

- [14] Andere Berechnungen (z.B. mit einer aufgezwungenen D_{2h} -Symmetrie für die Spindichte, aber nicht für die Struktur und einer Multipolentwicklung für $[\text{TCNE}]^-$ in D_{2h} -Symmetrie), um herauszufinden, ob eine bessere Anpassung möglich ist, wurden unternommen. Die Ergebnisse unterschieden sich nicht grundlegend von denen des beschriebenen Modells mit lediglich symmetrisierten sp^2 -Kohlenstoffatomen.
- [15] M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. B. Bramwell, F. Wudl, J. H. Marshall, D. O. Cowan, S. Gronowitz, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 427. D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3656.
- [16] A. Zheludev, A. Grand, E. Ressouche, J. Schweizer, B. G. Morin, A. J. Epstein, D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Samariumiodid-induzierte intramolekulare C-Glycosid-Bildung: effiziente Radikalbildung ohne Hilfsreagens

Daniel Mazéas, Troels Skrydstrup*, Olivier Doumeix und Jean-Marie Beau*

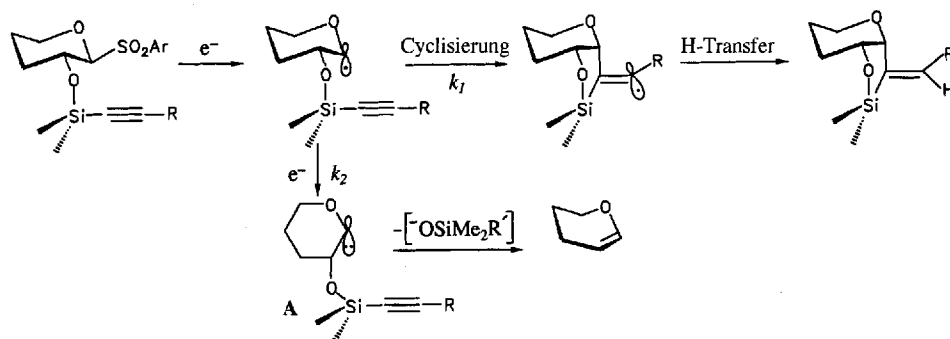
Von den zahlreichen Methoden zum Aufbau von C-Glycosiden^[1] ist die von Stork et al. beschriebene intramolekulare radikalische Cyclisierung unter Verwendung einer vorübergehend bestehenden Siliciumbindung die reizvollste^[2]. Die Reaktionsbedingungen sind mild, und eine vollständige stereochemische Kontrolle am anomeren Zentrum kann bei kluger Wahl der Hydroxygruppe, d.h. des O-Atoms, an das der Siliciumrest gebunden ist, erreicht werden. Es sind allerdings nur wenige Beispiele für diese Reaktion bekannt, und in allen Fällen wurde ein auf der Verwendung von Zinnhydrid und Phenylselenoglycosiden basierendes Verfahren zur Erzeugung des Radikalzentrums an der anomeren Position angewendet^[2-4].

Samarium(II)-iodid hat sich in den letzten Jahren nicht nur zu einer einzigartigen Alternative für die Durchführung reduktiver radikalischer Cyclisierungen mit ungesättigten Halogenalkanen entwickelt, sondern sich zudem als vielseitiger einsetzbar erwiesen^[5,6]. Zur effizienten Einelektronenübertragung mit begleitender Radikalbildung muß jedoch das Reduktionspotential von SmI_2 durch Zugabe eines Cosolvens wie Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid (HMPA) vergrößert werden^[7]. Auch reduktive Desulfonylierung von Phenylsulfonen unter Durchlaufen einer Radikalspezies wurde mit dem System SmI_2 /HMPA beobachtet^[8,9]. Fehlt HMPA dagegen, reagieren die Phenylsulfone nicht, bis auf eine von Trost et al.^[10] beschriebene bemerkenswerte Ausnahme bei geminalen Bissulfonen. Wir berichten nun über eine Anwendung der SmI_2 -unterstützten radikalischen Cyclisierung unter Verwendung von Glycosylarylsulfonen in Verbindung mit dem bereits erwähnten Zugang über eine temporäre Siliciumbindung als einen alternativen Weg zu C-Glycosiden. An dieser Methode ist besonders beeindruckend, daß durch die richtige

Wahl der Arylsulfonylgruppe SmI_2 allein zu einer wirkungsvollen Radikalbildung am anomeren Zentrum ausreicht und somit der Zusatz von HMPA vermieden werden kann. Außerdem berichten wir über die erste stereoselektive Synthese eines C-Disaccharids durch den 5-*exo*-Cyclisierungsmodus.

