i>Wanjek</i> Herbert, <i>Nagel</i> Ulrich, and <i>Beck</i> Wolfgang: Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XXXVIII: Complexes of Platinum(II), Palladium(II), Nickel(II), and Copper(II) with 1-Amino-1-cyclopropanecarboxylic Acid Derivatives .....	3258
<i>Nonnenmacher</i> Axel, <i>Plieninger</i> † Hans, and <i>Ziegler</i> Manfred L.: High Pressure Experiments, XIII: Reaction of <i>tert</i> -Butyl Isonitrile and of Toluene with Bicyclo[2.2.1]heptene (Norbornene) at High Pressure .....	3275
<i>Jessen</i> Jörg Lorenz, <i>Schröder</i> Gunter, and <i>Tochtermann</i> Werner: Synthesis of Medium and Large Rings, XI: Bicyclo[n.2.2]alkenes from Bridged Oxepins — Synthesis of Dimethyl 3,6-Pentanooxepin-4,5-dicarboxylate and Dimethyl 6,9-Dihydro[5]paracyclophane-7,8-dicarboxylate .....	3287
<i>Noe</i> Christian R., <i>Knollmüller</i> Max, <i>Wagner</i> Ernst, and <i>Völlenkle</i> Horst: Carbohydrate-Model Compounds, I: Kinetic and Thermodynamic Effects in Acetal Formation of Enantiomerically Pure Thiolactols .....	3299
<i>Sucrow</i> Wolfgang, <i>Minas</i> Hermann, <i>Stegemeyer</i> Horst, <i>Geschwinder</i> Peter, <i>Murawski</i> Hans-Rüdiger, and <i>Krüger</i> Carl: Aliphatic Liquid Crystals, 2: Some Nematic Derivatives of all- <i>trans</i> -Perhydrophenanthrene .....	3332
<i>Sucrow</i> Wolfgang and <i>Wolter</i> Herbert: Aliphatic Liquid Crystals, 3: Liquid Crystalline 2-Cyclohexyldecalines. ....	3350
<i>Adam</i> Waldemar, <i>Gretzke</i> Nanette, <i>Hasemann</i> Ludwig, <i>Klug</i> Günter, <i>Peters</i> Eva-Maria, <i>Peters</i> Karl, <i>Schnering</i> von Hans Georg, and <i>Will</i> Bernd: Cycloaddition of Singlet Oxygen and 4-Phenyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole-3,5-dione to 7-Substituted 1,3,5-Cyclooctatrienes .....	3357
<i>Theis</i> Wolfgang and <i>Regitz</i> Manfred: Investigations on Diazo Compounds and Azides, LX: Reactions of 3 <i>H</i> -1,2,4-Triazole-3,5(4 <i>H</i> )-diones with Vinyl Diazo Compounds. ....	3396
<i>Bayer</i> Heiner, <i>Schreyer</i> Michael, <i>Gieren</i> Alfred, and <i>Lamm</i> Viktor: Product of Decarboxylation of Hexahydrophthalic Anhydride: Structure and Spectroscopic Properties .....	3413
<i>Reichardt</i> Christian and <i>Kaufmann</i> Norbert: An Improved Method for the Synthesis of 1,3-Dimethyl- and 1,3-Diethyl-2-methylenebenzimidazole .....	3424

# AUTORENREGISTER

<i>Adam, W., De Lucchi, O., Hill, K.,</i>	<i>Hasemann, L. s. Adam, W. ....</i>	3357
<i>Peters, E.-M., Peters, K. und</i>	<i>Haumaier, L. s. Herberhold, M. ....</i>	3143
<i>Schnering, von, H. G. ....</i>	<i>Hee, L. s. Schubert, U. ....</i>	3151
—, <i>Gretzke, N., Hasemann, L.,</i>	<i>Heiser, B. s. Schubert, U. ....</i>	3151
<i>Klug, G., Peters, E.-M., Peters, K.,</i>	<i>Herberhold, M., Ott, J. und</i>	
<i>Schnering, von, H. G. und Will, B. ....</i>	<i>Haumaier, L. ....</i>	3143
<i>Allmann, R. s. Kupfer, B. ....</i>	<i>Herr, R. s. Schmidbauer, H. ....</i>	3105
<i>Appel, R. und Casser, C. ....</i>	<i>Hill, K. s. Adam, W. ....</i>	3070
<i>Arpac, E. und Dahlenburg, L. ....</i>	<i>Hiller, W. s. Zeiher, C. ....</i>	3127
<i>Baudler, M. und Göldner, W. ....</i>	<i>Hoffmann, G. G. ....</i>	3320
<i>Bayer, H., Schreyer, M.,</i>	<i>Hundt, R. s. Goerdeler, J. ....</i>	3241
<i>Gieren, A. und Lamm, V. ....</i>	<i>Huttner, G. s. Sigwarth, B. ....</i>	3114
<i>Beck, W., Bissinger, H., Castrillo de</i>	<i>Jessen, J. L., Schröder, G. und</i>	
<i>Castro, T., Olgemöller, L.</i>	<i>Tochtermann, W. ....</i>	3287
<i>und Purucker, B. ....</i>	<i>Kaufmann, N. s. Reichardt, C. ....</i>	3424
— <i>s. Wanjek, H. ....</i>	<i>Klotz, U. J. s. Neidlein, R. ....</i>	3217
<i>Bissinger, H. s. Beck, W. ....</i>	<i>Klug, G. s. Adam, W. ....</i>	3357
<i>Boese, R. s. Paetzold, P. ....</i>	<i>Knollmüller, M. s. Noe, C. R. ....</i>	3299
<i>Böske, J. s. Niecke, E. ....</i>	<i>Krebs, B. s. Niecke, E. ....</i>	3227
<i>Brunner, H. und Weber, H. ....</i>	<i>Krüger, C. s. Sucrow, W. ....</i>	3332
<i>Buschmann, H.-J. ....</i>	<i>Kupfer, R., Nagel, M.,</i>	
<i>Casser, C. s. Appel, R. ....</i>	<i>Würthwein, E.-U. und</i>	
<i>Castrillo de Castro, T. s. Beck, W. ...</i>	<i>Allmann, R. ....</i>	3089
<i>Dahlenburg, L. s. Arpac, E. ....</i>	<i>Lamm, V. s. Bayer, H. ....</i>	3413
<i>Dartmann, M. s. Niecke, E. ....</i>	<i>Lanz, K. s. Maier, G. ....</i>	3196
<i>De Lucchi, O. s. Adam, W. ....</i>	<i>Lerche, H., Fischer, H. und</i>	
<i>Eckert, P. s. Quast, H. ....</i>	<i>Severin, T. ....</i>	3011
<i>Fischer, E. O., Wanner, J. K. R.,</i>	<i>Linden, H. W. s. Goerdeler, J. ....</i>	3241
<i>Müller, G. und Riede, J. ....</i>	<i>Lorenz, I.-P. s. Zeiher, C. ....</i>	3127
<i>Fischer, H. s. Lerche, H. ....</i>	<i>Maier, G., Franz, L. H.,</i>	
<i>Franz, L. H. s. Maier, G. ....</i>	<i>Hartan, H.-G., Lanz, K. und</i>	
<i>Geschwinder, P. s. Sucrow, W. ....</i>	<i>Reisenauer, H. P. ....</i>	3196
<i>Gieren, A. s. Bayer, H. ....</i>	<i>Minas, H. s. Sucrow, W. ....</i>	3332
<i>Göldner, W. s. Baudler, M. ....</i>	<i>Müller, G. s. Fischer, E. O. ....</i>	3311
<i>Goerdeler, J., Linden, H. W.,</i>	— <i>s. Schmidbauer, H. ....</i>	3105
<i>Puff, H. und Hundt, R. ....</i>	<i>Murawski, H.-R. s. Sucrow, W. ....</i>	3332
<i>Gretzke, N. s. Adam, W. ....</i>	<i>Nagel, M. s. Kupfer, R. ....</i>	3089
<i>Griesbaum, K. und Zwick, G. ....</i>	<i>Nagel, U. s. Wanjek, H. ....</i>	3258
<i>Haas, A. und Walz, R. ....</i>	<i>Neidlein, R. und Klotz, U. J. ....</i>	3217
<i>Hartan, H.-G. s. Maier, G. ....</i>		

