

Für die Hydroxylierungen wurde jeweils eine Lösung mit 0.25 mmol Substrat und 0.25 µmol (0.1 Mol-%) Rutheniumpolyoxometallat in 0.5 mL 1,2-Dichlorethan bei 80 °C 24 Stunden mit 10 mL (ca. 0.45 mmol) Disauerstoff unter Atmosphärendruck umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung durch GLC unter Verwendung zweier unterschiedlicher Säulen und entsprechender Referenzproben analysiert; die Identität des Produkts wurde durch GLC-MS überprüft.

Eingegangen am 1. Februar,  
veränderte Fassung am 3. April 1995 [Z 7677]

**Stichworte:** Oxidationen · Polyoxometallate · Rutheniumverbindungen · Sauerstoffaktivierung

- [1] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalysed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [2] H. H. Wassermann, R. W. Murray, *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York, **1978**.
- [3] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Auflage, Wiley, New York, **1992**, S. 138.
- [4] I. Tabushi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 1.
- [5] D. H. R. Barton, E. Csuhai, N. Ozbalik, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3743.
- [6] J. T. Groves, R. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5790.
- [7] P. E. Ellis, Jr., J. E. Lyons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1315.
- [8] M. W. Grinstaff, M. G. Hall, J. A. Labinger, H. B. Gray, *Science* **1994**, *264*, 1311.
- [9] Die Röntgenstrukturanalyse ergab als Formel  $\text{Na}_1\text{WZnRu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{-}(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  und, daß das Anion im wesentlichen die gleichen Zelldimensionen und Ortsparameter wie andere analoge Polyoxometallate hat.
- [10] C. M. Tourné, F. F. Tourné, F. Zonnevijlle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 143.
- [11] R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5509.
- [12] Das molekulare magnetische Moment betrug bei 100 K  $4.48\mu_B$ , was für das Vorliegen zweier Ru<sup>III</sup>-Zentren spricht; seine Temperaturabhängigkeit ist auf Spin-Bahn-Kopplung ohne ferromagnetische oder antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen.
- [13] Das ESR-Spektrum ist typisch für magnetisch nicht gekoppelte Ru<sup>III</sup>-Zentren mit  $S = 1/2$  und oktaedrischer Umgebung mit  $g_{\parallel} = 1.80$  und  $g_{\perp} = 2.30$ .
- [14] Die typischen Ausbeuten lagen bei 10 % für das organische Substrat bei der Verwendung von 0.1 Mol-% **1** und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden. Die Ausbeuten konnten bis auf 55 % gesteigert werden, wenn 1 Mol-% Katalysator eingesetzt wurde.
- [15] *tert*-Butylbrenzcatechin ist 10000mal leichter autoxidierbar als tertiäre Kohlenstoffzentren, vgl. N. M. Emmanuel, E. T. Denisov, Z. K. Maizus, *Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons*, Plenum, New York, **1967**.
- [16] C. Rong, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2932.
- [17] R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6025.
- [18] R. Neumann, M. Dahan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 171.
- [19] W. J. Randall, T. J. R. Weakley, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1068.
- [20] C. L. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, New York, **1989**, S. 243.

## Enantiospezifische Synthesen von Valiolamin und dessen (1*R*)-, (2*R*)-, (1*R*,2*R*)-Diastereomeren aus (–)-Chinasäure\*\*