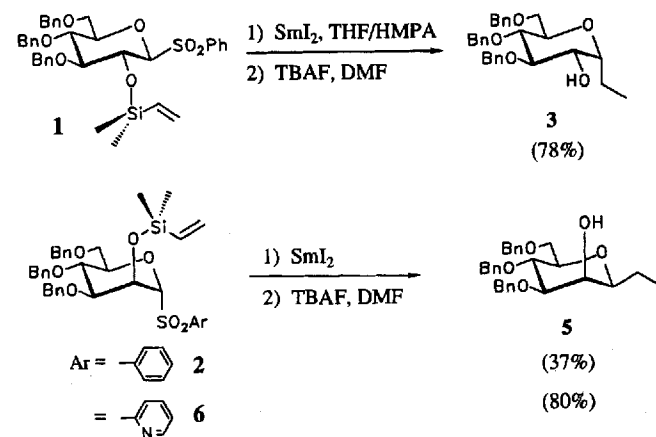
Die wesentlichen Merkmale dieser Vorgehensweise sind in Schema 1 dargestellt. Einelektronenübertragung von SmI_2 in das $\pi^*(\text{SO}_2\text{Ar})$ -Orbital des Glycosylsulfons führt zur Fragmentierung und Bildung des Radikalzentrums an der anomeren Position. Auf dieser Stufe muß zur effizienten C-Glycosidbildung der 5-*exo*-Ringschluß zu dem über das Siliciumatom angebundene Alkin- oder Alkenrest (k_1) schneller als der zweite Elektronenübertragungsschritt (k_2) sein. Auf das beim Ringschluß neu gebildete Radikalzentrum wird nun entweder ein aus THF abgespaltenes H-Atom übertragen ($\text{C}=\text{C}$), oder es unterliegt einer Einelektronenreduktion ($\text{C}-\text{C}$). Eine zu langsame Cyclisierung würde sich durch die Bildung des α -Anions **A**, das wahrscheinlich durch β -Eliminierung das entsprechende Glucal lieferte, zeigen.

Unseren Ansatz testeten wir zunächst an den Glycosylphenylsulfonen **1** und **2** (Bn = Benzyl, im NMR-Spektrum von **9a** sind diese Signale nicht angegeben), die aus den entsprechenden C2-Alkoholen^[9] und käuflichem Dimethylvinylsilylchlorid hergestellt wurden. Das Versetzen einer 0.01 M Lösung des Phenylsulfons **1** in THF und SmI_2 (5 Äquiv.) mit HMPA (11 Äquiv.) bei



Schema 1. Die Konformation der α -konfiguriert dargestellten anionischen Spezies **A** ist noch unbekannt, weshalb hier die Hayworth-Darstellung gewählt wurde. Wird eine Verbindung mit Alkenylsilylgruppe eingesetzt, wird das entstehende Alkylradikal im letzten Reaktionsschritt reduziert und anschließend protoniert. Das Vinylradikal, das aus Sulfonen mit Alkynylsilylgruppen gebildet wird, spaltet jedoch ein H-Atom aus THF ab unter Bildung des Produkts.