<i>Niecke, E., Böske, J., Krebs, B.</i>	
und <i>Dartmann, M.</i> .....	3227
<i>Noe, C. R., Knollmüller, M.,</i>	
<i>Wagner, E. und Völlenkke, H.</i> ...	3299
<i>Nöth, H., Otto, P. und</i>	
<i>Storch, W.</i> .....	3020
<i>Nonnenmacher, A., Plieninger†, H.</i>	
und <i>Ziegler, M. L.</i> .....	3275
<i>Olgemöller, L. s. Beck, W.</i> .....	3135
<i>Ott, J. s. Herberhold, M.</i> .....	3143
<i>Otto, P. s. Nöth, H.</i> .....	3020
<i>Paetzold, P., Schröder, E., Schmid, G.</i>	
und <i>Boese, R.</i> .....	3205
<i>Paul, W. und Werner, H.</i> .....	3032
<i>Peters, E.-M. s. Adam, W.</i> ....	3070, 3357
– s. <i>Quast, H.</i> .....	3058
<i>Peters, K. s. Adam, W.</i> .....	3070, 3357
– s. <i>Quast, H.</i> .....	3058
<i>Plieninger†, H. s. Nonnenmacher, A.</i>	3275
<i>Pollok, T. s. Schmidbaur, H.</i> .....	3105
<i>Puff, H. s. Goerdeler, J.</i> .....	3241
<i>Purucker, B. s. Beck, W.</i> .....	3135
<i>Quast, H., Eckert, P., Seiferling, B.,</i>	
<i>Peters, E.-M., Peters, K. und</i>	
<i>Schnering, von, H. G.</i> .....	3058
<i>Regitz, M. s. Theis, W.</i> .....	3396
<i>Reichardt, C. und Kaufmann, N.</i> ....	3424
<i>Reisenauer, H. P. s. Maier, G.</i> .....	3196
<i>Riede, J. s. Fischer, E. O.</i> .....	3311
– s. <i>Schmidbaur, H.</i> .....	3105
<i>Schier, A. s. Schmidbaur, H.</i> .....	3105
<i>Schmid, G. s. Paetzold, P.</i> .....	3205
<i>Schmidbaur, H., Herr, R., Pollok, T.,</i>	
<i>Schier, A., Müller, G. und</i>	
<i>Riede, J.</i> .....	3105
<i>Schnering, von, H. G. s.</i>	
<i>Adam, W.</i> .....	3070, 3357
– s. <i>Quast, H.</i> .....	3058
<i>Schreyer, M. s. Bayer, H.</i> .....	3413
<i>Schröder, E. s. Paetzold, P.</i> .....	3205
<i>Schröder, G. s. Jessen, J. L.</i> .....	3287
<i>Schubert, U., Heiser, B.,</i>	
<i>Hee, L. und Werner, H.</i> .....	3151
<i>Severin, T. s. Lerche, H.</i> .....	3011
<i>Seiferling, B. s. Quast, H.</i> .....	3058
<i>Sigwarth, B., Weber, U.,</i>	
<i>Zsolnai, L. und Huttner, G.</i> ....	3114
<i>Simons, L. s. Stetter, H.</i> .....	3172
<i>Stahl, I.</i> .....	3159, 3166
<i>Stegemeyer, H. s. Sucrow, W.</i> .....	3332
<i>Stetter, H. und Simons, L.</i> .....	3172
<i>Storch, W. s. Nöth, H.</i> .....	3020
<i>Sucrow, W., Minas, H., Stegemeyer, H.,</i>	
<i>Geschwinder, P., Murawski, H.-R.</i>	
und <i>Krüger, C.</i> .....	3332
– und <i>Wolter, H.</i> .....	3350
<i>Theis, W. und Regitz, M.</i> .....	3396
<i>Tochtermann, W. s. Jessen, J. L.</i> ....	3287
<i>Völlenkke, H. s. Noe, C. R.</i> .....	3299
<i>Wagner, E. s. Noe, C. R.</i> .....	3299
<i>Walz, R. s. Haas, A.</i> .....	3248
<i>Wanjek, H., Nagel, U. und Beck, W.</i>	3258
<i>Wanner, J. K. R. s. Fischer, E. O.</i> ....	3311
<i>Weber, H. s. Brunner, H.</i> .....	3380
<i>Weber, U. s. Sigwarth, B.</i> .....	3114
<i>Werner, H. s. Paul, W.</i> .....	3032
– s. <i>Schubert, U.</i> .....	3151
<i>Will, B. s. Adam, W.</i> .....	3357
<i>Wolter, H. s. Sucrow, W.</i> .....	3350
<i>Würthwein, E.-U. s. Kupfer, R.</i> .....	3089
<i>Zeiher, C., Hiller, W. und Lorenz, I.-P.</i>	3127
<i>Ziegler, M. L. s. Nonnenmacher, A.</i> ..	3275
<i>Zsolnai, L. s. Sigwarth, B.</i> .....	3114
<i>Zwick, G. s. Griesbaum, K.</i> .....	3041

## Kohlenhydrat-Modelle, I

**Kinetische und thermodynamische Effekte bei Acetalisierungsreaktionen enantiomerenreiner Thiolactole**

Christian R. Noe\*<sup>a</sup>, Max Knollmüller<sup>a</sup>, Ernst Wagner<sup>a</sup>  
und Horst Völlenk<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Wien<sup>a</sup>,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, und

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie  
der Technischen Universität Wien<sup>b</sup>,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

Eingegangen am 1. Oktober 1984

Die Herstellung des enantiomerenreinen Thiolactols **1** wird beschrieben. Bei der Acetalisierung mit racemischem 1-Phenylethanol (*rac*-**2**) reagiert je nach Wahl der Reaktionsbedingungen entweder (*R*)-**2** oder (*S*)-**2** bevorzugt.

**Carbohydrate-Model Compounds, I****Kinetic and Thermodynamic Effects in Acetal Formation of Enantiomerically Pure Thiolactols**

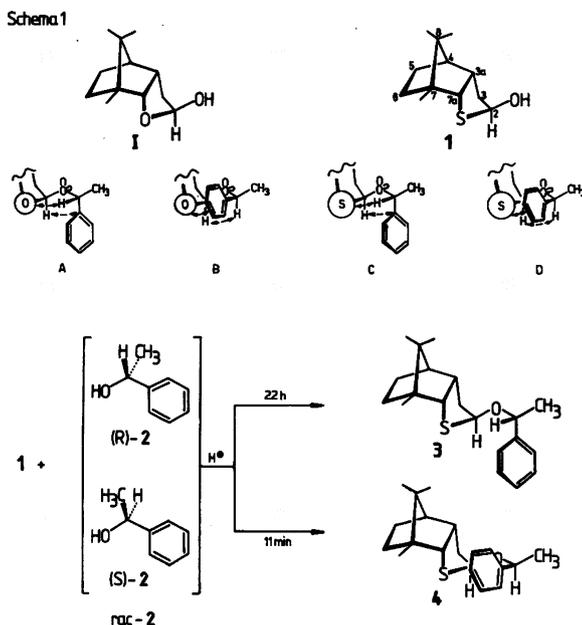
The synthesis of the enantiomerically pure thiolactol **1** is described. Depending on reaction conditions either (*R*)-**2** or (*S*)-**2** reacts with preference in acetal formation with racemic 1-phenylethanol (*rac*-**2**).

Im Laufe von Untersuchungen mit dem „terpenoiden Kohlenhydrat“-Modell **I** wurde bei Acetalisierungsreaktionen eine ausgeprägte Enantiomer-Selektivität beobachtet<sup>1)</sup>, aus der nach weiteren Untersuchungen eine Regel zur Bestimmung der Absolutkonfiguration von Alkyl-aryl-carbinolen abgeleitet wurde<sup>2)</sup>. Als Ursache für diese Enantiomer-Selektivität werden Unterschiede in der thermodynamischen Stabilität der gebildeten diastereomeren Acetale angenommen.