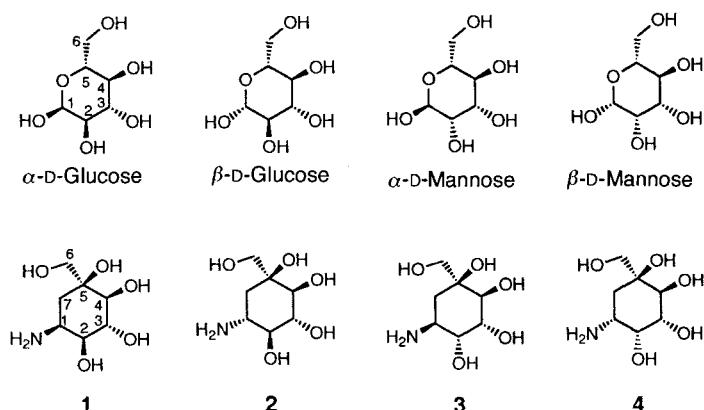
Tony K. M. Shing\* und Leong H. Wan

In den letzten Jahren wurde das Potential von Glycosidaseinhibitoren als Chemotherapeutica, z.B. als Mittel gegen HIV-Viren, erkannt und genutzt<sup>[1]</sup>. Unter den Aminosezuckern (Carbazuckern)<sup>[3]</sup> Valienamin, Validamin und Hydroxyvalidamin, die durch chemischen oder mikrobiellen Abbau<sup>[4]</sup> von Validamycin erhalten werden, ist der Naturstoff Valiolamin **1**

[\*] Dr. T. K. M. Shing, L. H. Wan  
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong  
Shatin, Hong Kong  
Telefax: Int. + 2603-5057

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein RGC Earmarked Grant (Ref. No. CUHK 69/92E) unterstützt.

der wirksamste  $\alpha$ -Glucosidaseinhibitor. Valiolamin wird aus der Fermentationsbrühe von *Streptomyces hygroscopicus* subsp. *limoneus* IF012703<sup>[2]</sup>, das auch antibiotisches Validamycin produziert, gewonnen. Durch spektroskopische Untersuchungen<sup>[5]</sup> wurde die Struktur von Valiolamin **1** zu (2*S*)-(1,2,4,5,3)-5-Amino-1-C-hydroxymethyl-1,2,3,4-cyclohexanetetraol bestimmt und die absolute Konfiguration durch stereoselektive Umwandlung von Valienamin oder Validamin zu Valiolamin<sup>[6]</sup> belegt. *N*-[2-Hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl]-valiolamin (Codenummer A0-128) ist noch wirksamer als Valiolamin **1** selbst und wird als Antidiabeticum momentan klinisch erprobt<sup>[7]</sup>. Schema 1 zeigt die Strukturähnlichkeit von **1** und  $\alpha$ -D-Glucose. Da

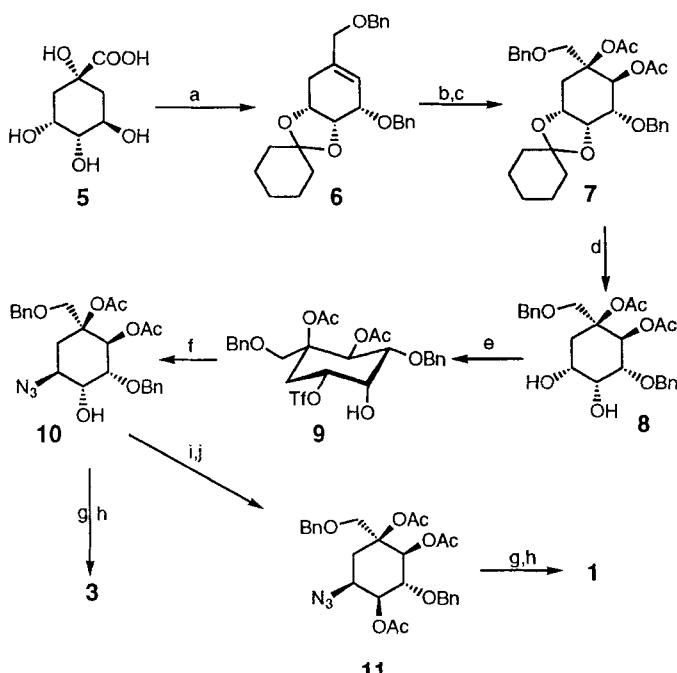


Schema 1. Strukturverwandtschaft von Hexosen und Aminocyclitol-Glycosidaseinhibitoren.

