

44. Glycosylsulfenyl- und (Glycosylthio)sulfenyl-halogenide (Halogeno- bzw. Halogenothio-(1-thioglycoside)): Herstellung und Umsetzung mit Alkenen

von Marianne Hürzeler^{a)}, Bruno Bernet^{b)} und Andrea Vasella^{b)}*

^{a)} PRPV Bau 15, F. Hoffmann-La Roche AG, CH-4002 Basel

^{b)} Organisch-Chemisches Institut, Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(30.1.92)

Glycosylsulfenyl and (Glycosylthio)sulfenyl Halides (Halogeno and Halogenothio 1-Thioglycosides, Resp.): Preparation and Reaction with Alkenes

The disulfides **11**–**17** and **20** were prepared from **7**, **9**, and **18** via the dithiocarbonates **8**, **10**, and **19**, respectively (*Scheme 2*). The structure of **11** and of **13** was established by X-ray analysis. Chlorolysis (SO_2Cl_2) of **11** gave mostly the sulfenyl chloride **24**, characterized as the sulfenamide **26**, a small amount of **21**, characterized as the (glycosylthio)sulfenamide **23**, and the glycosyl chloride **27** (*Scheme 3*). Bromolysis of **11** followed by treatment of the crude with PhNH_2 yielded only **28**. Chlorolysis of the diglycosyl disulfide **13**, however, gave mostly the (glycosylthio)sulfenyl chloride **21** and **27**, besides **24**. Bromolysis of **13** ($\rightarrow$ **22** and traces of **25**) followed by treatment with PhNH_2 gave an even higher proportion of **23**. Similarly, **20** led to **29** and hence to **30**. In solution (CH_2Cl_2), the sulfenyl chloride **24** decomposes faster than the (thio)sulfenyl chloride **21**, and both interconvert. Addition of crude **24** to styrene (-78°) yielded the chloro-sulfide **31** and some **37**, both in low yields. The product of the addition of **24** to 1-methylcyclohexene was transformed into the triol **32**. Silyl ethers of allylic alcohols reacted with **24** only at room temperature, yielding, after desilylation, isomer mixtures **33** and **34**, and pure **35**. Much higher yields were achieved for the addition of (thio)sulfenyl halides yielding halogeno-disulfides. Good diastereoselectivities were only obtained with **21**, its cyclohexylidene-protected analogue, and **22**, and this only in the addition to styrene ($\rightarrow$ **36**, **37**, **38**), to (*E*)-disubstituted alkenes ($\rightarrow$ **46**, **48**, **49a/b**, **50a/b**, **53**), and to trisubstituted alkenes ($\rightarrow$ **47**, **51**, **52**, **54**, **55**). Other monosubstituted alkenes ($\rightarrow$ **41**–**45**) and (*Z*)-hex-2-ene ($\rightarrow$ **49c/d**, **50c/d**) reacted with low diastereoselectivities. Where structurally possible, a stereospecific *trans*-addition was observed; regioselectivity was observed in the addition to mono- and trisubstituted alkenes and to derivatives of allyl alcohols. The absolute configuration of the 2-chloro-disulfides was either established by X-ray analysis (**47a**) or determined by transforming (LiAlH_4) the chloro-disulfides into known thiiranes (*Scheme 5*). Thus, **37**, **48**, and the mixture of **49a/b** and **50a/b** gave the thiiranes **56**, **61**, and **64**, respectively, in good-to-acceptable yields (*Scheme 5*). Harsher conditions transformed **56** into the thiols **57** and **58**. Similarly, **61** gave **62**. The enantiomeric excesses of these thiols were determined by GC analysis of their esters obtained with (–)-camphanoyl chloride. Addition of **21** to $\{[(E)\text{-hex-2-enyl}]\text{oxy}\}$ trimethylsilane, followed by LiAlH_4 reduction and desilylation, gave the known **66** (63%, e.e. 74%). The diastereoselectivity of the addition of **21** to *trans*-disubstituted and trisubstituted alkenes is rationalized by assuming a preferred conformation of the (thio)sulfenyl chloride and destabilizing steric interactions with one of the alkene substituents, while the diastereoselectivity of the addition to styrene is explained by postulating a stabilizing interaction between the phenyl ring and the $\text{C}(1)\text{--S}$ substituent (*Fig. 4*).

Einleitung und Problemstellung. – Verschiedene *N*-Glycosyl-Derivate sind zur Herstellung von enantiomerenreinen Stickstoff-Verbindungen eingesetzt worden. So ergaben 1,3-dipolare Cycloadditionen von *N*-Glycosylnitronen Isoxazolidine [1] [2], Additionen von Phosphor-Nucleophilen an *N*-Glycosylnitrone Aminophosphonsäuren [3] [4], [4 + 2]-Cycloadditionen von 1-*C*-Nitrosufuranosyl-chloriden 1,2-Oxazine und daraus 1,4-Aminoalkohole [5] und En-Reaktionen dieser Nitroso-Derivate Allylhydroxylamine [6]. Schliesslich führten *Strecker*-Synthesen mit *N*-Glycosyliminen zu Aminocarbonsäuren [7] [8]. Alle diese Reaktionen verlaufen mit guten bis ausgezeichneten Diastereoselektivitäten. *S*-Glycosyl-Verbindungen dagegen wurden bisher nicht zur Herstellung von op-

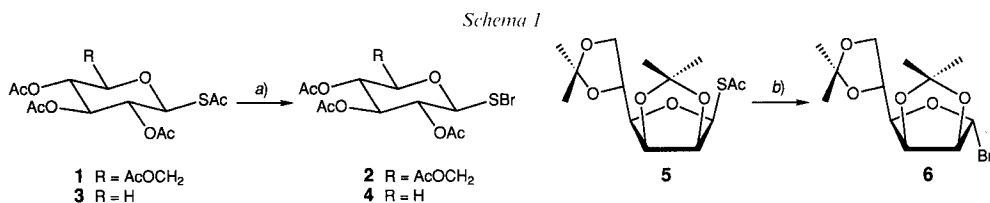
tisch aktiven Schwefel-Verbindungen verwendet, obschon viele ihrer Vertreter – wie die Dithioacetale und die Thioglycoside – schon lange bekannt sind. In neuerer Zeit sind Thioglycoside von Lönn *et al.* als stabile Glycosyl-Donoren für Oligosaccharid-Synthesen eingesetzt worden [9]. Derivate von 1-Thioglycosen zeigen carcinostatische Aktivität [10] [11], und der Gold(I)-Komplex von 1-Thio-D-glucopyranose dient seit längerem zur Behandlung von Arthrosen [12]. Aryl-glycosyl-disulfide wurden als Modelle für spaltbare, nicht-ionische Waschmittel hergestellt [13] und ergaben bei der Behandlung mit $P(\text{NEt}_2)_3$ Diglycosyl-disulfide in mässigen Ausbeuten [14]. Schliesslich dienten symmetrische Diglycosyl-disulfide als Ausgangsmaterialien für (Glycosylthio)metall-Verbindungen [10] [15].

Über Glycosylsulfenyl-halogenide (= Halogeno-(1-thioglycoside)) ist wenig bekannt. Horton *et al.* [16] stellten das Glucosylsulfenyl-bromid **2** her und untersuchten seine Reaktivität, indem sie es unter anderem an Cyclohexen addierten. Dies ist das einzige bekannte Beispiel für die Addition eines optisch aktiven Sulfenyl-chlorids an ein Alken. Allerdings erscheint das symmetrische Cyclohexen zur Untersuchung der Diastereoselektivität solcher Additionen kaum geeignet; Horton *et al.* erhielten bei ihrem Versuch denn auch ein (1:1)-Gemisch (66%) der diastereoisomeren, *trans*-konfigurierten β -Bromo-sulfide.

Die Herstellung und die Reaktivität von Alkylsulfenyl- und Arylsulfenyl-halogeniden (= Alkylsulfenyl- bzw. Arensulfenyl-halogenide) wurde dagegen eingehend untersucht und in mehreren Übersichtsartikeln besprochen [17–23]. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, verläuft die Addition von Sulfenyl-halogeniden an Alkene diastereoselektiv (*trans*-Addition), wobei intermediär Thiiranium-Ionen gebildet werden [24–28]. Schlechter untersucht sind die (Alkylthio)- und (Arylthio)sulfenyl-halogenide [29]. Die Addition von (Thio)sulfenyl-halogeniden an Alkene verläuft ebenfalls diastereoselektiv und ergibt β -Halo-disulfide, die in Thiirane übergeführt werden können [30] [31]; (Glycosylthio)sulfenyl-halogenide (= Halogenothio-(1-thioglycoside)) sind unbekannt.

Wir stellten die Frage, ob sich Glycosylsulfenyl-halogenide und (Glycosylthio)sulfenyl-halogenide zur Herstellung optisch aktiver S-Verbindungen eignen, und beabsichtigten, die leicht zugänglichen Verbindungen **7**, **9** [32] und **18** in die gemischten Methylglycosyl-disulfide und die symmetrischen Diglycosyl-disulfide überzuführen, diese durch Halolyse zu den entsprechenden Glycosylsulfenyl-halogeniden und/oder (Glycosylthio)sulfenyl-halogeniden umzusetzen und ihre Addition an Alkene zu untersuchen.

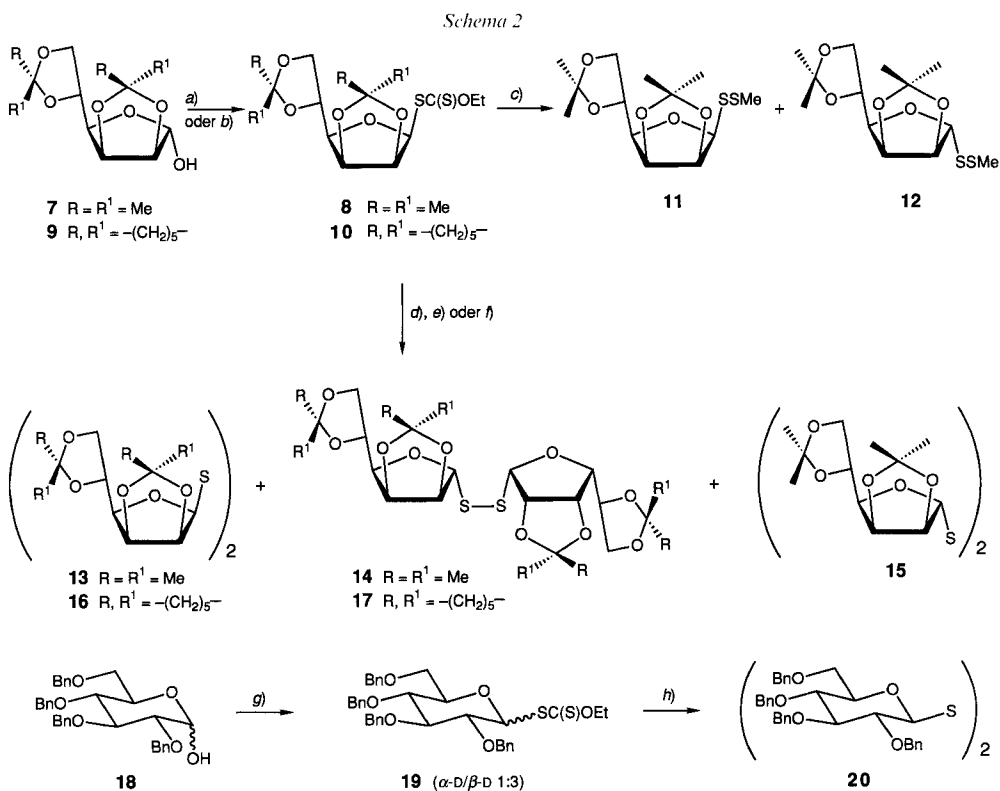
Ergebnisse und Diskussion. – *Herstellung der Glycosyl-disulfide.* Horton *et al.* [16] gewannen die kristallinen, in Lösung wenig stabilen β -D-Glycopyranosylsulfenyl-bromide **2** und **4** (Schema 1) durch Bromolyse der Thioacetate **1** und **3** in CCl_4 . Auf ähnliche



a) Br_2 , CCl_4 , -10° , 2–3 min, Ausbeute quant. (**2**) bzw. nicht bestimmt (**4**). b) Br_2 , CCl_4 , -10° , 30 min, 74%.

Weise wurden auch das *galacto*- und das *ribo*-Analoge hergestellt und mit Thiophenol in die entsprechenden Phenyl-glycosyl-disulfide übergeführt. Andere Glycosyl-thioacetate ergaben bei der Bromolyse komplexe Gemische oder die entsprechenden Glycosyl-bromide. Auch **2** wandelte sich bei längeren Reaktionszeiten unter den Bedingungen der Bromolyse quantitativ ins entsprechende α -D-Glucopyranosyl-bromid um. Die Bromolyse von Thioglycosiden ist denn auch ein seit langem bekannter Zugang zu Glycosyl-bromiden [9] [33].

Nun sind Alkoxy-Substituenten schwächere σ -Akzeptoren als Acyloxy-Gruppen, auch werden furanoide Glycosyl-Kationen leicht gebildet. Es erstaunt daher nicht, dass die Bromolyse des Furanosyl-thioacetates **5** [34] (CCl_4 , -10° , 30 min) selektiv zum Glycosyl-bromid **6** [35] führt. Die offensichtlichen Einschränkungen, welchen die Natur der Schutzgruppen und die Konstitution des Glycosyl-Restes unterworfen sind, um die Herstellung von Glycosylsulfenyl-halogeniden aus Glycosyl-thioacetaten zu ermöglichen, lassen Glycosyl-disulfide als günstigere Ausgangsmaterialien erscheinen.



a) **7**, Bu_4NCl , Kalium-ethyl-dithiocarbonat, Toluol/20% NaOH-Lsg., RT., 1 h; 79% **8**. b) **9**, CCl_4 , $\text{P}(\text{Me}_2\text{N})_3$, CH_2Cl_2 , -40° , 30 min; Kalium-ethyl-dithiocarbonat, -40° , 2 h; 78% **10**. c) **10**, NaOEt, THF, 50° ; Dimethyl-(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat, RT., 1 h; 74% **11** und 18% **12**. d) **8**, NaOEt, THF, 50° ; I_2 in THF, -20° ; 57% **13** und 26% **14**. e) **8**, NaOEt, THF, 50° ; I_2 in EtOH, 0° ; 21% **14** und 74% **15**. f) **10**, NaOEt, THF, 50° ; I_2 in EtOH, 0° ; 30% **16** und 31% **17**. g) Wie b); 95%. h) NaOMe, MeOH, RT., 1 h; I_2 in MeOH, RT.; 79%.

Zur Herstellung der gewünschten Disulfide setzten wir das aus **7** nach einer modifizierten Vorschrift¹⁾ von Szeja und Bogusiak [36] in hohen Ausbeuten zugängliche Dithiocarbonat **8** [37] (Schema 2) mit frisch hergestelltem NaOEt in THF zum Furanosylsulfido-Anion und dieses *in situ* mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat [38] zu den anomeren, gemischten Disulfiden **11** (75%) und **12** (11%) um. Die Behandlung des Sulfido-Anions mit I₂ ergab die anomeren β -D-, β -D-, α -D-, β -D- und α -D, α -D-konfigurierten Disulfide **13–15** in vom Lösungsmittel abhängigen Verhältnissen. In THF wurden **13** (57%) und **14** (26%) und in EtOH **14** (21%) und das bekannte **15** (74%) [37] erhalten. Die Umsetzung des Cyclohexyliden-acetals **9** [32] erst mit CCl₄ und Tris(dimethylamino)phosphin [35] und dann mit Kalium-ethyl-dithiocarbonat ergab das Dithiocarbonat **10**. Die Oxidation des daraus erhaltenen Sulfido-Anions mit I₂ in THF führte zu den Disulfiden **16** (30%) und **17** (31%). Die bevorzugte Bildung der β -D(bzw. β -D, α -D)-konfigurierten Disulfide in THF dürfte auf der günstigen intramolekularen Stabilisierung des Kations in den entsprechenden β -D-Mannofuranosylsulfido-Anionen beruhen [39]. Unter Verwendung der gleichen Reagenzien wie zur Herstellung von **10** ergab die Pyranose **18** ein Gemisch der anomeren Dithiocarbonate **19** [36] (α -D/ β -D 1:3, 95%), die durch Behandlung mit NaOMe und I₂ in MeOH in das Bis(β -D-glucopyranosyl)-disulfid **20** (79%) übergeführt wurden.

Die Disulfid-Struktur von **11** und **12** wird durch die Verbrennungsanalyse und durch das MS (Signale von $[M - 15]^+$ bei m/z 307) belegt. In den ¹H-NMR-Spektren von **11** und **12** fallen die s der MeS-Gruppen bei 2,50 und 2,48 ppm auf. Die Konfiguration am anomeren Zentrum lässt sich leicht anhand von $J(1,2)$ ableiten. Die Werte von 3–4 (**11**) und 0 Hz (**12**) sind charakteristisch für Derivate der β -D- bzw. α -D-Mannofuranose (Tab. 1). Ebenfalls charakteristisch sind die chemischen Verschiebungen von H–C(1) (4,88 (**11**) und 5,39 ppm (**12**), $\Delta\delta = 0,51$ ppm) und H–C(4) (3,57 (**11**) und 4,06–4,11 ppm (**12**), $\Delta\delta \approx 0,51$ ppm). Das Signal von H–C(4) zeigt somit die relative Anordnung des S-Substituenten an C(1) an. Aufgrund der ¹H-NMR-Spektren (ein bzw. zwei Signalsätze für die Glycosyl-Reste) handelt es sich bei **13**, **15** und **16** (Tab. 1) um symmetrische und bei **14** und **17** um unsymmetrische Disulfide, wobei $J(1,2)$ und die chemischen Verschiebungswerte für H–C(1) und H–C(4) die eindeutige Ableitung der anomeren Konfiguration erlauben. In den ¹H-NMR-Spektren von **14** und **17** stammen die s bei 5,42 (**14**) und 5,44 ppm (**17**) von H–C(1) des α -D-Glycosyl-Restes, das d bei 4,88 ppm (**17**) von H–C(1) und die dd bei 3,55 (**14**) und 3,54 ppm (**17**) von H–C(4) des β -D-Glycosyl-Restes. Die Einheitlichkeit des Disulfids **20** und seine anomere Konfiguration lassen sich aus den vorliegenden Daten nicht ableiten.

Die Konfigurationen von **11** und **13** (Fig. 1 und 2, Tab. 2) werden durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt. Die Furanose-Ringe weisen eine ⁰E-Konformation auf, so dass die Disulfid- und die Dioxolan-Gruppen pseudoäquatorial angeordnet sind. Die Konformationen der beiden Glycosyl-Reste von **13** sind verschieden: eine ausgeprägte ⁰E-Konformation mit *gt*-Anordnung von O(2')²⁾ und eine leicht abgeflachte ⁰E-Konformation mit *tg*-Anordnung von O(2'). In der ersten Konformation liegt **11** und in der zweiten das Addukt **47a** (siehe später) vor. Die Substituenten der Disulfid-Einheit sind *gauche* angeordnet [40], wie es für Disulfide typisch ist [41] [42], wobei **11** (*P*)- (*cisoid*e Anordnung von O(1) und C(13)) und **13** (*M*)-Chiralität (*cisoid*e Anordnung von C(2) und C(1') bzw. C(2') und C(1)) besitzt. Die Länge der (S–S)-Bindung liegt im Normalbereich. In **13** sind die H–C(1)-, die H–C(1')- und die (S–S)-Bindung synperiplanar, während die H–C(1)- und die (S–S)-Bindung von **11** synclinal (Torsionswinkel H–C(1)–S(1)–S(2)

¹⁾ Unter Phasentransfer-Bedingungen wurde **7** zuerst mit 1,2 Äquiv. TsCl und anschliessend mit 1,5 Äquiv. Kalium-ethyl-dithiocarbonat umgesetzt, wobei im Gegensatz zur Literatur (α -D/ β -D 7:3; 96%) nach der Kristallisation aus Petrolether ausschliesslich das β -D-Anomere (79%) erhalten wurde.

²⁾ Numerierung wie in Fig. 1–3.

