

Abb. 3. COOP-Kurven (COOP = crystal orbital overlap population) von  $\text{Hf}_3\text{Te}_2$ , die gemittelte Hf-Hf-Wechselwirkungen zeigen. Niveaus oberhalb der Energieachse sind bindend, Niveaus unterhalb der Energieachse sind antibindend. Besetzte Niveaus sind schraffiert.

werken von Atomen beruht. Der Übergang von dreidimensionalen zu zweidimensionalen Strukturen wird bei diesen Festkörpern durch die Größe der Gitterkonstanten  $a$  und die Größe des Chalkogenid-Ions bestimmt. In  $\text{ZrGeTe}$  (PbFCl-Typ) ist die Stapelfolge der Netzwerke  $\text{Te-Zr-Ge}_2\text{-Zr-Te}$ . Aufgrund der längeren  $a$ -Achse von  $3.866 \text{ \AA}$  ist die sterische Belastung in den Te-Netzwerken geringer, was viel kürzere Zr-Te-Kontakte zwischen benachbarten Schichten ermöglicht. Das isostrukturelle  $\text{ZrSiTe}$  dagegen hat eine signifikant kürzere  $a$ -Achse ( $3.692 \text{ \AA}$ ), die eine entsprechende Zr-Te-Bindung zwischen den Schichten ausschließt<sup>[21, 22]</sup>. Bei  $\text{Hf}_3\text{Te}_2$  ist die  $a$ -Achse nur  $3.6837(3) \text{ \AA}$  lang, sie ist also etwas kürzer als die von  $\text{ZrSiTe}$ . Die Hf-Te-Kontakte zwischen benachbarten Schichten in  $\text{Hf}_3\text{Te}_2$  betragen  $4.195 \text{ \AA}$ , sind also zu lang für eine signifikante Hf-Te-Bindung. Die Te-Te-Abstände zwischen benachbarten Schichten betragen  $3.785 \text{ \AA}$ , was darauf hinweist, daß die Struktur weitgehend zweidimensional ist, wobei die Schichtpakete durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

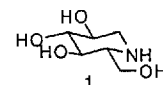
Eingegangen am 19. Mai 1994 [Z 6950]

- [1] S.-J. Kim, K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 159–164.
- [2] H. Wada, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **1989**, 24, 191–196.
- [3] M. Conrad, B. Harbrecht in *IVth Eur. Conf. Solid State Chem.*, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dresden, **1992**, S. 324.
- [4] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compounds* **1992**, 187, 181–192.
- [5] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1696–1698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1660–1662.
- [6] K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 278–290.
- [7] X. Yao, G. J. Miller, H. F. Franzen, *J. Alloys Compounds* **1992**, 183, 7–17.
- [8] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1426–1427.
- [9] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1990**, 86, 88–93.
- [10] X. Q. Yao, H. F. Franzen, *J. Alloys Compounds* **1992**, 182, 299–312.
- [11] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 424–428.
- [12] B. Harbrecht, *J. Less Common Met.* **1988**, 141, 59–71.
- [13] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compounds* **1993**, 197, 57–64.
- [14] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *J. Less Common Met.* **1985**, 113, 349–360.
- [15] Datensammlung mit einem Siemens-R3-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\mu = 75.518 \text{ mm}^{-1}$ ); Kristallgröße  $0.2 \times 0.2 \times 0.001 \text{ mm}$ ;  $0-2\theta$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$ ; 1014 Reflexe ( $\pm h, \pm k, l$ ), empirische Absorptionskorrektur für laminare Geometrie auf der Basis von Psi-Scans, 188 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R(F_o)/R_w(F^2) = 0.0197/0.0512$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397–1398; M. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093–6098. Hf-Parameter wurden aus einer iterativen Ladungsrechnung (charge iteration) mit  $\text{Hf}_2\text{S}$  erhalten; Te-Parameter [11].
- [17] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3528–3537.
- [18] H. Hahn, B. Harder, U. Mutschke, P. Ness, *Monatsh. Chem.* **1957**, 292, 82–96.
- [19] H. Hahn, P. Ness, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 302, 39–49.
- [20] H. Sodeck, H. Milker, K. Komarek, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 1–8.
- [21] H. Onken, K. Vierheilg, H. Hanh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 233, 267–279.
- [22] W. Bensch, P. Dürichen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 346–348.