Valiolamin ein effektiver  $\alpha$ -D-Glucosidaseinhibitor ist, könnte sein (1*R*)-Diastereomer **2** (*1-epi*-Valiolamin), das eine  $\beta$ -Aminogruppe enthält,  $\beta$ -D-Glucosidase hemmen. Genauso könnten die (2*R*)- und (1*R*,2*R*)-Diastereomere **3** bzw. **4**  $\alpha$ -D- bzw.  $\beta$ -D-Mannosidaseinhibitoren sein. Drei Totalsynthesen von Valiolamin **1** sind bekannt: die erste<sup>[8]</sup> geht von einem Diels-Alder-Cycloaddukt aus Furan und Acrylsäure aus, die zweite<sup>[9]</sup> von D-Glucose via Ferrier-Umlagerung und die dritte<sup>[10]</sup> von 2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-D-glucono-1,5-lacton unter Beteiligung einer Aldolreaktion. Diese dritte Synthese kann auch zur Herstellung von **2** genutzt werden<sup>[10]</sup>; für **3** und **4** wurden bislang jedoch keine Synthesemethoden beschrieben.

Unsere Bemühungen auf dem Gebiet der Synthesen von Pseudozuckern ausgehend von (–)-Chinasäure **5** haben bis jetzt folgende Verbindungen geliefert: 2-Crotonyloxymethyl-(4*R*,5*R*,6*R*)-4,5,6-trihydroxycyclohex-2-enon (COTC)<sup>[11]</sup>, Pseudo- $\beta$ -D-mannopyranose, Pseudo- $\beta$ -D-fructopyranose<sup>[12]</sup>, Pseudo- $\alpha$ -D-glucopyranose, Pseudo- $\alpha$ -D-mannopyranose<sup>[13]</sup> sowie Cyclophellitol und seine Diastereomere<sup>[14]</sup>. Die Vielseitigkeit unseres Ansatzes zeigte sich erneut in den einfachen Synthesen von **1**–**4**, über die wir hier berichten.

Die Bildung von Valiolamin **1** und dem (2*R*)-Diastereomer **3** ist in Schema 2 dargestellt. Frühere Experimente<sup>[14]</sup> haben gezeigt, daß (–)-Chinasäure **5** leicht in fünf Stufen in das Alken **6** (47% Gesamtausbeute) überführt werden kann. Eine OsO<sub>4</sub>-katalysierte Dihydroxylierung<sup>[15]</sup> der sterisch weniger gehinderten  $\beta$ -Seite von **6** ergab das entsprechende  $\beta$ -Diol, das durch Acetylierung als Diacetat **7** geschützt wurde. Durch saure Spaltung der Cyclohexylidenacetalgruppe in **7** wurde das Diol **8**,  $[\alpha]_D^{25} = -13.5$  ( $c = 0.4$  in CHCl<sub>3</sub>), erhalten<sup>[16]</sup>. Selektive Veresterung der äquatorialen Hydroxygruppen in **8** mit einem Äquivalent Tf<sub>2</sub>O in Pyridin führte zum Triflat **9**, das mit NaN<sub>3</sub>