20 °C führte zu einem raschen Verbrauch der Ausgangsverbindung. Durch Desilylierung mit vier Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in Dimethylformamid (DMF) (4 h, 60 °C)^[11] wurde das α -C-Ethylglucosid **3** in einer guten Gesamt-



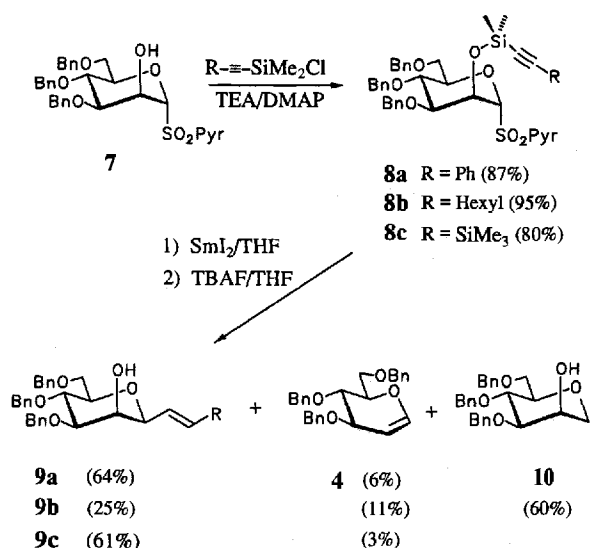
[*] Dr. T. Skrydstrup, Prof. Dr. J.-M. Beau, D. Mazéas, O. Doumeix
Université d'Orléans, Laboratoire de Biochimie Structurale
URA 499, BP 6759, F-45067 Orléans Cédex 2 (Frankreich)
Telefax: Int. + 38417281

ausbeute (78 %) ohne 3,4,6-Tri-*O*-benzylglucal **4** als Nebenprodukt erhalten. Im Gegensatz dazu entstand aus dem Mannosid **2** unter den gleichen Bedingungen das β -C-Mannosid **5** nur in geringer Ausbeute (37%); daneben wurde als weitere Verbindung fast ausschließlich das Glucal **4** identifiziert. Die ursächliche niedrige Cyclisierungsgeschwindigkeit (k_1) des Mannosids ist vermutlich auf die Bevorzugung einer α -Konformation durch das Radikal zurückzuführen^[12].

Eine Methode zur Steigerung der Effizienz der Cyclisierung wäre, die Lebensdauer des Radikals durch Absenkung der Geschwindigkeit der zweiten Elektronenübertragung, d. h. durch Herabsetzung des Reduktionspotentials von SmI_2 , zu verlängern. Durch Weglassen von HMPA wäre das möglich, allerdings auf Kosten der ersten Elektronenübertragung in das $\pi^*(\text{SO}_2\text{Ar})$ -Orbital. Daher wäre eine energetische Absenkung des LUMO der Arylsulfonylgruppe wünschenswert; dies könnte beispielsweise durch Einführung von Stickstoff in den Arenring erreicht werden^[13, 14].

Beim Testen einer Auswahl stickstoffhaltiger Arene erwiesen sich Mannosyl-2-pyridylsulfone^[11, 5] als am einfachsten herstellbar und, was noch wichtiger ist, sie wurden durch SmI_2 auch ohne Hilfsreagens sofort reduziert^[16]. So erhielt man durch langsame Zugabe von zwei Äquivalenten SmI_2 (ca. 30 min) zu einer gründlich entgasten 0.01 M Lösung von **6** in THF bei 20 °C das β -C-Glycosid **5** nach Desilylierung in einer Gesamtausbeute von 80 %. Glucal wurde nicht nachgewiesen. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, daß die Vollständigkeit der Reaktion einfach an der bleibenden blauen Farbe von überschüssigem SmI_2 erkannt werden kann.

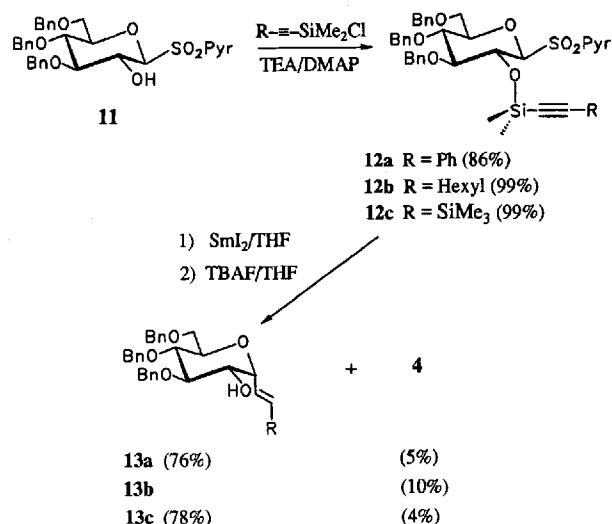
Um die Anwendungsbreite der Reaktion zu erweitern, wurden die Alkynilsilylinderivate **8a–c** getestet. Diese wurden in guter Ausbeute durch Zugabe von Dichlordimethylsilan (3.0 Äquiv.) zu den zuvor lithiierten Alkinen in THF bei –78 °C (Erwärmen auf 20 °C, 2 h), Verdampfen des überschüssigen Me_2SiCl_2 , und Silylierung des Alkohols **7** (0.2 Äquiv.) in Gegenwart von Triethylamin (TEA) und Dimethylaminopyridin (DMAP) in