Tab. 1. Ausgewählte ^1H -NMR (CDCl_3) chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] des Glycosyl-Teils von Mannofuranosyl-Derivaten

	H-C(1)	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(5)	H-C(6)	H'-C(6)	H''-C(6)	J(1,2)	J(2,3)	J(3,4)	J(4,5)	J(5,6)	J(5,6')	J(6,6')
8	5.63	4.93	4.83	3.59	4.45	4.10	4.10	4.10	3.8	5.9	4.4	8.5	4.8	4.8	a)
10	5.61	4.91	4.81	3.58	4.45	4.08	4.08	4.08	3.9	6.0	3.3	8.0	5.2	5.2	a)
11	4.88	4.84	4.77	3.57	4.46	4.12	4.12	4.12	3.8	5.6	3.4	7.7	5.2	5.2	a)
13	4.88	4.84	4.76	3.51	4.45	4.11	4.11	4.11	3.7	5.6	3.4	8.1	5.1	5.1	a)
16	4.85	4.83	4.73	3.51	4.44	4.10	4.10	4.07	3.9	5.7	3.4	7.4	5.0	6.0	9.0
23	5.07	4.70-4.78	4.70-4.78	3.58	4.42	4.03	4.03	4.03	3.5	a)	3.5	6.0	5.2	5.2	a)
26	4.75	4.94	4.73	3.47	4.43-4.51	4.02-4.16	4.02-4.16	4.02-4.16	3.9	6.0	3.4	7.7	a)	a)	a)
28	4.95-5.03	4.79	4.71	3.53	4.40-4.46	4.08	4.08	4.08	3.3	6.0	3.3	8.5	4.6	4.6	a)
31	4.70	4.73-4.81	4.73-4.81	3.51	4.41-4.49	4.13	4.13	4.08	4.0	a)	3.0	8.0	4.0	4.0	8.0
32	4.80-4.86	4.80-4.86	4.80-4.86	3.66	4.08-4.14	3.90	3.78	3.78	a)	a)	4.0	8.0	a)	a)	12.0
33	4.78-4.86	4.78-4.86	4.78-4.86	3.64, 3.63	4.45-4.53	3.73-4.18	3.73-4.18	3.73-4.18	a)	a)	4.0	8.0	a)	a)	a)
34a	4.81-4.86	4.81-4.86	4.78	3.61	4.44	4.10	4.04	4.04	a)	5.8	3.5	7.3	6.1	4.4	8.8
34b	4.89	4.74-4.85	4.74-4.85	3.60	4.43-4.54	3.76-4.17	3.76-4.17	3.76-4.17	3.7	6.0	3.4	7.4	6.0	4.6	8.9
35	4.75	4.85	4.79	3.61	4.44	4.20	4.10	4.10	3.5	a)	a)	7.0	5.5	5.5	a)
36	4.69	4.74-4.81	4.74-4.81	3.59-3.65	4.47	4.06	4.06	4.06	a)	a)	4.0	8.0	5.8	5.8	a)
37a	4.73-4.83	4.73-4.83	4.73-4.83	3.61	4.44	4.13	4.13	4.13	a)	a)	3.0	8.0	5.4	5.4	a)
37b	4.80-4.93	4.80-4.93	4.80-4.93	3.62	4.51	4.10	4.10	4.10	a)	5.9	3.4	5.9	5.9	5.9	a)
38	4.73, 4.86	4.78	4.71-4.74	3.67, 3.64	4.45	4.06, 4.11	4.06, 4.11	4.06, 4.11	3.9	a)	a)	8.0	6.0	4.5	a)
41	4.66-4.81	4.66-4.81	4.66-4.81	3.44-3.54	4.36-4.46	3.91-4.16	3.91-4.16	3.91-4.16	a)	a)	a)	6.0	6.0	6.0	a)
42	4.59-4.80	4.59-4.80	4.59-4.80	3.36-3.46	4.39, 4.45	3.75-4.17	3.75-4.17	3.75-4.17	a)	a)	a)	8.0	6.0	4.5	a)
43	4.75-4.94	4.75-4.94	4.75-4.94	3.68, 3.73	4.48, 4.47	3.74-4.13	3.74-4.13	3.74-4.13	a)	6.0	3.5	7.5	6.0	5.0	a)
44	4.94, 4.90	4.85	4.77	3.54, 3.55	4.48	4.13-4.21	4.13-4.21	4.13-4.21	3.5	6.0	3.5	8.0	6.0	4.5	9.0
45	4.97, 4.94	4.90	4.80	3.54, 3.53	4.48	4.14-4.18	4.14-4.18	4.14-4.18	3.7	6.0	3.5	8.0	6.0	4.5	8.5
46	4.75, 4.80	4.53	4.66	3.34	4.30-4.42	4.04	3.93	3.93	4.0	6.0	3.5	8.0	6.0	4.5	9.0
47	4.88, 5.06	4.59, 4.55	4.67, 4.73	3.30, 3.11	4.37	4.04	3.84	3.84	3.7	6.0	3.5	8.0	6.0	4.5	8.5
48	4.72	4.86	4.79	3.61	4.51	4.14	4.10	4.10	3.8	6.0	3.5	7.0	6.0	5.0	9.0
49a/b	4.77-4.90	4.77-4.90	4.77-4.90	3.53	4.33-4.47	4.02-4.14	4.02-4.14	4.02-4.14	a)	a)	3.5	8.2	a)	a)	a)
50a/b				3.55					a)	a)	3.5	8.2	a)	a)	a)
49c/d	4.76-4.86	4.76-4.86	4.76-4.86	3.53-3.57	4.43-4.49	4.03-4.18	4.03-4.18	4.03-4.18	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)
50c/d				3.51					a)	a)	3.4	7.9	a)	a)	a)
51	4.69-4.97	4.69-4.97	4.69-4.97	3.51	4.42-4.49	4.01-4.23	4.01-4.23	4.01-4.23	a)	a)	3.4	7.9	a)	a)	a)
52	4.78, 4.71	4.84	4.76	3.51, 3.52	4.45	4.12	4.08	4.08	3.9	6.0	3.5	7.7	6.0	4.3	8.8
53	4.76-4.87	4.76-4.87	4.76-4.87	3.53, 3.49	4.43-4.48	4.06-4.15	4.06-4.15	4.06-4.15	a)	a)	3.5	8.0	a)	a)	a)
54 ^{b)}	4.74-4.87	4.74-4.87	4.74-4.87	3.49	4.40-4.48	4.13	4.08	4.08	a)	a)	4.0	9.0	6.0	4.0	9.0
55b	5.39	4.71	4.80	4.06-4.11	4.46	4.12	4.04	4.04	0	6.0	3.4	7.0	6.0	4.6	9.0
12	5.41	4.79-4.84	4.79-4.84	4.79-4.84	4.42	4.10	4.05	4.05	0.5	a)	a)	8.5	6.1	5.1	8.8
15	6.08	4.96	4.89	4.21	4.44	4.11	4.02	4.02	0	5.8	3.5	7.8	6.1	4.4	8.9
27	5.34, 5.38	4.70-4.83	3.99-4.17	4.43-4.52	3.99, 4.17	3.99-4.17	3.99-4.17	3.99-4.17	0	a)	a)	a)	a)	a)	a)

a) Nicht bestimmt. b) Gemisch aus **54** und **55a**.

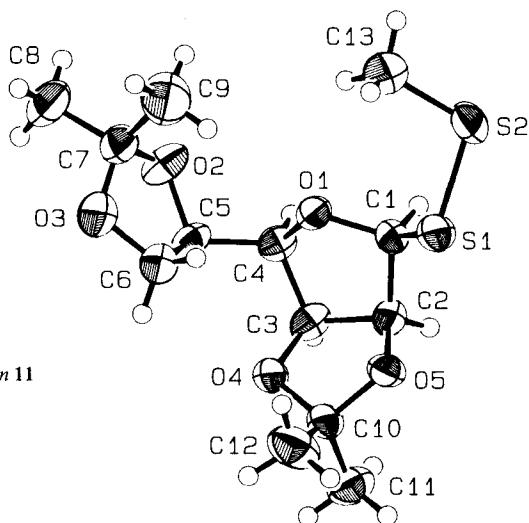


Fig. 1. Röntgenstruktur von 11

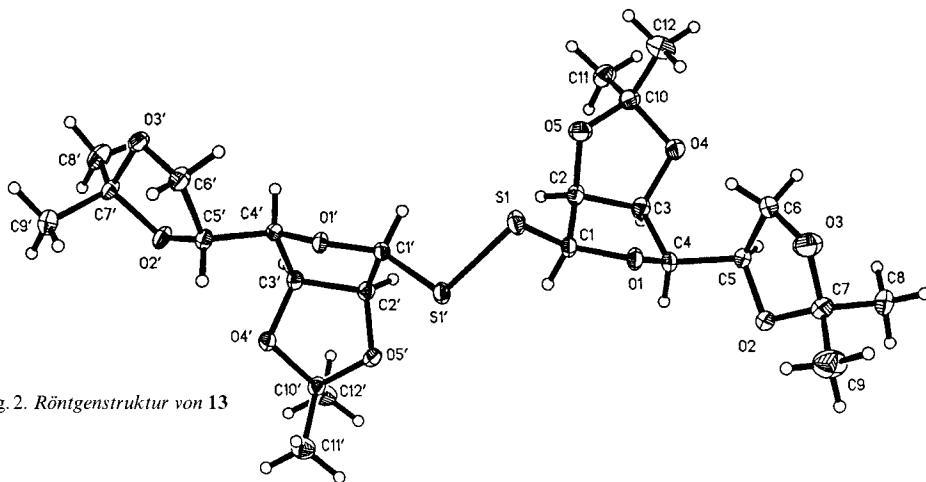


Fig. 2. Röntgenstruktur von 13

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°] der Kristallstrukturen von 11, 13 und 47a²⁾

	11	13 ^{b)}	47a			
C(1)–C(2)	1,543 (5)	1,518 (6)	1,532 (6)	1,531 (21)	C(13)–C(14)	1,540 (21)
C(2)–C(3)	1,554 (5)	1,539 (6)	1,546 (5)	1,539 (20)	C(14)–C(15)	1,660 (22)
C(3)–C(4)	1,521 (5)	1,536 (6)	1,531 (6)	1,523 (21)	C(14)–C(16)	1,638 (20)
C(4)–C(5)	1,516 (5)	1,515 (5)	1,511 (6)	1,517 (20)	C(14)–Cl	1,747 (22)
C(1)–O(1)	1,435 (4)	1,429 (4)	1,432 (5)	1,434 (19)	C(13)–C(17)	1,509 (23)
C(2)–O(5)	1,407 (5)	1,421 (6)	1,423 (5)	1,421 (20)	C(17)–O(6)	1,444 (18)
C(3)–O(4)	1,412 (5)	1,439 (7)	1,426 (5)	1,414 (19)	O(6)–C(18)	1,440 (19)
C(4)–O(1)	1,424 (4)	1,444 (5)	1,439 (4)	1,419 (18)		
C(1)–S(1)	1,789 (4)	1,818 (4)	1,823 (4)	1,812 (20)		
S(1)–S(2) ^{b)}	2,032 (2)	2,032 (2)		2,028 (10)		
S(2)–C(13)	1,801 (5)	–	–	1,834 (20)		

Tab. 2 (Forts.)

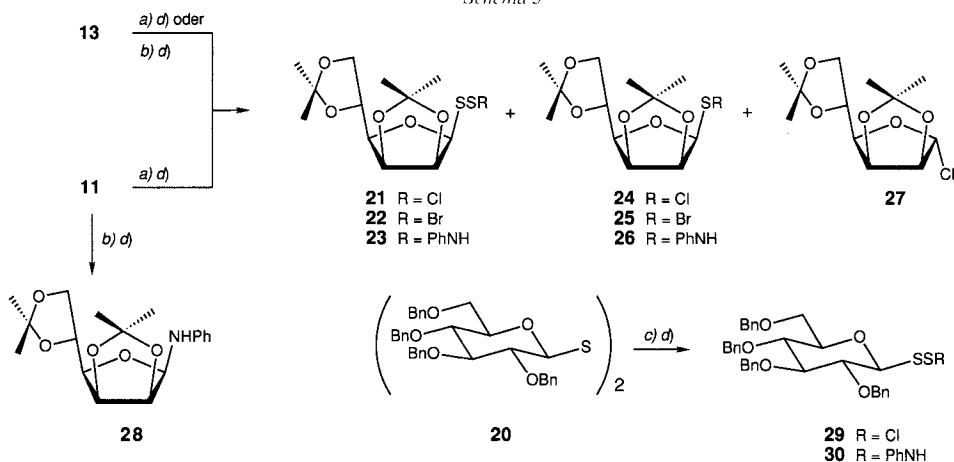
	11	13 ^{a)}	47a			
O(1)–C(1)–C(2)	105,2 (3)	104,9 (3)	105,5 (3)	106,5 (10)	S(2)–C(13)–C(14)	110,6 (9)
C(1)–C(2)–C(3)	103,6 (3)	103,5 (3)	104,0 (3)	103,1 (10)	S(2)–C(13)–C(17)	113,3 (10)
C(2)–C(3)–C(4)	104,0 (3)	103,5 (3)	103,8 (3)	104,6 (10)	C(13)–C(14)–C(15)	110,3 (10)
C(3)–C(4)–O(1)	105,4 (3)	105,2 (3)	104,6 (3)	104,2 (10)	C(13)–C(14)–C(16)	108,0 (8)
C(4)–O(1)–C(1)	103,5 (3)	103,4 (3)	105,4 (3)	106,1 (10)	C(13)–C(14)–Cl	109,4 (10)
O(1)–C(1)–S(1)	110,8 (3)	109,3 (3)	108,8 (2)	110,5 (9)	C(14)–C(13)–C(17)	119,8 (11)
C(2)–C(1)–S(1)	112,4 (3)	114,5 (83)	113,7 (3)	111,3 (10)	C(13)–C(17)–O(6)	110,9 (10)
C(1)–S(1)–S(2) ^{b)}	101,8 (2)	102,1 (1)	103,0 (1)	102,3 (7)	C(17)–O(6)–C(18)	117,2 (9)
S(1)–S(2)–C(13)	103,6 (2)	–	–	103,7 (6)		
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	3,1	–5,2	3,2	8,4	S(1)–S(2)–C(13)–C(14)	126,9
C(2)–C(3)–C(4)–O(1)	–25,2	–21,2	–26,3	–29,5	S(1)–S(2)–C(13)–C(17)	–95,8
C(3)–C(4)–O(1)–C(1)	39,9	40,9	41,1	40,4	S(2)–C(13)–C(14)–C(15)	179,8
O(1)–C(4)–C(5)–O(2)	73,5	74,0	–172,5	–173,5	S(2)–C(13)–C(14)–C(16)	53,2
C(3)–C(4)–C(5)–O(2)	–167,1	–166,7	–55,3	–57,7	S(2)–C(13)–C(14)–Cl	–66,5
C(4)–O(1)–C(1)–S(1)	–159,2	–167,7	–161,3	–156,3	S(2)–C(13)–C(17)–O(6)	–66,5
C(3)–C(2)–C(1)–S(1)	140,6	149,9	140,1	135,7	C(13)–C(17)–O(6)–C(18)	175,6
O(1)–C(1)–S(1)–S(2) ^{b)}	–85,3	–123,3	–117,2	–85,9	C(14)–C(13)–C(17)–O(6)	66,5
C(2)–C(1)–S(1)–S(2) ^{b)}	157,4	119,5	125,8	156,0	Cl–C(14)–C(13)–C(17)	159,2
C(1)–S(1)–S(2)–C(13) ^{c)}	83,9	–92,1	–	92,5		
H–C(1)–S(1)–S(2) ^{b)}	35,3	–0,2	5,7	35,3	H–C(13)–C(17)–H _a	56,1
H–C(1)–C(2)–H	24,1	32,7	23,9	19,3	H–C(13)–C(17)–H _b	–63,5
H–C(2)–C(3)–H	3,4	–5,0	2,6	7,5		
H–C(3)–C(4)–H	–31,4	–24,7	–28,1	–31,6		
H–C(4)–C(5)–H	73,3	76,8	–172,3	–172,5		

^{a)} Werte des in Fig. 2 mit ' markierten Zucker-Restes in der Kolonne rechts.^{b)} S(2) = S(1') im Fall von 13.^{c)} C(13) = C(1') im Fall von 13.

35°) sind. Die räumliche Anordnung ist günstig für einen *exo*-anomeren Effekt [40] in **11**, nicht aber in **13**. Tatsächlich ist die (C(1)–S(1))-Bindung von **11** kürzer als die entsprechenden Bindungen von **13**. Hingegen ist die (C(1)–O(1))-Bindung von **11** nicht signifikant länger als die entsprechenden Bindungen von **13**.

Halolyse der Disulfide und Stabilität der Halolyse-Produkte. Die Halolyse von Disulfiden wird üblicherweise mit Br₂, Cl₂ und Sulfuryl-chlorid (SO₂Cl₂) durchgeführt [20], wobei SO₂Cl₂ gegenüber Cl₂ den Vorteil der leichteren Handhabbarkeit besitzt und zu weniger Nebenprodukten führt. So wurden die Disulfide **11**, **13** und **20** mit SO₂Cl₂ oder Br₂ umgesetzt (Schema 3). Das bei der Reaktion des Methyl-glycosyl-disulfids **11** mit SO₂Cl₂ bei –20° erhaltene Gemisch wurde von den leichtflüchtigen Anteilen befreit und mit Anilin umgesetzt, was zum (Thio)sulfenamid **23** (5%) als Folgeprodukt des (Thio)sulphenyl-chlorids **21**, dem Sulfenamid **26** (47%) als Folgeprodukt des Sulphenyl-chlorids **24** und dem bekannten, hier kristallin erhaltenen α-D-Furanosyl-chlorid **27** (35%) [37] führte. Dieses Ergebnis lässt sich mit einer wenig regioselektiven Spaltung des Disulfids **11** erklären. Als einziges Produkt der bei –50° durchgeführten Bromolyse von **11** und der nachfolgenden Umsetzung mit Anilin wurde das β-D-Furanosylanilin **28** isoliert. Die Bildung von **28** ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass die Halolyse der (C(1)–S)-Bindung und die Verdrängung des Br-Substituenten durch den Anilin-Rest unter Inversion erfolgen.

Schema 3



a) SO_2Cl_2 , CH_2Cl_2 , -20° , 15 min (**11**) oder 1 h (**13**). b) Br_2 , CH_2Cl_2 , 0° (**13**) oder -50° (**11**), 1 h. c) SO_2Cl_2 , CH_2Cl_2 , 0° , 1 h. d) Anilin, CH_2Cl_2 , RT., 30 min.

Die Spaltung einer (C–S)-Bindung bei der Halolyse von Diglycosyl-disulfiden sollte zu (Thio)sulfenyl-haliden führen. Tatsächlich ergab die Umsetzung von **13** mit SO_2Cl_2 und anschliessend mit Anilin das (Thio)sulfenamid **23** (71%) neben wenig Sulfenamid **26** (8%). Das bei der (C–S)-Spaltung ebenfalls entstandene Furanosyl-chlorid **27** wurde beobachtet, aber nicht isoliert. Schliesslich ergab die Bromolyse von **13** und die anschliessende Umsetzung mit Anilin nach chromatographischer Reinigung ein Gemisch aus **23** und **26** ($> 97:3$; 76%) als Folgeprodukte des (Thio)sulfenyl-bromids **22** und des Sulfenyl-bromids **25**. Die Chlorolyse des Disulfids **20** verlief unter selektiver Spaltung der (C–S)-Bindung ($\rightarrow$ **29**) und führte nach Umsetzung mit Anilin zum β -D-konfigurierten (Thio)sulfenamid **30** (94%).

In den IR-Spektren der Sulfenamids **23** und **26** und des Glycosylanilins **28** erscheinen bei 3318, 3337 und 3410/3306 cm^{-1} die für (N–H)-Bindungen charakteristischen Banden. Molekül-Ionen bei m/z 399 (**23**) und 367 (**26**) in den EI-MS und die Mikroanalysen bestätigen die angegebene Zuordnung. Aufgrund von $J(1,2)$ in den ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1) sind **23**, **26** und **28** β -D-Anomere, während das Furanosyl-chlorid **27** α -D-konfiguriert ist. H–C(1) von **26** (4,75 ppm) ist stärker abgeschirmt als H–C(1) von **23** (5,07 ppm). Umgekehrt verhält sich H–C(2) (**23**: 4,70–4,78 ppm; **26**: 4,94 ppm). Im IR-Spektrum von **30** erscheint bei 3315 cm^{-1} die breite Bande für die N–H-Schwingung und im MS bei m/z 680 das Signal für das Molekül-Ion. Im ^1H -NMR-Spektrum weist das d von H–C(1) bei 4,76 ppm ($J(1,2) = 9,5$ Hz) auf die β -D-Konfiguration von **30** und somit auch von **20** hin.

Die geringe Stabilität von Sulfenyl- und (Thio)sulfenyl-halogeniden ist bekannt. So wurde die Umwandlung von Alkylsulfenyl-chloriden in Dialkyl-disulfide [43], in (1-Chloroalkyl)sulfenyl-chloride (durch Oxidation mit *in situ* gebildetem Cl_2) [43] [44] und in Alkyl-chloride (durch thermische Entschwefelung) [31] [45] beobachtet. Glycosylsulfenyl-bromide erwiesen sich ebenfalls als wenig stabil [16]. Aus diesem Grund wurde die Stabilität der Chlorolyse-Produkte von **11** und **13** in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur überprüft, indem in regelmässigen Abständen eine Probe entnommen, mit Anilin versetzt und mittels HPLC analysiert wurde. Aus Tab. 3 geht hervor, dass die Konzentration des jeweiligen Hauptprodukts der Chlorolyse ständig abnimmt, während jene des Nebenpro-

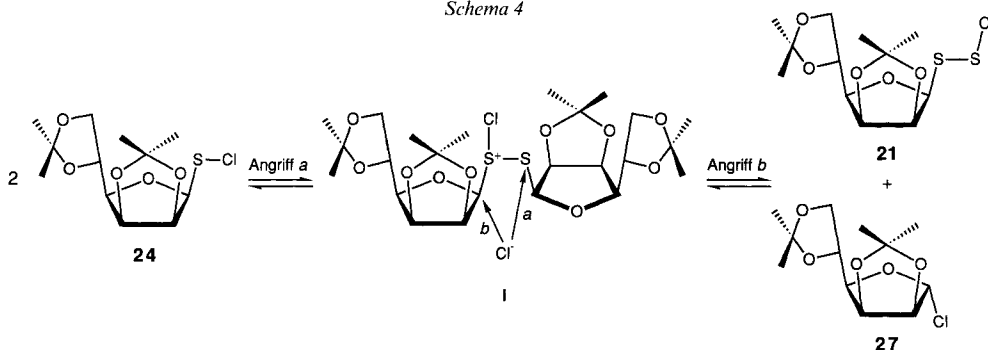
Tab. 3. Stabilität der Chlorolyse-Produkte (SO_2Cl_2) von **11** und **13** in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur

Edukt	Reaktionsdauer [h]	Produkte [%]		Verhältnis 24 / 21
		24	21	
11	0 ^{a)}	51	6	90:10
	1	44	4	92:8
	2	41	4	92:8
	20	9	12	44:56
	28	1	12	10:90
13	0 ^{a)}	5	74	6:94
	1	7	75	8:92
	2	7	75	9:91
	4	8	67	11:89
	5,5	10	64	13:87
	20	8	44	15:85

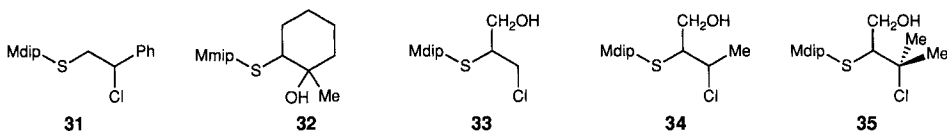
^{a)} Die Anteile von **24** und **21** bei 0 h entsprechen den Ausbeuten von parallel durchgeführten Ansätzen nach chromatographischer Trennung.

dukts leicht zunimmt, und dass die Konzentration des als Hauptprodukt vorliegenden Sulfenyl-chlorids **24** rascher abnimmt als diejenige des als Hauptprodukt vorliegenden (Thio)sulfenyl-chlorids **21**. Dies weist auf die grössere Stabilität von **21** hin. Die langsame Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen dem Sulfenyl-chlorid **24** und dem (Thio)sulfenyl-chlorid **21** über ein dimeres Chlorosulfonium-Ion **i** erscheint wahrscheinlich (Schema 4). Alkyl(alkylthio)chlorosulfonium-Ionen, Zwischenprodukte bei der Zersetzung von Alkylsulfenyl-chloriden zu Dialkyl-disulfiden, sind denn auch in SO_3 bei tiefen Temperaturen nachgewiesen worden [46].

