

Schema 3. nbd = Norbornadien.

thiafulvalen-Dikationen. Derzeit untersuchen wir die Elektrochemie von **2**.

Experimentelles

2a: Die Spaltung der P-Ph-Bindungen erfolgte durch Verrühren von **1** (810 mg, 1 mmol) in frisch destilliertem, wasserfreiem THF (15 mL) und unter Argon mit Lithium, das 1% Natrium enthielt (47 mg, 6.6 mmol). Die Reaktion war nach 3 h beendet. Das Nebenprodukt Phenyllithium wurde durch Zugabe von wasserfreiem NH₄Cl (200 mg, 4 mmol) vernichtet.

2b: Durch Verrühren von **1** (470 mg, 0.55 mmol) mit Kalium (150 mg, 3.8 mmol) in frisch destilliertem, wasserfreiem DME (10 mL) wurde **2b** erhalten. Die Reaktion war nach 3 h beendet. Die Phenylkalium-Nebenprodukte bildeten unlösliche Polymere, die unter Argon abfiltriert wurden. Die Lösung wurde eingeeignet (5 mL) und mit 5 mL wasserfreiem Ether versetzt. Nach einer Woche bei -18 °C hatten sich blaßgelbe Kristalle von **2b** gebildet.

3: Zu einer Lösung von **2a** wurde Schwefel im Überschuss (270 mg, 8.4 mmol) gegeben. Nach 15 min Röhren wurde die Reaktionsmischung filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 4 × 30 mL Diethylether extrahiert. Nach dem Abdampfen des Ethers blieb ein pastöser, gelber Rückstand, der aus Aceton kristallisiert wurde. Ausbeute 35%.

4: Zu einer Lösung des Dianions **2a** wurde [Cp(η⁶-1,4-Me₂C₆H₄)Fe]PF₆ (820 mg, 2.3 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h auf 80 °C erhitzt, danach auf 5 mL eingeeignet und an einer Silicagelsäule mit Dichlormethan als Eluens schnell chromatographiert (20 g, l = 8 cm, Ø = 26 mm). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt erneut, diesmal mit Hexan/Toluol (50/50) als Eluens, an einer Silicagelsäule chromatographiert (100 g, l = 21 cm, Ø = 36 mm). Dabei wurde ein tiefrotes, kristallines Produkt in 30% Ausbeute erhalten. Verbindung **4** zersetzt sich beim Aufbewahren und in Lösung.

5: Ungereinigtes **4** reagierte in situ mit [(nbd)W(CO)₄] (700 mg, 2.1 mmol). Die Reaktionsmischung wurde 15 min auf 70 °C erhitzt, danach auf 5 mL eingeeignet und mit Toluol als Eluens an einer Silicagelsäule (20 g, l = 8 cm, Ø = 26 mm) schnell chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand nochmals mit Toluol als Eluens an Silicagel (100 g, l = 21 cm, Ø = 36 mm) chromatographiert. Dabei wurde ein rot-oranges, kristallines Produkt in 34% Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 2. März 1992 [Z 5221]

- [1] N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 950.
- [2] A. H. Cowley, S. W. Hall, *Polyhedron* **1989**, *8*, 849; R. Bartsch, J. F. Nixon, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2407; N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 534.
- [3] Röntgenstrukturanalyse von **2b**: Kristalle von **2b**, C₄₆H₆₀K₂O₈P₄, wurden aus Ether/Dimethoxyethan bei -18 °C erhalten. Die Daten wurden bei -150 ± 0.5 °C mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Kristallstruktur wurde mit dem Enraf-Nonius-Molen-Programmpaket gelöst und verfeinert. Raumgruppe *P*1, *a* = 10.047(1), *b* = 10.999(1), *c* = 12.409(2) Å, α = 77.53(1), β = 87.11(1), γ = 69.91(1); V = 1257.1(3) Å³; *Z* = 1; ρ = 1.246 g cm⁻³; Cu_{Kα}-Strahlung (λ = 1.54184 Å), Graphit-Monochromator; μ = 33.0 cm⁻¹; *F*(000) = 498. Insgesamt wurden im Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 150.0° 5033 unabhängige Reflexe gesammelt, wobei 1164 als nicht beobachtet eingestuft wurden ($F^2 < 3.0\sigma(F^2)$). Für die Strukturlösung und -verfeinerung verblieben also 3869 Reflexe. 26 der insgesamt 30 Atome des Moleküls wurden gegen Schluß der Least-Squares-Verfeinerungen als fest vorgegeben, während für alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Als Gewichtungsschema wurde eine Nicht-Poisson-Gewichtung mit einem *p*-Faktor von 0.08 zugrunde gelegt. R = 0.055, R_{ω} = 0.082, GOF = 1.67.
- [4] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1367.