Die bei der Acetalisierung von 1-Phenylethanol (*rac*-**2**) beobachtete bevorzugte Reaktion des *R*-Enantiomeren im Ausmaß von 2:1 wurde, wie in Schema 1 skizziert, auf eine besonders stark destabilisierende nichtbindende Wechselwirkung<sup>3)</sup> im mit (*S*)-**2** gebildeten Acetal (**B** in Schema 1) zurückgeführt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch sterische Veränderungen des Lactolmodells einerseits die getroffenen Annahmen zu bestätigen und andererseits – besonders in Hinblick auf eine präparative Anwendung – die Enantiomer-Selektivität zu erhöhen. Da bei Strukturmodifikationen durch Einführung von Substituenten die Gefahr besteht, daß die für Lactolmodelle unbedingt wünschenswerte Anomer-Selektivität verloren geht<sup>1)</sup>, wählten wir ein Modell **1**, in dem

lediglich der Ringsauerstoff gegen das deutlich größere Schwefelatom ausgetauscht ist<sup>4)</sup>. In diesem Fall sollte durch die Wechselwirkung zwischen dem Schwefelatom und dem Phenylring das mit (*S*)-2 gebildete Acetal (D in Schema 1) gegenüber dem (*R*)-2-Acetal C noch stärker destabilisiert sein als B gegenüber A. Daher war zu erwarten, daß **1** eine höhere Enantiomer-Selektivität aufweisen würde als sie **I** besitzt.



Untersuchungen mit der Verbindung **1** erschienen uns aber auch deshalb von Interesse, weil 5-Thio-D-glucose als Substrat für mechanistische Untersuchungen von Enzymreaktionen herangezogen wird<sup>5)</sup>, und **1** – in Analogie zum „terpenoiden Kohlenhydrat“ **I** – als Modell eines „terpenoiden Thiozuckers“ aufgefaßt werden kann.

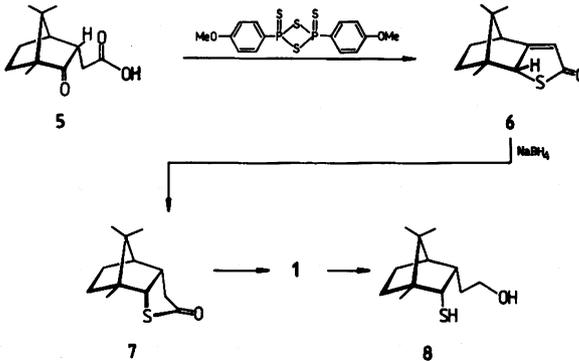
### Herstellung des Thiolactols **1**

Ausgehend von Campheressigsäure **5** wurde durch Austausch der Campher-Carbonylgruppe mit Lawesson-Reagens<sup>6)</sup> und anschließenden Ringschluß in einem Schritt das Thiolacton **6** in guter Ausbeute erhalten. Die Reduktion mit Natriumborhydrid führte zum Thiolacton **7**, dessen Struktur aufgrund der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe C-5 und C-6<sup>7)</sup> als gewünschtes *endo-cis*-anelliertes Isomeres festgelegt werden konnte.

Bei geeigneter Reaktionsführung konnte die Natriumborhydrid-Reduktion gleich zum Lactol **1** und weiter zur vollständig reduzierten Verbindung **8**, jeweils als Hauptprodukt, geführt werden. Für größere Ansätze erwies sich jedoch die

Isolierung von 7 und eine anschließende Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid zu 1 als überlegen.

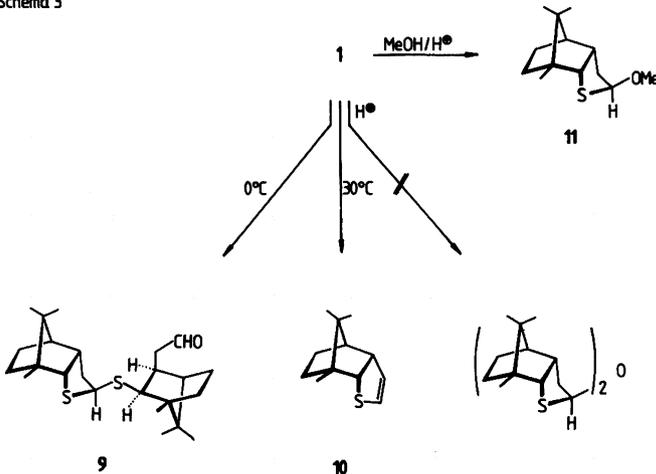
Schema 2



### Reaktives Verhalten von 1 in Gegenwart von Säure

Während Lactole wie I bei Säurekatalyse unter Selbstacetalisierung ein symmetrisches Dimeres bilden, fand beim Thiolactol 1 unter gleichen Bedingungen eine Thioacetalbildung unter Ringöffnung zur dimeren Verbindung 9 statt. Bei Raumtemperatur war 9 nicht stabil und reagierte langsam in die Anhydroform 10 ab.

Schema 3



Die Acetalisierung von 1 mit überschüssigem Methanol bei Raumtemperatur führte direkt zum Methylacetal 11. Der relativ große Anteil an  $\beta$ (endo)-Anomerem<sup>2,7)</sup>, der bei dieser Verbindung beobachtet wurde ( $\approx 15\%$ ), kam wegen des im Vergleich zum Sauerstoff schwächeren anomeren Effektes des Schwefels<sup>8)</sup> keineswegs überraschend.

## Kinetische und thermodynamische Steuerung bei der Enantiomer-selektiven Acetalisierung mit *rac*-2

Zur Untersuchung in Hinblick auf die Enantiomer-Selektivität der Acetalisierung wurde **1** in einem NMR-Rohr-Versuch bei 0°C<sup>9)</sup> mit überschüssigem *rac*-2 umgesetzt. Unmittelbar nach Zugabe der katalytischen Säuremengen wurden im Reaktionsgemisch, abgesehen von den Ausgangskomponenten, das Dimere **9** und zwei weitere Produkte beobachtet, welche aufgrund der Signallagen im Protonenkernresonanzspektrum als die gewünschten Thioacetale **3** und **4** angenommen wurden. Das aus den Integralen ermittelte Diastereomeren-Verhältnis war mit ungefähr 7:1 (nach 5 Minuten) tatsächlich wesentlich höher als jenes des Sauerstoffmodells **I** ( $\approx 2:1$ ). Die spektroskopische Zuordnung der Absolutkonfiguration der Alkoxyreste (aufgrund von Abschirmungseffekten analog den entsprechenden Sauerstoff-Verbindungen<sup>1)</sup>) ergab jedoch, daß im Gegensatz zur ursprünglichen Erwartung das mit (*S*)-2 gebildete Diastereomere **4** bevorzugt gebildet worden war. Als Erklärung für diesen Befund bot sich eine kinetische Steuerung der Acetalisierung zum thermodynamisch instabileren Diastereomeren **4** an. Da die Ergebnisse der Untersuchungen über die Enantiomer-Selektivität der Sauerstoffmodelle unter Gleichgewichtsbedingungen erhalten worden waren, sollte sich bei längerer Reaktionszeit das Diastereomerenverhältnis in Richtung des thermodynamisch stabileren Diastereomeren **3** verlagern.

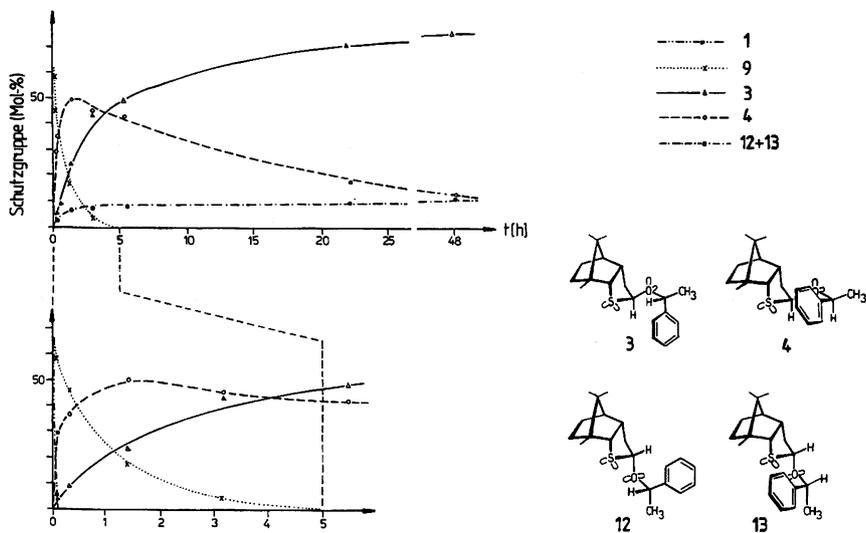


Abb. 1. Kinetische Untersuchung der Acetalisierung von **1** mit überschüssigem *rac*-2

Tatsächlich kam es im weiteren Verlauf des NMR-Versuchs relativ schnell zu einer Verschiebung des Diastereomeren-Verhältnisses **3**:**4**, welches schließlich bei ungefähr 6:1 zugunsten von **3** konstant blieb. In einer eingehenden kinetischen Untersuchung wurden diese Befunde bestätigt (Abb. 1).