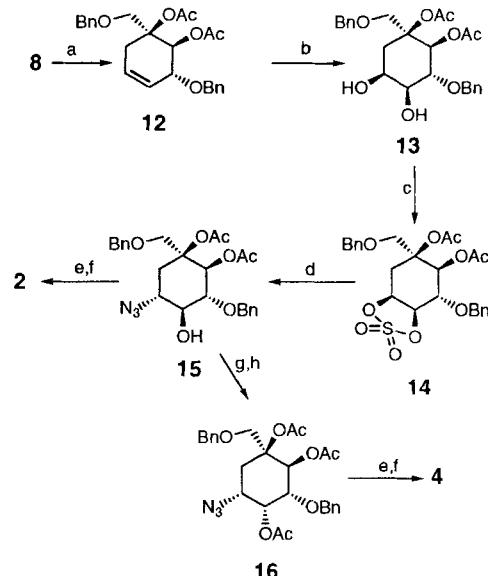


Schema 2. Synthesen von Valiolamin 1 und 2-*epi*-Valiolamin 3: a) 5 Stufen, 47%, siehe Lit. [14]; b)  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_3\text{NO}$ , Pyridin,  $t\text{BuOH}$ , Rückfluß, 75%; c)  $\text{Ac}_2\text{O}$ , DMAP,  $\text{Et}_3\text{N}$ , Rückfluß, 90%; d) TFA,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 90%; e)  $\text{Tf}_2\text{O}$  (1 Äquiv.), Pyridin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0°C, 90%; f)  $\text{Na}_3\text{N}$ , Benzo[15]kronen-5, DMF, 60%; g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , MeOH; h)  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2$ , EtOH, (2 Stufen, 58% für 3; 73% für 1); i)  $\text{Tf}_2\text{O}$ , Pyridin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0°C, 90%; j)  $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$ , THF, 80%.

das Azid **10**,  $[\alpha]_D^{27} = +9.9$  ( $c = 1.6$  in  $\text{CHCl}_3$ ), lieferte<sup>[17]</sup>. Nach dem Entfernen der Schutzgruppen in **10** wurde schließlich erstmals 2-*epi*-Valiolamin **3**,  $[\alpha]_D^{25} = -11.1$  ( $c = 0.4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ), zugänglich<sup>[18]</sup>. Wird **10** mit  $\text{Tf}_2\text{O}$ /Pyridin umgesetzt und anschließend mit  $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$  in THF nucleophil substituiert, so bildet sich das Azidotriacetat **11**,  $[\alpha]_D^{25} = -14.0$  ( $c = 1.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Nach dem Entfernen der Schutzgruppen in **11** wurde Valiolamin **1**,  $[\alpha]_D^{22} = +15.4$  ( $c = 2.2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) [Lit.<sup>[5]</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = +18.8$  ( $c = 1.0$  in  $\text{H}_2\text{O}$ )], erhalten.

Die Reaktionssequenz zu 1-*epi*-Valiolamin **2** und dem (1*R*,2*R*)-Diastereomer **4** ist im Schema 3 zusammengefaßt. Durch eine Corey-Winter-Reaktion<sup>[19]</sup> des Diols **8** war das Alken **12** leicht und in einer Gesamtausbeute von 64% zugänglich. Die  $\text{OsO}_4$ -katalysierte *cis*-Dihydroxylierung<sup>[15]</sup> verlief nicht zufriedenstellend und ergab nur 20%  $\beta$ -Diol **13**, 10%  $\alpha$ -Diol **8** und 60% Ausgangsverbindung **12**. Durch unsere neu entwickelte Dihydroxylierung mit  $\text{RuO}_4$  als Katalysator<sup>[20]</sup> wurde dagegen das gewünschte  $\beta$ -Diol **13**, Schmp. 127–128 °C,  $[\alpha]_D^{25} = +21.9$  ( $c = 1.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ), in 80% Ausbeute erhalten. Gemäß der Vorgehensweise von Sharpless<sup>[21]</sup> wurde danach **13** in das cyclische Sulfat **14**, Schmp. 61–67 °C,  $[\alpha]_D^{21} = +42.2$  ( $c = 3.9$  in  $\text{CHCl}_3$ ), überführt. Durch regioselektive Ringöffnung am C-1-Atom von **14** mit Azid-Ionen erhielt man den Azidoalkohol **15**,  $[\alpha]_D^{27} = -3.4$  ( $c = 0.9$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die Abspaltung der Schutzgruppen in **15** lieferte 1-*epi*-Valiolamin **2**,  $[\alpha]_D^{20} = -27.9$  ( $c = 0.5$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) [Lit.<sup>[10]</sup>  $[\alpha]_D^{24} = -23.2$  ( $c = 0.5$  in  $\text{H}_2\text{O}$ )]. Wurde dagegen die Konfiguration am C-2-Atom von **15** durch nucleophile Substitution des entsprechenden Triflates mit Acetat-Ionen invertiert, so erhielt man das Azidotriacetat **16**,  $[\alpha]_D^{29} = -61.5$  ( $c = 0.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Das Entschützen von **16** lieferte das gewünschte Diastereoisomer **4**,  $[\alpha]_D^{19} = -13.7$  ( $c = 0.5$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir Valiolamin und seine Diastereomere durch einfache Synthesen aus Chinasäure