## Enantioselektive Synthese von Desoxynojirimycin\*\*

Andrew J. Rudge, Ian Collins, Andrew B. Holmes\* und Raymond Baker

An Desoxynojirimycin (DNJ) **1** und seinen Derivaten besteht aufgrund ihrer starken Glycosidase- und verwandten biologischen Aktivitäten ein großes Interesse. In der Mehrzahl der Synthesen werden Verbindungen aus dem chiralen Pool verwendet, insbesondere die Kohlenhydrate Glucose und Sorbose<sup>[1]</sup>. Es wurden auch Synthesewege beschrieben, die andere Rohstoffe aus dem chiralen Pool, wie Glutaminsäure<sup>[2]</sup>, *myo*-Inositol<sup>[3]</sup>, Diethyltartrat<sup>[4]</sup> und Serin<sup>[5]</sup>, als Bausteine einsetzen, um zumindest ein Stereozentrum einzuführen. Nach unserer Kenntnis sind, mit Ausnahme des eleganten Einsatzes von Aldolasen<sup>[6]</sup> und der intermolekularen Nitron-Cycloaddition von Vasella et al.<sup>[7]</sup>, keine asymmetrischen Synthesen veröffentlicht worden, die die durch ein chirales Hilfsreagens induzierte Diastereoselektivität nutzen. Wir berichten über eine neue Synthese dieses wichtigen Azazuckers, in der der Schlüsselschritt eine intramolekulare dipolare Nitron-Cycloaddition<sup>[8]</sup> ist, mit der der Piperidinring aufgebaut wird. Weitere wesentliche Bestandteile dieser Synthese sind eine enantioselektive Aldolreaktion<sup>[9]</sup>, um zwei der drei Ringsauerstoff-Substituenten einzuführen, eine hoch regio- und stereoselektive Dehydrierung eines sekundären Alkohols mit dem Martin-Sulfuran-Reagens<sup>[10]</sup> und die stereoselektive Reduktion eines Ozonids mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H).



Das Imid **2** wurde durch Acylierung des vom Phenylalanin abgeleiteten Oxazolidinons<sup>[11]</sup> mit Benzyloxycarbonylchlorid hergestellt<sup>[12]</sup>. Es ergab mit Crotonaldehyd in einer diastereoselektiven Aldolreaktion<sup>[13a, b]</sup> das *syn*-Produkt **3** in guter Ausbeute (Schema 1). Für die Reproduzierbarkeit dieser Reaktion ist es unbedingt notwendig, frisch destilliertes Dibutylbortriflat ( $\text{Bu}_2\text{BOTf}$ ) zu verwenden<sup>[11]</sup>. Die Bildung des Weinreb-Amids<sup>[14]</sup>, gefolgt von der Silylierung des rohen sekundären Alkohols führte zum vollständig geschützten Diol **4**. Das Oxazolidinon-Hilfsreagens läßt sich unter diesen Bedingungen leicht zurückgewinnen. Die Umwandlung in das Oxim **5**, das als 4:1-Isomerengemisch isoliert wurde, wurde durch Reduktion mit DIBAL-H und Kondensation mit Hydroxylaminhydrochlorid erreicht.

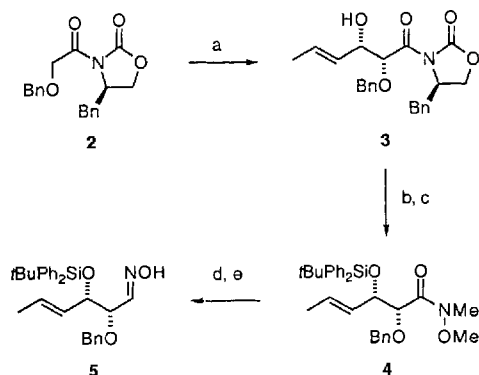
Die Reduktion des Oxims **5** mit  $\text{NaCNBH}_3$  unter sauren Bedingungen lieferte das entsprechende Hydroxylamin als Zwischenstufe, das mit dem Aldehyd **6**<sup>[15]</sup> in guter Ausbeute zum Nitron **7** reagierte (Schema 2). Die Cycloaddition in siedendem Benzol führte zum Isoxazolidin **8**. Die überwiegende Bildung dieses Produkts beruht auf der günstigen all-äquatorialen Anordnung der beiden Ether-Substituenten am entstehenden