Schema 4



Umsetzung von Sulfenyl- und (Thio)sulfenyl-halogeniden mit Alkenen. Das Chlorolyse-Produkt von **11** (hauptsächlich das Sulfenyl-chlorid **24**) wurde bei Raumtemperatur von flüchtigen Anteilen befreit und bei -78° in CH_2Cl_2 mit Alkenen (Styrol, 1-Methylcyclohexen und den (Trimethylsilyl)-ethern von Allyl-alkohol, (*E*)-But-2-enol und 3-Methylbut-2-enol) umgesetzt. Die Chromatographie des aus Styrol erhaltenen Additionsproduktes ergab ein einheitliches Diastereoisomeres der Chloro-sulfide **31** (10%) und ein Gemisch (5%) aus **31** und dem Chloro-disulfid **37** (s. später). Angesichts der geringen



MdiP = 2,3,5,6-Di-*O*-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl

Mmip = 2,3-*O*-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl

Stabilität von **31** und der niedrigen Ausbeute wurde auf eine genauere Analyse des Additionsproduktes verzichtet. Das Primäraddukt aus der Reaktion mit 1-Methylcyclohexen zersetzte sich während der Chromatographie und wurde deshalb direkt hydrolytisch (THF/1*N* HCl 1:1, Raumtemperatur) in das diastereoisomerenreine Triol **32** übergeführt (Gesamtausbeute 33%). Die (Trimethylsilyl)-ether der oben genannten Allyl-alkohole reagierten mit dem Chlorolyse-Produkt von **11** erst bei Raumtemperatur und ergaben nach Abspaltung der (Trimethylsilyl)-Schutzgruppe Isomerengemische von **33** (57%; **33a/33b** 60:40) und **34** (26%; **34a/34b** 75:25) sowie diastereoisomerenreines **35** (42%). Die Isomeren **34a/34b** wurden chromatographisch getrennt, während **33** als Gemisch charakterisiert wurde.

Die Additionsprodukte **31–35** sind aufgrund ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tab. 1) β -D-konfiguriert. Das Fehlen der 5,6-*O*-Isopropyliden-Gruppe von **32**, das laut Verbrennungsanalyse und MS kein Cl-Atom enthält, ist aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ersichtlich, in dem neben den beiden *s* bei 1,55 und 1,36 ppm nur noch ein *s* bei 1,23 ppm für die Me-Gruppe des Aglycons erscheint. Die Signale von H-C(6) bei 3,90 und 3,78 ppm weisen eine zusätzliche Kopplung mit OH-C(6) bei 2,16 ppm auf. Weitere OH-Signale (*d* von OH-C(5) bei 2,71 und *s* einer tertiären OH-Gruppe bei 2,60 ppm) bestätigen das Vorliegen eines Triols. Die Konstitution der Aglycone von **31–35** lässt sich aus den chemischen Verschiebungen der zum S- (2,97–3,34 ppm) und Halogen-Substituenten (> 3,7 ppm) geminalen Protonen ableiten (Tab. 4). Das Styrol-Derivat **31** besitzt eine CH₂S-Gruppe. Dagegen weist **32** ein Signal für eine CHS-Gruppe auf, wobei der Sulfid-Rest eine äquatoriale Lage am Cyclohexan-Ring einnimmt. Die Addukte **33–35** besitzen je eine zum CH₂OH-Substituenten benachbarte CHS-Gruppe. In Übereinstimmung damit weisen die Isomeren von **33** Signale für CH₂Cl- und die Isomeren von **34** Signale für CHClCH₃-Gruppen auf. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 5) von **32**, **34a**, **34b** und **35** zeigen nur Signale eines Isomeren, während **33** ein (3:2)-Gemisch zweier Isomeren ist. Die chemischen Verschiebungswerte des Glycosyl-Teils (ausgenommen C(1)) stimmen gut mit denjenigen von **7** [47] und verwandten Verbindungen [48] überein. Werte von 82,0–82,6 ppm für C(1) sind charakteristisch für Thioglycoside [49]. Die Me-Gruppe am Cyclohexan-Ring von **32** befindet sich in axialer Lage, was durch den Verschiebungswert (21,96 ppm)³⁾ angezeigt wird. Wie erwartet, sind somit der S-Substituent und die OH-Gruppe *trans*-orientiert.

Die Regioselektivität der Sulfenyl-chlorid-Additionen lässt sich mit der Bildung eines intermediären Thiiranium-Ions [24–28] vereinbaren, wobei diejenige (C–S)-Bindung gebrochen wird, die zum stabileren Carbokation führt. Im Vorläufer von **33** wird das sekundäre Carbokation durch die (Trimethylsilyl)oxy-Gruppe destabilisiert, so dass der Angriff von Cl[–] selektiv an der CH₂-Gruppe erfolgt. Die Kopplungskonstanten *J*(1,2) = 6,8 bzw. 8,0 Hz von **34a** und **34b** (Tab. 4) lassen sich zwar mit einer *erythro*-Konfiguration als Folge einer *trans*-Addition von **24** an das disubstituierte *trans*-Alken vereinbaren, erlauben aber keine eindeutige Konfigurationsbestimmung. Die *trans*-Konfiguration von **32** lässt keinen Schluss auf die Konstitution und die Zusammensetzung des Primäradduktes zu, dürfte doch die säurekatalysierte Hydrolyse beider (*trans*-konfigu-

³⁾ Die Signale der Me-Gruppe von *cis*- und *trans*-4-(*tert*-Butyl)-1-methylcyclohexanol erscheinen bei 31,3 (äquatoriale Me-Gruppe) und 25,2 ppm (axiale Me-Gruppe) [50]. Äquatoriale O-Substituenten in 2- oder 6-Stellung verursachen eine Abschirmung der Me-Gruppen beider Isomeren um *ca.* 4–5 ppm [50–52].

Tab. 4. Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) chemische Verschiebungswerte [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] der Aglycone

	H-C(1)	H-C(1)	H-C(2)	H-C(2)	H-C(2)	Andere H	$J(1,2)$	$J(1,2')$	$J(1',2)$	Andere J
31	3,41	3,37	5,06	—	—	CH_2OH : 3,73–4,18; OH: 2,58–2,69, 2,38–2,48	8,0	—	8,0	$J(1,1') = 14,0$
36	3,59–3,65	3,59–3,65	5,44	—	—	CH_2OTr : 3,44–3,54	8,5 ^{a)}	—	7,0 ^{a)}	—
37a	3,46	3,41	5,31	—	—	—	8,0	—	8,0	$J(1,1') = 12,0$
37b	3,50	3,34	5,35	—	—	CH_2OTr : 3,36–3,46	8,0	—	8,0	$J(1,1') = 12,0$
38	3,46, 3,49	3,41, 3,32	5,33	—	—	—	7,5	—	7,5	$J(1,1') = 14,4$
39	3,46, 3,54	3,39, 3,34	5,13, 5,15	—	—	CH_2OH : 3,74–4,13; OH: 2,80, 2,28	7,5	—	7,5	$J(1,1') = 14,0$
40	3,48–3,57	3,36, 3,37	5,42, 5,43	—	—	<i>t</i> -Bu: 1,08	7,5	—	7,5	$J(1,1') = 14,5$
33	3,21–3,34	—	3,73–4,18	—	—	Me: 1,63; CH_2OH : 3,94–4,00, 3,63–4,17	b)	b)	—	—
41	3,17–3,22	—	3,91–4,16	—	—	Me: 1,62; CH_2OH : 3,76–4,17	b)	b)	—	—
42	3,16–3,30	—	3,75–4,17	—	—	CH_2OTr : 3,36–3,46	b)	b)	—	—
43	3,19–3,29	—	3,74–4,13	—	—	—	b)	b)	—	—
44 ^{b)}	2,95, 2,98	—	3,99, 4,04	—	—	CH_2OH : 4,31, 3,74, 3,00; Me: 1,76, 1,65	4,6	7,0	—	$J(2,2') = 12,0$
45 ^{b)}	3,02	—	3,97, 3,92	—	—	CH_2OTr : 3,82, 3,32; Me: 1,73, 1,56	4,2	8,0	—	$J(2,2') = 11,5$
34a	3,14	—	4,28	—	—	Me: 1,63; CH_2OH : 3,94–4,00, 3,63–4,17	6,8	—	—	$J(2,3) = 6,8$, $J(1, \text{CH}_2) = 6,8$, 4,1
34b	3,25	—	4,43–4,54	—	—	Me: 1,62; CH_2OH : 3,76–4,17	8,0	—	—	$J(2,3) = 6,7$, $J(1, \text{CH}_2) = 6,0$, 3,1
46	3,06	—	4,30–4,42	—	—	CH_2OTr : 3,50–3,65; Me: 1,59	8,0	—	—	$J(1, \text{CH}_2) = 6,0$, 5,0
35	3,13	—	—	—	—	CH_2OH : 4,31, 3,74, 3,00; Me: 1,76, 1,65	—	—	—	$J(1, \text{CH}_2) = 6,8$, 4,0
47	3,27, 3,40	—	—	—	—	CH_2OTr : 3,82, 3,32; Me: 1,73, 1,56	—	—	—	$J(1, \text{CH}_2) = 6,0$, 4,0
48	3,44	—	5,39	—	—	Me: 1,42	6,0	—	—	$J(1, \text{CH}_3) = 7,0$
49a ^{c)}	2,90	—	4,33–4,47	—	—	Me: 1,62, 0,94	3,5	—	—	$J(1, \text{CH}_2) = 9,0$, 5,9
50a	3,20	—	4,33–4,47	—	—	Me: 1,30–1,50, 0,96	4,1	—	—	$J(1, \text{CH}_2) = 6,9$
49c/d ^{c)}	3,20, 3,08	—	4,54, 4,64	—	—	—	3,3	—	—	$J(1, \text{CH}_2) = 10,5$, 3,7, $J(2, \text{CH}_2) = 6,7$
50c/d	3,39, 3,33	—	4,29–4,35	—	—	—	3,5	—	—	$J(1, \text{CH}_3) = 7,2$
51	2,98, 3,85	—	—	—	—	Me: 1,79, 1,77	—	—	—	$J(1, \text{CH}_2) = 11,3$, 2,0
52	—	—	4,01–4,23	—	—	—	—	—	—	—
53	2,91, 2,92	—	1,38	—	—	CHO: 4,00, 3,86, 3,77	6,8	—	—	$J(1, \text{CHO}) = 6,8$
32	2,97	—	—	—	—	Me: 1,23	—	—	—	$J(1,6e) = 4,0$, $J(1,6a) = 13,0$
54	3,38, 3,28	—	—	—	—	Me: 1,70, 1,69	—	—	—	$J(1,6e) = 4,0$, $J(1,6a) = 8,0$, 7,5
55a	—	—	4,35	—	—	—	—	—	—	$J(2,3e) = 4,0$, $J(2,3a) = 8,5$
55b	—	—	4,38	—	—	Me: 1,53	—	—	—	$J(2,3e) = 6,0$, $J(2,3a) = 10,0$

a) Zuordnung kann vertauscht sein. b) Nicht bestimmt. c) Das Cl-substituierte C-Atom ist C(2).

Tab. 5. ^{13}C -NMR (CDCl_3) chemische Verschiebungswerte [ppm] von **7** [47] und den Sulfonyl-chlorid-Additionsprodukten **32–35**

	7^{a)}	32^{b)}	33a/b	34a	34b	35
C(1)	101,95	82,40	82,32, 82,14	82,12	82,49	82,06
C(2)	86,77	88,17	85,73, 87,01	87,78	86,46	89,11
C(3)	80,63	80,41 ^{c)}	80,03, 80,10 ^{c)}	80,20 ^{c)}	80,30 ^{c)}	80,48 ^{c)}
C(4)	80,78	81,65 ^{c)}	81,72 ^{c)}	81,75 ^{c)}	81,72 ^{c)}	81,85 ^{c)}
C(5)	73,98	72,78	72,90	72,95	73,16	73,02
C(6)	67,14	64,19	66,73	66,75	66,85	66,91
3,4- <i>O</i> -Me ₂ C	112,56, 26,19, 24,66	113,05, 25,62, 24,78	113,48, 25,21, 24,67	113,51, 25,27, 24,79	113,60, 25,43, 24,91	113,71, 25,40, 24,91
5,6- <i>O</i> -Me ₂ C	109,00, 25,59, 26,99		109,30, 25,70, 26,94	109,31, 25,81, 26,96	109,40, 25,93, 27,08	109,49, 25,95, 27,13
C(1')		57,98	49,58, 50,77	57,92 ^{d)}	55,45 ^{d)}	64,32 ^{d)}
C(2')		69,64	44,44, 44,25	58,01 ^{d)}	58,60 ^{d)}	71,25
CH ₂ OH		–	62,49, 63,36	64,03	63,04	63,87 ^{b)}
übrige Me		21,96	–	22,91	22,14	32,17, 30,01

^{a)} In (D₆)Aceton.^{b)} Weitere Signale des Aglycons bei 40,17, 33,16, 26,28 und 23,32 ppm.^{c)} Zuordnung kann vertauscht sein.

rierter) Regioisomeren über ein gemeinsames, intermediäres Thiiranium-Ion führen. Es ist bekannt, dass die Reaktion von Sulfenyl-chloriden mit 1-Methylcyclohexen instabile Gemische der regioisomeren *trans*-Additionsprodukte liefert [53].

Wegen der geringen Ausbeuten und der Instabilität des Sulfenyl-chlorids **24** und teilweise auch der Addukte wurde auf weitere Untersuchungen der Sulfenyl-chloride verzichtet und die Additionen der stabileren (Thio)sulfenyl-halogenide an Alkene genauer untersucht. Frisch hergestellte (Thio)sulfenyl-halogenide wurden in CH_2Cl_2 an Alkene addiert, wobei wiederum alkyl-substituierte Alkene und Styrol bereits bei -78° und Allyl-ether erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur reagierten. In einer ersten Versuchsreihe wurden das Bromolyse-Produkt von **13** und die Chlorolyse-Produkte von **13**, **16**, **15** und **20**⁴⁾ an Styrol addiert und die Isomerengemische **36**, **37**, **38**, **39** bzw. **40** erhalten (Tab. 6). Die Diastereoisomeren **37** wurden chromatographisch getrennt und separat charakterisiert. Wie bei den Sulfenyl-chlorid-Additionen wurden auch hier die Markownikoff-Addukte gebildet. Hohe Diastereoselektivitäten wurden dabei nur mit dem (β -D-Mannofuranosylthio)sulfenyl-halogeniden **21** und **22** beobachtet, sowie – wie nicht anders zu erwarten – bei der Addition des cyclohexylden-geschützten Chlorolyse-

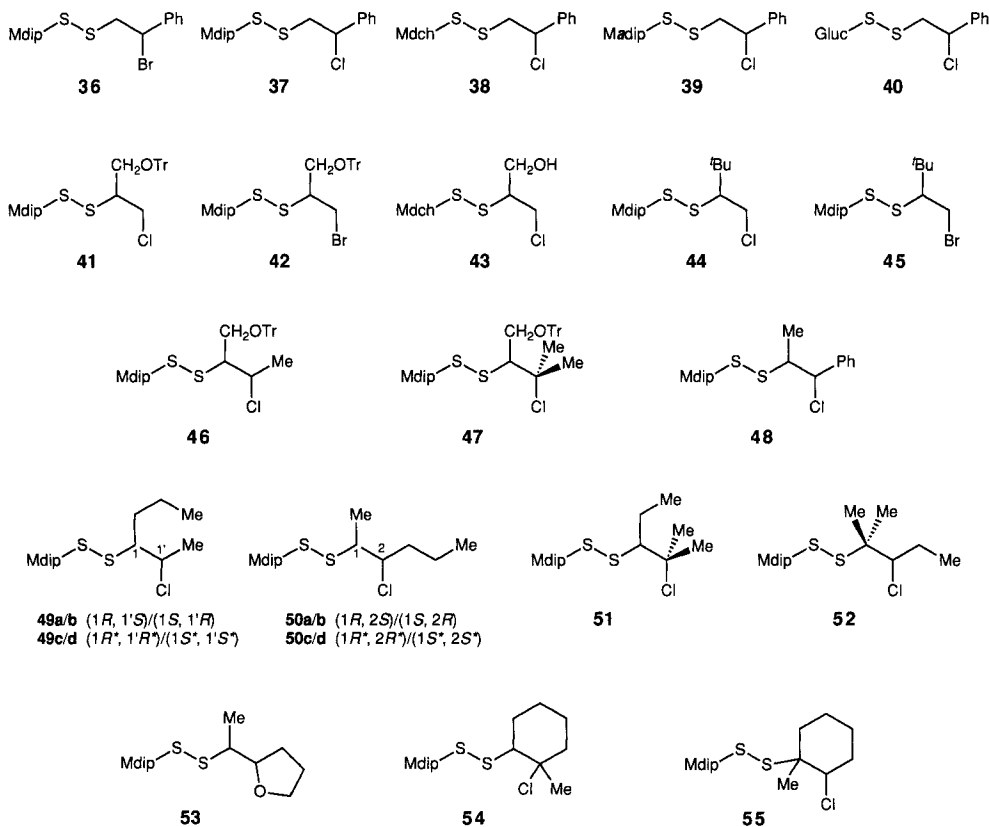
Tab. 6. Bestimmung der Isomerenreinheit der Additionsprodukte von Sulfenyl- und (Thio)sulfenyl-chloriden an Alkene

	Methode	Ausbeute [%]	Verhältnis	Konfiguration des Hauptproduktes ^{a)}
31	¹ H-NMR	< 15	b)	
36	HPLC, ¹ H-NMR (einheitlich)	78	93:7	(S)
37	HPLC	96	88:12	(S)
38	HPLC, ¹ H-NMR (H–C(1), H–C(4), H–C(6), CH_2S)	70	88:12	(S)
39	¹ H-NMR (H–C(1), CHCl , CH_2S)	38	70:30	(R)
40	HPLC, ¹ H-NMR (CHCl , CHS)	83	60:40	(S)
33	¹ H-NMR (H–C(4), OH), ¹³ C-NMR	57	60:40	
41	HPLC, ¹ H-NMR (Me)	51	59:41	
42	HPLC, ¹ H-NMR (Me, H–C(5))	49	56:44	
43	¹ H-NMR (H–C(4), OH)	71	60:40	
44	¹ H-NMR (H–C(1), H–C(4), CHS , CH_2Cl)	76	55:45	
45	¹ H-NMR (H–C(1), H–C(4), CHS , CH_2Br)	68	50:50	
34	getrennt durch FC, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR	26	77:23	
46	HPLC, ¹ H-NMR (H–C(1))	57	83:17	(1R,2S)
35	¹ H-NMR (einheitlich), ¹³ C-NMR	42	> 97:3	
47	HPLC, ¹ H-NMR (H–C(1), H–C(4))	38	85:15	(R)
48	HPLC, ¹ H-NMR (einheitlich)	35	93:7	(1R,2S)
49a,b/50a,b	GC, ¹ H-NMR (H–C(4), CHS)	77	49:8/39:4	(1R,1'S)/(1R,2S)
49c,d/50c,d	¹ H-NMR (CHS , CHCl)	79	36:24/20:20	
51/52	GC, ¹ H-NMR (CHS , CHCl , Me)	76	69:12/15:4	(R)/(S)
53	¹ H-NMR (H–C(1), H–C(4), CHS)	54	85:15	(1R,2'R*)
32	¹ H-NMR (einheitlich), ¹³ C-NMR	33	> 97:3	
54/55	teilweise durch FC getrennt, ¹ H-NMR (CHS , CHCl)	79	67:12/20:1	(1R,2R)/(1S,2S)

^{a)} Herleitung s. *Allgem. Teil*. Die absolute Konfiguration von **47** ist durch Röntgenstrukturanalyse, jene von **37** und **48** durch die optische Drehung eines Derivates gesichert.

^{b)} Nicht bestimmt.

⁴⁾ Im wesentlichen ein (1:1)-Gemisch der entsprechenden (Thio)sulfenyl-halogenide und Glycosyl-halogenide. Wenn im folgenden von (Thio)sulfenyl-halogeniden die Rede ist, so sind immer die Rohprodukte der Halolyse der entsprechenden Disulfide gemeint.