CH_2Cl_2 gewonnen^[17]. Durch reduktive radikalische Cyclisierung und Desilylierung (2 Äquiv. TBAF, THF, 0 °C) unter ähnlichen Bedingungen wie für die Umsetzung von **6** erhielt man die vinylicchen β -C-Glycoside **9a–c**. Mit den aktivierten Alkinen **8a** und **8c** waren die Ausbeuten akzeptabel ($E:Z$ -Verhältnis $\approx 10:1$) und ähnlich der an **9a** nach der Zinnhydridmethode^[2]. Dagegen war die Ausbeute für **8b** geringer, was deutlich die

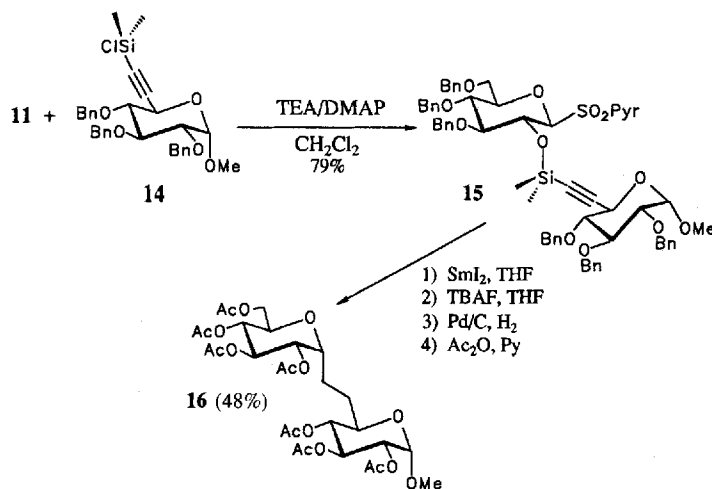
niedrigere Geschwindigkeit der 5-*exo*-dig- gegenüber der 5-*exo*-trig-Cyclisierung bei **6** widerspiegelt. In allen drei Fällen wurde auch das Glucal **4**, allerdings in geringen Ausbeuten, erhalten. Daneben wurde das Reduktionsprodukt **10** isoliert, im Falle von **8b** in bemerkenswerten 60 %. Dieser 1-Desoxyzucker könnte durch Protonierung einer möglicherweise stabilen Samariummannosidverbindung entstanden sein. Die Bedeutung dieses Befundes wird weiter untersucht.

Unser Augenmerk richtete sich dann auf die silylierten Glucosederivate **12a–c**, die jeweils in ausgezeichneter Ausbeute aus dem Alkohol **11** hergestellt wurden. Im Unterschied zu der Um-



setzung von **8** erbrachte die rasche Zugabe von SmI_2 (5–8 Äquiv.) zu einer 0.007 M Lösung der Glucosylsulfone **12** in THF und nachfolgende Desilylierung die besten Ausbeuten an den α -C-Glycosiden **13a–c**. Wie erwartet waren die Ausbeuten generell höher als die an **9**; gleichzeitig war die *trans*-Selektivität hervorragend ($E:Z$ -Verhältnis $> 50:1$). Im Falle von **12b** wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten. Doch erschöpfende Hydrierung (H_2 , Pd/C) und Acetylierung (Ac_2O , Py) ergab das Tetra-*O*-acetyl- α -C-octylglucosid (Ac statt Bn und CH_2CH_2 statt $\text{CH}=\text{CH}$ in **13b**) in einer Gesamtausbeute von 53 % mit ebenfalls einem 1-Desoxyzucker als Hauptnebenprodukt.