[\*] Dr. A. B. Holmes, A. J. Rudge, Dr. I. Collins<sup>[1]</sup>  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 223/336-362

Dr. R. Baker  
Neurosciences Research Centre, Merck, Sharp and Dohme, Harlow CM20 2QR (Großbritannien)

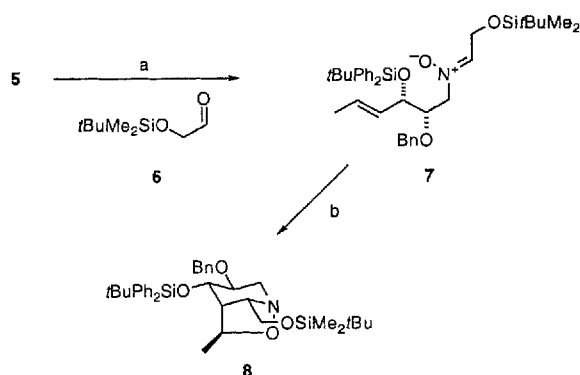
[\*] Neue Adresse: Merck, Sharp and Dohme, Harlow CM20 2QR (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) und Merck, Sharp and Dohme (Cooperative Awards in Science and Engineering) gefördert. Der Pfizer Central Research (Sandwich) danken wir für finanzielle Unterstützung und The Royal Society für die Bereitstellung eines Royal Society Leverhulme Senior Research Fellowships (für ABH). Prof. S. V. Ley danken wir dafür, daß er uns auf das Martin-Sulfuran aufmerksam gemacht hat.



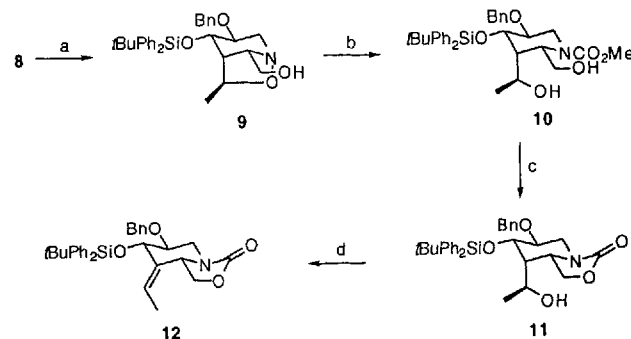
Schema 1. Synthese des Oxims **5** durch eine enantioselective Aldolreaktion. a)  $\text{Bu}_2\text{BOTf}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , in Toluol, dann Crotonaldehyd,  $-78^\circ\text{C}$  bis ca.  $20^\circ\text{C}$  (90%); b)  $\text{MeNH}(\text{OMe}) \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ca.  $20^\circ\text{C}$ ; c)  $t\text{BuPh}_2\text{SiCl}$ , Imidazol,  $N,N$ -Dimethylformamid (DMF), ca.  $20^\circ\text{C}$  (90% von **3** aus); d) DIBAL-H, Toluol,  $-78^\circ\text{C}$ ; e)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{NaOAc}$ ,  $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ , ca.  $20^\circ\text{C}$  (93% von **4** aus).

Sechsring, der im Übergangszustand eine Sesselkonformation annimmt. Dies steht im völligen Gegensatz zur deutlichen Bevorzugung axialer Produkte in der Cycloaddition analoger Verbindungen von **7**, die nur einen allylischen Ether-Substituenten tragen<sup>[17]</sup>. Man nimmt an, daß bei dipolaren Nitron-Cycloadditionen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung vor der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung gebildet wird. Die kinetische Bevorzugung eines sechsgliedrigen Ringes gegenüber einem siebengliedrigen Ring während der Bildung der C-C-Bindung sichert die korrekte Regioselectivität<sup>[18]</sup>.



Schema 2. Intramolekulare Cycloaddition des Nitrons **7**. a)  $\text{NaCNBH}_3$ ,  $\text{MeOH}$ , pH 4, ca.  $20^\circ\text{C}$ , dann Aldehyd **6**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ca.  $20^\circ\text{C}$  (80%); b) Benzol, Rückfluß (72%).

