

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 Heterocyclen 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

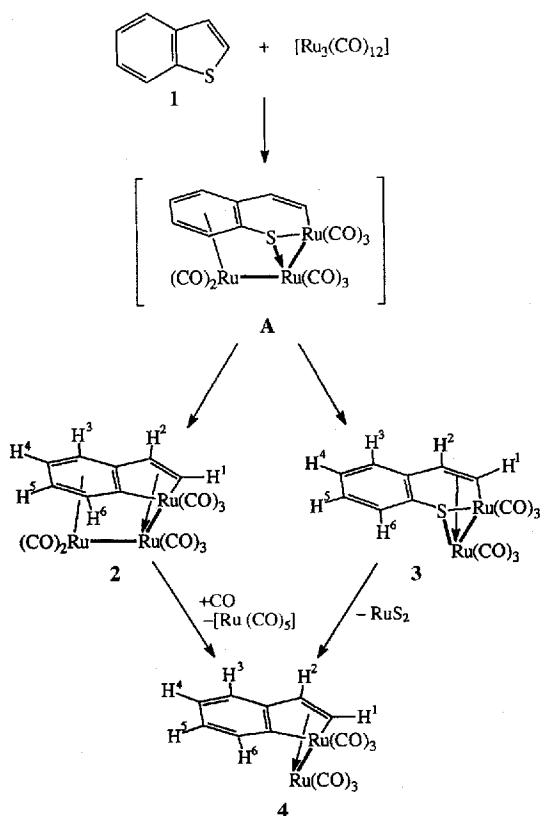
Prof. A. J. Deeming
Department of Chemistry, University College London
20 Gordon Street, GB-London WC1H 0AJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +71/380-7463

[**] 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.

zu Modellvorstellungen über die katalytische heterogene Dehydrosulfurierung von thiophenartigen Verbindungen in Rohöl.

Der Cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ reagiert mit Thiophen unter Verlust des Schwefelatoms zum Ferrol $[\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_6]^{[4]}$, mit 2-Methylthiophen zu $[\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{MeS})(\text{CO})_6]$ und der schwefelfreien Verbindung $[\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{Me})(\text{CO})_6]^{[5, 6]}$. Die Reaktion von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit Thiophen^[7] liefert analog das schwefelfreie $[\text{Ru}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_6]$, zusätzlich aber den vierkernigen Cluster $[\text{Ru}_4(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_{11}]$, der getrennte S- und C_4H_4 -Liganden im selben Molekül enthält. Bessere Ausbeuten werden mit 2-Methylthiophen erhalten, wobei unter Spaltung von C-H- oder C-S-Bindungen $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{MeS})(\text{CO})_{10}]$ (*exo*- und *endo*-Isomer) und $[\text{Ru}_4(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{Me})(\text{CO})_{11}]$ entstehen. Von osmiumanalogen Verbindungen werden bevorzugt die C-H-Bindungen gespalten: Sowohl $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ als auch $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ reagieren mit Thiophen zur Thienylverbindung $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{CO})_{10}]$ (*exo*- und *endo*-Isomer im raschen Gleichgewicht), die zum „Thiophin“-Cluster $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_2\text{S})(\text{CO})_9]$ decarbonyliert^[8–11].

Benzo[*b*]thiophen **1** und Dibenzothiophen sind den wichtigsten Schwefelverbindungen in fossilen Brennstoffen ähnlicher als Thiophen, und sie sind schwer zu aktivieren^[12]. Das erste Beispiel einer metallassistierten Öffnung und Hydrierung von **1** stammt von Rauchfuss et al.^[6], die **1** mit $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ zu $[\text{Fe}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6]$ umsetzten und dies zu Ethylbenzol sowie geringen Mengen an 2-Ethylbenzothiol, Bis(2-ethylphenyl)sulfid und Bis(2-ethylphenyl)disulfid hydrierten. Auch die oxidative Addition von **1** an $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})\text{H}]$ wurde beschrieben^[13]. Die oxidative Addition von **1** an Iridium(I) und die selektive Hydrierung des Liganden lieferte kürzlich einen Iridium(III)-Komplex mit einem 2-Ethylbenzothiolato-Liganden^[14]. Wir berichten nun über die Synthese der Cluster $[\text{Ru}_3(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_9]$ **2**, $[\text{Ru}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6]$ **3** und $[\text{Ru}_2(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_6]$ **4** unter vergleichsweise milden Bedingungen.