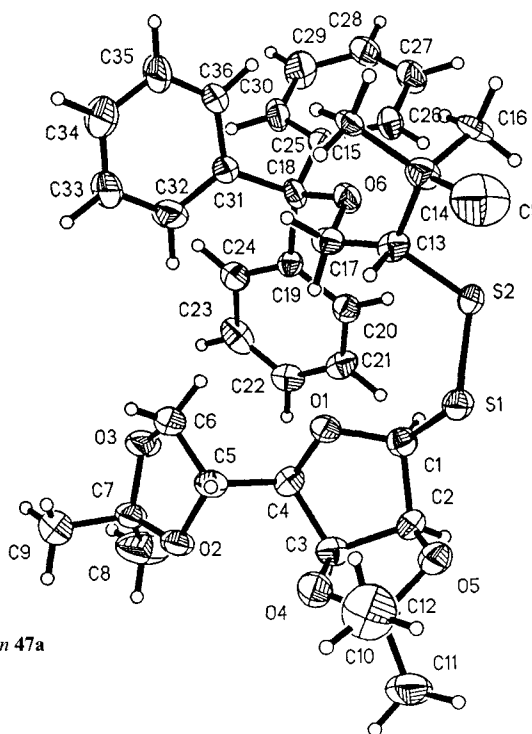
Mdip = 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl
 Mdch = 2,3:5,6-Di-*O*-cyclohexyliden- β -D-mannofuranosyl
 Madip = 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyl
 Gluc = 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl

produktes von **16**. Das Anomere von **21** (Chlorolyse-Produkt von **15**) und das aus **20** erhaltene (β -D-Glucopyranosylthio)sulphenyl-chlorid **29** führten nur zu geringen Diastereoselektivitäten. Deshalb wurden weitere Additionen nur mit **21** und **22** sowie in einem Fall mit dem Chlorolyse-Produkt von **16** durchgeführt, wobei die Cyclohexyliden-Derivate keine besondere Kristallisationsneigung zeigten. So ergab die Addition von **21** und **22** an monosubstituierte Alkene, nämlich an Allyl-trityl-ether und an 3,3-Dimethylbut-1-en, die Chloride **41** und **44** bzw. die Bromide **42** und **45**. Das Chlorolyse-Produkt von **16** wurde nach der Umsetzung mit (Allyloxy)trimethylsilan *in situ* zum Chlorhydrin **43** desilyliert. Wie erwartet, wurden aus elektronischen (**41**–**43**, s. oben) und/oder sterischen Gründen (**44** und **45**) regioselektiv die *anti*-Markownikoff-Addukte erhalten. Die Diastereoselektivitäten waren niedrig. In mässigen Ausbeuten, aber mit guten Diastereoselektivitäten addierte sich **21** an die ((*E*)-But-2-enyl)- und (3-Methylbut-2-enyl)-trityl-ether ($\rightarrow$ **46** bzw. **47**) und an (*E*)-1-Phenylpropen ($\rightarrow$ **48**) als Vertreter der (*E*)-disubstituierten Alkene.

Zur Untersuchung des Einflusses von Alkyl-Substituenten und der Konfiguration der Alkene wurde **21** an (*E*)- und (*Z*)-Hex-2-en sowie an 2-Methylpent-2-en addiert, wobei jeweils ein Gemisch von vier Produkten erhalten wurde. Diese Gemische wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und das Additionsprodukt von (*E*)-Hex-2-en auch gaschromatographisch analysiert. Die Addition an die isomeren Hex-2-ene verlief stereospezifisch; (*E*)-Hex-2-en ergab 77% eines (86:14)- bzw. (91:9)-*erythro*-Diastereoisomerengemisches der Regioisomeren **49a/b** und **50a/b** (49/50 57:43), (*Z*)-Hex-2-en dagegen 79% eines (60:40)- bzw. (50:50)-*threo*-Diastereoisomerengemisches von **49c/d** und **50c/d** (49/50 60:40). Die Addukte an (*E*)-Hex-2-en (**49a/b** und **50a/b**) waren eindeutig verschieden von den Addukten an (*Z*)-Hex-2-en (**49c/d** und **50c/d**), was auf einer vollständigen *trans*-Addition beruht. Die analoge Addition an 2-Methylpent-2-en verlief regioselektiver als jene an die Hex-2-ene und ergab ein (75:25)-Gemisch (76%) aus **51a/b** (**a/b** 85:15) und **52a/b** (**a/b** 79:21), das chromatographisch nicht getrennt werden konnte. Das hydrolyseempfindliche Addukt von {[(*E*)-Hex-4-enyl]oxy}trimethylsilan wurde *in situ* mit Bu₄NF desilyliert und in Gegenwart von (i-Pr)₂EtN in zwei diastereoisomere Tetrahydrofurane **53** übergeführt. Die im Gegensatz zur Addition an (*E*)-Hex-2-en vollständige Regioselektivität kann auf eine Nachbargruppenbeteiligung des Ether-O-Atoms während des Additionsschrittes oder auf die Bildung je eines Thiiranium-Ions während der Hydrolyse zurückgeführt werden. Die Addition von **21** an 1-Methylcyclohexen ergab nach einer 'flash'-Chromatographie ein (4:1)-Gemisch (79%) aus **54** und **55a**; das Nebenisomere **55b** (1%) wurde rein erhalten und separat charakterisiert.

Die ¹H-NMR-Daten des Glycosyl-Teils der Addukte **36–55** zeigen, dass sich die Konfiguration des anomeren Zentrums während der Addition nicht ändert (s. *Tab. 1* und *Exper. Teil*). Die Zusammensetzung der Rohprodukte wurde mit HPLC, GC oder ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt (*Tab. 6*). Die ¹H-NMR-Spektren der Addukte an Styrol (**36–40**) und an Allyl-ether (**41–43**, **46** und **47**) gleichen jenen der entsprechenden Sulfonyl-chlorid-Addukte (*Tab. 4*). Die Addukte **44** und **45** weisen charakteristische Signale für die CHSCH₂X-Gruppe und die Addukte **48** solche für eine (MeCHS–CHClPh)-Gruppe auf. Dass beide Regioisomeren (**49** und **50**) bei der Addition von **21** an (*E*)-Hex-2-en erhalten wurden, wird durch ein *ddd* bei 2,90 ppm (**49a/b**) und ein *dq* bei 3,20 ppm (**50a/b**) für CHS angezeigt. Das aus dem Integral dieser Signale abgeleitete erhaltene Regioisomerenverhältnis 49/50 von 57:43 wird durch das Integral der Signale von H–C(4) bestätigt. Das ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) gibt keine eindeutigen Hinweise auf Diastereoisomere, das GC aber zeigt die Anwesenheit von vier Isomeren und ihr Verhältnis. Dagegen kann die Zusammensetzung des Additionsproduktes an *cis*-Hex-2-en anhand der CHS-Signale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt werden. Die Signale bei 3,20 und 3,08 ppm (je *dt*) stammen von **49c** und **49d** und jene bei 3,39 und 3,33 ppm (je *dq*) von **50c** und **50d**. Im ¹H-NMR-Spektrum von **51/52** stammen die *dd* bei 2,98 und 2,85 ppm von CHS von **51** und ein *m* bei 4,01–4,23 ppm von CHCl von **52**. Das Isomerenverhältnis von **51** (85:15) ergibt sich aus dem Integralen der CHS-Signale, jenes von **52** kann dem ¹H-NMR-Spektrum nicht entnommen werden. Das GC zeigt ein Isomerenverhältnis von 69:12:15:4. Da die Diastereoisomeren **53** weder ein Cl-Atom (Mikroanalyse), noch eine OH-Gruppe (IR) enthalten, müssen sie eine cyclische Ether-Struktur aufweisen. Die beiden *quint.* bei 2,91 und 2,92 ppm für CHS zeigen das Vorliegen von Tetrahydrofuranen an. Ihr Intensitätsverhältnis (85:15) stimmt mit demjenigen der (H–C(1))- (4,78 und 4,71 ppm) und denjenigen der (H–C(4))-Signale (3,51 und 3,52 ppm) überein. Ein *dd* bei 4,38 ppm im ¹H-NMR-Spektrum von **55b** weist auf das Vorliegen eines sekundären Chlorids hin, wobei aufgrund der Kopplungskonstanten von 4,0 und 10,0 Hz das Cl-Atom eine äquatoriale Lage einnimmt. Die Hauptfraktion dieser Additionsprodukte weist im ¹H-NMR-Spektrum bei 3,28 und 3,38 ppm die *dd* für CHS von **54** und bei 4,35 ein *dd* für CHCl von **55a** auf (Intensitätsverhältnis 68:12:20). In Analogie zur Addition von Sulfonyl-chloriden an 1-Methylcyclohexen [53] dürfte es sich auch bei **54** und **55** um die *trans*-Additionsprodukte handeln (spektroskopische Hinweise fehlen). Charakteristisch sind die chemischen Verschiebungen der zum Cl- oder S-Atom geminalen Me-Gruppen bei 1,6–1,8 ppm (**34**, **46**, **49**, **54**, **35** und **51**) bzw. bei 1,3–1,5 ppm (**48**, **50**, **53** und **55**).

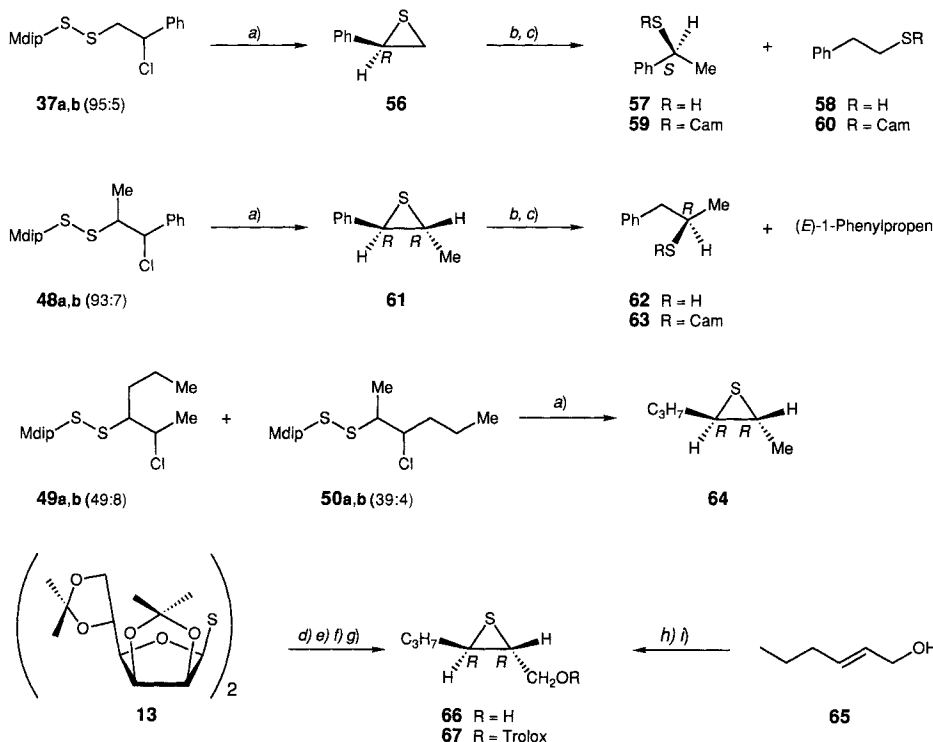
Bestimmung der absoluten Konfiguration der Addukte. Die absolute Konfiguration der Addukte wurde teils durch Röntgenstrukturanalyse, teils durch ihre Überführung in

Fig. 3. Röntgenstruktur von **47a**

Thiirane bekannter absoluter Konfiguration bestimmt. Als einziges Produkt kristallisierte das Hauptisomere von **47**. Seine Röntgenstrukturanalyse (Fig. 3 und Tab. 2) zeigt, dass das Aglycon von **47a** (*R*)-konfiguriert ist. Die Konformation des Glycosyl-Teils mit einer *tg*-Anordnung von O(2)² gleicht stark dem entsprechenden Glycosyl-Rest von **13**. Dagegen weist die Disulfid-Gruppe wie bei **11** (*P*)-Chiralität auf, wobei auch der Torsionswinkel H–C(1)–S(1)–S(2) (35°) gleich gross wie derjenige von **11** ist. Im Aglycon stehen die (C(14)–Cl)- und die (C(17)–O(6))-Bindungen synclinal zur (C(13)–S(2))-Bindung (*gauche*-Effekt).

Die (Thio)sulfenyl-chlorid-Additionsprodukte **37**, **48**, **49a/49b/50a/50b** wurden mit einem Überschuss an LiAlH₄ in THF [54] bei –30 bis –20° zu den Thiiranen **56**, **61** bzw. **64** in 77, 62 bzw. 41% Ausbeute reduziert (Schema 5). Nach Abtrennen der Glycosyl-Komponenten durch 'flash'-Chromatographie wurden die Thiirane im Kugelrohr destilliert. Unter schärferen Bedingungen (LiAlH₄ in Et₂O bei 35°) wurde **56** zu einem (81:19)-Gemisch (71%) der Thiole **57** (+ *ent*-**57**) und **58** reduziert. Die Überprüfung der Enantiomerenreinheit durch Veresterung dieses Gemisches mit (–)-Camphanoyl-chlorid [55] ergab nach GC ein (77:4:19)-Verhältnis von **59**, dem Camphanat von *ent*-**57** und **60**. In einer analogen Reaktionssequenz führte **61** zunächst zu einem (81:19)-Gemisch (65%) von **62** (+ *ent*-**62**) und (*E*)-1-Phenylpropen und dann zu einem (77:4:19)-Gemisch von **63**, dem Camphanat von *ent*-**62** und (*E*)-1-Phenylpropen. Bei der Reduktion des Vierkomponenten-Gemisches **49a/49b/50a/50b** wurde nach Chromatographie und Kugelrohr-Destillation spektroskopisch einheitliches **64/ent-64** in 41% Ausbeute erhalten.

Schema 5



Cam = (–)-Camphanoyl, Mdlp = 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl,
Trolox = (S)-3,4-Dihydro-6-methoxy-2,5,7,8-tetramethyl-2*H*-1-benzopyran-2-carbonyl

a) LiAlH₄, THF, –20 bis –30°, 1 h oder 16 h; 77% (**56**), 62% (**61**) bzw. 41% (**64**). *b)* LiAlH₄, THF, 35°, 24 h; 71% (**57/58**) bzw. 65% (**62/(E)**-1-Phenylpropen). *c)* (–)-Camphanoyl-chlorid, Pyridin. *d)* SO₂Cl₂, CH₂Cl₂, –20°, 1 h. *e)* {[(*E*)-Hex-2-enyl]oxy}trimethylsilan, CH₂Cl₂, –10°, 3 h. *f)* LiAlH₄, THF, –30 bis –40°, 1,5 h. *g)* Bu₄NF auf Kieselgel, Et₂O, RT., 15 min; 63% bzgl. **13**. *h)* Sharpless-Oxidation; 52%. *i)* Thioharnstoff, konz. H₂SO₄-Lsg., 5°, 44%.

Die Mikroanalysen von **56**, **61** und **64** und die Molekül-Ionen in den EI-MS stimmen mit einer Thiiran-Struktur überein. Die *trans*-Konfiguration von **61** und **64** ergibt sich aus den vicinalen Kopplungskonstanten der Thiiran-Protonen ($J = 5,3$ (**61**) und 5,6 Hz (**64**))⁵⁾. Der Vergleich des optischen Drehwertes von **56** mit Literaturwerten [57] [58] belegt die (*R*)-Konfiguration (s. *Exper. Teil*). Gemäss [57] entspräche der Drehwert von **56** einer optischen Reinheit von 69%. Dem widersprechen aber die d.e.-Werte von **37** und **59** (beide 90%), die geringfügig von den 86% optischer Reinheit von **56** abweichen, die sich aus dem in [58] angegebenen Drehwert ergibt. Der Drehwert von **61** weist auf eine (1*R*,2*R*)-Konfiguration hin (s. [58] und *Exper. Teil*). Die so ermittelte optische Reinheit von 94% ist etwas grösser als die d.e.-Werte von **48** (86%) und **63** (90%). Im ¹H-NMR-Spektrum wird die Einheitlichkeit von **64** durch die Anwesenheit von 2 Me-Signalen, einem *t* bei 0,96 ppm und einem *d* bei 1,50 ppm, belegt. Die optische Reinheit von **64** wurde nicht bestimmt.

⁵⁾ Die vicinale Kopplungskonstante von *cis*-ständigen Protonen in Cyclopropanen und den entsprechenden Heterocyclen ist immer grösser als diejenige von *trans*-ständigen Protonen, wobei die Differenz mit zunehmender Grösse des Heteroatoms abnimmt [56]. So wurden für J_{cis} und J_{trans} von **56** Werte von 6,7 bzw. 5,7 Hz ([56]: 6,5 bzw. 5,6 Hz) gemessen.

Das Thiiranmethanol **66**, ein chiraler Vorläufer eines Aromastoffes aus der gelben Passionsfrucht, wurde aus dem Allyl-alkohol **65** durch *Sharpless*-Oxidation und Substitution des Epoxy-O-Atoms durch ein S-Atom in 21 % Ausbeute und > 96 % e.e. hergestellt [59] (*Schema 5*). Die Addition von **21** (Chlorolyse-Produkt von **13**) an $\{[(E)\text{-Hex-2-enyl}]\text{oxy}\}$ trimethylsilan ergab ein Rohaddukt, das bei -40 bis -30° mit LiAlH_4 zum entsprechenden silylierten Thiiran reduziert wurde. Nach Behandlung mit an Kieselgel gebundenem Bu_4NF in Et_2O , 'flash'-Chromatographie und Kugelrohr-Destillation wurde das Thiiranmethanol **66** in 63 % Ausbeute (bzgl. **13**) erhalten.

Die spektroskopischen Daten von **66** stimmen mit den publizierten [59] überein. Aus $J(2,3) \approx 4,6$ Hz geht hervor, dass es sich um das *trans*-Thiiran handelt. Der Vergleich der Drehwerte zeigt (*2R,3R*)-Konfiguration und eine optische Reinheit von maximal 77 % (s. [59] und *Exper. Teil*). Die Enantiomerenreinheit von **66** wurde durch Veresterung mit (*S*)-*Trolox*-methyl-ether [60] und GC-Analyse der *Trolox*-Ester (74 % d.e.) bestätigt.

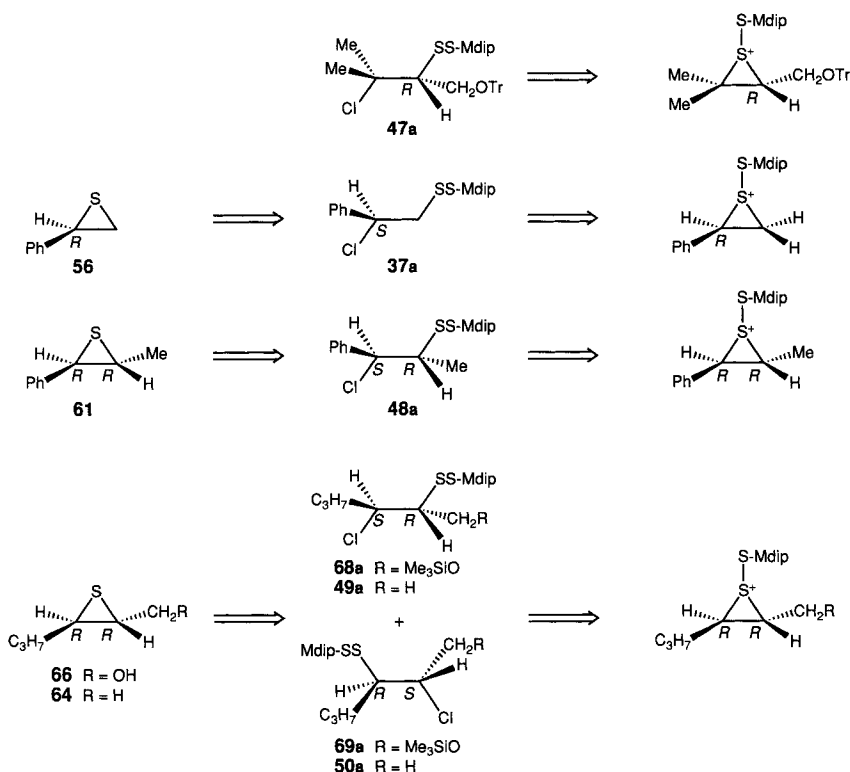
Die Produkte der Addition von **21** an (*E*)- und (*Z*)-Hex-2-en weisen auf den stereospezifischen Verlauf der Addition hin. Auch die reduktive Überführung der β -Chlorodisulfide in Thiirane ist stereospezifisch, was durch die ausschliessliche Bildung des *trans*-Thiirans **64** aus **49a/49b/50a/50b** gezeigt wird. Diese Befunde lassen sich mit der Öffnung eines intermediären (Glycosylthio)thiiranium-Kations unter Inversion im Additionsschritt und einem ebenfalls unter Inversion verlaufenden Ringschluss im Reduktionsschritt vereinbaren. Aufgrund dieser Vorstellungen müssen die Thiiranium-Ionen, die Zwischenprodukte auf dem Weg zu **47a**, **37a** und **48a** sind, (*R*)- bzw. (*R,R*)-konfiguriert sein. Diese Beziehungen werden in *Schema 6* wiedergegeben. Auch das Thiiranium-Ion, aus dem die Additionsprodukte **68a/69a**⁶⁾ und das Thiiranmethanol **66** entstehen, muss (*R,R*)-konfiguriert sein. Das aus **49a/49b/50a/50b** erhaltene Thiiran **64**, dessen absoluter Drehwert nicht bekannt ist, weist einen ähnlichen Drehwert (+123,3) wie **66** (+118,7; 77 % e.e.) auf. Somit dürfte auch das zu **64** führende, intermediäre Thiiranium-Ion (*R,R*)-konfiguriert sein. Falls der absolute Drehwert von **64** ähnlich gross ist wie derjenige von **66**, würde man eine optische Reinheit von 70–80 % erwarten. Tatsächlich leitet man aus der Isomerenzusammensetzung von **49a/49b/50a/50b** einen e.e. von 76 % ab.