[5] 3:³¹P-NMR ([D₆]Aceton): δ = 60.5; ¹³C-NMR: δ = 144.1 (m, C₁), 136.2 (pseudo-t, C₃C₄); MS: *m/z* 696 (M-2S, 7%), 664 (M-3S, 21%), 632 (M-4S, 31%).

[6] Röntgenstrukturanalyse von **3**: Kristalle von **3**, [C₃₀H₂₀P₂S₈]¹⁴⁻ · [Li₂(H₂O)₆]²⁺ · [Li(H₂O)₃C₃H₆O]₂ · C₃H₆O, wurden aus Aceton bei -18 °C erhalten. Die Daten wurden bei 20 ± 1 °C mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Kristallstruktur wurde mit dem von Enraf-Nonius bereitgestellten SDP-Programmpaket gelöst und verfeinert. Raumgruppe *P*1, *a* = 9.419(1), *b* = 11.419(1), *c* = 14.848(2) Å, α = 96.78(1), β = 100.56(1), γ = 95.50(1); V = 1547.66(63) Å³; *Z* = 1; ρ_{er} = 1.265 g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphit-Monochromator; μ = 4.29 cm⁻¹; *F*(000) = 616. Insgesamt wurden im Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 44.0° 3762 unabhängige Reflexe gesammelt, wobei 2203 als nicht beobachtet eingestuft wurden ($F^2 < 3.0\sigma(F^2)$). Zur Strukturlösung und -verfeinerung verblieben also 1559 Reflexe. Die Strukturlösung erfolgte über Direkte Methoden und lieferte für das gesamte Anion ein Ergebnis. Die Wasserstoffatome wurden nicht hinzugezogen. Allen Atomen wurden anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Als Gewichtungsschema wurde eine Nicht-Poisson-Gewichtung mit einer *p*-Faktor von 0.08 zugrunde gelegt. R = 0.063, R_{ω} = 0.077, GOF = 1.35. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56244, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[7] Eine ähnliche Reaktion mit Phospholid-Anionen liefert Monophosphpharocene: R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *112*, 171.

[8] **4:** ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.3; MS: *m/z* 746 (M, 40%), (M - H, 100%).

[9] Verbindung **5** ist ein reines Stereoisomer, jedoch mit unbekannter Stereochemie. ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): AA'XX': δ_A 50.1, δ_X -33.8, $J(PA-W)$ = 249 Hz; ¹³C-NMR: 78.2 (s, Cp), 98.4 (m, P₂C = CP₂), 99.2 (s, Ph-C-P_A), 110.0 (pseudo-t, Ph-C-P_B), 127.4, 127.6 (2s, para-CH), 128.1, 128.3 (2s, meta-CH), 131.0, 131.7 (2s, ortho-CH), 136.1, 139.2 (2 pseudo-t, C-*ipso*), 195.8 (t, ²J(C-P) = 8 Hz, CO_{ax}), 204.1 (pseudo-t, CO_{eq}); MS: *m/z* 746 (M - W(CO)₄, 30%), 745 (M - W(CO)₄-H, 59%), 744 (M - W(CO)₄-2H, 100%).