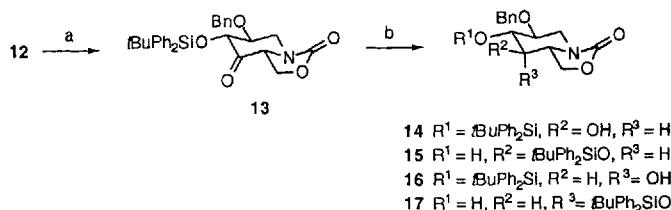
Der primäre Silylether wurde durch Behandlung des Cycloaddukts **8** mit Fluorwasserstoff-Pyridin gespalten (Schema 3). Der erneute Schutz des Alkohols **9** als Methylcarbonat und die anschließende reduktive Spaltung der N-O-Bindung führte nach einer Acylwanderung zum Methylcarbamat **10**. Durch Rühren in Toluol (Badtemperatur  $120^\circ\text{C}$ ) mit Natriumhydroxid und 4 Å-Molekularsieb entstand das kristalline cyclische Carbamat **11**. Eine Vielzahl von Reagentien wurde untersucht, um die Eliminierung des sekundären Alkohols **11** zu einem exocyclischen Alken zu erreichen. Alle führten zu enttäuschenden Ausbeuten und Selektivitäten. Dagegen ermöglichte das Martin-Sulfuran<sup>[10]</sup> eine außergewöhnlich regio- und stereokontrollierte Eliminierung zum höher substituierten Alken **12**. Die Reaktion läuft wahrscheinlich nach einem  $\text{E}_2$ -Mechanismus über eine geladene Abgangsgruppe ab<sup>[10]</sup>. Es kann deshalb angenommen werden, daß die Selektivität durch die kinetische Acidität des äquatorialen Protons hervorgerufen wird, das anti-



Schema 3. Darstellung und Dehydratisierung des Alkohols **11**. a)  $\text{HF}$ -Pyridin, THF, ca.  $20^\circ\text{C}$  (90%); b)  $\text{MeOCOCI}$ ,  $\text{NaH}$ , THF, ca.  $20^\circ\text{C}$ , dann  $\text{Zn}$ ,  $\text{AcOH-EtOH-H}_2\text{O}$ ,  $60^\circ\text{C}$  (99%); c)  $\text{NaOH}$ , 4 Å-Molekularsieb, Toluol,  $120^\circ\text{C}$  (Badtemperatur) (77%); d)  $\text{Ph}_2\text{S}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}]_2$  (Martin-Sulfuran),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ca.  $20^\circ\text{C}$  (96%).

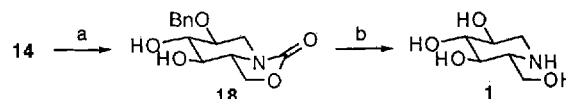
periplanar zur elektronenarmen C–N(C=O)-Bindung des Piperidinringes steht<sup>[19]</sup>.

Die oxidative Spaltung des Alkens **12** gelang am besten durch Ozonolyse und reduktive Aufarbeitung mit Triphenylphosphan (Schema 4). Die Reduktion des entstandenen Ketons **13** mit ei-



Schema 4. Ozonolyse des Alkens **12** und Hydridreduktion. a) Ozon,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , dann  $\text{PPh}_3$ , ca.  $20^\circ\text{C}$  (66%); b) Reduktion (siehe Text).