Schließlich wurde analog eine schnelle und effiziente stereoselektive Synthese von Methyl- α -C-isomaltosid durchgeführt. Die Kupplung der Untereinheiten **11** und **14** lieferte das Zwischen-



produkt **15** in einer Ausbeute von 79% bezogen auf das Sulfon **11**. Cyclisierung in Gegenwart von SmI_2 und weitere Umwandlungen lieferten das Methyl-C-isomaltosid in Form seines kristallinen Peracetats **16**^[18] in einer guten Gesamtausbeute von 48% über vier Stufen^[19].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die intramolekulare C-Glycosidbildung durch samariumiodidunterstützte radikalische Cyclisierung eine gute Alternative zur entsprechenden Zinnhydridmethode ist, mit dem zusätzlichen Vorteil, daß die manchmal schwierige Abtrennung von zinnhaltigen Nebenprodukten vermieden wird. An der Ausweitung unserer Methode auf die Herstellung von C-Glycosidanaloga biologisch wichtiger O-Glycoside wird gegenwärtig in unserem Labor gearbeitet.

Experimentelles

C-Mannosidbildung (9a): Zu einer gründlich entgasten Lösung von **8a** (59.5 mg, 0.081 mmol) in THF (8 mL) wurde bei 20 °C eine 0.1 M Lösung von SmI_2 in THF (3.4 mL, 0.34 mmol) mit einer Spritze über einen Zeitraum von 30 min gegeben. Danach wurde die Mischung mit gesättigter wäßriger NH_4Cl -Lösung versetzt und dieses Gemisch zweimal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in THF (3 mL) gelöst, die Lösung auf 0 °C abgekühlt und mit 1.0 M TBAF in THF (165 µL, 0.165 mmol) versetzt. Nach halbstündigem Rühren wurde das Gemisch mit Wasser und CH_2Cl_2 versetzt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockene eingedampft. Durch Flash-Chromatographie (Heptan: EtOAc, 9:1) wurde **9a** als farblose sirupöse Flüssigkeit (28 mg, 64% Ausbeute, $E/Z = 10:1$) erhalten. Das E/Z -Gemisch konnte durch Säulenchromatographie getrennt werden. E -Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 2.40$ (br. s, 1 H, OH), 3.54 (ddd, 1 H, $J = 9.6, 4.5, 2.3$ Hz, H-5), 3.70 (dd, 1 H, $J = 9.1, 3.2$ Hz, H-3), 3.77 (dd, 1 H, $J = 10.8, 4.5$ Hz, H-6a), 3.81 (dd, 1 H, $J = 10.8, 2.3$ Hz, H-6b), 3.89 (dd, 1 H, $J = 9.6, 9.1$ Hz, H-4), 4.09 (d, 1 H, $J = 3.2$ Hz, H-2), 4.10 (br. d, 1 H, $J = 6.2$ Hz, H-1), 6.40 (dd, 1 H, $J = 16.1, 6.2$ Hz, $\text{HC}=\text{CPh}$), 6.74 (br. d, 1 H, $J = 16.1$ Hz, $\text{C}=\text{CHPh}$), 7.21–7.46 (m, 20 H, 4 Ph); Z -Isomer: $\delta = 6.13$ (dd, 1 H, $J = 11.6, 8.8$ Hz, $\text{HC}=\text{CPh}$), 6.77 (d, 1 H, $J = 11.6$ Hz, $\text{C}=\text{CHPh}$).