Abgesehen von den geschilderten Ergebnissen kann aus der graphischen Darstellung die Entstehung und Abnahme des intermediär gebildeten **9**, sowie der Anteil der gebildeten  $\beta(\text{endo})$ -Anomeren **12** und **13** im Reaktionsgemisch abgelesen werden.

Da die bei der Reaktion entstehenden Produkte im Dünnschichtchromatogramm deutlich verschiedene  $R_F$ -Werte zeigten, wurde das gefundene Phänomen auch präparativ zur Enantiomer-selektiven Acetalisierung genutzt, wobei durch gezielten Abbruch der Reaktion entweder das kinetisch oder das thermodynamisch bevorzugte Produkt in überwiegender Menge säulenchromatographisch isoliert werden konnte.

So wurde die thermodynamisch gelenkte Acetalisierung nach 22 Stunden, die kinetisch gelenkte nach 11 Minuten gestoppt. Die Acetale **3**, **4** und das  $\beta(\text{endo})$ -Diastereomere **12** konnten rein isoliert und charakterisiert werden. Die quantitative säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionsgemische bestätigte die Ergebnisse der NMR-Interpretation der kinetischen Untersuchung.

Zur weiteren Absicherung der Strukturen wurden aus **3** und **4** die enantiomerenreinen Alkohole (*R*)-**2** und (*S*)-**2** abgespalten. Da die aus **1** gebildeten Thioacetale in Gegenwart von Säure bei Raumtemperatur eine starke Neigung zur Bildung der Anhydroform gezeigt hatten, wurde die Abspaltung anstatt durch Methanolyse einfach durch Stehenlassen bei Raumtemperatur in Gegenwart von Toluolsulfonsäure bewirkt<sup>10)</sup> und der bei der Lyse erhaltene Thioenolether **10** säulenchromatographisch abgetrennt.

### Konformationelle Betrachtungen anhand von Spektren und einer Röntgenstrukturanalyse

Als Basis für die Betrachtungen wurden — wie oben erwähnt — die Abschirmungseffekte in den Protonenresonanzspektren der diastereomeren Acetale herangezogen<sup>1)</sup>. Die bei **3** und **4** beobachteten Abschirmungseffekte entsprachen weitgehend den bei den analogen Verbindungen des Sauerstoffmodells **I** gefundenen Ergebnissen: so liegen bei **3** die Signale der Protonen an C-2 um  $\Delta\delta = 0.4$  ppm bei höherem Feld, die der Protonen an C-7a um  $\Delta\delta = 0.12$  ppm bei tieferem Feld als bei **4**<sup>11)</sup>.

Um einen noch besseren Vergleich zwischen Sauerstoffmodell **I** und Schwefelmodell **1** zu haben, wurde, analog zu Modell **I**, das (*R*)-1-Phenylethylacetal **3** einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

#### Röntgenstrukturanalyse von **3**

Ein prismatischer Einkristall mit den Abmessungen  $0.014 \times 0.024 \times 0.039$  cm wurde zur Strukturermittlung auf einem Vierkreisdiffraktometer mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung vermessen (PW 1100 mit Graphitmonochromator). Für die orthorhombische Elementarzelle wurden folgende kristallographische Daten erhalten:  $a = 1946.1(2)$ ,  $b = 1274.6(1)$  und  $c = 734.76(5)$  pm; Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19);  $Z = 4$  und  $D_x = 1.153$  gcm<sup>-3</sup>. Die Reflexintensitäten wurden mit  $\omega/2\theta$ -Scans im Bereich bis  $\omega = 26^\circ$  gesammelt. Von den 2056 unabhängigen, nicht ausge-

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturparameter (in  $\text{pm} \times 10^{-4}$ ) von **3** mit Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern;  $U_{\text{iso}}$  für die Wasserstoffatome betragen 0.073(5) (CH und  $\text{CH}_2$ ) und 0.076(5) ( $\text{CH}_3$ )

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}$	Atom	x	y	z
C2	0.6304(2)	0.4351(4)	0.616(1)	0.046(1)	H21	0.627	0.514	0.564
C3	0.6769(3)	0.3636(4)	0.507(1)	0.047(1)	H31	0.652	0.341	0.382
C3a	0.6918(2)	0.2665(4)	0.623(1)	0.040(1)	H32	0.724	0.404	0.476
C4	0.7627(2)	0.2113(4)	0.601(1)	0.039(1)	H3a1	0.652	0.213	0.576
C5	0.8200(3)	0.2928(4)	0.598(1)	0.049(1)	H41	0.764	0.161	0.482
C6	0.8180(3)	0.3356(4)	0.793(1)	0.051(2)	H51	0.869	0.257	0.568
C7	0.7649(3)	0.2671(4)	0.891(1)	0.047(1)	H52	0.809	0.354	0.500
C7a	0.6919(2)	0.2973(4)	0.827(1)	0.038(1)	H61	0.802	0.417	0.793
C8	0.7722(3)	0.1606(4)	0.792(1)	0.046(1)	H62	0.868	0.328	0.857
C9	0.7734(4)	0.2677(6)	1.098(1)	0.073(2)	H7a1	0.656	0.258	0.915
C10	0.7188(3)	0.0771(5)	0.837(1)	0.066(2)	H91	0.824	0.242	1.142
C11	0.8436(3)	0.1074(5)	0.820(1)	0.063(2)	H92	0.736	0.213	1.146
C12	0.5114(3)	0.4689(4)	0.659(1)	0.050(1)	H93	0.763	0.345	1.152
C13	0.4459(3)	0.4067(5)	0.698(1)	0.068(2)	H101	0.668	0.099	0.789
C14	0.5003(3)	0.5495(4)	0.513(1)	0.043(1)	H102	0.718	0.072	0.984
C15	0.5059(3)	0.5241(5)	0.330(1)	0.064(2)	H103	0.732	0.002	0.781
C16	0.4937(3)	0.5978(6)	0.194(1)	0.078(2)	H111	0.887	0.159	0.811
C17	0.4745(3)	0.6981(5)	0.239(1)	0.072(2)	H112	0.848	0.046	0.719
C18	0.4692(3)	0.7257(5)	0.416(1)	0.062(2)	H113	0.840	0.074	0.954
C19	0.4825(3)	0.6517(5)	0.554(1)	0.057(2)	H121	0.527	0.513	0.778
O	0.5628(2)	0.3940(3)	0.6092(5)	0.047*	H131	0.408	0.465	0.732
S	0.6663(1)	0.4349(1)	0.8453(2)	0.054*	H132	0.448	0.349	0.806
					H133	0.432	0.368	0.573
					H151	0.520	0.445	0.292
					H161	0.499	0.576	0.053
					H171	0.464	0.755	0.133
					H181	0.455	0.805	0.452
					H191	0.479	0.675	0.695

\* aus anisotropen Parametern berechnet

löschten Reflexen wiesen 1466 Intensitäten  $\geq 2\sigma(I)$  auf. Ein Lösungsversuch mit Direkten Methoden (MULTAN 78<sup>12</sup>) lieferte 18 der 22 schweren Atome, die restlichen 4 konnten mit Hilfe einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate (SHELX 76<sup>13</sup>), wobei die Wasserstoffatome auf geometrisch ermittelten Lagen eingesetzt wurden (C–H-Abstand 108 pm). Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden stets zusammen mit den bindenden Kohlenstoffatomen variiert, lediglich die vier Methylgruppen besaßen als zusätzliche Freiheitsgrade die Möglichkeit der freien Rotation als starre Gruppen. Für das Sauerstoff- und Schwefelatom wurden anisotrope, für die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome isotrope Temperaturfaktoren eingesetzt. Die Verfeinerung mit allen 2056 unabhängigen Reflexen führte auf die in Tab. 1 angeführten Parameter und die  $R$ -Werte:  $R = 0.097$  und  $R_w = 0.081$  mit  $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0005 F^2)$ \*).