Diacetonglucose als Hilfsgruppe bei der asymmetrischen Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit Nitrosoalkenen**

Von Thomas Arnold, Beate Orschel und Hans-Ulrich Reißig*

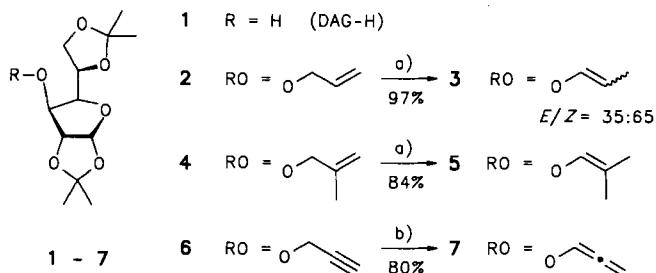
Professor Ekkehard Winterfeldt
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Suche nach effektiven optisch aktiven Auxiliaren für die asymmetrische Hetero-Diels-Alder-Reaktion^[1] stießen wir kürzlich auf Diacetonglucose **1** (DAG-H). Mit diesem einfach zugänglichen^[2] und sehr preiswerten Zuckerderivat^[3] lassen sich leicht Enolether und Allenylether herstellen, bei denen dann Cycloadditionen mit Nitrosoalkenen^[4] mit sehr hohen Diastereomerenüberschüssen ablaufen. Den resultierenden optisch aktiven Dihydro-1,2-oxazinen kommt als vielfältig abwendbaren Synthesebausteinen^[5] Interesse zu.

Die Enolether **3** und **5** wurden über die Allylether **2** bzw. **4**, die aus **1** und den entsprechenden Allylhalogeniden unter Phasentransferbedingungen^[6] glatt zu erhalten sind, hergestellt (Schema 1). Die [Fe(CO)₅]-katalysierte Isomerisierung^[7] lieferte die Enolether **3** bzw. **5** in zufriedenstellenden Gesamtausbeuten. Nachteilig ist jedoch, daß mit diesem Katalysator **3** als *E/Z*-Gemisch anfällt, das sich aber chromatographisch zumindest teilweise trennen läßt^[8]. Das optisch aktive Allenderivat **7** kann man über den Propargylether **6** mit Standardverfahren problemlos herstellen^[9].

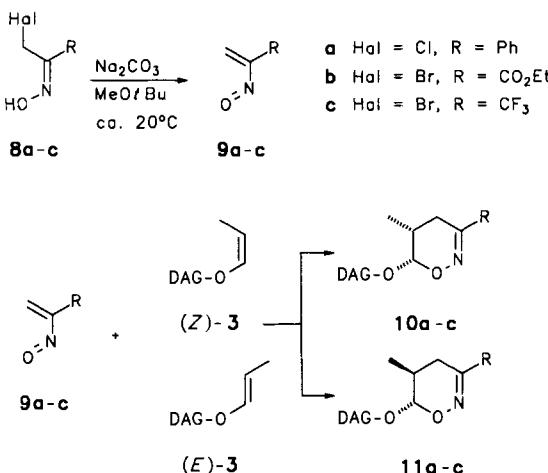
[*] Prof. Dr. H.-U. Reißig, Dipl.-Ing. T. Arnold, Dipl.-Ing. B. Orschel
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, W-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt gefördert.



Schema 1. **2** aus **1** und Allylbromid nach [6]; **4** analog aus **1** und 3-Chlor-2-methyl-1-propen (KOH, [18]Krone-6, THF, 20°C, 3 d), 63%; **6** aus **1** und Propargylbromid (NaOH, *n*Bu₄Ni, THF, 20°C, 4 d), 92%; a) [Fe(CO)₅] (0.12 bzw. 0.20 Äquivalente, Xylool, 135°C, 8 h bzw. 15 h); b) KOtBu (1.75 Äquivalente, Toluol, 110°C, 1 h).

Die hochreaktiven Nitrosoalkene **9a–c** werden aus den α -Halogenoximen **8a–c** mit Natriumcarbonat in situ erzeugt^[14]. In Schema 2 sind die Ergebnisse der Afsangreaktionen für **9** mit den 1-Propenylethern (*Z*)-**3**/*(E*)-**3** (zur Versuchsdurchführung siehe [1e]). **a**, Hal = Cl, R = Ph; **b**, Hal = Br, R = CO₂Et; **c**, Hal = Br, R = CF₃.