ner Vielzahl von Reduktionsmitteln gestaltete sich aufgrund einer 1,2-Silylwanderung auf der Alkoxid-Zwischenstufe schwierig. Zum Beispiel ergab die Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  ein Gemisch aus vier Alkoholen **14–17** (22%, 15%, 36% bzw. 10%). Mit sterisch anspruchsvollen Hydridquellen wurde eine stereoselektive Reduktion beobachtet. L-Selectrid führte nur zu den axialen Isomeren **16** (37%) und **17** (7%). Eine zufriedenstellende Umwandlung des Ketons zum äquatorialen Alkohol **14** (45% Ausbeute) wurde mit DIBAL-H erreicht. Allerdings ergab die Ozonolyse des Alkens **13** mit direkt anschließender Behandlung des Ozonids mit DIBAL-H bei  $-78^\circ\text{C}$  den Alkohol **14** in einem einzigen Schritt (43%). Dies ist das erste, uns bekannte Beispiel einer direkten Reduktion eines Ozonids zu einem Alkohol mit DIBAL-H. Die Chelatisierung von DIBAL-H zu der  $\alpha$ -Siloxygruppe spielt bei der Kontrolle dieser Selektivität sicherlich eine wichtige Rolle. Die Abspaltung der Schutzgruppen des Alkohols **14** in einer dreistufigen Sequenz (Schema 5) unter Desilylierung (zu **18**), Hydrierung und wäßriger Hydrolyse führte zu Desoxynojirimycin **1**, dessen Eigenschaften mit denen einer authentischen Probe übereinstimmen<sup>[2b, 20, 21]</sup>.



Schema 5. Synthese von Desoxynojirimycin **1**. a) Tetrabutylammoniumfluorid, THF, ca.  $20^\circ\text{C}$  (62%); b)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{MeOH}$ , ca.  $20^\circ\text{C}$ , dann  $\text{KOH}$ ,  $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ , Rückfluß (43%).

Damit ist eine kurze, zwölfstufige enantioselektive Synthese von Desoxynojirimycin ausgehend von asymmetrischen Edukten entwickelt worden. Es wurde ein (Z)-Borenolat eines Evans-Oxazolidinons eingesetzt, um sowohl die einfache als auch die induzierte Diastereoselektivität zu kontrollieren<sup>[22]</sup>. Die Methodik bietet sich für stereokontrollierte Synthesen von potentiell wichtigen, biologisch aktiven Verbindungen an, und wir versuchen, andere biologisch interessante polyhydroxylierte Piperidine und Indolizidine zu synthetisieren.

### Arbeitsvorschrift

Umwandlung von **12** in **14**: Durch eine Lösung des Alkens **12** (21.8 mg, 0.041 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>) wurde bei -78 °C unter Rühren 5 min Ozon geleitet. Die Sättigung der Lösung war an der Blaufärbung der Reaktionsmischung und der dunkelbraunen Farbe der Kaliumiodid-Lösung, in die die aus der Lösung entweichenden Gase geleitet wurden, zu erkennen. Anschließend wurde 10 min Stickstoff durch die Lösung geleitet, um vor der Zugabe von DIBAL-H (1 M in Dichlormethan, 0.4 cm<sup>3</sup>, 0.4 mmol) das überschüssige Ozon auszutreiben. Nachdem 1 h bei -78 °C gerührt worden war, wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol (2 cm<sup>3</sup>) gequenchet. Anschließend ließ man die Lösung auf ca. 20 °C erwärmen. Die Reaktionsmischung wurde dann in eine heftig gerührte Emulsion aus Essigester (100 cm<sup>3</sup>), gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung (50 cm<sup>3</sup>) und gesättigter, wässriger Natriumtartratlösung gegossen. Das Gemisch wurde eine weitere Stunde gerührt. Die zwei Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigester (50 cm<sup>3</sup>) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde über eine kleine Kieselgelsäule filtriert (Elutionsmittel 50 % EtOAc/Hexan) und durch Hochdruckflüssigchromatographie gereinigt (Elutionsmittel 40 % EtOAc/Hexan). Man erhielt den Alkohol **14** (9.2 mg, 43 %) als farbloses, zähes Öl; R<sub>f</sub> = 0.20 (30 % EtOAc/Hexan); (berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>5</sub>Si: C 69.6, H 6.8, N 2.7; gefunden C 69.3, H 7.0, N 2.6); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -15.8 (c = 1.64 in CHCl<sub>3</sub>); IR (CCl<sub>4</sub>): ν̄[cm<sup>-1</sup>] = 3580 w (OH), 1775 s (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, TMS): δ = 1.01 (s, 9H; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 2.20 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.6 Hz, 1H; OH), 2.58 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.2 und 13.3, 1H; NCHH), 3.38 (ddd, <sup>3</sup>J = 3.8, 7.8, 9.4 Hz, 1H; NCH), 3.46–3.53 (m, 2H; BnOCH und HOCH), 3.63 (t, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1H; SiOCH), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J = 5.6, 13.3 Hz, 1H; NCHH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J = 3.8, 9.1 Hz, 1H; NCHCHH), 4.23 (d, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 1H; PhCHH), 4.32 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, 8.9 Hz, 1H; NCHCHH), 4.40 (d, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 1H; CHHPh), 6.99–7.01 (m, 2H; 2 von 3 × Ph), 7.24–7.27 (m, 3H, 3 von 3 × Ph), 7.31–7.46 (m, 6H; 6 von 3 × Ph), 7.62–7.71 (m, 4H; 4 von 3 × Ph); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, TMS): δ = 19.6 (s), 27.1 (q), 42.7 (t), 57.5 (d), 66.5 (t), 71.8 (t), 74.4 (d), 76.9 (d), 79.0 (d), 127.65 (d), 127.69 (d), 127.81 (d), 127.97 (d), 128.19 (d), 129.85 (d), 130.00 (d), 132.9 (s), 133.5 (s), 135.7 (d), 135.9 (d), 137.6 (s), 156.8 (s); MS (Chemische Ionisation): m/z (%): 535 (22) [M<sup>+</sup> + NH<sub>4</sub>], 518 (32) [M<sup>+</sup> + H], 440 (86) [M<sup>+</sup> - Ph], 108 (100) [PhCH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>], 91 (75) [PhCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>5</sub>Si (M<sup>+</sup> + H) 518.2363; gefunden 518.2364.