C-Glucosidbildung (13c): Zu einer gerührten Lösung von **12c** (122 mg, 0.167 mmol) in THF (24 mL) wurde rasch eine 0.1 M Lösung von SmI_2 in THF (13 mL, 1.3 mmol) gegeben. Nach zehnminütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet und desilyliert, wie für **9a** beschrieben. Nach Flash-Chromatographie (Heptan: EtOAc, 8:1) wurden 69.5 mg **13c** (78% Ausbeute, $E/Z > 50:1$) als farblose sirupöse Flüssigkeit erhalten. E -Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.13$ (s, 9 H, SiMe_3), 2.68 (d, 1 H, $J = 5.8$ Hz, OH), 3.65–3.72 (m, 2 H, H-3,4), 3.74 (dd, 1 H, $J = 10.4, 4.0$ Hz, H-6a), 3.82 (ddd, 1 H, $J = 7.5, 5.8, 4.6$ Hz, H-2), 3.83 (dd, 1 H, $J = 10.4, 5.2$ Hz, H-6b), 4.04 (ddd, 1 H, $J = 9.2, 5.2, 4.0$ Hz, H-5), 4.47 (ddd, 1 H, $J = 4.6, 4.1, 1.7$ Hz, H-1), 4.55 (d, 1 H, $J = 12.1$ Hz, CHPh), 4.59 (d, 1 H, $J = 11.2$ Hz, CHPh), 4.64 (d, 1 H, $J = 12.1$ Hz, CHPh), 4.68 (d, 1 H, $J = 11.6$ Hz, CHPh), 4.71 (d, 1 H, $J = 11.2$ Hz, CHPh), 4.79 (d, 1 H, $J = 11.6$ Hz, CHPh), 6.11 (dd, 1 H, $J = 19.2, 1.8$ Hz, $\text{C}=\text{CHSiMe}_3$), 6.24 (1 H, dd, $J = 19.2, 4.1$ Hz, $\text{CH}=\text{CSiMe}_3$), 7.22–7.40 (m, 15 H, 3 Ph). Das Z -Isomer konnte nicht nachgewiesen werden.

Eingegangen am 11. Februar 1994 [Z 6686]

- [1] Für zwei neuere Übersichten siehe M. H. D. Postema, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8545–8599; J. Herscovici, K. Antonakis in *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 337–403.
- [2] G. Stork, H. S. Suh, G. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7054–7056.
- [3] Eine entsprechende schnelle Bildung von zwei C-Disacchariden über eine 9-endo-Cyclisierung wurde kürzlich beschrieben. Allerdings wurden wegen der großen Ringgrößen als Folge des anomeren Effekts bevorzugt α -C-Glycoside erhalten: Y. C. Xin, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 864–865; B. Vauzeilles, D. Cravo, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Synlett* **1993**, 522–524.
- [4] Für die Bildung von C-Glycosiden über intermolekulare oder intramolekulare Reaktionen anomerer Radikale ohne Silylsubstituenten vgl. Lit. [1].
- [5] H. B. Kagan, J. L. Namy, P. Girard, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 175–180; G. A. Molander, L. S. Harring, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6171–6176; J. Inanaga, O. Ujikawa, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1737–1740; S. M. Barrett, D. Larouche, *Synlett* **1991**, 805–806; M. J. Tottleben, D. P. Curran, P. Wipf, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1740–1744.
- [6] Für zwei neuere Übersichten über die Anwendungen und mechanistischen Aspekte von SmI_2 -Reaktionen siehe G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68; D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse, M. J. Tottleben, *Synlett* **1992**, 943–961.
- [7] E. Hasegawa, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1717–1720; *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5008–5010; G. A. Molander, J. A. McKie, *ibid.* **1992**, *57*,