Schema 2. Asymmetrische [4 + 2]-Cycloadditionen von Nitrosoalkenen **9** mit (*Z*)-**3**/*(E*)-**3** (zur Versuchsdurchführung siehe [1e]). **a**, Hal = Cl, R = Ph, **b**, Hal = Br, R = CO₂Et; **c**, Hal = Br, R = CF₃.

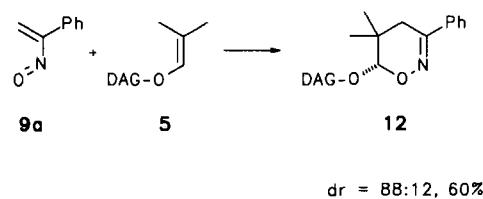
tionen für **9** mit den 1-Propenylethern (*Z*)-**3**/*(E*)-**3** zusammengestellt, die für diese orientierenden Versuche jeweils als Gemisch mit unterschiedlichen *Z/E*-Verhältnissen (Tabelle 1) eingesetzt wurden und die Dihydro-1,2-oxazine **10a–c**

Tabelle 1. Reaktionen der Enolether (*Z*)-**3**/*(E*)-**3** mit den Nitrosoalkenen **9** zu den diastereomeren Dihydrooxazinen **10** und **11**.

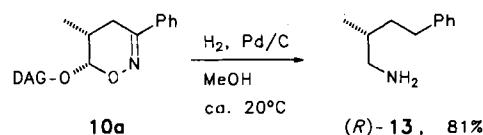
(<i>Z</i>)- 3 / <i>(E</i>)- 3	9	Ausbeute [%]	10	11
20:80	a	52	2:0	98:0
94:6	a	54	73:19	8:0
			dr = 79:21 / > 95:5	
92:8	b	33	61:14	25:0
			dr = 81:19 / > 95:5	
70:30	c	65	76:6	16:2
			dr = 93:7 / ≈ 90:10	

bzw. **11a–c** lieferten. Wichtig ist, daß der (*E*)-Enolether wesentlich rascher mit **9** reagiert als der (*Z*)-Enolether^[10]. Deshalb kann bei entsprechendem **9**/**3**-Verhältnis (*Z*)-**3** in stark angereicherter Form zurückgewonnen und in einem zweiten Experiment erneut mit **9** umgesetzt werden. Dadurch ist eine sichere Zuordnung der isolierten Dihydrooxazine **10** und **11** zu *cis/trans*-isomeren Cycloaddukten oder Diastereomeren in bezug auf das Auxiliar möglich^[11]. In Schema 2 sind nur die Hauptdiastereomere von **10** und **11** abgebildet.

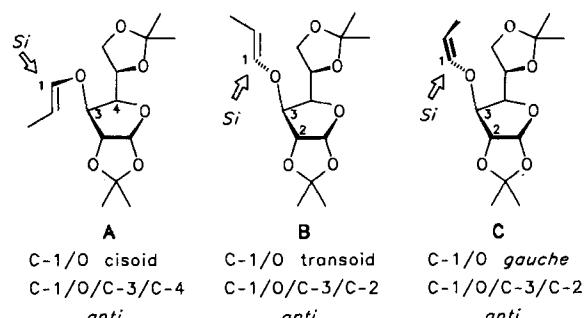
Die Cycloadditionen der Nitrosoalkene **9a–c** mit (*Z*)-**3** verlaufen mit guter Diastereoselektivität (dr = 79:21 bis 93:7, siehe Tabelle 1), wobei mit steigender Reaktivität des Heterodiens (**9a** < **9b** < **9c**)^[12] die Selektivität zunimmt. Der (*E*)-Enolether (*E*)-**3** und **9a** bzw. **9b** liefern die Dihydro-oxazine **11a** bzw. **11b** diastereomerrein, während mit **9c** das Unterschubisomere von **11c** zu ca. 10% entsteht. Wie in früheren Beispielen^[1e] zeigt also auch hier das wesentlich reaktivere (*E*)-Olefin deutlich höhere Selektivitäten als das (*Z*)-Olefin; nur bei **9c** sind die Diastereomerieverhältnisse von **10** und **11** in der gleichen Größenordnung. Die Selektivität der Reaktion zwischen dem Isobutenylether **5** und Nitrostyrol **9a** zum Dihydrooxazin **12** liegt zwischen der von (*Z*)-**3** und (*E*)-**3**.