Aus *Schema 6* ist ersichtlich, dass alle dort aufgeführten Alkene von der gleichen Seite angegriffen werden. Nun dürfte das (Thio)sulfenyl-chlorid **21** auch in Lösung eine ähnliche Konformation aufweisen wie die Disulfide **11** und **13** im festen Zustand. Unter der Annahme einer synperiplanaren Anordnung der (H–C(1))- und der (S–S)-Bindung⁷⁾ weist das (*P*)-Rotamere eine ungünstige *cisoid*e Anordnung des Ring-O-Atoms und des Cl-Atoms auf. Da die Rotationsbarriere um die (S–S)-Bindung in Disulfiden 30–40 kJ [61] beträgt, sollte hauptsächlich das (*M*)-Rotamere vorliegen. Falls es auch bevorzugt reagiert, muss sich das Alken von der Seite des Ring-O-Atoms an das (Thio)sulfenyl-chlorid anlagern und das Cl-Atom in einer S_N2 -artigen Reaktion substituieren. In *Fig. 4* sind die sterischen Wechselwirkungen beim Angriff von Alkenen an **21** dargestellt, wobei **A** und **B** Angriffe an die verschiedenen Seiten des jeweiligen Alkens kennzeichnen. Aufgrund von Betrachtungen von *Dreiding*-Modellen kann eine stark ungünstige

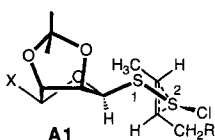
⁶⁾ Aufgrund des Vergleichs mit **46** wird allerdings die regioselektive Bildung von **68** erwartet (das Primärprodukt wurde nicht analysiert).

⁷⁾ Diese Anordnung findet sich in der Röntgenstrukturanalyse des (*M*)-konfigurierten Disulfids **13**. Die Annahme erleichtert den Vergleich des Additionsvorganges (*Fig. 4*), ist aber für die Schlussfolgerung nicht wesentlich, solange die Abweichung nicht allzu gross ist (vgl. die Röntgenstrukturanalysen der (*P*)-konfigurierten **11** und **47a**, wo der (S–S–C(1)–H)-Winkel 35° beträgt).

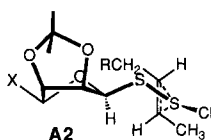
Schema 6



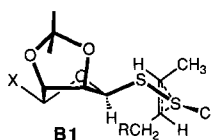
sterische Wechselwirkung zwischen H–C(1) und einem Substituenten des Alkens und/oder eine schwache Wechselwirkung zwischen S(1) und einem Substituenten des Alkens vorausgesagt werden. (*E*)-Disubstituierte und trisubstituierte Alkene sollten somit seiten-selektiv (gemäss **A1** oder **A2** bzw. **A3**) am (Thio)sulfonyl-chlorid angreifen (Fig. 4a und 4b). Tatsächlich ist die absolute Konfiguration des Hauptisomeren von **47**, **48**, **68**, **49a/b** und **50a/b** (Schema 6 und Tab. 6) mit einem solchen Angriff vereinbar. Dasselbe dürfte für die weiteren Addukte an (*E*)-di- und trisubstituierte Alkene (**46**, **53**, **51**, **52**, **54** und **55**) gelten, die mit Ausnahme von **52** (58% d.e.) alle gute bis ausgezeichnete d.e.-Werte (70 bis > 94%) aufweisen. Die Furane **53** bildeten sich stereoselektiv unter basischen Bedingungen aus den Primäraddukten, ob unter Retention oder Inversion ist ungeklärt. (*Z*)-Disubstituierte und monosubstituierte Alkene sollten Seiten-unselektiv (gemäss **A5** oder **B6** bzw. **A8** oder **B7** oder evtl. **A7**) am (Thio)sulfonyl-chlorid angreifen (Fig. 4c und 4d). So weisen denn die Addukte an (*Z*)-Hex-2-en (**49c/d**, **50c/d**), Allyl-alkohole (**41–43**) und 3,3-Dimethylbut-1-en (**44** und **45**), wie erwartet, schlechte d.e.-Werte (≤ 20%) auf. Im Gegensatz dazu verläuft die Addition von Styrol an **21** mit guter Diastereoselektivität (d.e.-Werte von 86% für **36** und 76% für **37** und **38**). Ein zusätzlicher, stabilisierender Faktor muss für dieses Ergebnis verantwortlich sein. 'Charge-transfer'-Komplexe vom Typ n(S) → π* zwischen Arylsulfonyl-chloriden und Tetracyanoethylen sind nachgewie-

a) (*E*)-Disubstituierte Alkene ($R = \text{Me}_3\text{SiO}$, Trityloxy, Alkyl)

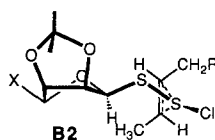
Schwache ungünstige Ww.
zwischen CH_3 und $\text{S}(1)$



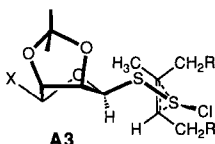
Schwache ungünstige Ww.
zwischen RCH_2 und $\text{S}(1)$



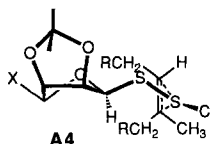
Starke ungünstige Ww.
zwischen RCH_2 und $\text{H}-\text{C}(1)$



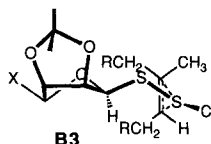
Starke ungünstige Ww.
zwischen CH_3 und $\text{H}-\text{C}(1)$

b) Trisubstituierte Alkene ($R = \text{H}$, Alkyl)

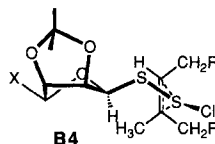
Schwache ungünstige Ww.
zwischen CH_3 und $\text{S}(1)$



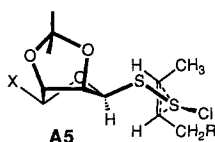
Starke ungünstige Ww.
zwischen RCH_2 und $\text{H}-\text{C}(1)$,
schwache ungünstige Ww.
zwischen RCH_2 und $\text{S}(1)$



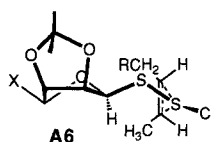
Starke ungünstige Ww.
zwischen RCH_2 und $\text{H}-\text{C}(1)$,
schwache ungünstige Ww.
zwischen RCH_2 und $\text{S}(1)$



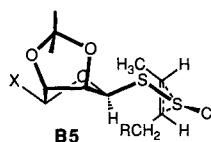
Starke ungünstige Ww.
zwischen CH_3 und $\text{H}-\text{C}(1)$

c) (*Z*)-Disubstituierte Alkene ($R = \text{Alkyl}$)

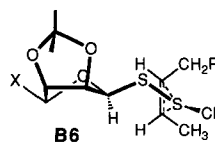
Keine ungünstige Ww.



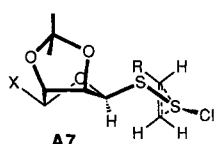
Starke ungünstige Ww.
zwischen CH_3 und $\text{H}-\text{C}(1)$,
schwache ungünstige Ww.
zwischen RCH_2 und $\text{S}(1)$



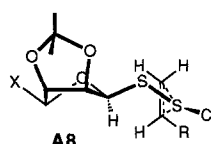
Starke ungünstige Ww.
zwischen RCH_2 und $\text{H}-\text{C}(1)$,
schwache ungünstige Ww.
zwischen CH_3 und $\text{S}(1)$



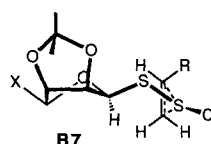
Keine ungünstige Ww.

d) Monosubstituierte Alkene ($R = \text{Phenyl}$, *tert*-Butyl)

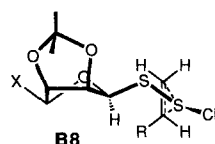
Schwache ungünstige Ww.
zwischen R und $\text{S}(1)$



Keine ungünstige Ww.



Keine ungünstige Ww.



Starke ungünstige Ww.
zwischen R und $\text{H}-\text{C}(1)$

Fig. 4. Ungünstige sterische Wechselwirkungen (= Ww.) bei der Addition von **21** an Alkene

sen worden [62]. Ein 'charge-transfer'-Komplex zwischen $\text{S}(1)$ des (Thio)sulfenyl-chlorids **21** und der Ph-Gruppe könnte den Übergangszustand **A7** ($R = \text{Ph}$) stabilisieren, was die beobachtete Selektivität erklären würde. Dieser Mechanismus lässt auch erwarten, dass das Hauptisomere von **39**, ein α -D-Mannofuranosyl-Derivat, (*R*)-konfiguriert und dasjenige von **40**, ein β -D-Glucopyranosyl-Derivat, (*S*)-konfiguriert ist, was aber wegen der bedeutend schlechteren Diastereoselektivitäten (**39**: 40%; **40**: 20%) nicht überprüft wurde.

Die Additionen an das Sulfenyl-chlorid **24** weisen schlechte Ausbeuten, aber ähnliche Diastereoselektivitäten wie die entsprechenden Additionen an das (Thio)sulfenyl-chlorid

21 auf. Obwohl die Mechanismen der beiden Additionen verschieden sind, deuten die ähnlichen Diastereoselektivitäten auf qualitativ gleiche sterische Wechselwirkungen in den beiden Übergangszuständen hin. Die Verhältnisse wurden wegen der geringen Ausbeuten und der unbefriedigenden Stabilitäten der Addukte jedoch nicht näher untersucht.

Wir danken *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung, *Dr. J. J. Daly*, *Dr. A. Linden* und *P. Schönholzer* für die Aufnahmen der Röntgenstrukturanalysen und *Dr. W. Arnold*, *Dr. A. Dirscherl*, *Dr. M. Grosjean*, *W. Meister* und *W. Walther* für spektroskopische und analytische Messungen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Lsgm. wurden durch Filtration durch Aluminium-oxid (*Alox Woelm B*, Akt. super 1) getrocknet. Alkene (*Fluka* oder *Aldrich*) wurden ohne vorgängige Reinigung eingesetzt. Bei Ansätzen unter H₂O-freien Bedingungen wurden die Apparaturen vor Gebrauch i.HV. ausgeheizt und mit Ar belüftet. DC: Fertigplatten Kieselgel 60 (*Merck*), Schichtdicke 0,25 mm; Entwicklung durch Eintauchen in wässr. Lsg. aus 0,5% KMnO₄ und 5% Na₂CO₃ und anschliessendes Erhitzen. 'Flash'-Chromatographie (FC) [63]: Kieselgel 60 (0,040–0,063 mm; *Merck*). HPLC: *Hibar-RT*-Fertigsäule (25 cm), gefüllt mit *LiChrosorb Si 60*, 7 µm (*Merck*); *t_R* in min. GC: *t_R* in min. Schmp.: in offener Glaskapillare; *Büchi-150*-Schmelzpunktapparat; nicht korrigiert. Optische Drehwerte ([α]_D): *Perkin-Elmer-241*-Polarimeter; 1-dm-Mikrozelle bei 589 nm. UV-Spektren: *Perkin-Elmer-555*-Spektrometer; 1-cm-Küvette. IR-Spektren: *Nicolet FD-IR 7199*; in cm⁻¹. NMR-Spektren: *Bruker-AC-250* (¹H-NMR, ¹³C-NMR) oder *Bruker-WM-400*-Gerät (¹H-NMR); in ppm rel. zu Tetramethylsilan und *J* in Hz. MS: *MS 9 AEI* (EI-MS), *WG 7070* (CI-MS) und *MS 901 AEI* (FAB-MS); Angabe von *m/z* (rel. Intensität [%]).

2,3:5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-mannofuranosyl-bromid (6) [34]. Unter Feuchtigkeitsausschluss wurde eine Lsg. von 318 mg (1 mmol) **5** [35] in 10 ml CCl₄ bei –10° mit 154 µl (3 mmol) Br₂ versetzt, 30 min bei –10° gerührt und i.HV. bei 0° eingedampft. Die Lsg. des Rückstandes in 10 ml CCl₄ wurde bei –10° mit 119 µl (1 mmol) 1-Methylcyclohexen versetzt, 2 h bei RT. gerührt und eingedampft. FC (40 g, Hexan/AcOEt 5:1) ergab 240 mg (74%) **6**. *R_f* (Hexan/AcOEt 5:1) 0,32. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 6,39 (s, H–C(1)); 5,16 (d, *J* = 5,8, H–C(2)); 4,89 (dd, *J* = 3,5, 6,0, H–C(3)); 3,90–4,50 (m, 4 H); 1,48, 1,46, 1,39, 1,33 (4s, 4 Me). CI-MS: 323 (100, [*M* + 1]⁺), 307 (22), 220 (5), 185 (28), 101 (19), 85 (6).

S-(2,3:5,6-Di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-O-ethyl-dithiocarbonat (8) [36]. Zu einer Emulsion von 26,0 g (0,1 mol) **7** und 1 g (3,6 mmol) Bu₄NCl in 400 ml Toluol und 100 ml 20% NaOH-Lsg. wurde unter gutem Rühren und Eiskühlung eine Lsg. von 19,1 g (0,12 mol) TsCl in 100 ml Toluol getropft. Nach 15 min Rühren bei RT. wurde das Gemisch mit 16,0 g (0,15 mol) Kalium-ethyl-dithiocarbonat versetzt, 1 h bei RT. gerührt und mit 1 l Et₂O versetzt. Die wässr. Phase wurde abgetrennt und die org. Phase mit ges. NaCl-Lsg. neutral gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Die Umkristallisation des Rückstands in 500 ml tiefsiedendem Petrolether ergab 28,8 g (79%) **8**. *R_f* (Hexan/AcOEt 5:1) 0,18. Schmp. 88–89°. [α]_D²⁰ = –127,4 (*c* = 1,0, CHCl₃). IR (KBr): 3438w, 2988m, 2937w, 2891w, 2863w, 1450w, 1376m, 1227s, 1160m, 1108m, 1058s, 1033s, 941m, 907m, 845m. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 5,63 (d, *J* = 3,8, H–C(1)); 4,93 (dd, *J* = 3,8, 5,9, H–C(2)); 4,83 (dd, *J* = 4,4, 5,9, H–C(3)); 4,66 (q, *J* = 7,1, CH₂O); 4,45 (dt, *J* = 8,5, 4,8, H–C(5)); 4,10 (d, *J* = 4,8, 2 H–C(6)); 3,59 (dd, *J* = 4,4, 8,4, H–C(4)); 1,41 (t, *J* = 7,1, Me); 1,50, 1,46, 1,38, 1,36 (4s, 4 Me). EI-MS: 349 (4, [*M* – 15]⁺), 243 (10), 185 (100), 143 (9), 127 (29), 101 (48), 85 (31), 69 (21), 59 (41), 43 (70), 29 (26). Anal. ber. für C₁₅H₂₄O₆S₂ (364,71): C 49,43, H 6,64, S 17,59; gef.: C 49,29, H 6,55, S 17,30.

S-(2,3:5,6-Di-O-cyclohexyliden-β-D-mannofuranosyl)-O-ethyl-dithiocarbonat (10). Unter H₂O-freien Bedingungen wurde eine auf –40° gekühlte Lsg. von 13,6 g (40 mmol) **9** [32] und 7,7 ml (80 mmol) CCl₄ in 200 ml CH₂Cl₂ tropfenweise mit 10,9 ml (60 mmol) P(Me₂N)₃ versetzt und 30 min gerührt. Dann wurden 11,2 g (70 mmol) Kalium-ethyl-dithiocarbonat zugegeben und 2 h bei –40° weitergerührt. Die Lsg. wurde durch 100 g Kieselgel filtriert und das Filtrat eingedampft. FC (350 g, Hexan/AcOEt 9:1) des Rückstands ergab 13,8 g (78%) **10**. *R_f* 0,27. IR (Film): 2936s, 2850m, 1451m, 1366m, 1332w, 1282m, 1227s, 1164m, 1109s, 1037s, 948m, 847w, 753w. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 5,61 (d, *J* = 3,9, H–C(1)); 4,91 (dd, *J* = 3,9, 6,0, H–C(2)); 4,81 (dd, *J* = 3,3, 6,0, H–C(3)); 4,65 (q, *J* = 6,3, CH₂O); 4,45 (dt, *J* = 8,0, 5,2, H–C(5)); 4,08 (d, *J* = 5,2, 2 H–C(6)); 3,58 (dd, *J* = 3,3, 8,0, H–C(4)); 1,25–1,74 (m, 23 H). EI-MS: 444 (4, *M*⁺), 401 (3), 323 (16), 225 (100), 141 (40), 99 (37), 81 (38), 69 (28), 55 (50), 41 (32). Anal. ber. für C₂₁H₃₂O₆S₂ (444,60): C 56,73, H 7,26, S 14,42; gef.: C 56,79, H 7,38, S 14,19.

(2,3:5,6-Di-O-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl)-methyl-disulfid (**11**) und (2,3:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyl)-methyl-disulfid (**12**). Eine Suspension von NaOEt (12 mmol) in THF⁸ wurde mit 3,65 g (10 mmol) **8** versetzt und bei 50° bis zum völligen Umsatz gerührt. Die klare Lsg. wurde auf RT. gekühlt und zu einer gekühlten (0°) Lsg. von 2,9 g (15 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat (Aldrich) in 30 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei RT. wurde die Lsg. mit Et₂O versetzt, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Umkristallisation des Rückstands aus (i-Pr)₂O ergab 1,4 g (44%) **11**. FC (75 g, Hexan/AcOEt 5:1) der Mutterlauge ergab zusätzliche 1,0 g (30%) **11** und 0,6 g (18%) **12**.

Daten von **11**: *R*_f 0,29. Schmp. 99–100°. [α]_D²⁰ = –6,1 (*c* = 1,0, CHCl₃). IR (KBr): 3440w, 2981m, 2925m, 1379m, 1371m, 1281m, 1220w, 1210m, 1185m, 1117m, 1094s, 1080m, 1055s, 1016s, 991m, 980m, 928m, 887m, 849m, 714w. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 4,88 (*d*, *J* = 3,8, H–C(1)); 4,84 (*dd*, *J* = 3,7, 5,6, H–C(2)); 4,77 (*dd*, *J* = 3,4, 5,7, H–C(3)); 4,46 (*td*, *J* = 5,2, 7,7, H–C(5)); 4,12 (*d*, *J* = 5,2, 2 H–C(6)); 3,57 (*dd*, *J* = 3,4, 7,7 H–C(4)); 2,50 (*s*, MeS); 1,51, 1,45, 1,38, 1,34, (4s, 4 Me). EI-MS: 307 (11, [M – Me]⁺), 243 (10), 185 (100), 127 (25), 101 (44), 85 (33), 69 (29), 59 (48), 43 (100), 29 (12). Anal. ber. für C₁₃H₂₂O₅S₂ (322,43): C 48,43, H 6,86, S 19,89; gef.: C 48,41, H 7,04, S 19,63.

Daten von **12**: *R*_f 0,23. Schmp. 94–95°. [α]_D²⁰ = +96,2 (*c* = 1,0, CHCl₃). IR (KBr): 2985m, 2920m, 2879w, 1460w, 1440w, 1413w, 1377m, 1301w, 1271m, 1209s, 1158m, 1129m, 1072s, 1065s, 1033s, 1002m, 957m, 897w, 858m, 838m, 820m, 747m, 693w, 614w. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 5,39 (*s*, H–C(1)); 4,80 (*dd*, *J* = 3,4, 6,0, H–C(3)); 4,71 (*d*, *J* = 6,0, H–C(2)); 4,46 (*ddd*, *J* = 4,6, 6,0, 7,0, H–C(5)); 4,12 (*dd*, *J* = 6,0, 9,0, H–C(6)); 4,06–4,11 (*m*, H–C(4)); 4,04 (*dd*, *J* = 4,6, 9,0, H'–C(6)); 2,48 (*s*, MeS); 1,49, 1,46, 1,38, 1,34 (4s, 4 Me). EI-MS: 307 (6, [M – Me]⁺), 249 (3), 243 (12), 189 (15), 185 (100), 127 (25), 101 (46), 85 (32), 71 (32), 59 (38), 43 (87), 29 (15). Anal. ber. für C₁₃H₂₂O₅S₂ (322,43): C 48,43, H 6,86, S 19,89; gef.: C 48,51, H 6,82, S 19,64.

Bis(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl)-disulfid (**13**) und (2,3:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyl)-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl)-disulfid (**14**). Eine Suspension von NaOEt (12 mmol) in THF⁸ wurde mit 3,65 g (10 mmol) **8** versetzt und bei 50° bis zum völligen Umsatz gerührt. Die klare Lsg. wurde auf –20° gekühlt und mit einer 10% I₂-Lsg. in THF bis zur bleibenden Braunfärbung titriert. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu **11**. FC (250 g, Hexan/AcOEt 2:1 → 1:1) ergab 1,58 g (57%) **13** und 0,69 g (26%) **14**.

Daten von **13**: *R*_f (Hexan/AcOEt 2:1) 0,45. Schmp. 153–154°. IR (KBr): 3439m, 2985m, 2938m, 2877w, 1625w, 1450w, 1376s, 1263m, 1211s, 1160m, 1115m, 1093s, 1069s, 1041s, 972w, 939m, 884w, 852m. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 4,88 (*d*, *J* = 3,7, H–C(1)); 4,84 (*dd*, *J* = 3,5, 5,6, H–C(2)); 4,76 (*dd*, *J* = 3,4, 5,6, H–C(3)); 4,45 (*dt*, *J* = 8,1, 5,1, H–C(5)); 4,11 (*d*, *J* = 5,1, 2 H–C(6)); 3,51 (*dd*, *J* = 3,4, 8,1, H–C(4)); 1,50, 1,44, 1,37, 1,34 (4s, 4 Me). EI-MS: 550 (0,4, M⁺), 535 (2), 243 (8), 186 (100), 127 (29), 101 (27), 85 (17), 59 (15), 43 (40). Anal. ber. für C₂₄H₃₈O₁₀S₂ (550,69): C 52,35, H 6,96, S 11,64; gef.: C 52,64, H 6,86, S 11,44.