Eingegangen am 14. Juni 1994 [Z 7034]

- [1] Neuere Übersicht über Synthesen und biologische Aktivität von Desoxynojirimycin **1**: A. B. Hughes, A. J. Rudge, *Nat. Prod. Rep.* **1994**, *11*, 135.
- [2] N. Ikota, *Heterocycles* **1989**, *29*, 1469.
- [3] a) N. Chida, Y. Furuno, S. Ogawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1230; b) N. Chida, Y. Furuno, H. Ikemoto, S. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1992**, *237*, 185.
- [4] H. Iida, N. Yamazaki, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3337.
- [5] A. Dondoni, P. Merino, D. Perrone, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2939.
- [6] a) R. L. Pederson, M.-J. Kim, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4645; b) R. L. Pederson, C.-H. Wong, *Heterocycles* **1989**, *28*, 477; c) T. Ziegler, A. Straub, F. Effenberger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 716; d) A. Straub, F. Effenberger, P. Fischer, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3926; e) K. K.-C. Liu, T. Kajimoto, L. Chen, Z. Zhong, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *ibid.* **1991**, *56*, 6280.
- [7] A. Vassella, R. Voefray, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1134.
- [8] A. B. Holmes, C. Swithenbank, S. F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 265; A. L. Smith, S. F. Williams, A. B. Holmes, L. R. Hughes, Z. Lidert, C. Swithenbank, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8696; A. B. Holmes, A. L. Smith, S. F. Williams, L. R. Hughes, Z. Lidert, C. Swithenbank, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1393; I. Collins, M. E. Fox, A. B. Holmes, S. F. Williams, R. Baker, I. T. Forbes, M. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 175; A. B. Holmes, A. B. Hughes, A. L. Smith, S. F. Williams, *ibid.* **1992**, 1089; A. B. Holmes, A. B. Hughes, A. L. Smith, *ibid.* **1993**, 633.
- [9] D. A. Evans, J. Bartroli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2127.
- [10] R. Arhart, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5003.
- [11] J. R. Gage, D. A. Evans, *Org. Synth.* **1989**, *68*, 83.
- [12] a) M. J. Kukla, J. M. Fortunato, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5003; b) S. A. Glover, S. L. Golding, A. Goosen, C. W. McClelland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 2479.