Schema 3. Synthesen von 1-*epi*-Valiolamin **2** und dem (1*R*,2*R*)-Diastereomer **4**: a) 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol, Toluol, Rückfluß, dann  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , Rückfluß, 64% Gesamtausbeute; b)  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{EtOAc}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 0°C, 80%; c)  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0°C, dann  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 0°C, 74% Gesamtausbeute; d)  $\text{LiN}_3$ ,  $\text{DMF}$ , dann 20% aq.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{THF}$ , 50%; e)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MeOH}$ ; f)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ ,  $\text{EtOH}$  (2 Stufen, 75% für **2**; 68% für **4**); g)  $\text{Tf}_2\text{O}$ , Pyridin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0°C, 78%;  $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$ ,  $\text{THF}$ , 95%.

erhalten haben. Wir sind dabei, mit dieser Strategie auch Valienamin, Validamin und Hydroxyvalidamin herzustellen.

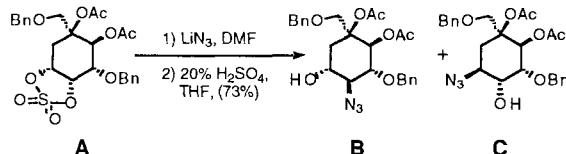
Eingegangen am 1. April 1995 [Z 7859]

**Stichworte:** Aminozucker · Asymmetrische Synthesen · Chinasäure · Dihydroxylierungen · Valiolamin

- [1] G. W. J. Fleet, L. E. Fellows in *Natural Product Isolation* (Hrsg.: G. H. Wagman, R. Cooper), Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 540; M. J. Humphries, K. Matsumoto, S. L. White, K. Olden, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, 83, 1752; G. W. J. Fleet, A. Karpas, R. A. Dwek, L. E. Fellows, A. S. Tyms, S. Petrusson, S. K. Namgoong, N. G. Ramsden, P. W. Smith, J. C. Son, F. Wilson, D. R. Witty, G. S. Jacob, T. W. Rademacher, *FEBS Lett.* **1988**, 237, 128, zit. Lit.; D. C. Montefiori, W. E. Robinson, W. M. Mitchell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, 85, 9248.
- [2] Y. Kameda, N. Asano, M. Yoshikawa, M. Takeuchi, T. Yamaguchi, K. Matsui, *J. Antibiot.* **1984**, 37, 1301.
- [3] Übersicht zu Pseudozuckern: T. Suami, S. Ogawa, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1990**, 48, 22.
- [4] Y. Kameda, S. Horii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 746; S. Horii, T. Iwasa, E. Mizuta, Y. Kameda, *J. Antibiot.* **1971**, 24, 59.
- [5] Y. Kameda, N. Asano, M. Yoshikawa, M. Takeuchi, T. Yamaguchi, K. Matsui, *J. Antibiot.* **1984**, 37, 1301.
- [6] S. Horii, H. Fukase, Y. Kameda, *Carbohydr. Res.* **1985**, 140, 185.
- [7] S. Horii, H. Fukase, T. Matsuo, Y. Kameda, N. Asano, K. Matsui, *J. Med. Chem.* **1986**, 29, 1038.
- [8] S. Ogawa, Y. Shibata, *Chem. Lett.* **1985**, 1581.
- [9] M. Hayashido, N. Sakairi, H. Kuzuhara, *J. Carbohydr. Chem.* **1988**, 7, 83.
- [10] H. Fukase, S. Horii, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3642, 3651.
- [11] T. K. M. Shing, Y. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 312; *Tetrahedron* **1990**, 46, 6575.
- [12] T. K. M. Shing, Y. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 748; *Tetrahedron* **1991**, 47, 4571.
- [13] T. K. M. Shing, Y.-X. Cui, Y. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 756; *Tetrahedron* **1992**, 48, 2349.
- [14] T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 995; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2017.
- [15] R. Ray, D. S. Matteson, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 449.
- [16] Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): für **8**:  $\delta = 1.93$  (3 H, s, Ac), 2.00–2.01 (1 H, br s, OH), 2.04 (3 H, s, Ac), 2.23 (1 H, m, 7-H), 2.62 (1 H,