Die für **10**, **11** und **12** angegebenen absoluten Konfigurationen stützen sich auf eine Kristallstrukturanalyse^[13] des Hauptdiastereomers von **10a**, das nach Chromatographie rein anfiel (Fp = 106–109°C, $[\alpha]_D^{20} = +57.7$, c = 1.00 in CHCl₃). Daß die Konfigurationen von **10a** und **11a** an C-5 des Heterocyclus verschieden sind und somit an C-6 wegen des stereospezifischen Verlaufs der Cycloaddition^[10] gleich sein müssen, folgt aus der Hydrogenolyse dieser Cycloaddukte. Aus dem *cis*-Addukt **10a** erhält man in dieser reduktiven Stickstoff-Transposition^[14] das primäre Amin (*R*)-**13** ($[\alpha]_D^{20} = +15.5$, c = 2.00 in CHCl₃), während aus **11a** das Enantiomer (*S*)-**13** ($[\alpha]_D^{20} = -15.9$, c = 1.11 in CHCl₃) entsteht. Der Enantiomerenüberschuß von (*R*)-**13** wurde NMR-spektroskopisch mit Hilfe eines Shift-Reagens zu >90% bestimmt.



Unsere Resultate zeigen, daß überwiegend oder ausschließlich die *Si*-Seite (bezüglich C-1) der Enolether von **9a** angegriffen wird. Für (*E*)-**3** bedeutet dies, daß vor allem eine Rückseitenannäherung an die Reaktivkonformation **A** und ein Vorderseitenangriff an **B** zu diskutieren sind (Schema 3). Obwohl in **B** die diastereotopen Seiten des Olefins stärker differenziert werden sollten, ist auch mit **A** als Reaktivkonformation zu rechnen, da hier die Abstoßung zwischen der

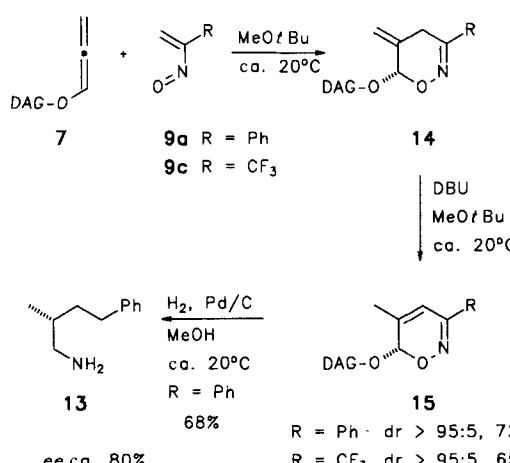


Schema 3. Reaktivkonformationen **A–C** von (*E*)-**3** und (*Z*)-**3**.

Dioxolangruppe an C-4 und der Propenyleinheit geringer als in **B** ist^[15]. Außerdem dürfte die Cycloaddition von einer stärkeren elektronischen Aktivierung der Doppelbindung in der s-cisoiden Konformation **A** profitieren^[16]. Die Seiten-differenzierung in **A** scheint allerdings weniger ausgeprägt, insbesondere wenn ein *exo*-Übergangszustand durchlaufen werden sollte^[17]. Dennoch dürfte **A** für einen Rückseitenangriff „offener“ sein als für einen Vorderseitenangriff^[18].

Für (*Z*)-**3** ist eine entsprechende Modellbetrachtung noch schwieriger, jedoch kommt eine **A** entsprechende Reaktivkonformation kaum in Frage. Rückschließend kann man die Ergebnisse mit einer *gauche*-Konformation **C** mit etwas nach vorne verdrehter Propenyleinheit und Vorderseitenangriff deuten. Die geringere Selektivität von (*Z*)-**3** könnte mit der schlechteren Seitendifferenzierung in **C** oder der Beteiligung anderer Reaktivkonformationen zusammenhängen.