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 511 54, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Konformation des untersuchten Thioacetals **3** stimmt im wesentlichen mit jener der analogen Sauerstoffverbindung überein. Als markantester Unterschied fällt zunächst die stärkere Knickung des fünfgliedrigen Thiolactolringes auf ( $41^\circ$  gegenüber  $31^\circ$  bei der Sauerstoffverbindung). Der chirale Alkoxyrest weist die erwartete, durch den *exo*-anomeren Effekt stabilisierte Konformation auf, weicht jedoch mit einem Torsionswinkel von  $81.8^\circ$  (Tab. 2) deutlich stärker von der idealen Anordnung mit  $60^\circ$  ab als die Sauerstoffverbindung mit  $74.3^\circ$ <sup>14</sup>). Auch die Phenylgruppe ist mit  $73.5^\circ$  stärker im Gegenuhrzeigersinn aus der gestaffelten Anordnung herausgedreht als bei der Sauerstoffverbindung mit  $68.7^\circ$ . Beide Drehungen führen zu einer Vergrößerung des Abstandes der Phenylgruppe vom Schwefelatom.

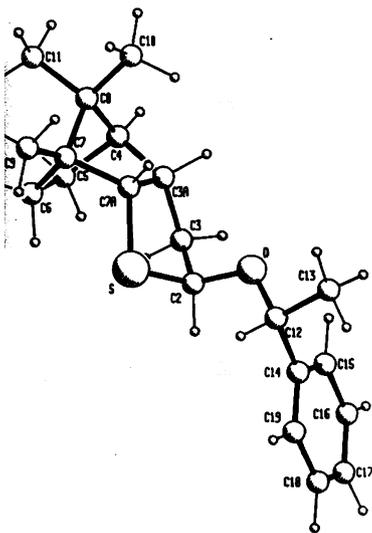


Abb. 2. Molekülstruktur von **3**

Tab. 2. Ausgewählte interatomare Abstände, Winkel und Torsionswinkel der Verbindung **3**

	Abstände [pm]	Winkel [°]	Torsionswinkel [°]		
S-C2	182.5(5)	C7a-S-C2	92.2(2)	C7a-S-C2-C3	-35.1
S-C7a	182.8(5)	S-C2-C3	104.8(3)	S-C2-C3-C3a	43.5
C2-C3	151.2(7)	O-C2-S	112.8(4)	C2-C3-C3a-C7a	-31.4
C3-C3a	152.7(7)	O-C2-C3	108.4(4)	C3-C3a-C7a-S	5.1
C3a-C7a	155.5(7)	C2-C3-C3a	108.1(4)	C3a-C7a-S-C2	17.4
C3a-C4	155.7(6)	C3-C3a-C4	118.5(4)	C7a-S-C2-O	82.6
C4-C8	155.2(7)	C3-C3a-C7a	109.4(4)	C12-O-C2-S	81.8
C4-C5	152.4(7)	C4-C3a-C7a	102.2(4)	C12-O-C2-C3	-162.4
C5-C6	153.3(7)	C3a-C4-C5	130.0(4)	C13-C12-O-C2	-164.1
C6-C7	153.2(7)	C4-C5-C6	102.0(4)	C14-C12-O-C2	73.5
C7-C7a	154.4(7)	C5-C6-C7	104.7(4)	C15-C14-C12-O	34.2
C7-C8	154.8(7)	C6-C7-C7a	109.7(4)	C19-C14-C12-O	-147.3
C7-C9	152.9(8)	C4-C8-C7	92.8(4)		
C8-C10	152.4(7)	C7-C7a-S	117.9(3)		
C8-C11	156.0(7)	C7-C7a-C3a	103.3(4)		
C2-O	141.7(6)	C3a-C7a-S	108.2(3)		
O-C12	143.2(6)	C2-O-C12	113.1(4)		
C12-C13	152.8(8)	O-C12-C13	106.5(4)		
C12-C14	150.0(7)	O-C12-C14	111.9(4)		
		C13-C12-C14	111.7(5)		

Der im Vergleich zum Sauerstoffanalogon erhöhte Anteil an  $\beta$ (*endo*)-Anomerem ermöglichte eine Untersuchung der beiden  $\beta$ (*endo*)-Acetale **12** und **13**. Die Zuordnung der  $\beta$ (*endo*)-Anomeren erfolgte aufgrund des  $\gamma$ -Effektes in den  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren, in welchen die Lagen von C-3a und C-7a in den  $\alpha$ (*exo*)-Anomeren bei höherem Feld auftreten<sup>9</sup>). Wie erwartet, bewirkten die chiralen Alkoxyreste von **12** und **13** eine im Vergleich zu den  $\alpha$ (*exo*)-Anomeren umgekehrte Richtung der Abschirmungseffekte: Die Signallagen der Protonen an C-2 des (*S*)-Diastereomeren **12** liegen um  $\Delta\delta = 0.4$  ppm bei höherem Feld als jene des (*R*)-Diastereomeren **13**. Auch das beim Langzeitversuch erhaltene Produktverhältnis **12**:**13** war mit 3:1 im Vergleich zu den (*exo*)-Anomeren entgegengesetzt gerichtet.

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich die unter Gleichgewichtsbedingungen gefundenen Enantiomer-Selektivitäten erklären<sup>15</sup>). Die Tatsache, daß es unter kinetischen Bedingungen zu einer Umkehrung der Enantiomer-Selektivität

kommt, wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß das „terpenoide Kohlenhydrat“ **I** und der „terpenoide Thiozucker“ **1** – und somit mit großer Wahrscheinlichkeit auch Zucker und Thiozucker – nicht nur im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch im Hinblick auf die Reaktionsprodukte Unterschiede aufweisen.

Diese Arbeit wurde durch Mittel aus der Hochschuljubiliäumsstiftung der Stadt Wien gefördert.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: vgl. Lit.<sup>1,7)</sup>

Abkürzungen: PE = Petrolether, E = Ether, MBT = [2*S*-(2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )]-Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzo[*b*]thien-2-yl.

[4*R*-(4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )]-5,6,7,7*a*-Tetrahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzo[*b*]thiophen-2(4*H*)-on (**6**): 1.00 g (4.76 mmol) Campheressigsäure **5**<sup>7)</sup> und 1.15 g (2.85 mmol) 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid<sup>6)</sup> wurden in 15 ml wasserfreiem Toluol 2 h unter Stickstoff bei 105°C gerührt. Es wurde mit E/PE (1:1) verdünnt. Nach Abkühlen wurde die Lösung filtriert und zwischen E und Natriumhydrogencarbonatlösung verteilt; die Extrakte wurden gewaschen und i. Vak. eingedampft. 0.86 g Rohprodukt wurden durch SC (25 g Kieselgel feinst, Eluens: PE/E = 15:1) gereinigt und ergaben 0.65 g (66%) **6**. Farblose Kristalle, Schmp. 45–46°C (aus PE),  $[\alpha]_D^{25} = -158^\circ$  ( $c = 0.98$  in *n*-Hexan). – IR (KBr): 2950 (CH), 1685 (C=O), 1630 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.95$  (d,  $J = 2.5$  Hz; 1H, 3-H), 4.68 (s, br; 1H, 7*a*-H), 3.01 (d,  $J = 3.9$  Hz; 1H, 4-H), 2.26–1.10 (m; 4H, 5-H, 6-H), 1.01 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 0.99 (s; 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 200.6$  (s; C-2), 190.7 (s; C-3*a*), 123.4 (d; C-3), 65.2 (d; C-7*a*), 53.9 (d; C-4), 52.1 (s; C-8), 49.6 (s; C-7), 35.4 (t; C-6), 27.4 (t; C-5), 19.6 (q; CH<sub>3</sub>), 19.5 (q; CH<sub>3</sub>), 14.7 (q; CH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>OS (208.3) Ber. C 69.19 H 7.74 Gef. C 69.23 H 7.72

[3*aS*-(3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )]-Hexahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzo[*b*]thiophen-2(3*H*)-on (**7**): 5.80 g (27.8 mmol) **6** in 250 ml Ethanol wurden mit 1.06 g (27.8 mmol) Natriumborhydrid 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es wurde Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben, mit PE/E extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch SC aufgetrennt: 3.99 g (68%) **7**, 1.35 g (23%) **1** und 0.24 g (4%) **8**.