br s, OH), 2.74 (1H, dd,  $J = 4.8, 13.8, 7\text{-H}$ ), 3.71, 3.92 (2H, ABq,  $J = 9.0$ ), 3.73 (1H, dd,  $J = 2.9, 10.0, 3\text{-H}$ ), 3.74 (1H, m, 1-H verdeckt), 4.20 (1H, m, 2-H), 4.37, 4.45 (2H, ABq,  $J = 11.7, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.60, 4.66 (2H, ABq,  $J = 12.1, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.46 (1H, d,  $J = 10.0, 4\text{-H}$ ), 7.20–7.40 (10H, m, Ph); für **10**:  $\delta = 2.00$  (3H, s, Ac), 2.03 (3H, s, Ac), 2.37 (1H, m, 7-H), 2.39 (1H, m, 7-H), 2.57 (1H, br s, OH), 3.6–3.7 (1H, m, 1-H), 3.71, 3.99 (2H, ABq,  $J = 9.8, 6\text{-H}$ ), 3.8–3.9 (2H, m, 2-H, 3-H), 4.36, 4.50 (2H, ABq,  $J = 11.9, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.58, 4.69 (2H, ABq,  $J = 11.5, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.67 (1H, d,  $J = 6.7, 4\text{-H}$ ), 7.2–7.4 (10H, m, Ph); für **11**:  $\delta = 1.91$  (3H, s, Ac), 1.95 (1H, dd,  $J = 3.7, 15.9, 7\text{-H}$ ), 2.04 (3H, s, Ac), 2.09 (3H, s, Ac), 3.02 (1H, dd,  $J = 3.5, 15.9, 7\text{-H}$ ), 3.44, 3.98 (2H, ABq,  $J = 8.8, 6\text{-H}$ ), 4.13 (1H, t,  $J = 9.8, 3\text{-H}$ ), 4.1–4.2 (1H, m, 1-H), 4.35, 4.44 (2H, ABq,  $J = 11.6, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.66, 4.73 (2H, ABq,  $J = 11.7, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.03 (1H, dd,  $J = 4.1, 9.8, 2\text{-H}$ ), 5.29 (1H, d,  $J = 9.8, 4\text{-H}$ ), 7.1–7.4 (10H, m, Ph); für **13**:  $\delta = 1.73$  (1H, dd,  $J = 2.8, 16.0, 7\text{-H}$ ), 1.96 (3H, s, Ac), 2.03 (3H, s, Ac), 2.54 (1H, br s, OH), 2.75 (1H, br s, OH), 3.13 (1H, dd,  $J = 5.4, 16.0, 7\text{-H}$ ), 3.48, 3.97 (2H, ABq,  $J = 8.8, 6\text{-H}$ ), 3.62 (1H, dd,  $J = 3.2, 9.2, 2\text{-H}$ ), 4.04 (1H, dd,  $J = 9.2, 9.9, 3\text{-H}$ ), 4.1–4.2 (1H, m, 1-H), 4.36, 4.47 (2H, ABq,  $J = 11.7, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.67, 4.77 (2H, ABq,  $J = 11.5, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.27 (1H, d,  $J = 9.9, 4\text{-H}$ ), 7.2–7.45 (10H, m, Ph); für **14**:  $\delta = 1.91$  (3H, s, Ac), 2.07 (3H, s, Ac), 2.15 (1H, dd,  $J = 3.8, 17.4, 7\text{-H}$ ), 3.43, 4.05 (2H, ABq,  $J = 8.7, 6\text{-H}$ ), 3.52 (1H, dd,  $J = 1.7, 17.4, 7\text{-H}$ ), 4.33, 4.47 (2H, ABq,  $J = 11.8, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.50 (1H, dd,  $J = 7.8, 10.6, 3\text{-H}$ ), 4.64, 4.84 (2H, ABq,  $J = 11.5, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.96 (1H, dd,  $J = 5.4, 7.9, 2\text{-H}$ ), 5.17–5.25 (1H, m, 1-H), 5.25 (1H, d,  $J = 10.6, 4\text{-H}$ ), 7.2–7.4 (10H, m, Ph); für **15**:  $\delta = 1.62$  (1H, dd,  $J = 12.3, 14.7, 7\text{-H}$ ), 1.92 (3H, s, Ac), 2.12 (3H, s, Ac), 2.62 (1H, br d,  $J = 2.4, \text{OH}$ ), 2.90 (1H, dd,  $J = 4.4, 14.6, 7\text{-H}$ ), 3.46 (1H, dd,  $J = 4.4, 9.0, 12.3, 1\text{-H}$ ), 3.59 (1H, dt,  $J = 2.4, 9.0, 2\text{-H}$ ), 3.62, 3.94 (2H, ABq,  $J = 9.0, 6\text{-H}$ ), 3.73 (1H, dd,  $J = 9.0, 9.9, 3\text{-H}$ ), 4.36, 4.44 (1H, ABq,  $J = 11.6, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.68, 4.75 (1H, d,  $J = 11.5, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.21 (1H, d,  $J = 9.9, 4\text{-H}$ ), 7.1–7.4 (10H, m, Ph); für **16**:  $\delta = 1.93$  (3H, s, Ac), 2.05 (3H, s, Ac), 2.18 (3H, s, Ac), 2.18 (1H, dd,  $J = 13.0, 14.1 \text{ Hz}, 7\text{-Hax}$ ), 2.84 (1H, ddd,  $J = 1.5, 4.3, 14.1 \text{ Hz}, 7\text{-Heg}$ ), 3.44 (1H, ddd,  $J = 3.0, 4.3, 13.0 \text{ Hz}, 1\text{-H}$ ), 3.73 (1H, dd,  $J = 3.0, 10.2 \text{ Hz}, 3\text{-H}$ ), 3.70, 3.98 (2H, ABq,  $J = 9.1 \text{ Hz}, 6\text{-H}$ ), 4.40, 4.47 (2H, ABq,  $J = 11.7 \text{ Hz}, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.42, 4.71 (2H, ABq,  $J = 11.8 \text{ Hz}, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.40 (1H, d,  $J = 10.2 \text{ Hz}, 4\text{-H}$ ), 5.75 (1H, m, 2-H), 7.33 (10H, m, Ph).