Daten von **14**: *R*_f 0,30. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 5,42 (*s*, H–C(1)); 4,72–4,88 (*m*, 5 H); 4,42–4,49 (*m*, H–C(5), H–C(5')); 3,98–4,15 (*m*, 5 H); 3,55 (*dd*, *J* = 3,5, 8,0, H–C(4)); 1,51, 1,47, 1,34, 1,33 (4s, 4 Me); 1,45, 1,38 (2s, 4 Me).

Bis(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyl)-disulfid (**15**) [37]. Eine Suspension von NaOEt (12 mmol) in THF⁸ wurde mit 3,65 g (10 mmol) **8** versetzt und bei 50° bis zum völligen Umsatz gerührt. Die klare Lsg. wurde auf 0° gekühlt und mit einer 10% I₂-Lsg. in EtOH bis zur bleibenden Braun-Färbung titriert. Eindampfen der Lsg. und FC des Rückstands (100 g, Hexan/AcOEt 5:1) ergab 2,04 g (74%) **15** und 0,57 g (21%) **14**.

Daten von **15**: *R*_f (Hexan/AcOEt 2:1) 0,17. IR (KBr): 3441w, 2988m, 2938m, 2884w, 1455w, 1376s, 1295w, 1263m, 1211s, 1160m, 1116m, 1071s, 1007w, 973w, 945m, 888m, 846s, 739w, 516w. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 5,41 (*d*, *J* = 0,5, H–C(1)); 4,79–4,84 (*m*, H–C(2), H–C(3)); 4,42 (*ddd*, *J* = 5,1, 6,1, 8,5, H–C(5)); 4,10 (*dd*, *J* = 6,1, 8,8, H–C(6)); 4,05 (*dd*, *J* = 5,1, 8,8, H'–C(6)); 4,02–4,08 (*m*, H–C(4)); 1,48, 1,44, 1,38, 1,34 (4s, 4 Me). EI-MS: 535 (2, [M – Me]⁺), 417 (3), 359 (2), 301 (2), 243 (7), 185 (100), 127 (31), 101 (31), 85 (18), 59 (19), 43 (43).

Bis(2,3:5,6-di-O-cyclohexyliden- β -D-mannofuranosyl)-disulfid (**16**) und (2,3:5,6-Di-O-cyclohexyliden- α -D-mannofuranosyl)-(2,3:5,6-di-O-cyclohexyliden- β -D-mannofuranosyl)-disulfid (**17**). Eine Suspension von NaOEt (6 mmol) in THF⁸ wurde mit 1,825 g (5 mmol) **10** versetzt und bei 50° bis zum völligen Umsatz gerührt. Die klare Lsg. wurde auf 0° gekühlt und mit einer 10% I₂-Lsg. in THF bis zur bleibenden Braunfärbung titriert. Die Lsg. wurde mit Et₂O versetzt, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. FC (75 g, Hexan/AcOEt 9:1 → 7:1 → 5:1) des Rückstands ergab 268 mg (30%) **16** und 277 mg (31%) **17**.

Daten von **16**: *R*_f (Hexan/AcOEt 6:1) 0,39. IR (KBr): 3437w (br.), 2935s, 2859m, 1447m, 1367m, 1332w, 1282m, 1230w, 1164s, 1101s, 1043s, 947s, 910w, 847w. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 4,85 (*d*, *J* = 3,9 H–C(1)); 4,83

⁸) Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 276 mg (12 mmol) Na in 10 ml EtOH gelöst und überschüssiges EtOH abdestilliert. Der Rückstand wurde 2mal in 20 ml Toluol suspendiert und Toluol abdestilliert. Der Rückstand wurde in 30 ml THF suspendiert.

(*dd*, $J = 3,9, 5,7$, H–C(2)); 4,73 (*dd*, $J = 3,4, 5,7$, H–C(3)); 4,44 (*ddd*, $J = 5,0, 6,0, 7,5$, H–C(5)); 4,10 (*dd*, $J = 5,0, 9,0$, H–C(6)); 4,07 (*dd*, $J = 6,0, 9,0$, H–C(6)); 3,51 (*dd*, $J = 3,3, 7,4$, H–C(4)); 1,26–1,78 (*m*, 20 H). EI-MS: 710 (1, M^{+}), 612 (1), 514 (1), 356 (15), 323 (18), 225 (100), 141 (38), 127 (18), 99 (49), 81 (57), 69 (50), 55 (89), 41 (48). Anal. ber. für $C_{36}H_{54}O_{10}S_2$ (710,94): C 60,82, H 7,66, S 9,02; gef.: C 61,19, H 7,71, S 8,69.

Daten von **17**: R_f 0,22. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 5,44 (*s*, H–C(1)); 4,88 (*d*, $J = 3,5$, H–C(1')); 4,65–4,84 (*m*, 4 H); 4,36–4,50 (*m*, H–C(5), H–C(5')); 4,16 (*ddd*, $J = 0,5, 3,5, 6,0$, H–C(4)); 3,99–4,10 (*m*, 4 H); 3,54 (*dd*, $J = 3,5, 7,5$, H–C(4')); 1,50–1,70 (*m*, 40 H).

O-Ethyl-S-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-glucopyranosyl)-dithiocarbonat (**19**) [36]. Unter H_2O -freien Bedingungen wurde eine auf -40° gekühlte Lsg. von 1,08 g (2 mmol) **18** und 0,386 ml (4 mmol) CCl_4 in 10 ml CH_2Cl_2 tropfenweise mit 0,545 ml (3 mmol) $P(Me_2N)_3$ versetzt und 30 min gerührt. Dann wurden 561 mg (3,5 mmol) Kalium-ethyl-dithiocarbonat zugegeben und 2 h bei -40° weitergerührt. Filtrieren der dunklen Lsg. durch 40 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 1:1), Eindampfen des Filtrats und FC (50 g, Hexan/AcOEt 9:1) ergaben 1,22 g (95%) **19**. R_f 0,28. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$; α -D/ β -D 1:3): 7,13–7,34 (*m*, 20 H); 6,46 (*d*, $J = 5,5, 0,25$ H); 5,34 (*d*, $J = 10,0, 0,75$ H, H–C(1)); 4,44–4,98 (*m*, 10 H); 3,54–3,82 (*m*, 6 H); 2,43 (*t*, $J = 8,0, 0,75$ H); 2,40 (*t*, $J = 8,0, 2,25$ H, Me).

Bis(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-disulfid (**20**). Eine Lsg. von 2 g (3,1 mmol) **19** in MeOH (100 ml) wurde mit 200 mg (8,7 mmol) Na versetzt, kurz auf 50° erhitzt und 1 h bei RT. gerührt. Die Lsg. wurde bei RT. mit 10% I_2 -Lsg. in MeOH bis zur Braun-Färbung titriert. FC (50 g, Hexan/AcOEt 6:1) des Eindampfrückstands ergab 1,36 g (79%) **20**. R_f 0,28. 1H -NMR ($CDCl_3$): 7,13–7,42 (*m*, 20 H); 4,50–4,90 (*m*, 9 H); 3,62–3,81 (*m*, 5 H); 3,36–3,47 (*m*, 1 H). FAB-MS: 1111 (4, M^{+}), 769 (11), 523 (10), 505 (4), 481 (4), 463 (6), 447 (6), 431 (23), 415 (100), 391 (6), 361 (18), 337 (23), 325 (32), 307 (60). Anal. ber. für $C_{68}H_{70}O_{10}S_2$ (1111,42): C 73,49, H 6,35, S 5,77; gef.: C 73,18, H 6,60, S 5,80.

Allgemeine Vorschrift zur Chlorolyse von **11** (Vorschrift A). Eine Lsg. von 322 mg (1 mmol) **11** in 10 ml CH_2Cl_2 wurde unter Feuchtigkeitsausschluss bei -20° mit 100 μ l (1,25 mmol) SO_2Cl_2 versetzt und 15 min bei -20° gerührt. Die Lsg. wurde bei 0° i. HV. eingedampft, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und für weitere Umsetzungen gebraucht.

Allgemeine Vorschrift zur Chlorolyse von Diglycosyl-disulfiden (Vorschrift B). Eine Lsg. von 1 mmol Disulfid in 10 ml CH_2Cl_2 wurde unter Feuchtigkeitsausschluss bei -20° mit 80 μ l (1 mmol) SO_2Cl_2 versetzt und 1 h bei -20° gerührt. Die Lsg. wurde direkt für weitere Umsetzungen gebraucht.

Allgemeine Vorschrift zur Bromolyse von Diglycosyl-disulfiden (Vorschrift C). Eine Lsg. von 1 mmol Disulfid in 10 ml CH_2Cl_2 wurde unter Feuchtigkeitsausschluss bei 0° mit 5 μ l (1 mmol) Br_2 versetzt und 1 h bei 0° gerührt. Die Lsg. wurde direkt für weitere Umsetzungen gebraucht.

Umsetzung der Chlorolyse-Produkte von **11** mit Anilin. Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **11** (1 mmol, Vorschrift A) mit 182 μ l (2 mmol) Anilin versetzt und 30 min bei RT. gerührt. Die Suspension wurde mit 50 ml CH_2Cl_2 verdünnt, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft. FC (25 g, Hexan/AcOEt 5:1) des Rückstandes ergab 98 mg (35%) **27** und 191 mg (52%) **23/26** 1:9. FC (Hexan/AcOEt 6:1) ergab 45 mg (12%) **26** und 110 mg **23/26**.

N-Phenyl-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- β -D-mannofuranosylthio)sulfenamid (**23**). R_f 0,25. IR (Film): 3318w, 2985m, 2933m, 2871m, 1598s, 1494s, 1376s, 1262m, 1227s, 1159s, 1097s, 1068s, 1041s, 972w, 937w, 888m, 843m, 791w, 752s, 692m. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 6,92–7,30 (*m*, 5 H); 5,36 (*s*, NH); 5,07 (*d*, $J = 3,5$, H–C(1)); 4,70–4,78 (*m*, H–C(2), H–C(3)); 4,42 (*td*, $J = 5,2, 6,0$, H–C(5)); 4,03 (*d*, $J = 5,2, 2$ H–C(6)); 3,58 (*dd*, $J = 3,5, 6,0$, H–C(4)); 1,47, 1,46, 1,37, 1,31 (4s, 4 Me). EI-MS: 399 (5, M^{+}), 384 (9), 335 (46), 243 (6), 185 (100), 156 (31), 127 (57), 101 (94), 87 (52), 69 (42), 59 (54), 43 (82). Anal. ber. für $C_{18}H_{25}NO_5S_2$ (367,46): C 54,51, H 6,35, N 3,53, S 15,43; gef.: C 54,56, H 6,40, N 3,45, S 15,18.

N-Phenyl-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl)sulfenamid (**26**). R_f 0,25. IR (Film): 3337w (br.), 2986m, 2934m, 2872w, 1599s, 1494s, 1376m, 1262m, 1211s, 1260m, 1097s, 1067s, 1039m, 937w, 886m, 843m, 752s, 694m. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 7,19–7,26 (*m*, 2 H); 7,05–7,08 (*m*, 2 H); 6,84–6,89 (*m*, 1 H); 4,94 (*dd*, $J = 3,9, 6,0$, H–C(2)); 4,85 (*s*, NH); 4,75 (*d*, $J = 3,9$, H–C(1)); 4,73 (*dd*, $J = 3,5, 6,0$, H–C(3)); 4,43–4,51 (*m*, H–C(5)); 4,02–4,16 (*m*, 2 H–C(6)); 3,47 (*dd*, $J = 3,5, 7,7$, H–C(4)); 1,52, 1,42, 1,38, 1,35 (4s, 4 Me). EI-MS: 367 (13, M^{+}), 352 (7), 243 (8), 185 (100), 127 (34), 124 (31), 101 (45), 85 (32), 69 (25), 59 (31), 43 (59). Anal. ber. für $C_{18}H_{25}NO_5S$ (367,46): C 58,37, H 6,80, N 3,78, S 9,44; gef.: C 58,37, H 6,82, N 3,71, S 9,07.

2,3:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyl-chlorid (**27**) [37]. Daten des Produktes der Reaktion des Chlorolyse-Produkts von **13** mit Anilin. R_f (Hexan/AcOEt 9:1) 0,27. Schmp. 23–25°. IR (Film): 2987m, 2938w, 2909w, 1450w, 1377s, 1262m, 1211s, 1161s, 1110m, 1090s, 1088s, 1015w, 976w, 891w, 845m, 718m, 663w. 1H -NMR ($CDCl_3$): 6,08 (*s*, H–C(1)); 4,96 (*d*, $J = 5,8$, H–C(2)); 4,89 (*dd*, $J = 3,5, 5,8$, H–C(3)); 4,44 (*ddd*, $J = 4,4, 6,1, 7,8$, H–C(5)); 4,21 (*dd*, $J = 3,5, 7,8$, H–C(4)); 4,11 (*dd*, $J = 6,1, 8,9$, H–C(6)); 4,02 (*dd*, $J = 4,4, 8,9$, H–C(6)); 1,47 (*s*, 2 Me); 1,39, 1,34 (2s, 2 Me). EI-MS: 263 (33, $[M - Me]^+$), 205 (3), 185 (7), 145 (17), 127 (4), 101 (42), 85 (7), 72 (10), 59 (15), 43 (100).

Umsetzung der Chlorolyse-Produkte von 13 mit Anilin. Analog der Umsetzung der Chlorolyse-Produkte von **11**, mit den Chlorolyse-Produkten von **13** (1 mmol, *Vorschrift B*): **23/26** 9:1 (315 mg, 79%, **27** wurde nicht isoliert).

2,3:5,6-Di-O-isopropyliden-N-phenyl-β-D-mannofuranosylamin (28). Eine Lsg. von **322** mg **11** (1 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde unter Feuchtigkeitsausschluss bei –50° mit 51 µl (1 mmol) Br₂ versetzt und 30 min bei –50° gerührt. Das Gemisch wurde i. HV. bei 0° eingedampft, der Rückstand in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, bei –70° mit 182 µl (2 mmol) Anilin versetzt und 30 min bei RT. gerührt. Eindampfen der Lsg. und FC (25 g, Hexan/AcOEt 5:1) des Rückstands ergaben 240 mg (65%) **28**. *R_f* (Hexan/AcOEt 2:1) 0,55. IR (KBr): 3410w (br.), 3306s, 2981m, 2931m, 2861w, 1605s, 1514s, 1445w, 1374m, 1305m, 1259m, 1204s, 1159m, 1062s, 1010m, 928w, 849m, 758m. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 7,17–7,26 (m, 2 arom. H); 6,77–6,83 (m, 3 arom. H); 4,95–5,03 (m, NH, H–C(1)); 4,79 (dd, *J* = 3,3, 6,0, H–C(2)); 4,71 (dd, *J* = 3,3, 6,0, H–C(3)); 4,40–4,46 (m, H–C(5)); 4,08 (d, *J* = 4,6, 2 H–C(6)); 3,53 (dd, *J* = 3,3, 8,5, H–C(4)); 1,56, 1,47, 1,41, 1,38 (4s, 4 Me).

Umsetzung der Bromolyse-Produkte von 13 mit Anilin. Analog der Umsetzung der Chlorolyse-Produkte von **11**, mit den Bromolyse-Produkten von **13** (1 mmol, *Vorschrift C*): **23/26** 97:3 (303 mg, 76%).

Bestimmung der Stabilität der Chlorolyse-Produkte von 11 und 13 in CH₂Cl₂. Bei RT. wurde eine Lsg. von **11** bzw. **13** (1 mmol, *Vorschrift A* oder *B*) mit 50 mg (0,3 mmol; interner Standard für HPLC) 2,4-Dinitrobenzol versetzt (*t* = 0). Nach regelmässigen Intervallen wurden Proben entnommen, mit Anilin umgesetzt und mittels HPLC (Hexan/*t*-BuOMe 3:1, 1 ml/min) analysiert: *t_R* 10,02 (**26**), 14,01 (**23**).

N-Phenyl-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-glucopyranosylthio)sulfenamid (30). Eine Lsg. von 1,111 g (1 mmol) **20** in 10 ml CH₂Cl₂ wurde unter Feuchtigkeitsausschluss bei 0° mit 80 µl (1 mmol) SO₂Cl₂ versetzt und 1 h bei 0° gerührt. Die Lsg. wurde bei –78° mit 182 µl (2 mmol) Anilin versetzt, 1 h bei –78° gerührt, auf RT. erwärmt und eingedampft. FC (100 g, Hexan/AcOEt 9:1) des Rückstands ergab 637 mg (94%) **30**. *R_f* 0,32. IR (Film): 3315w, 3088w, 3063w, 3030m, 2906m, 2865m, 1598s, 1495s, 1472m, 1452s, 1398w, 1361m, 1321w, 1284m, 1226m, 1129s, 1072s, 1027s, 996m, 894m, 822w. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 6,90–7,49 (m, 25 H); 5,77 (s, NH); 4,94 (d, *J* = 11,0, PhCH); 4,87 (d, *J* = 11,0, PhCH); 4,83 (d, *J* = 11,0 PhCH); 4,76 (d, *J* = 9,5, H–C(1)); 4,75 (s, PhCH₂); 4,63 (d, *J* = 12,0, PhCH); 4,54 (d, *J* = 12,0, PhCH); 4,49 (d, *J* = 11,0, PhCH); 3,70 (t, *J* = 9,5, H–C(2)); 3,50–3,78 (m, 5 H). CI-MS: 680 (44, [M + 1]⁺), 617 (17), 271 (7), 214 (5), 181 (100), 154 (24), 136 (24), 107 (22).

[*(R*)-2-Chloro-2-phenylethyl*]-2,3:5,6-di-O-isopropyliden-1-thio-β-D-mannofuranosid (**31**). Bei –78° wurde eine CH₂Cl₂-Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **11** (1 mmol, *Vorschrift A*) mit 115 µl (3 mmol) Styrol versetzt, 4 h bei –78° gerührt, auf RT. erwärmt und eingedampft. FC (25 g, Hexan/*t*-BuOMe 5:1 → 3:1) des Rückstands ergab 42 mg (10%) **31** und 20 mg (5%) **31/37**. *R_f* (Hexan/*t*-BuOMe 2:1) 0,19. IR (Film): 2986m, 2935m, 2873w, 1451w, 1272m, 1263m, 1212s, 1160m, 1095m, 1068s, 1044m, 842w, 755m, 697m. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 7,33–7,44 (m, 5 arom. H); 5,06 (t, *J* = 8,0, PhCHCl); 4,73–4,81 (m, H–C(2), H–C(3)); 4,70 (d, *J* = 4,0, H–C(1)); 4,41–4,49 (m, H–C(5)); 4,13 (dd, *J* = 4,0, 8,0, H–C(6)); 4,08 (dd, *J* = 4,0, 8,0, H–C(6)); 3,51 (dd, *J* = 3,0, 8,0, H–C(4)); 3,41 (dd, *J* = 7,0, 14,0, CHS); 3,37 (dd, *J* = 7,0, 14,0, CH'S); 1,50, 1,46, 1,38, 1,34 (4s, 4 Me). EI-MS: 399 (3, [M – Me]⁺), 378 (7), 263 (8), 185 (54), 141 (17), 127 (23), 101 (88), 85 (27), 69 (16), 59 (37), 43 (100).

[*(1R*,2R*)-(2-Hydroxy-2-methylcyclohexyl)*]-2,3-O-isopropyliden-1-thio-β-D-mannofuranosid (**32**). Bei –78° wurde eine CH₂Cl₂-Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **11** (3 mmol, *Vorschrift A*) mit 354 µl (3 mmol) 1-Methylcyclohex-1-en versetzt, 2 h bei –78° gerührt, auf RT. erwärmt und eingedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml THF/1N wässr. HCl 1:1 aufgenommen, 5 h bei RT. gerührt und mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert. Die org. Phase wurde abgetrennt, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. FC (50 g, AcOEt/MeOH 99:1) des Rückstands ergab 347 mg (33%) **32**. *R_f* (AcOEt/MeOH/H₂O 90:9:1) 0,66. IR (KBr): 3400s, 2970m, 2920s, 2850m, 1635w, 1458w, 1378s, 1329w, 1266m, 1210s, 1165s, 1134m, 1089s, 1034s, 972m, 949w, 922m, 888m, 857m, 807w, 758w, 710w, 678w, 635w, 602w, 552w. ¹H-NMR (CDCl₃): 4,80–4,86 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,08–4,14 (m, H–C(5)); 2,90 (ddd, *J* = 3,0, 6,0, 12,0, H–C(6)); 3,78 (ddd, *J* = 5,0, 6,0, 12,0, H–C(6)); 3,66 (dd, *J* = 4,0, 8,0, H–C(4)); 2,97 (dd, *J* = 4,0, 13,0, CHS); 2,71 (d, *J* = 5,3, OH); 2,60 (s, OH); 2,10–2,22 (m, 2 H); 1,27–1,89 (m, 7 H); 1,55, 1,36, 1,23 (3s, 3 Me). ¹³C-NMR (CDCl₃): 113,05, 88,17, 82,40, 80,65, 80,41, 72,78, 69,64, 64,19, 57,98, 40,17, 33,16, 26,28, 25,62, 24,78, 23,32, 21,96. CI-MS: 366 (100, [M + NH₄]⁺), 348 (49), 331 (61), 313 (13), 290 (8), 273 (39), 254 (9), 238 (12), 220 (12), 112 (9). Anal. ber. für C₁₆H₂₈O₆S · 0,23 H₂O (352,59): C 54,50, H 8,14, S 9,09, H₂O 1,17; gef.: C 54,20, H 8,03, S 9,00, H₂O 0,81.