**7**: Farblose Nadeln, Schmp. 45°C (aus PE/E). –  $[\alpha]_D^{20} = +93^\circ$  ( $c = 1.06$  in Chloroform). – IR (KBr): 2950 (CH), 1700 (C=O), 1050, 1025 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.08$  (d,  $J = 10.7$  Hz; 1H, 7*a*-H), 3.26–2.87 (m; 1H, 3*a*-H), 2.87–2.30 (m; 2H, 3-H), 2.19–1.10 (m; 5H, Aliphaten-H), 1.02 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 0.85 (s; 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 210.3$  (s; C-2), 59.9 (d; C-7*a*), 50.2 (s; C-8), 49.5 (d; C-4), 49.1 (s; C-7), 43.2 (t; C-3), 37.5 (d; C-3*a*), 29.4 (t; C-6), 20.6 (q; CH<sub>3</sub>), 20.2 (t; C-5), 18.2 (q; CH<sub>3</sub>), 16.0 (q; CH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>OS (210.3) Ber. C 68.52 H 8.63 Gef. C 68.66 H 8.57

[2*S*-(2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )]-Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzo[*b*]thiophen-2-ol (**1** = MBT–OH)

a) Durch NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von **6**: 2.00 g (9.62 mmol) **6** in 30 ml Ethanol wurden mit 0.73 g (19.24 mmol) Natriumborhydrid 3.5 h bei Raumtemp. gerührt. Das nach Aufarbeitung wie bei **7** erhaltene Produktgemisch wurde durch SC aufgetrennt in 0.59 g (29%) **7**, 0.88 g (43%) **1** und 0.32 g (16%) **8** (7:1:8 = 33:49:18). MBT–OH (**1**): Farblose Kristalle, Schmp. 43–45°C (aus PE); Sdp. 100°C/0.02 Torr (Luftbad). –  $[\alpha]_D^{20} = +156^\circ$  ( $c = 0.48$  in

Chloroform). — IR (KBr): 3350 (breite Bande, OH), 2940 (CH), 1035, 1005  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.71$  (t,  $J = 8.6$  Hz; 1H, 2-H), 4.04/4.01/3.92/3.89 (dd; 1H, 7a-H), 3.32–2.65 (m; 2H, 3a-H, OH), 2.16–1.06 (m; 7H, Aliphaten-H), 1.04/0.96/0.76 (3 s; 9H, 3  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 87.2$  (d; C-2), 61.4 (d; C-7a), 52.3 (s; C-7), 49.4 (s; C-8), 48.2 (d; C-4), 45.0 (d; C-3a), 40.6 (t; C-3), 28.8 (t; C-6), 21.2 (t, q; C-5,  $\text{CH}_3$ ), 18.6 (q;  $\text{CH}_3$ ), 15.8 (q;  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{OS}$  (212.3) Ber. C 67.87 H 9.49 Gef. C 67.76 H 9.34

b) Aus **7** durch Reduktion mit  $(i\text{Bu})_2\text{AlH}$ : Zu 2.5 g (11.9 mmol) **7** in 25 ml wasserfreiem Toluol wurden bei  $-40^\circ\text{C}$  10.9 ml (13.1 mmol) einer 20proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in *n*-Hexan getropft und 1 h bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von 20 ml E und 10 ml Wasser wurde bei Raumtemp. 2 N NaOH bis zur Auflösung des Aluminiumhydroxid-Niederschlags zugesetzt, die organische Phase abgetrennt und mit E extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen. Trocknen und Eindampfen i. Vak. ergab 2.5 g (99%) **1**.

[1*R*-(endo,endo)]-3-Mercapto-4,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ethanol (**8**): Als Nebenprodukt bei der  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion von **6** (siehe Herstellung von **7** bzw. **1**). Farbloses Öl, Sdp.  $80^\circ\text{C}/0.02$  Torr (Luftbad);  $[\alpha]_D^{20} = +29^\circ$  ( $c = 0.80$  in Chloroform). — IR (KBr): 3340 (breite Bande, OH), 2550 (SH), 1050  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.58$  (t,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{–O}$ ), 3.45–3.13 (m; 1H,  $\text{CH–S}$ ), 2.52–2.1 (br. s; 2H, OH, SH), 2.0–0.98 (m; 8H, Aliphaten-H), 0.94 (s; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.82 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 62.0$  (t; C- $\alpha$ ), 50.6 (s; C-4), 48.9 (d; C-1), 48.6 (d; C-3), 47.2 (s; C-7), 35.4 (d; C-2), 32.1 (t; C- $\beta$ ), 27.9 (t; C-5), 20.4 (q;  $\text{CH}_3$ ), 19.9 (t; C-6), 18.0 (q,  $\text{CH}_3$ ), 14.4 (q;  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OS}$  (214.4) Ber. C 67.23 H 10.34 Gef. C 67.48 H 10.29

[1*R*-(endo,endo(2'*R*\*, 3'*aR*\*, 4'*R*, 7'*S*\*, 7'*aR*\*))]-3-[(Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzo[*b*]thien-2-yl)thio]-4,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ethanal (**9**): 83 mg (0.39 mmol) **1** wurden in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  bei  $0^\circ\text{C}$  mit 1 mg *p*-Toluolsulfonsäure 15 min stehengelassen. Durch Zugabe von 3  $\mu\text{l}$  Triethylamin wurde die Reaktion gestoppt, festes Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat zum Trocknen zugegeben, filtriert und i. Vak. eingedampft; 71 mg (90%) **9**; farblose Kristalle, Schmp.  $73\text{--}75^\circ\text{C}$  (PE);  $[\alpha]_D^{20} = +173^\circ$  ( $c = 1.30$  in Tetrachlormethan). — IR (KBr): 2945, 2925 (CH), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.90$  (s; 1H, CHO), 4.41/4.34/4.31/4.24 (dd; 1H, 2-H), 3.78 (d,  $J = 10.4$  Hz; 1H, 7a-H), 3.27–1.0 (m; 17H, Aliphaten-H), 1.02/0.98/0.95/0.92/0.92/0.74 (6 s; 18H, 6  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 202.1$  (d; CHO), 62.8 (d; C-2), 59.1 (d; C-7a), 57.4 (d; C-3'), 51.4 (s; C-7), 50.7 (s; C-4'), 50.1 (s; C-8), 49.3 (d; C-4), 49.2 (d; C-1'), 47.7 (s; C-7'), 46.6 (d; C-3a), 45.2 (t;  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 39.9 (t; C-3), 35.3 (d; C-2'), 29.6 (t; C-6), 29.2 (t; C-5'), 21.5 (t; C-5), 20.6 (q;  $\text{CH}_3$ ), 20.4 (t; C-6'), 20.0 (q;  $\text{CH}_3$ ), 18.6 (q;  $\text{CH}_3$ ), 18.4 (q;  $\text{CH}_3$ ), 15.7 (q;  $\text{CH}_3$ ), 14.8 (q;  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{OS}_2$  (406.7) Ber. C 70.88 H 9.42 Gef. C 70.74 H 9.36

[3*aS*-(3*ax*,4*ax*,7*ax*,7*ax*)]-3*a*,4,5,6,7,7*a*-Hexahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzo[*b*]thiophen (**10**): 129 mg (0.61 mmol) **1** wurden in einem NMR-Versuch in  $\text{CDCl}_3$  bei  $30^\circ\text{C}$  mit *p*-Toluolsulfonsäure zur Katalyse versetzt; nach 10 min bestand das Reaktionsgemisch zu mehr als 80% aus **9**, ein kleiner Anteil an **10** war vorhanden. Nach 24 h war die Umsetzung zu **10** vollständig. Nach Zugabe von festem Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat wurde filtriert, vorsichtig eingedampft (**10** ist relativ flüchtig) und 77 mg (65%) **10** isoliert. Farbloses Öl, Sdp.  $55^\circ\text{C}/0.5$  Torr (Luftbad);  $[\alpha]_D^{25} = +75^\circ$  ( $c = 0.66$  in Dichlormethan). — IR (KBr): 2940  $\text{cm}^{-1}$  (CH). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.07/6.05/6.00/5.98$  (dd; 1H, 2-H), 5.30/5.27/5.23/5.20 (dd; 1H, 3-H), 4.1 ( $d_{\text{AB}}$ ,  $J_{\text{AB}} = 12$  Hz; 1H, 7a-H), 3.7 ( $d_{\text{AB}}$ ,  $J_{\text{AB}} = 12$  Hz;