- [13] a) D. A. Evans, S. L. Bender, J. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2506; b) D. A. Evans, S. W. Kaldor, T. K. Jones, J. Clardy, T. J. Stout, *ibid.* **1990**, *112*, 7001.
- [14] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815.
- [15] Der Aldehyd **6** wurde durch Silylierung von Ethan-1,2-diol und anschließende Swern-Oxidation dargestellt [16]. Die analoge Benzyloxyverbindung wurde ebenfalls hergestellt [12 b].
- [16] A. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480.
- [17] I. Collins, A. Nadin, A. B. Holmes, M. E. Long, J. Man, R. Baker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2205.
- [18] W. Oppolzer, S. Siles, R. L. Snowden, B. H. Bakker, M. Petrzilka, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4391; *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3497; P. N. Confalone, E. M. Huie, *Org. React.* **1988**, *36*, 1.
- [19] C. K. Ingold, *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, 265.
- [20] a) S. Inouye, T. Tsuruoka, T. Ito, N. Niida, *Tetrahedron* **1968**, *23*, 2125; b) H. J. G. Broxterman, G. A. van der Marel, J. J. Neefjes, H. L. Ploegh, J. H. van Boom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 571.
- [21] Daten des synthetischen **1**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, TMS): δ = 2.55 (dd, J = 12.4, 10.8 Hz, 1H), 2.66 (ddd, J = 3.0, 6.1, 9.3 Hz, 1H), 3.22 (dd, J = 5.1, 12.4 Hz, 1H), 3.29 (t, J = 9.3 Hz, 1H), 3.35 (t, J = 8.9 Hz, 1H), 3.53 (ddd, J = 5.1, 8.9, 10.9 Hz, 1H), 3.67 (dd, J = 6.1, 11.9 Hz, 1H), 3.85 (dd, J = 2.9, 11.9 Hz, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O, TMS): δ = 47.5 (t), 59.7 (d), 60.0 (t), 69.5 (d), 70.2 (d), 77.3 (d). Spezifische optische Rotation [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +36.9 (c = 0.16 in Wasser) [Lit. [20 b]: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +36 (c = 0.02 in Wasser)].
- [22] Alle neuen Verbindungen gaben mit der Struktur übereinstimmende analytische (Mikroanalyse und/oder hochauflösende Massenspektrometrie) und spektroskopische Daten.

## Synthese und Struktur des ersten stabilen Germanselons\*\*

Tsuyoshi Matsumoto, Norihiro Tokitoh und Renji Okazaki\*

In den letzten Jahren wurde die Chemie von Verbindungen mit Mehrfachbindungen zu Elementen der Gruppe 14 intensiv erforscht<sup>[1]</sup>. Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen Germanium und Elementen der Gruppe 16, d. h. Analoga von Carbonylverbindungen, sind dabei wegen ihren ungewöhnlichen Strukturen und ihrer Reaktivität von besonderem Interesse. Wir haben vor kurzem über die Herstellung und Struktur des ersten Germanthions **1** berichtet<sup>[2]</sup>, das durch die zwei sterisch

Tbt(Tip)Ge=S **1**

anspruchsvollen Schutzgruppen, der 2,4,6-Tris[*bis*(trimethylsilyl)methyl]phenyl- (Tbt<sup>[3]</sup>) und der 2,4,6-Tris(isopropyl)phenyl-Gruppe (Tip), kinetisch stabilisiert wird. Im Gegensatz zu Germanthionen, über die einige Berichte vorliegen<sup>[4]</sup>, ist sehr wenig über Germanselone (Verbindungen mit Germanium-Selen-Doppelbindungen) bekannt<sup>[5]</sup>. Wir beschreiben hier die Synthese, Struktur und Reaktivität des ersten stabilen Diarylgermanselons Tbt(Tip)Ge=Se **4b**.

Die 1,2,3,4,5-Tetraselenagermolane **2a** (Ar = Mes) und **2b** (Ar = Tip)<sup>[6]</sup> wurden mit drei Äquivalenten Triphenylphosphan in Hexan umgesetzt (Schema 1). Im Falle von **2a** erhielt

\* Prof. Dr. R. Okazaki, T. Matsumoto, Prof. Dr. N. Tokitoh  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5800-6899

\*\* Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Stipendium, Nr. 05236102) gefördert. Wir danken Dr. Y. Furukawa, Universität Tokio, und Herrn K. Kawachi, JEOL, für die Aufnahme des FT-Raman-Spektrums von **4b**. Wir danken auch dem ASAI Germanium Research Institute, Shinetsu Chemical und Tosoh Akzo für die großzügigen Spenden an Tetrachlorgerman, Chlorsilanen und Alkylolithiumverbindungen.