- 3132–3139; J. Inanaga, M. Ishikawa, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **1987**, 1485–1486.
- [8] H. Künzer, M. Stahnke, G. Sauer, R. Wiechert, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1949–1952; P. de Pouilly, a. Chénédé, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *ibid.* **1992**, *33*, 8065–8068.
- [9] P. de Pouilly, A. Chénédé, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 256–265.
- [10] B. M. Trost, J. B. Neilsen, K. Hoogsteen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5432–5434.
- [11] G. Stork, T. Y. Chan, G. A. Breault, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7578–7579.
- [12] B. Giese, J. Dupuis, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1349–1352; T. Cohen, M. Bhupathy, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 152–161, zit. Lit.; B. Giese, J. Dupuis, K. Gröninger, T. Hasskerl, M. Nix, T. Witzel in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: M. G. Viehe, Z. Jarousek, R. Merenyi), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 283–296; B. Giese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 993–1004, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 969–980; S. D. Rychnovský, J. P. Powers, T. J. LePage, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8375–8384.
- [13] J. Delaunay, G. Mabon, M. Chaquiquel Badre, A. Orliac, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2149–2150.
- [14] Die wesentlichen Merkmale dieses Verfahrens wurde von A. Kende, J. S. Mendoga, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7105–7108, für die reduktive Eliminierung von β -Hydroxyimidazolsulfonen mit ausschließlich SmI_2 eingesetzt. Die entsprechenden Phenylsulfone reagierten unter denselben Bedingungen nicht.
- [15] Für weitere Reaktionen mit 2-Pyridylsulfonen siehe J. B. Baudin, G. Hareau, S. A. Julia, O. Ruel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 336–357, zit. Lit.
- [16] Die Glycosyl-2-pyridylsulfone wurden einfach, wie zuvor für die Phenylsulfone beschrieben [9], erhalten. Versuche, die entsprechenden Imidazolsulfone herzustellen, verliefen unbefriedigend, und interessanterweise gelang es dabei nicht, die C2-Hydroxygruppe zu silylieren.
- [17] Die von Stork und Keitz beschriebene Methode lieferte wenig oder kein silyliertes Produkt (G. Stork, P. Keitz, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6981–6984). Im Falle eines nichtflüchtigen Alkins kann der Überschuß leicht durch Desilylieren des Hauptnebenprodukts, des Dialkinyldimethylsilans, zurückgewonnen werden. Wir versuchen derzeit, eine alternative und effizientere Silylierungsmethode zu entwickeln.
- [18] **16**: Farblose Kristalle; Schmp. 151–152 °C; $[\alpha]_D^{25} = 124$ ($c = 0.51$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.42$ –166 (m, 3 H), 2.00 (m, 1 H), 2.01, 2.03, 2.04, 2.05, 2.07, 2.09 (6 s (Intensitätsverhältnis 1:1:2:1:1:1), 21 H, COCH_3), 3.40 (s, 3 H, CH_3O), 3.78 (m, 1 H, H-5), 3.80 (ddd, 1 H, $J = 9.2, 5.3, 2.6$ Hz, H-5'), 4.02 (dd, 1 H, $J = 12.3, 2.6$ Hz, H-6a'), 4.15 (ddd, 1 H, $J = 12.2, 6.0, 3.5$ Hz, H-1'), 4.24 (dd, 1 H, $J = 12.3, 5.3$ Hz, H-6b'), 4.84 (dd, 1 H, $J = 10.2, 3.7$ Hz, H-2), 4.85 (dd, 1 H, $J = 9.8, 9.8$ Hz, H-4), 4.91 (d, 1 H, $J = 3.7$ Hz, H-1), 4.97 (dd, 1 H, $J = 9.2, 9.2$ Hz, H-4'), 5.07 (dd, 1 H, $J = 9.9, 6.0$ Hz, H-2'), 5.32 (dd, 1 H, $J = 9.9, 9.2$ Hz, H-3'), 5.44 (dd, 1 H, $J = 10.2, 9.8$ Hz, H-3).
- [19] Für frühere C-Isomaltosidsynthesen siehe P. G. Goekjian, T.-C. Wu, H.-Y. Kang, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6422–6434; O. R. Martin, F. Xie, R. Kakarla, R. Benhamza, *Synlett* **1993**, 165–167.

Desulfurierung von Benzo[*b*]thiophen durch S/Ru-Austausch: Bildung und Struktur von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_8\text{H}_6)]^{**}$

Alejandro J. Arce*, Ysaura De Sanctis, Arquimedes Karam und Antony J. Deeming*

Die metallorganische Chemie von Thiophenen hat sich in den letzten Jahren sehr weit entwickelt^[1–3]. So können durch Metallatome die C-S-Bindungen gespalten und so das Schwefelatom aus dem Heterocyclus entfernt werden. Das Verständnis dieser homogenen Desulfurierung von Thiophenen führte auch

[*] Dr. A. J. Arce, Y. De Sanctis, A. Karam
Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)
Apartado 21827, Caracas 1020-A (Venezuela)
Telefax: Int. +2/501-1350

Prof. A. J. Deeming
Department of Chemistry, University College London
20 Gordon Street, GB-London WC1H 0AJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +71/380-7463

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (SERC), vom Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT, Venezuela) und vom University of London Central Research Fund gefördert.