1H, 3a-H), 2.19–1.04 (m; 5H, Aliphaten-H), 1.01/0.96/0.78 (3 s; 9H, 3 CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 125.7 (d; C-3), 124.2 (d; C-2), 60.1 (d; C-7a), 55.0, 48.3 (2 d; C-3a, C-4), 50.0 (2 s; C-7, C-8), 29.2 (t; C-6), 23.4 (t; C-5), 20.3 (q; CH<sub>3</sub>), 18.3 (q; CH<sub>3</sub>), 15.5 (q; CH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>S (194.3) Ber. C 74.16 H 9.34 Gef. C 74.29 H 9.39

*Acetalisierung von 1 mit Methanol*: 40 mg (0.19 mmol) **1** und 24 mg (0.76 mmol) Methanol ergaben bei Raumtemp. und *p*-Toluolsulfonsäure-Katalyse *O*-MBT-Methanol (MBT-OMe, **11**). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.21 (t, *J* = 3.5 Hz; 1H, 2-H), 3.84 (d, *J* = 11.5 Hz; 1H, 7a-H), 3.32 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.3–2.9 (m; 1H, 3a-H), 2.3–1.05 (m; 7H, Aliphaten-H), 1.04/0.98/0.78 (3 s; 9H, 3 CH<sub>3</sub>). Außerdem wurde ein *endo*-Anteil von ≈ 15% festgestellt.

*Untersuchung der Acetalisierung von MBT-OH mit 1-Phenylethanol*: 0.377 g (1.78 mmol) **1** und 0.643 g (5.27 mmol) *rac*-**2** wurden in 4 ml CDCl<sub>3</sub> bei 0°C mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure zur Katalyse versetzt. Im Verlauf von 48 h wurden zu bestimmten Zeiten je 100 µl Reaktionsproben mit 2 µl Triethylamin (zum Stoppen der Reaktion) vermischt und durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie das Diastereomerenverhältnis der α(*exo*)-Anomeren sowie die relativen molaren Anteile der Schutzgruppe an 9 und β(*endo*)-Anomeren bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 dargestellt.

Tab. 3. Kinetische Untersuchung der Enantiomer-selektiven Acetalisierung von **1** mit überschüssigem *rac*-**2**

Probe	Zeitpunkt der Probenahme	Relative molare Anteile an Schutzgruppe der entstehenden Reaktionsprodukte in %					Relatives Verhältnis der α( <i>exo</i> )-Anomeren	
		1	3	4	9 <sup>a)</sup>	Rest <sup>16)</sup>	3	4
1	4.5 min	6	4	30	59	1	7.3	
2	18.5 min		9	37	47	7	1	
3	87 min		24	50	18	8	2.1	
4	190 min		43	45	4	8	1	
5	5.5 h		49	42		9	1.2	
6	22 h		70	18		12	3.9	
7	48 h		74	13		13	5.7	

<sup>a)</sup> Der molare Prozentanteil an **9** ist nur halb so groß, da ein Molekül **9** als Dimeres zwei Äquivalenten Schutzgruppe entspricht. Die Diskussion der experimentellen Daten findet sich im allgemeinen Teil.

*Thermodynamisch gelenkte Acetalisierung mit rac-2*: Im davor angeführten Acetalisierungs/Äquilibrierungsversuch wurden nach 22 h 3 ml Reaktionslösung (284 mg (1.34 mmol) Edukt **1**) bei 0°C mit 30 µl Triethylamin versetzt, festes Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat zugegeben, filtriert und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene Produktgemisch (3:4 = 79:21 laut NMR) wurde durch SC (65 g Triethylamin-impregniertes Kieselgel feinst; Eluens: PE/E = 150:1) aufgetrennt in 35 mg **12** ((*S*<sup>\*</sup>)-β(*endo*)-Anomeres), 22 mg Produktgemisch (Hauptmenge dem (*R*<sup>\*</sup>)-β(*endo*)-Anomeren **13** zugeordnet), 237 mg **3** und 77 mg einer Fraktion aus 15% **3** und 85% **4**. Gesamtausb. 370 mg (88%), davon 249 mg (59%) **3**, 65 mg (15%) **4**, 34 mg (8%) **12** und 22 mg (5%) einer Fraktion, welche hauptsächlich aus **13** bestand.

*Kinetisch gelenkte Acetalisierung mit rac-2*: 225 mg (1.06 mmol) **1** und 390 mg (3.18 mmol) *rac*-**2** wurden in 4 ml CDCl<sub>3</sub> bei 0°C mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und (nach

Umsatzkontrolle durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) nach 11 min 30  $\mu\text{l}$  Triethylamin zugegeben. Es wurde festes Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat zugegeben, filtriert und i. Vak. eingedampft. Das Produktgemisch (9:3:4  $\approx$  25:19:56 mol-% laut  $^1\text{H-NMR}$ , das sind 9:3:4  $\approx$  40:15:45% MBT) wurde durch SC analog getrennt. Eluens: erst PE:E = 150:1, dann (für 9) 25:1. Es wurden 38 mg 3, 15 mg Gemisch (27% 3, 73% 4), 114 mg 4 und 75 mg 9 eluiert. Gesamtausb. 42 mg (13%) 3, 125 mg (38%) 4 und 75 mg (35%) 9.

(*R*)-*O*-MBT-1-Phenylethanol ([2*S*-[2 $\alpha$ (*S*<sup>\*</sup>),3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ ]-Octahydro-7,8,8-trimethyl-2-(1-phenylethoxy)-4,7-methanobenzo[*b*]thiophen) (3): Farblose Kristalle, Schmp. 98–99°C (aus PE). –  $[\alpha]_D^{20} = +311^\circ$  ( $c = 2.20$  in Tetrachlormethan). – IR (KBr): 2940 (CH), 1090, 1045, 1020  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.30$  (s; 5H, Aromaten-H), 5.11 (t,  $J = 3.5$  Hz; 1H, 2-H), 4.71 (q,  $J = 6.5$  Hz; 1H, PhCH), 3.98/3.95/3.86/3.83 (dd; 1H, 7a-H), 3.38–2.92 (m; 1H, 3a-H), 2.09–1.06 (m; 10H, Aliphaten-H, darin: 1.42, d,  $J = 6.5$  Hz; PhCCH<sub>3</sub>), 1.05/0.96/0.78 (3 s; 9H, 3CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): MBT:  $\delta = 92.4$  (d; C-2), 60.7 (d; C-7a), 52.9 (s; C-7), 49.0 (s; C-8), 47.7 (d; C-4), 45.4 (d; C-3a), 38.4 (t; C-3), 28.8 (t; C-6), 21.4 (q; CH<sub>3</sub>), 20.9 (t; C-5), 18.5 (q; CH<sub>3</sub>), 15.9 (q; CH<sub>3</sub>); Alkoxyrest: 143.0 (s; C(Ph)-1), 128.4 (d; C(Ph)-3, C(Ph)-5), 127.4 (d; C(Ph)-4), 126.6 (d; C(Ph)-2, C(Ph)-6), 75.5 (d; CHPh), 24.2 (q; PhC–CH<sub>3</sub>).

*Abspaltung der Schutzgruppe*: Zu einer Lösung von 3 in Chloroform wurde etwas *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und bei Raumtemp. 1 h stehengelassen. Es wurden festes Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat zugegeben, filtriert und eingedampft. Die Abspaltung wurde durch NMR kontrolliert. Durch SC (Triethylamin-imprägniertes Kieselgel) wurde der Alkohol (*R*)-2 von 10 abgetrennt.  $[\alpha]_D^{20} = +48^\circ$  (Dichlormethan).