Die für (*E*)-**3** vorgeschlagene mechanistische Deutung lässt sich auch auf das Allenderivat **7** übertragen (Schema 4), das



Schema 4. Reaktionen von **9** mit dem Allenylether **7**. DBU = Diazabicyclo-undecen.

mit den Nitrosoalkenen **9a** und **9c** die labilen Primäraddukte **14** (dr ca. 90:10) liefert. Diese werden basenkatalysiert in die stabilen konjuguierten 6*H*-1,2-Oxazine **15** umgewandelt, welche nach chromatographischer Reinigung in guten Gesamtausbeuten diastereomerienrein anfallen. Die Konfigurationszuordnung an C-6 gründet sich auf die Ergebnisse mit dem Enolether **3**, vor allem aber auf die Überführung von **15**, R = Ph, in das primäre Amin **13**. Hier ist für den ersten Reaktionsschritt eine Hydrierung der C-C-Doppelbindung auf der dem sperrigen DAG-Rest abgewandten Seite anzunehmen, wobei **10a** als Zwischenprodukt durchlaufen werden sollte. Der Drehwert von **13** ($[\alpha]_D^{20} = +12.4$, c = 2.00 in CHCl₃), der einem Enantiomerenüberschuss von etwa 80 % entspricht, zeigt, daß die asymmetrische Induktion bei dieser Wasserstoffaddition zwar gut, aber nicht perfekt ist.

Die hier vorgestellten ersten Ergebnisse demonstrieren, daß die billige Diacetoglucose als optisch aktives Auxiliar^[20] in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen zu überraschend hohen Diastereoselektivitäten führt. Den diese Gruppe enthaltenden Enolethern und dem Allenderivat sollte allgemeine Bedeutung in der asymmetrischen Synthese (z.B. für andere Cycloadditionen oder Reaktionen mit Elektrophilen) zukommen; darüber hinaus sind die hier erhaltenen, optisch aktiven Dihydro-1,2-oxazine als Zwischenprodukte von Interesse, wie exemplarisch die Synthese der primären Amine (*R*)-**13** und (*S*)-**13** in hoher Enantiomerenreinheit zeigt.

Eingegangen am 17. Januar,
veränderte Fassung am 4. April 1992 [Z 5130]