Schema 1. Synthese von **2**, **3** und **4**.

Die Reaktion von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit **1** in siedendem Tetrahydrofuran lieferte die Verbindungen **2**, **3** und **4** in 28, 17 bzw. 10 % Ausbeute (Schema 1). Die Cluster wurden ^1H -NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert und bei **2** zusätzlich eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt^[15].

Die Verbindungen **2** und **4** entstehen durch C-S-Bindungsspaltung und Abspalten des S-Atoms. **3** ähnelt der Verbindung, die Rauchfuss et al. aus Benzo[*b*]thiophen und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ erhielten^[6]; die ^1H -NMR-Spektren dieser beiden Produkte entsprechen einander. Die isolierte zweikernige Verbindung **3** wurde in Cyclohexan 20 min erhitzt, wobei ein unlösliches schwarzes Produkt, wahrscheinlich RuS_2 , und die schwefelfreie Verbindung **4** gebildet wurden. Die spektroskopischen Daten von **4** ähneln denen des Metallindenkomplexes $[\text{Ru}_2(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_6]$, der durch Debromierung von 1,4-Dibromcyclooctatetraen mit $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel entsteht, so daß die wahrscheinlichste Struktur von **4** die in Schema 1 gezeigte ist. Die Struktur der osmiumanalogen Verbindung im Kristall wurde beschrieben^[16].

Zunächst wurde **4** nur in niedriger Ausbeute (10 %) erhalten, unter Kohlenstoffmonoxid (1 atm) konnte die Ausbeute jedoch beträchtlich erhöht werden. Die ^1H -NMR- und die IR-spektroskopische Analyse (Bildung von $\text{Ru}(\text{CO})_5$) bestätigten, daß **2** bei Raumtemperatur unter 1 atm CO in 24 h quantitativ in **4** überführt werden kann (Abb. 1).

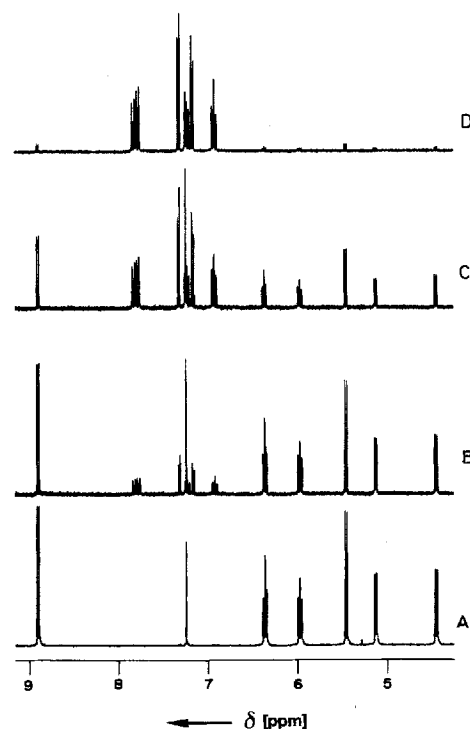


Abb. 1. ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umwandlung von **2** in **4** (CDCl_3 , 1 atm CO). Spektrum A zu Beginn der Reaktion, B nach 70 min, C nach 5 h und D nach 24 h.

Unter unseren Reaktionsbedingungen wurden bei der Reaktion von **1** mit $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ keine Decacarbonyl- oder Nonacarbonyl-Cluster wie *exo*- oder *endo*- $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_5\text{S})(\text{CO})_{10}]$ oder das erwartete Decarbonylierungsprodukt $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_4\text{S})(\text{CO})_9]$ erhalten. Vermutlich wird zu Beginn der Reaktion die Verbindung **A** gebildet, in der ein ringgeöffneter Benzo[*b*]thiophen-Ligand an ein geöffnetes Ru_3 -Dreieck gebunden ist (Schema 1). **A** wird rasch zu **3** oder weiter zu **4** umgewandelt.