[17] Die Ringöffnung des cyclischen Sulfats **A**, erhalten aus dem Diol **8** mit LiN<sub>3</sub>, ergab hauptsächlich das unerwünschte C-2-Azid **B** (**B**:**C** = 10:1).



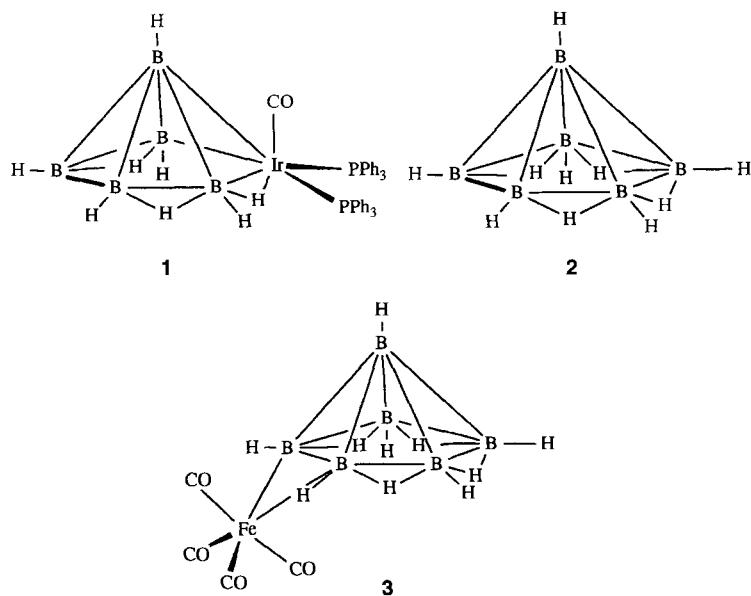
[18] Ausgewählte <sup>13</sup>C-NMR-Daten (62.5 MHz, D<sub>2</sub>O, Dioxan lieferte das Referenzsignal bei  $\delta = 67.4$ ): für **1**:  $\delta = 33.34, 51.57, 66.74, 72.42, 74.30, 74.93, 77.06$ ; für **2**:  $\delta = 34.96, 50.76, 66.58, 73.99, 74.75, 75.12, 75.77$ ; für **3**:  $\delta = 31.05, 50.90, 66.22, 70.11, 71.42, 71.86, 76.22$ ; für **4**:  $\delta = 31.63, 48.38, 66.40, 67.40$  (überlappt von Dioxansignal), 70.48, 71.62, 74.20.