- [1] a) Neue Übersicht: D. L. Boger, S. N. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*. Academic Press, New York, 1987; Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf mit optisch aktiven Enolethern: b) G. H. Posner, D. G. Wetzlaufer, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 667–670; c) A. Choudhury, R. W. Franck, R.-B. Gupta, *ibid.* **1989**, 30, 4921–4924; d) J.-E. Bäckvall, F. Rise, *ibid.* **1989**, 30, 5347–5348; e) Verwendung von Terpen-Auxiliaren für Nitrosoalken-Cycloadditionen: T. Arnold, H.-U. Reißig, *Synlett* **1990**, 514–516; f) S. E. Denmark, C. B. W. Senanyahe, G. D. Ho, *Tetrahedron* **1990**, 46, 4857–4876; g) S. E. Denmark, M. E. Schute, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6738–6739; h) V. Prapan-siri, E. R. Thornton, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3147–3150.
- [2] 1 ist kommerziell erhältlich oder läßt sich einfach in einer einstufigen Reaktion herstellen: K. P. R. Kartha, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3415–3416, zit. Lit.
- [3] Kurzer Überblick über die Verwendung von Zuckerderivaten als Auxiliare für die asymmetrische Synthese: H.-U. Reißig, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 295–297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 288–290; zu einem Teil-aspekt siehe auch P. Cintas, *Tetrahedron* **1991**, 47, 6079–6111.
- [4] Zu Nitrosoalken und ihren Cycloadditionen siehe a) Übersicht: T. L. Gilchrist, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, 12, 53–73; [1a], S. 261–267; b) C. Hippeli, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 217–226; c) R. Zimmer, H.-U. Reißig, *ibid.* **1991**, 553–562; d) R. Zimmer, H.-U. Reißig, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 339–347.
- [5] a) C. Hippeli, R. Zimmer, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 469–474; b) C. Hippeli, H.-U. Reißig, *ibid.* **1990**, 475–481, zit. Lit.
- [6] M. Bessodes, J. Shamsazar, K. Antonakis, *Synthesis* **1988**, 560–562.
- [7] R. Damico, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1550–1556. Auch mit dem teureren Wilkinson-Katalysator erhält man *E/Z*-Gemische [1e].
- [8] Mit einem Iridium(I)-Katalysator sollten selektiv (*E*)-Enolether zugänglich sein (D. Baudry, E. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 694–695). Der Allyether **2** ließ sich bisher jedoch unter diesen Bedingungen nicht isomerisieren.
- [9] Vgl. die Synthese von Methoxyallen: S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, 87, 916–924.
- [10] Siehe dazu H.-U. Reißig, C. Hippeli, T. Arnold, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2403–2411.
- [11] Die Isomerieverhältnisse beziehen sich auf die Rohprodukte und wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch bestimmt (Fehler $\pm 5\%$). Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Reinalte nach Chromatographie und gegebenenfalls Umkristallisation. Von allen Verbindungen wurden befriedigende Elementaranalysen sowie die erwarteten spektroskopischen Daten erhalten.
- [12] Mit zunehmendem Elektronenzug der Gruppe R sinkt die LUMO-Energie der Nitrosoalkene (H.-U. Reißig, unveröffentlichte MNDO-Rechnungen) und steigt die Reaktivität gegenüber elektronenreichen Olefinen; siehe auch [4d].
- [13] Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. Lindner (Technische Hochschule Darmstadt) für die Strukturbestimmung. Einzelheiten werden in einer ausführlichen Publikation mitgeteilt werden.
- [14] Zum Mechanismus dieser sechsstufigen Umwandlung, die mit hoher Wahrscheinlichkeit unter Retention der Konfiguration am nichtbeteiligten stereogenen Zentrum abläuft, siehe [5b].
- [15] Entsprechende Vorfürzungskonformationen wurden kristallstrukturanalytisch für 3-*O*-alkylierte Diacetoglucosederivate gefunden (beispielsweise I. W. Krajewski, P. Gluzinski, Z. Urbanczyk-Lipkowska, A. Banaszek, K. Vangehr, P. Luger, *Carbohydr. Res.* **1984**, 125, 203–216). Wir danken einem der Gutachter für entsprechende Hinweise und weitere kritische Anmerkungen.
- [16] Siehe D. Bond, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1003–1013, zit. Lit.
- [17] Ob in diesen Cycloadditionen ein *exo*- oder ein *endo*-Übergangszustand durchlaufen wird, läßt sich aus den Produkten nicht erkennen. Aus früheren Modellstudien [10] folgern wir, daß ein *exo*-Übergangszustand dominiert sollte. Bei einer *endo*-Annäherung der Nitrosoalkene dürften andererseits eine höhere Seitendifferenzierung resultieren. Zu einer ähnlichen Diskussion siehe [1f].
- [18] Eine Fixierung der Konformation durch Lewis-Säuren, wie sie für ähnliche Auxiliare diskutiert wird [19], sollte hier keine Rolle spielen, da selbst die anwesenden Natrium-Ionen keinen Einfluß ausüben: Wird Et₃Pr₂N als Base zur Erzeugung von **9a** eingesetzt, so erhält man aus (*Z*)/(*E*)-3 ähnliche Diastereomerieverhältnisse wie mit Na₂CO₃ als Base.
- [19] Zur Verwendung ähnlicher Zuckerauxiliare für die Diels-Alder-Reaktion mit Acrylaten siehe H. Kunz, B. Müller, D. Schanzenbach, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 269–271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 267–269; T. K. M. Shing, P. Lloyd-Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 423–424; W. Stähle, H. Kunz, *Synlett* **1991**, 260–262; R. Nougier, J.-L. Gras, B. Giraud, A. Virgili, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5529–5530.
- [20] Andere Beispiele mit nennenswerter Selektivität: U. Gerlach, S. Hüning, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1323–1325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1283–1285; H. Kunz, J. Mohr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1315–1317; R. O. Duthaler, A. Hafner, M. Riediker, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 631–642; P. Duhamel, J. Jamal Eddine, J. Y. Vanot, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3801–3804; L. Duhamel, P. Angibaud, J. R. Desmur, J. Y. Val-not, *Synlett* **1991**, 807–808.