(*S*)-*O*-MBT-1-Phenylethanol ([2*S*-[2 $\alpha$ (*R*<sup>\*</sup>), 3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ ]-Octahydro-7,8,8-trimethyl-2-(1-phenylethoxy)-4,7-methanobenzo[*b*]thiophen) (4): Farbloses Öl, Sdp. 100°C/0.02 Torr (Luftbad);  $[\alpha]_D^{20} = +220^\circ$  ( $c = 1.08$  in Tetrachlormethan). – IR (KBr): 2935 (CH), 1080/1060/1040  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31$  (s; 5H, Aromaten-H), 5.51 (t,  $J = 3.8$  Hz; 1H, 2-H), 4.70 (q,  $J = 6.5$  Hz; 1H, PhCH), 3.79 (d,  $J = 10.5$  Hz; 1H, 7a-H), 3.30–2.84 (m; 1H, 3a-H), 2.16–1.0 (m; 10H, Aliphaten-H, darin: 1.44, d,  $J = 6.5$  Hz; PhCCH<sub>3</sub>), 1.00/0.95/0.72 (3 s; 9H, 3CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): MBT:  $\delta = 92.4$  (d; C-2), 61.0 (d; C-7a), 52.6 (s; C-7), 49.2 (s; C-8), 48.0 (d; C-4), 45.1 (d; C-3a), 38.6 (t; C-3), 28.9 (t; C-6), 21.3 (q; CH<sub>3</sub>), 21.2 (t; C-5), 18.6 (q; CH<sub>3</sub>), 15.9 (q; CH<sub>3</sub>); Alkoxyrest: 143.8 (s; C(Ph)-1), 128.2 (d; C(Ph)-3, C(Ph)-5), 127.2 (d; C(Ph)-4), 126.1 (d; C(Ph)-2, C(Ph)-6), 75.4 (d; CHPh), 21.6 (q; PhC–CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{OS}$  (316.5) Ber. C 75.90 H 8.92

3: Gef. C 75.77 H 9.00 4: Gef. C 75.93 H 8.82

*Abspaltung der Schutzgruppe*: Eine Lösung von 50 mg 4 in Chloroform wurde 2 h mit etwas *p*-Toluolsulfonsäure stehengelassen. Isolierung wie für (*R*)-2 beschrieben ergab 13 mg (68%) (*S*)-2. –  $[\alpha]_D^{20} = -41^\circ$  (Dichlormethan).

[2*R*-[2 $\alpha$ (*S*<sup>\*</sup>),3 $\alpha\beta$ ,4 $\beta$ ,7 $\beta$ ,7 $\alpha\beta$ ]-Octahydro-7,8,8-trimethyl-2-(1-phenylethoxy)-4,7-methanobenzo[*b*]thiophen (12): Farbloses Öl, Sdp. 100°C/0.02 Torr (Luftbad). –  $[\alpha]_D^{20} = -84^\circ$  ( $c = 0.60$ /Dichlormethan). – IR (KBr): 2920 (CH), 1080/1050/1025 (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.30$  (s; 5H, Aromaten-H), 5.20/5.17/5.13/5.10 (dd; 1H, 2-H), 4.71 (q,  $J = 6.5$  Hz; 1H, PhCH), 3.79 (d,  $J = 12$  Hz; 1H, 7a-H), 3.26–2.84 (m; 1H, 3a-H), 2.38–1.0 (m; 10H, Aliphaten-H, darin: 1.45, d,  $J = 6.5$  Hz; PhCCH<sub>3</sub>), 0.99 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 0.77 (s; 3H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): MBT:  $\delta = 91.8$  (d; C-2), 63.6 (d; C-7a), 52.2 (s; C-7), 49.6 (s; C-8), 49.4 (d; C-3a), 48.8 (d; C-4), 39.3 (t; C-3), 29.6 (t; C-6), 21.2 (t, q; C-5, CH<sub>3</sub>), 18.7 (q; CH<sub>3</sub>), 16.0 (q; CH<sub>3</sub>); Alkoxyrest: 142.9 (s, C(Ph)-1), 128.5 (d; C(Ph)-3, C(Ph)-5), 127.5 (d; C(Ph)-4), 126.8 (d; C(Ph)-2, C(Ph)-6), 76.0 (d; CHPh), 24.1 (q; PhCCH<sub>3</sub>).

Folgende Signallagen des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums einer SC-Fraktion der thermodynamisch gelenkten Acetalisierung wurden dem ( $R^*$ )- $\beta(\text{endo})$ -Anomeren ( $[2R-[2\alpha(R^*),3\alpha\beta,4\beta,7\beta,7a\beta]]$ -Octahydro-7,8,8-trimethyl-2-(1-phenylethoxy)-4,7-methanobenzo[b]thiophen) (**13**) zugeordnet:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3$  (s; 5H, Aromaten-H), 5.61/5.58/5.53/5.50 (dd; 1H, 2-H), 4.7 (q,  $J = 6.5$  Hz; 1H, PhCH), 3.75 (d,  $J = 11$  Hz; 1H, 7a-H), 3.3–2.9 (m; 1H, 3a-H), 2.5–1.0 (m; 10H, Aliphaten-H), 0.97 (s; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.77 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ).

- <sup>1)</sup> Chirale Lactole, II. Mitteil.: C. R. Noe, Chem. Ber. **115**, 1591 (1982); zum Begriff „Enantiomer-Selektivität“ vgl. auch Y. Okamoto, K. Suzuki, T. Kitayama, H. Yuki, H. Kageyama, K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai, J. Am. Chem. Soc. **104**, 17, 4618 (1982).
- <sup>2)</sup> C. R. Noe, M. Knollmüller, E. Wagner und H. Völlenkne, Chem. Ber. **118**, 1733 (1985).
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> R. U. Lemieux und S. Koto, Tetrahedron **30**, 1933 (1974). — <sup>3b)</sup> R. U. Lemieux, S. Koto und D. Voisin, Am. Chem. Soc., Symposium Ser. **87**, 17 (1979).
- <sup>4)</sup> Der Van der Waals-Radius beträgt für ein Sauerstoffatom 140, für ein Schwefelatom 185 pm.
- <sup>5)</sup> J. W. Frost, Aldrichimica Acta **16**, (2), 39 (1983).
- <sup>6)</sup> B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson und S.-O. Lawesson, Bull. Soc. Chim. Belg. **87**, 223 (1978).
- <sup>7)</sup> I. Mitteil.: C. R. Noe, Chem. Ber. **115**, 1576 (1982).
- <sup>8)</sup> A. J. Kirby, The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen, Springer-Verlag 1983.
- <sup>9)</sup> Bei Raumtemperatur bestand eine große Neigung zu Bildung der Anhydroform **10**.
- <sup>10)</sup> Dabei zeigten NMR-Versuche, daß das thermodynamisch stabilere ( $R^*$ )-Diastereomere **3** wesentlich langsamer spaltete als das ( $S^*$ )-Diastereomere **4**.
- <sup>11)</sup> Die entsprechenden Werte für die Protonen an C-2 und an C-7a betragen bei Modell I jeweils  $\Delta\delta = 0.37$  ppm.
- <sup>12)</sup> P. Main, MULTAN 78, University of York, England (1978).
- <sup>13)</sup> G. Sheldrick: SHELX 76. Program for Crystal Structure Determination. — Univ. Cambridge, England (1976).
- <sup>14)</sup> Der hier angegebene Torsionswinkel wird als C12 – O – C2 – S-Diederwinkel gemessen; er entspricht einem  $\Phi^{\text{H}}$ -Winkel (Torsionswinkel C12 – O – C2 – H(C2)) von  $38.2^\circ$  bzw.  $45.7^\circ$  bei der analogen Sauerstoffverbindung. Vgl. Lit.: R. U. Lemieux und S. Koto, Tetrahedron **30**, 1933 (1974). Die entsprechenden  $\Phi^{\text{H}}$ -Werte von Methyl- $\beta$ - und - $\alpha$ -D-glucopyranosiden mit  $48^\circ$  und  $57^\circ$  wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.
- <sup>15)</sup> Das Ausmaß der Enantiomer-Selektivität kann nicht mit Sicherheit allein auf die unterschiedliche Größe des Schwefels gegenüber dem Sauerstoff zurückgeführt werden, sondern es müssen auch andere Effekte, wie die unterschiedliche Geometrie der Acetalsysteme (z. B. stärkere Knickung des Thiolactolringes) oder elektronische Effekte in Betracht gezogen werden.
- <sup>16)</sup> Der Rest bestand zum großen Teil aus **12** und **13**; er wurde abgeschätzt durch die quantitative säulenchromatographische Isolierung bei kinetischer und thermodynamischer Acetalisierung.

[296/84]