- [19] E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677.
- [20] T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, E. K. W. Tam, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2312.
- [21] B. M. Kim, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 655; Y. Gao, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7538.

## *closo*-[B<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{Fe(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]: das erste strukturell charakterisierte *closo*-Heterodimetallaheptaboran\*\*

Jonathan Bould, Nigam P. Rath und Lawrence Barton\*

*nido*-Metallahexaborane, bei denen eine BH-Gruppe von *nido*-B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> durch ein Metallkomplexfragment ersetzt ist, sind zweckmäßige Edukte für Umsetzungen von Hexaboranen, da sie leichter zu handhaben sind als B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> selbst<sup>[1]</sup>. Zwei Metallahexaborane lassen sich leicht in hoher Ausbeute herstellen: *nido*-[B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>{Os(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[2]</sup> und *nido*-[B<sub>5</sub>H<sub>8</sub>{Ir(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[1]</sup><sup>[2, 3]</sup>. Während Umsetzungen mit Osmahexaboran bekannt sind<sup>[4]</sup>, ist außer neueren Berechnungen<sup>[5]</sup> und unseren ersten Untersuchungen zur Synthese von [B<sub>5</sub>H<sub>6</sub>{Ir(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}-( $\mu$ -H){PtCl(PMe<sub>2</sub>Ph)}]<sup>[6]</sup> nichts über die Reaktivität des Iridahexaborans veröffentlicht worden; dieser Cluster wurde 1979 erstmals synthetisiert<sup>[3]</sup>. Im Gegensatz dazu sind zum Beispiel Metalladecaborane eingehend untersucht worden; sie zeigen große Ähnlichkeiten mit den Stamm-Decarboranen<sup>[7]</sup>.



Der B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-Cluster **2** enthält eine basale B-B-Bindung mit stark basischem Charakter<sup>[8]</sup>. Diese Eigenschaft wurde zur Synthese mehrerer Verbindungen mit Eisen<sup>[9a–d]</sup>, Iridium<sup>[9b]</sup>, Rhodium<sup>[9b]</sup> und Platin<sup>[9e]</sup> genutzt; bei der Bildung der entsprechenden Cluster gibt diese Bindung zwei Elektronen an das Metall ab. Im Falle von Eisen führt die Reaktion von B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> mit [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] zu [B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>{ $\mu$ -Fe(CO)<sub>4</sub>}]<sup>3</sup>. Es war daher von Interesse, ob das Iridahexaboran-Analogon **1**, das einer Röntgenstrukturanalyse zufolge eine ähnliche basale B-B-Bindung aufweist (B-B-Abstand 1.65 Å vs. 1.63 Å in B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)<sup>[3, 10]</sup>, eine analoge Reaktion eingehen würde.

\* Prof. L. Barton, Dr. J. Bould, Dr. N. P. Rath  
Department of Chemistry  
University of Missouri-St. Louis  
St. Louis, MO 63121 (USA)  
Telefax: Int. + 314/516-5342  
E-mail: c4626@slvaxa.umsl.edu

\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, dem Missouri Research Board und der University of Missouri/St. Louis sowie durch eine Chemikalienspende (IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) von der Johnson Matthey Company gefördert.