[*(R*)- und (S*)-2-Chloro-1-(hydroxymethyl)ethyl*]-2,3:5,6-di-O-isopropyliden-1-thio-β-D-mannofuranosid (**33a** und **33b**). Bei –78° wurde eine CH₂Cl₂-Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **11** (1 mmol, *Vorschrift A*) mit 165 µl (1 mmol) (Allyloxy)trimethylsilan versetzt und 16 h gerührt, wobei sich das i-PrOH/Trockeneis-Bad langsam auf RT. erwärmte. Nach Zugabe von 1 g (1 mmol) Bu₄NF auf Kieselgel (*Fluka*) wurde das Gemisch 1 h bei RT. gerührt, der Festkörper abfiltriert und das Filtrat eingedampft. FC (25 g, Hexan/AcOEt 1:1) ergab 211 mg (57%) **33a/33b** 6:4 (¹H-NMR), das chromatographisch nicht getrennt werden konnte. *R_f* 0,27. ¹H-NMR (CDCl₃): 4,78–4,86 (m H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,45–4,53 (m, H–C(5)); 3,73–4,18 (m, 6 H); 3,64 (dd, *J* = 4,0, 8,0, 0,6 H);

3,63 (*dd*, $J = 4,0, 8,0, 0,4$ H, H–C(4)); 3,21–3,34 (*m*, CHS); 2,58–2,69 (*m*, 0,4 H); 2,38–2,48 (*m*, 0,6 H, OH); 1,52, 1,45, 1,39, 1,35 (4s, 4 Me). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 113,48, 109,30, 87,01 (**33b**), 85,73 (**33a**), 82,32 (**33a**), 82,14 (**33b**), 81,72, 80,10 (**33b**), 80,03 (**33a**), 72,90, 66,73, 63,36 (**33b**), 62,49 (**33a**), 50,77 (**33b**), 49,58 (**33a**), 44,44 (**33a**), 44,25 (**33b**), 26,94, 25,70, 25,21, 24,67. EI-MS: 353 (9, $[M - \text{Me}]^+$), 317 (2), 263 (6), 185 (46), 141 (13), 127 (17), 101 (73), 85 (23), 81 (15), 69 (13), 59 (40), 43 (100), 29 (23).

$[(1R^*,2S^*)\text{-} \text{ und } (1S^*,2R^*)\text{-}2\text{-Chloro-1-(hydroxymethyl)propyl}]\text{-}2,3:5,6\text{-di-O-isopropyliden-1-thio-}\beta\text{-D-mannofuranosid}$ (**34a** und **34b**). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **11** (3 mmol, *Vorschrift A*) mit 2,16 g (15 mmol) $\{[(E)\text{-But-2-enyl}]\text{oxy}\}$ trimethylsilan versetzt und 16 h gerührt, wobei sich das *i*-PrOH/Trockeneis-Bad langsam auf RT. erwärmte. Aufarbeiten (15 g (15 mmol) Bu_4NF) wie bei **33a/33b** und FC (25 g, Hexan/*t*-BuOMe 1:1) ergaben 233 mg (20%) **34a** und 63 mg (6%) **34b**.

Daten von 34a: R_f 0,30. Schmp. $90\text{--}91^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -50,4$ ($c = 1,0$, CHCl_3). IR (KBr): 3454s, 2982m, 2950m, 2882w, 1450w, 1379s, 1272m, 1247m, 1211s, 1160s, 1107s, 1069s, 1019m, 993m, 932w, 882w, 856w, 835w. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 4,81–4,86 (*m*, H–C(1), H–C(2)); 4,78 (*dd*, $J = 3,5, 5,8$, H–C(3)); 4,44 (*ddd*, $J = 4,4, 6,1, 7,3$, H–C(5)); 4,28 (*quint.*, $J = 6,8$, CHCl); 4,10 (*dd*, $J = 6,1, 8,8$, H–C(6)); 4,04 (*dd*, $J = 4,4, 8,8$, H'–C(6)); 3,94–4,00 (*m*, 1 H); 3,63–3,88 (*m*, 1 H); 3,61 (*dd*, $J = 3,5, 7,3$, H–C(4)); 3,14 (*dt*, 4,1, 6,8, CHS); 2,87 (*dd*, $J = 4,7, 8,8$, OH); 1,63 (*d*, $J = 6,6$, Me); 1,53, 1,44, 1,37, 1,36 (4s, 4 Me). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 113,51, 109,31, 87,78, 82,12, 81,75, 80,20, 72,95, 66,75, 64,03, 58,01, 57,92, 26,96, 25,81, 25,27, 24,79, 22,91. EI-MS: 367 (6, $[M - \text{Me}]^+$), 316 (4), 243 (4), 227 (2), 185 (39), 141 (11), 127 (16), 101 (63), 85 (23), 71 (17), 59 (42), 43 (100), 31 (14). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ClO}_6\text{S}$ (382,90): C 50,19, H 7,11, Cl 9,26, S 8,37; gef.: C 50,20, H 7,17, Cl 9,10, S 8,27.

Daten von 34b: R_f 0,18. ^1H -NMR (CDCl_3): 4,89 (*d*, $J = 3,7$, H–C(1)); 4,74–4,85 (*m*, H–C(2), H–C(3)); 4,43–4,54 (*m*, H–C(5), CHCl); 3,76–4,17 (*m*, 4 H); 3,60 (*dd*, $J = 3,5, 7,2$, H–C(4)); 3,25 (*ddd*, $J = 3,0, 6,0, 8,0$, CHS); 2,54 (*dd*, $J = 5,0, 8,0$, OH); 1,62 (*d*, $J = 6,7$, Me); 1,54, 1,44, 1,38, 1,35 (4s, 4 Me). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 113,60, 109,40, 86,46, 82,49, 81,72, 80,30, 73,16, 66,85, 63,04, 58,60, 55,45, 27,08, 25,93, 25,43, 24,91, 22,14.

$[(R^*)\text{-}2\text{-Chloro-1-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl}]\text{-}2,3:5,6\text{-di-O-isopropyliden-1-thio-}\beta\text{-D-mannofuranosid}$ (**35**). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **11** (3 mmol, *Vorschrift A*) mit 475 mg (3 mmol) (3-Methylbut-2-enyloxy)trimethylsilan versetzt und 16 h gerührt, wobei sich das *i*-PrOH/Trockeneis-Bad langsam auf RT. erwärmte. Aufarbeiten (3 g (3 mmol) Bu_4NF) wie bei **33a/33b** und FC (50 g, Hexan/AcOEt 2:1) ergaben 500 mg (42%) **35**. R_f 0,17. Schmp. $114\text{--}115^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -59,3$ ($c = 1,0$, CHCl_3). IR (KBr): 3472m, 2987m, 2939m, 2878w, 1455w, 1372s, 1261m, 1215s, 1163m, 1120s, 1104s, 1071s, 1037s, 1005w, 940m, 909w, 886w, 843m. ^1H -NMR (CDCl_3): 4,85 (*dd*, $J = 3,7, 6,0$, H–C(2)); 4,79 (*dd*, $J = 3,4, 6,0$, H–C(3)); 4,75 (*d*, $J = 3,7$, H–C(1)); 4,44 (*ddd*, $J = 4,6, 6,0, 7,4$, H–C(5)); 4,31 (*dd*, $J = 4,0, 11,5$, CHOH); 4,20 (*dd*, $J = 6,0, 8,9$, H–C(6)); 4,08 (*dd*, $J = 4,6, 8,9$, H'–C(6)); 3,74 (*dd*, $J = 8,8, 11,5$, CH'OH); 3,61 (*dd*, $J = 3,4, 7,4$, H–C(4)); 3,13 (*dd*, $J = 4,0, 8,8$, CHS); 3,00 (*m*, OH); 1,76, 1,65, 1,54, 1,44, 1,37, 1,36 (6s, 6 Me). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 113,71, 109,49, 89,11, 82,06, 81,85, 80,48, 73,02, 71,27, 66,91, 64,32, 63,87, 32,17, 30,01, 27,13, 25,95, 25,40, 24,91. EI-MS: 381 (3, $[M - \text{Me}]^+$), 330 (8), 272 (1), 263 (81), 243 (4), 227 (2), 185 (44), 127 (20), 101 (58), 85 (33), 69 (17), 59 (43), 43 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{ClO}_6\text{S}$ (396,93): C 51,44, H 7,36, Cl 8,93, S 8,08; gef.: C 51,37, H 7,52, Cl 8,80, S 8,09.

$[(S)\text{-} \text{ und } (R)\text{-}2\text{-Bromo-2-phenylethyl}]\text{-}(2,3:5,6\text{-di-O-isopropyliden-}\beta\text{-D-mannofuranosyl})\text{-disulfid}$ (**36a** bzw. **36b**). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Bromolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift C*) mit 230 μl (2 mmol) Styrol versetzt und 4 h bei -78° gerührt. Eindampfen und FC (25 g, Hexan/AcOEt 5:1) ergaben 383 mg (78%) **36a/36b** 93:7 (HPLC). R_f 0,18. t_R (Hexan/*t*-BuOMe 2:1, 1 ml/min) 4,34 (**36b**), 5,48 (**36a**). IR (Film): 3479w, 3028w, 2980m, 2936m, 2875w, 1455m, 1376m, 1262m, 1225s, 1160s, 1120m, 1095s, 1068s, 1039m, 971w, 938w, 883m, 842m, 765w, 696m, 635m. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): 7,30–7,40 (*m*, 5 H); 5,44 (*dd*, $J = 7,0, 8,5$, PhCHBr); 4,74–4,81 (*m*, H–C(2), H–C(3)); 4,69 (*d*, $J = 3,5$, H–C(1)); 4,47 (*dt*, $J = 7,0, 5,5$, H–C(5)); 4,10 (*d*, $J = 5,5, 2$ H–C(6)); 3,59–3,65 (*m*, H–C(4), CH_2S); 1,51, 1,45, 1,39, 1,33 (4s, 4 Me). EI-MS: 475 (2, $[M - \text{Me}]^+$), 416 (0,3), 293 (1), 243 (11), 185 (100), 168 (11), 127 (27), 104 (55), 85 (25), 69 (16), 59 (33), 57 (7), 43 (56). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BrO}_5\text{S}_2$ (491,46): C 48,88, H 5,54, Br 16,26, S 13,05; gef.: C 48,64, H 5,45, Br 16,38, S 12,92.

$[(S)\text{-} \text{ und } (R)\text{-}2\text{-Chloro-2-phenylethyl}]\text{-}(2,3:5,6\text{-di-O-isopropyliden-}\beta\text{-D-mannofuranosyl})\text{-disulfid}$ (**37a** bzw. **37b**). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (4 mmol, *Vorschrift B*) mit 920 μl (8 mmol) Styrol versetzt und 4 h bei -78° gerührt. FC (100 g, Hexan/*t*-BuOMe 4:1) des Eindampfückstands ergab 179 mg (10%) **37b**, 286 mg (16%) **37a/37b** und 1,25 g (70%) **37a**. HPLC: **37a/37b** (Rohprodukt) 88:12.

Daten von 37a: R_f 0,18. t_R (Hexan/*t*-BuOMe 2:1, 1,5 ml/min) 7,28. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 27,2$ ($c = 0,66$, CHCl_3). IR (Film): 2986m, 2935m, 2875w, 1454w, 1276m, 1259m, 1211s, 1160m, 1095m, 1068s, 1040m, 884w, 842w, 758m, 698m. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): 7,35–7,39 (*m*, 5 H); 5,31 (*t*, $J = 8,0$, PhCHCl); 4,73–4,83 (*m*, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,44 (*dt*, $J = 8,0, 5,8$, H–C(5)); 4,06 (*d*, $J = 5,8, 2$ H–C(6)); 3,61 (*dd*, $J = 4,0, 8,0$ H–C(4)); 3,46 (*dd*, $J = 8,0, 12,0$, CHS); 3,41 (*dd*, $J = 8,0, 12,0$, CH'S); 1,52, 1,42, 1,38, 1,34 (4s, 4 Me). EI-MS: 431 ($[M - \text{Me}]^+$, 3),

263 (79), 243 (8), 185 (77), 135 (14), 127 (24), 104 (48), 101 (53), 85 (25), 69 (18), 59 (31), 43 (100). Anal. ber. für $C_{20}H_{27}ClO_5S_2$ (447,00): C 53,74, H 6,09, Cl 7,93, S 14,34; gef.: C 53,63, H 6,12, Cl 8,07, S 14,44.

Daten von 37b: R_f 0,23. t_R 5,72. IR (Film): 2983m, 2941m, 2815w, 1474w, 1279m, 1261m, 1211s, 1165m, 1095m, 1065s, 1043m, 884w, 842w, 760m, 698m. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 7,33–7,41 (m, 5 H); 5,35 (t, J = 8,0, $PhCHCl$); 4,80–4,93 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,51 (dt, J = 8,0, 5,4, H–C(5)); 4,13 (d, J = 5,4, 2 H–C(6)); 3,62 (dd, J = 3,0, 8,0, H–C(4)); 3,50 (dd, J = 8,0, 14,0, CHS); 3,34 (dd, J = 8,0, 14,0, CH'S); 1,54, 1,44, 1,39, 1,34 (4s, 4 Me). EI-MS: 431 (2, $[M - Me]^+$), 263 (79), 243 (11), 185 (65), 135 (22), 127 (24), 104 (41), 101 (55), 85 (25), 69 (26), 59 (27), 43 (100).

[(S)- und (R)-2-Chloro-2-phenylethyl]-(2,3:5,6-di-O-cyclohexyldien- β -D-mannofuranosyl)-disulfid (38a bzw. 38b). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **16** (1 mmol, *Vorschrift B*) mit 150 μ l (1,3 mmol) Styrol versetzt und 3 h bei -78° gerührt. FC (25 g, Hexan/AcOEt 9:1) des Eindampfrückstands ergab 369 mg (70%) **38a/38b** 88:12 (HPLC). R_f 0,13. t_R (Hexan/*t*-BuOMe 5:1, 1 ml/min) 5,73 (**38b**), 7,70 (**38a**). IR (Film): 2936s, 2859m, 1494w, 1451m, 1367m, 1332w, 1283m, 1254m, 1228m, 1163s, 1102s, 1037s, 947s, 910m, 847m, 805w, 772w, 727w, 700m, 678w. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7,32–7,42 (m, 5 H); 5,33 (t, J = 7,5, CHCl); 4,78 (dd, J = 3,9, 5,9, H–C(2)); 4,86 (d, J = 3,9, 0,12 H); 4,73 (d, J = 3,9, 0,88 H, H–C(1)); 4,71–4,74 (m, H–C(3)); 4,45 (q, J = 5,9, H–C(5)); 4,11 (d, J = 5,9, 0,24 H); 4,06 (d, J = 5,9, 1,76 H, 2 H–C(6)); 3,67 (dd, J = 3,4, 5,9, 0,88 H), 3,64 (dd, J = 3,4, 5,9, 0,12 H, H–C(4)); 3,49 (dd, J = 7,5, 14,4, 0,12 H), 3,46 (dd, J = 7,5, 14,4, 0,88 H, CHS); 3,41 (dd, J = 7,5, 14,4, 0,88 H), 3,32 (dd, J = 7,5, 14,4, 0,12 H, CH'S); 1,25–1,74 (m, 20 H). EI-MS: 526 (0,4, M^+), 494 (0,3), 483 (1), 422 (0,4), 388 (1), 356 (3), 323 (18), 225 (100), 141 (34), 127 (15), 104 (54), 99 (33), 81 (34), 69 (25), 55 (47), 41 (23).

[(R)- und (S)-2-Chloro-2-phenylethyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyl)-disulfid (39a bzw. 39b). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **15** (1 mmol, *Vorschrift B*) mit 230 μ l (2 mmol) Styrol versetzt und 2 h bei -78° gerührt. FC (25 g, Hexan/AcOEt 9:1) des Eindampfrückstands ergab 170 mg (38%) **39a/39b** 70:30 (1H -NMR). R_f 0,15. IR (Film): 2936m, 2882m, 1455m, 1376s, 1301w, 1258m, 1211s, 1160s, 1114m, 1071s, 1001w, 974m, 947w, 888m, 843m, 739m, 700s. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 7,35–7,46 (m, 5 H); 5,38 (s, 0, 3 H), 5,34 (s, 0, 7 H, H–C(1)); 5,15 (t, J = 7,5, 0,3 H), 5,13 (t, J = 7,5, 0,7 H, $PhCHCl$); 4,70–4,83 (m, H–C(2), H–C(3)); 4,43–4,52 (m, H–C(5)); 3,99–4,17 (m, 3 H); 3,54 (dd, J = 6,5, 14,0, 0,3 H), 3,46 (dd, J = 7,5, 14,5, 0,7 H, CHS); 3,39 (dd, J = 7,5, 14,5, 0,7 H), 3,34 (dd, J = 8,0, 14,0, 0,3 H, CH'S); 1,49, 1,44, 1,40, 1,38, 1,36, 1,33, (6s, 4 Me). EI-MS: 431 (1, M^+), 293 (0,5), 243 (9), 185 (100), 127 (27), 101 (42), 85 (23), 69 (19), 59 (28), 43 (70). Anal. ber. für $C_{20}H_{27}ClO_5S_2$ (447,00): C 53,74, H 6,09, Cl 7,93, S 14,34; gef.: C 53,48, H 6,20, Cl 7,95, S 14,19.

[(S)- und (R)-2-Chloro-2-phenylethyl]-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-disulfid (40a bzw. 40b). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **20** (0,5 mmol, *Vorschrift B*) mit 116 μ l (1 mmol) Styrol versetzt und 3 h bei -78° sowie weitere 12 h unter Aufwärmen des *i*-PrOH/Trockeneis-Bades gerührt. FC (25 g, Hexan/AcOEt 9:1) des Eindampfrückstands ergab 302 mg (83%) **40a/40b** 60:40 (HPLC). R_f 0,25. t_R (Hexan/*t*-BuOMe 5:1, 1 ml/min): 3,28 (**40a**), 3,64 (**40b**). IR (Film): 3430w, 3080w, 3050w, 3015w, 2908m, 2850w, 1495m, 1361m, 1159m, 1120m, 1084s, 1026m, 997m, 880w, 748s, 699s. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 7,15–7,37 (m 25 H); 5,43 (t, J = 7,5, 0,4 H), 5,42 (t, J = 7,5, 0,6 H, $PhCHCl$); 4,71–4,92 (m, 5 H); 4,34–4,56 (m, 4 H); 3,64–3,84 (m, 5 H); 3,48–3,57 (m, 2 H); 3,37 (dd, J = 7,5, 14,5, 0,4 H), 3,36 (dd, J = 7,5, 14,5, 0,6 H, CHS). FAB-MS: 817 (3, $[M + PhCH_2]^+$), 727 (13, M^+), 619 (6), 557 (14), 523 (14), 431 (15), 415 (100), 391 (48), 341 (13), 325 (22), 307 (84). Anal. ber. für $C_{42}H_{43}ClO_5S_2$ (727,37): C 69,35, H 5,96, Cl 4,87, S 8,82; gef.: C 69,29, H 6,02, Cl 4,92, S 8,56.

[(R*)- und (S*)-2-Chloro-1-(trityloxymethyl)ethyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl)-disulfid (41a und 41b). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift B*) mit 300 mg (1 mmol) Allyl-trityl-ether versetzt und 2 h bei -30 bis -20° gerührt. Eindampfen und FC (25 g, Hexan/*t*-BuOMe 4:1) ergaben 328 mg (51%) **41a/41b** 59:41 (HPLC). R_f 0,22. t_R (Hexan/*t*-BuOMe 2:1, 1 ml/min) 9,11 (**41b**), 8,64 (**41a**). IR (KBr): 2990m, 2938w, 2873w, 1490w, 1448m, 1375m, 1260m, 1211s, 1160m, 1096s, 1069s, 1036m, 936w, 842w, 745m, 704s, 631m. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7,23–7,46 (m, 15 H); 4,66–4,81 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,36–4,46 (m, H–C(5)); 3,91–4,16 (m, 2 H–C(6), CH_2Cl); 3,44–3,54 (m, H–C(4), CH_2OTr); 3,17–3,22 (m, CHS); 1,49 (1,77 H), 1,48 (1,23 H), 1,45 (1,77 H), 1,41 (1,23 H), 1,38 (1,77 H), 1,36 (1,23 H), 1,34 (1,77 H), 1,32 (1,23 H, 8s, 4 Me). EI-MS: 627 (1, $[M - Me]^+$), 243 (82), 185 (100), 165 (39), 127 (26), 101 (33), 85 (19), 73 (19), 59 (23), 43 (57). Anal. ber. für $C_{34}H_{39}ClO_6S_2$ (643,25): C 63,49, H 6,11, Cl 5,51, S 9,97; gef.: C 63,48, H 6,41, Cl 5,63, S 9,59.

[(R*)- und (S*)-2-Bromo-1-(trityloxymethyl)ethyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl)-disulfid (42a und 42b). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Bromolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift C*) mit 300 mg (1 mmol) (Allyl)tritylether versetzt und 16 h gerührt, wobei sich das *i*-PrOH/Trockeneis-Bad langsam auf RT. erwärmte. Eindampfen und FC (25 g, Hexan/AcOEt 5:1) ergaben 337 mg (49%) **42a/42b** 56:44 (HPLC). R_f 0,28. t_R (Hexan/*t*-BuOMe 2:1, 1 ml/min) 6,82 (**42a**), 7,05 (**42b**). IR (KBr): 2985w, 2934w, 2865w, 1490w, 1448m,

1376m, 1261w, 1211s, 1158m, 1095s, 1067s, 1035m, 935w, 843w, 765m, 746m, 704s, 631m. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,22–7,50 (m, 15 H); 4,59–4,80 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,45 (ddd, $J = 4,5, 6,0, 8,0, 0,44$ H), 4,39 (ddd, $J = 4,5, 6,0, 8,0, 0,56$ H–C(5)); 3,75–4,17 (m, 4 H); 3,36–3,46 (m, 3 H); 3,16–3,30 (m, CHS); 1,45 (1,68 H), 1,41 (1,32 H), 1,38 (1,68 H), 1,36 (1,32 H), 1,34, 1,32 (6s, 4 Me). Anal. ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{BrO}_6\text{S}_2$ (687,70): C 59,38, H 5,72, Br 11,62, S 9,32; gef.: C 59,26, H 6,09, Br 11,69, S 9,03.

[(R^*) - und (S^*) -2-Chloro-1-(hydroxymethyl)ethyl]- $(2,3:5,6\text{-di-O-cyclohexylen-}\beta\text{-D-mannofuranosyl})$ -disulfid (**43a** und **43b**). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **16** (0,47 mmol, *Vorschrift B*) mit 165 μl (1 mmol) (Allyloxy)trimethylsilan versetzt und 16 h gerührt, wobei sich das *i*-PrOH/Trockeneis-Bad langsam auf RT. erwärmte. Nach Zugabe von 1 g (1 mmol) Bu_4NF auf Kieselgel wurde das Gemisch 1 h bei RT. gerührt, der Festkörper abfiltriert und das Filtrat eingedampft. FC (25 g, Hexan/AcOEt 3:1) ergab 160 mg (71%) **43a/43b** 60:40 ($^1\text{H-NMR}$). R_f 0,27. IR (Film): 3460w, 2932s, 2856m, 1448m, 1367m, 1332w, 1282m, 1250w, 1230w, 1163s, 1098s, 1041s, 946s, 910m, 847w. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,75–4,94 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,48 (q, $J = 6,0, 0,6$ H), 4,47 (q, $J = 6,0, 0,4$ H, H–C(5)); 3,74–4,13 (m, 6 H); 3,73 (dd, $J = 2,2, 5,5, 0,4$ H), 3,68 (dd, $J = 3,5, 6,5, 0,6$ H, H–C(4)); 3,19–3,29 (m, CHS); 2,80 (t, $J = 6,0, 0,6$ H), 2,28 (t, $J = 6,0, 0,4$ H, OH); 1,28–1,80 (m, 20 H). EI-MS: 437 ($[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$, 3), 388 (3), 323 (17), 225 (100), 165 (11), 141 (37), 127 (18), 99 (40), 81 (56), 69 (46), 55 (80), 41 (42), 29 (18). Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ClO}_6\text{S}_2$ (481,06): C 52,43, H 6,91, Cl 7,37, S 13,33; gef.: C 52,51, H 7,08, Cl 7,14, S 13,46.

[(R^*) - und (S^*) -1-(Chloromethyl)-2,2-dimethylpropyl]- $(2,3:5,6\text{-di-O-isopropyliden-}\beta\text{-D-mannofuranosyl})$ -disulfid (**44a** und **44b**). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift B*) mit 260 μl (2 mmol) 3,3-Dimethylbut-1-en versetzt und 6 h bei -78° gerührt. FC (25 g, Hexan/AcOEt 6:1) des Eindampfrückstands ergab 325 mg (76%) **44a/44b** 55:45 ($^1\text{H-NMR}$). R_f 0,18. IR (Film): 2981m, 2961m, 2935m, 2873w, 1465w, 1375s, 1262m, 1211s, 1161m, 1120m, 1096s, 1041m, 975w, 938w, 890w, 884m, 757w. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 4,94 (d, $J = 3,5, 0,55$ H), 4,90 (d, $J = 3,5, 0,45$ H, H–C(1)); 4,85 (dd, $J = 3,5, 6,0$, H–C(2)); 4,77 (dd, $J = 3,5, 6,0$, H–C(3)); 4,48 (ddd, $J = 5,0, 6,0, 7,5$, H–C(5)); 4,13–4,21 (m, 2 H–C(6)); 4,04 (dd, $J = 4,5, 12,0, 0,45$ H), 3,99 (dd, $J = 4,5, 12,0, 0,55$ H, CHCl); 3,86 (dd, $J = 6,8, 12,0, 0,45$ H), 3,82 (dd, $J = 7,0, 12,0, 0,55$ H, CH'Cl); 3,55 (dd, $J = 3,5, 7,5, 0,45$ H), 3,54 (dd, $J = 3,5, 7,5, 0,55$ H, H–C(4)); 2,98 (dd, $J = 4,7, 7,0, 0,45$ H), 2,95 (dd, $J = 4,7, 7,0, 0,55$ H, CHS); 1,51, 1,45, 1,38, 1,35 (4s, 4 Me); 1,08 (s, *t*-Bu). EI-MS: 411 (6, $[\text{M} - \text{Me}]^+$), 243 (11), 185 (100), 127 (43), 101 (59), 85 (46), 69 (35), 59 (51), 43 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{ClO}_5\text{S}_2$ (427,01): C 50,63, H 7,32, Cl 8,30, S 15,02; gef.: C 50,34, H 7,32, Cl 8,57, S 14,98.

[(R^*) - und (S^*) -1-(Bromomethyl)-2,2-dimethylpropyl]- $(2,3:5,6\text{-di-O-isopropyliden-}\beta\text{-D-mannofuranosyl})$ -disulfid (**45a** und **45b**). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Bromolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift C*) mit 260 μl (2 mmol) 3,3-Dimethylbut-1-en versetzt und 6 h bei -78° gerührt. FC (25 g, Hexan/AcOEt 7:1) des Eindampfrückstands ergab 321 mg (68%) **45a/45b** 1:1 ($^1\text{H-NMR}$). R_f 0,21. IR (Film): 2966m, 2872m, 1472w, 1373s, 1259m, 1211s, 1160m, 1110m, 1096s, 1070s, 1041m, 940w, 890w, 844w. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 4,97 (d, $J = 3,7, 0,5$ H), 4,94 (d, $J = 3,7, 0,5$ H, H–C(1)); 4,90 (dd, $J = 3,7, 6,0$, H–C(2)); 4,80 (dd, $J = 3,5, 6,0$, H–C(3)); 4,48 (dt, 8,0, 5,0, H–C(5)); 4,14–4,18 (m, 2 H–C(6)); 3,97 (dd, $J = 4,5, 11,5, 0,5$ H), 3,92 (dd, $J = 4,5, 11,5, 0,5$ H, CHBr); 3,74 (dd, $J = 8,0, 11,5$, CH'Br); 3,54 (dd, $J = 3,5, 8,0, 0,5$ H); 3,53 (dd, $J = 3,5, 8,0, 0,5$ H, H–C(4)); 3,02 (dd, $J = 4,0, 8,0$, CHS); 1,51, 1,45, 1,38, 1,34 (4s, 4 Me); 1,09 (s, *t*-Bu). EI-MS: 455 (2, $[\text{M} - \text{Me}]^+$), 307 (4), 261 (2), 243 (6), 185 (80), 127 (27), 101 (56), 85 (25), 69 (36), 57 (36), 43 (100), 29 (17). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{BrO}_5\text{S}_2$ (471,47): C 45,86, H 6,63, Br 16,95, S 13,60; gef.: C 45,56, H 6,76, Br 17,20, S 13,71.

[$(1R,2S)$ - und $(1S,2R)$ -2-Chloro-1-(trityloxymethyl)propyl]- $(2,3:5,6\text{-di-O-isopropyliden-}\beta\text{-D-mannofuranosyl})$ -disulfid (**46a** bzw. **46b**). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (0,5 mmol, *Vorschrift B*) mit 157 mg (0,5 mmol) [(*E*)-But-2-enyl]-trityl-ether versetzt und 16 h gerührt, wobei sich das *i*-PrOH/Trockeneis-Bad langsam auf RT. erwärmte. FC (25 g, Hexan/AcOEt 2:1) des Eindampfrückstands ergab 188 mg (57%) **46a/46b** 83:17 (HPLC). R_f 0,13. t_R (Hexan/*t*-BuOMe 2:1, 1 ml/min) 5,92 (**46a**), 6,29 (**46b**). IR (KBr): 2985m, 2920m, 2860w, 1485m, 1448m, 1377m, 1264m, 1212s, 1159m, 1095s, 1069s, 1034m, 935w, 900w, 842m, 751s, 705s, 631m. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,24–7,48 (m, 15 H); 4,80 (d, $J = 4,0, 0,17$ H), 4,75 (d, $J = 4,0, 0,83$ H, H–C(1)); 4,66 (dd, $J = 3,5, 6,0$, H–C(3)); 4,53 (dd, $J = 4,0, 6,0$, H–C(2)); 4,30–4,42 (m, H–C(5), CHCl); 4,04 (dd, $J = 6,0, 9,0$, H–C(6)); 3,93 (dd, $J = 4,5, 9,0$ H'–C(6)); 3,65 (dd, $J = 5,0, 10,0$, CHOTr); 3,50 (dd, $J = 6,0, 10,0$ CH'OTr); 3,34 (dd, $J = 3,5, 8,0$, H–C(4)); 3,06 (ddd, $J = 5,0, 6,0, 8,0$, CHS); 1,59 (d, $J = 6,6$, Me); 1,47, 1,41, 1,36, 1,31 (4s, 4 Me). Anal. ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{ClO}_6\text{S}_2$ (657,28): C 63,96, H 6,29, Cl 5,39, S 9,76; gef.: C 63,74, H 6,25, Cl 5,45, S 9,69.

[(R) - und (S) -2-Chloro-2-methyl-1-(trityloxymethyl)propyl]- $(2,3:5,6\text{-di-O-isopropyliden-}\beta\text{-D-mannofuranosyl})$ -disulfid (**47a** bzw. **47b**). Bei -78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (0,5 mmol, *Vorschrift B*) mit 164 mg (0,5 mmol) (3-Methylbut-2-en-1-yl)-trityl-ether versetzt und 3 h bei -78° gerührt. FC (25 g, Hexan/AcOEt 5:1) des Eindampfrückstands ergab 128 mg (38%) **47a/47b** 85:15 (HPLC). Aus Hexan kristallisierten 71 mg (21%) **47a** aus. R_f 0,18. t_R (Hexan/*t*-BuOMe 2:1, 1 ml/min) 5,53 (**47a**), 6,42 (**47b**).

Daten von 47a: Schmp. 138°. $[\alpha]_D^{20} = -45,2$ ($c = 0,5$, CHCl_3). IR (KBr): 3050w, 2980m, 2934m, 2878w, 1595w, 1491m, 1448m, 1374m, 1258m, 1211s, 1159m, 1095s, 1069s, 1035m, 980w, 943w, 900w, 844m, 777m, 746m, 703s, 633m. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 7,22–7,48 (m, 15 H); 4,88 (d, $J = 3,7$, H–C(1)); 4,67 (dd, $J = 3,5$, 6,0 H–C(3)); 4,59 (dd, $J = 3,7$, 6,0, H–C(2)); 4,37 (ddd, $J = 4,5$, 6,0, 8,0, H–C(5)); 4,04 (dd, $J = 6,0$, 8,5, H–C(6)); 3,84 (dd, $J = 4,5$, 8,5, H'–C(6)); 3,82 (dd, $J = 4,0$, 10,5, CHOTr); 3,32 (dd, $J = 5,5$, 10,5, CH'OTr); 3,30 (dd, $J = 3,5$, 8,0, H–C(4)); 3,27 (dd, $J = 4,0$, 6,0, CHS); 1,73, 1,56, 1,48, 1,40, 1,36, 1,32 (6s, 6 Me). Anal. ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{ClO}_6\text{S}_2$ (671,31): C 64,41, H 6,46, Cl 5,28, S 9,55; gef.: C 64,13, H 6,57, Cl 5,13, S 9,54.

Daten von 47a/47b 2:1 (Mutterlauge). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 7,22–7,48 (m, 15 H); 5,06 (d, $J = 3,7$, 0,33 H), 4,88 (d, $J = 3,7$, 0,67 H, H–C(1)); 4,56–4,76 (m, H–C(2), H–C(3)); 4,37 (ddd, $J = 4,5$, 6,0, 8,0, H–C(5)); 4,04 (dd, $J = 6,0$, 8,5, H–C(6)); 3,84 (dd, $J = 4,5$, 8,5, H'–C(6)); 3,82 (dd, $J = 4,0$, 10,5, CHOTr); 3,32 (dd, $J = 5,5$, 10,5, CH'OTr); 3,30 (dd, $J = 3,5$, 8,0, 0,67 H), 3,11 (dd, $J = 3,5$, 8,0, 0,33 H, H–C(4)); 3,25–3,45 (m, CHS); 1,73, 1,56, 1,48, 1,40, 1,36, 1,32 (6s, 6 Me).

[(1R,2S)- und (1S,2R)-2-Chloro-1-methyl-2-phenylethyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (48a bzw. 48b). Bei –78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift B*) mit 260 µl (2 mmol) (*E*)-1-Phenylprop-1-en versetzt und 3 h bei –78° gerührt. FC (60 g silanisierter Kieselgel 60, 0,046–0,063 mm, Merck; Hexan/AcOEt 95:5) des Eindampfdruckstands ergab 156 mg (35%) **48a/48b** 93:7 (HPLC). t_R (Hexan/*t*-BuOMe 2:1, 1 ml/min) 7,01 (**48b**), 8,32 (**48a**). IR (Film): 2980m, 2935w, 2874w, 1495w, 1452w, 1376m, 1260m, 1211s, 1158m, 1120m, 1100s, 1071s, 1041m, 975w, 936w, 884w, 841m, 811w, 759w, 703m. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 7,29–7,40 (m, 5 H); 5,39 (d, $J = 5,9$, PhCHCl); 4,86 (dd, $J = 3,8$, 6,0, H–C(2)); 4,79 (dd, $J = 3,5$, 6,0, H–C(3)); 4,72 (d, $J = 3,8$, H–C(1)); 4,51 (ddd, $J = 5,0$, 6,0, 7,0, H–C(5)); 4,14 (dd, $J = 6,0$, 9,0, H–C(6)); 4,10 (dd, $J = 5,0$, 9,0, H'–C(6)); 3,61 (dd, $J = 3,5$, 7,0, H–C(4)); 3,44 (dq, $J = 6,0$, 7,0, CHS); 1,53, 1,43, 1,39, 1,35, (4s, 4 Me); 1,42 (d, $J = 7,0$, Me). EI-MS: 445 (4, $[M - \text{Me}]^+$), 355 (1), 303 (2), 243 (11), 185 (100), 153 (13), 127 (38), 117 (49), 101 (60), 85 (42), 69 (30), 59 (50), 43 (100).

[(1R,1'S)- und (1S,1'R)-1-(1'-Chloroethyl)butyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (49a bzw. 49b) und [(1R,2S)- und (1S,2R)-2-Chloro-1-methylpentyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (50a bzw. 50b). Bei –78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift B*) mit 249 µl (2 mmol) (*E*)-Hex-2-en versetzt und 1 h bei –78° gerührt. FC (25 g, Hexan/AcOEt 9:1) des Eindampfdruckstands ergab 329 mg (77%) **49a/49b/50a/50b** 49:8:39:4 (GC). R_f 0,14. t_R (GC: *PS-086* (16 m), 50–330°, 5°/min) 34,22 (**49a**), 34,30 (**49b**), 34,68 (**50a**), 34,73 (**50b**). IR (Film): 2980m, 2960m, 2937m, 2873w, 1456w, 1376m, 1261m, 1211s, 1160m, 1095s, 1068s, 1040m, 971w, 937w, 886w, 844m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 4,77–4,90 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,33–4,47 (m, H–C(5), CHCl); 4,02–4,14 (m, 2 H–C(6)); 3,55 (dd, $J = 3,5$, 8,2, 0,43 H); 3,53 (dd, $J = 3,5$, 8,2, 0,57 H, H–C(4)); 3,20 (dq, $J = 4,1$, 6,9, 0,43 H), 2,90 (ddd, $J = 3,5$, 5,9, 9,0, 0,57 H, CHS); 1,30–1,95 (m, 5,5 H); 1,62 (d, $J = 6,7$, 1,7 H, Me von **49a/b**); 1,51, 1,44, 1,38, 1,34, (4s, 4 Me); 0,96 (t, $J = 7,3$, 1,3 H), 0,94 (t, $J = 7,1$, 1,7 H, Me). EI-MS: 411 (5, $[M - \text{Me}]^+$), 379 (1), 243 (8), 185 (100), 127 (33), 101 (42), 85 (32), 69 (27), 59 (44), 43 (100), 39 (5). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{ClO}_5\text{S}_2$ (427,01): C 50,63, H 7,32, Cl 8,30, S 15,02; gef.: C 50,37, H 7,19, Cl 8,42, S 15,12.

[(1R*,1'R*)- und (1S*,1'S*)-1-(1'-Chloroethyl)butyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (49c bzw. 49d) und [(1R*,2R*)- und (1S*,2S*)-2-Chloro-1-methylpentyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (50c bzw. 50d). Bei –78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift B*) mit 249 µl (2 mmol) (*Z*)-Hex-2-en versetzt und 1 h bei –78° gerührt. FC (25 g, Hexan/AcOEt 9:1) des Eindampfdruckstands ergab 337 mg (79%) **49c/49d/50c/50d** 36:24:20:20 ($^1\text{H-NMR}$). R_f (Hexan/AcOEt 5:1) 0,28. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 4,76–4,86 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,64 (dq, $J = 3,3$, 6,7, 0,24 H, CHCl von **49d**); 4,54 (dq, $J = 3,3$, 6,7, 0,36 H, CHCl von **49c**); 4,43–4,49 (m, H–C(5)); 4,29–4,35 (m, 0,4 H, CHCl von **50c/d**); 4,03–4,18 (m 2 H–C(6)); 3,53–3,57 (m, H–C(4)); 3,39 (dq, $J = 3,6$, 7,2, 0,2 H), 3,33 (dq, $J = 3,4$, 7,1, 0,2 H), 3,20 (dt, $J = 10,5$, 3,5, 0,36 H), 3,08 (dt, $J = 10,5$, 3,5, 0,24 H, CHS); 1,25–1,95 (m, 19 H); 0,94–0,97 (m, 3 H).

[(R)- und (S)-2-Chloro-1-ethyl-2-methylpropyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (51a bzw. 51b) und [(S)- und (R)-2-Chloro-1,1-dimethylbutyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (52a bzw. 52b). Bei –78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift B*) mit 245 µl (2 mmol) 2-Methylpent-2-en versetzt und 1 h bei –78° gerührt. FC (25 g, Hexan/AcOEt 6:1) des Eindampfdruckstands ergab 325 mg (76%) **51a/51b/52a/52b** 69:12:15:4 (GC). t_R (GC: *SFC*, 100°) 21,67 (**51a**), 21,89 (**52a**), 22,09 (**52b**), 22,53 (**51b**). IR (Film): 2970m, 2935m, 2874w, 1457w, 1377s, 1260m, 1211s, 1160m, 1115m, 1097s, 1069s, 1042m, 990w, 972w, 937w, 885w, 844m. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 4,69–4,97 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,42–4,49 (m, H–C(5)); 4,01–4,23 (m, 2 H–C(6), CHCl von **52**); 3,51 (dd, $J = 3,4$, 7,9, H–C(4)); 2,98 (dd, $J = 2,0$, 11,3, 0,69 H), 2,85 (dd, $J = 2,0$, 11,3, 0,12 H, CHS von **51**); 2,15–2,30 (m, 1 H); 1,79 (s, 2,1 H, Me von **51a**); 1,77 (s, 2,1 H, Me von **51a**); 1,25–1,74 (m, 14,8 H); 1,16, 1,15, 1,08, 1,09 (4t, 4 Me). EI-MS: 411

(1, $[M - Me]^+$), 292 (1), 263 (1), 243 (2), 185 (19), 127 (10), 101 (21), 83 (26), 69 (22), 55 (58), 43 (100), 29 (18). Anal. ber. für $C_{18}H_{31}ClO_5S_2$ (427,01): C 50,63, H 7,32, Cl 8,30, S 15,02; gef.: C 50,70, H 7,57, Cl 8,25, S 14,71.

[(1*R*,2'*R**)- und (1*S*,2'*S**)-1-(Tetrahydrofuran-2'-yl)ethyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (**53a** bzw. **53b**). Bei –78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (1 mmol, *Vorschrift B*) mit 340 mg (2 mmol) [(*E*)-Hex-4-enyl]oxy}trimethylsilan versetzt und 16 h gerührt, wobei sich das i-PrOH/Trockeneis-Bad langsam auf RT. erwärmte. Nach Zugabe von 2 g (2 mmol) Bu_4NF auf Kieselgel wurde 1 h bei RT. gerührt, der Festkörper abgetrennt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde mit einer Lsg. von 171 μl (1 mmol) (i-Pr)₂EtN in 10 ml MeCN versetzt und 16 h auf 80° erwärmt. Verdünnen der Lsg. mit Et₂O, Waschen mit H₂O, Trocknen ($MgSO_4$), Eindampfen und FC (25 g, Hexan/AcOEt 2:1) ergaben 220 mg (54%) **53a/53b** 85:15 (¹H-NMR). *R_f* (Hexan/AcOEt 1:1) 0,5. IR (Film): 2970s, 2935m, 2871m, 1455w, 1376s, 1260m, 1213s, 1160m, 1110m, 1096s, 971w, 936w, 887w, 844m, 750w. ¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 4,84 (dd, *J* = 3,9, 5,9, H–C(2)); 4,78 (d, *J* = 3,9, 0,85 H), 4,71 (d, *J* = 3,9, 0,15 H, H–C(1)); 4,76 (dd, *J* = 3,5, 6,0, H–C(3)); 4,45 (ddd, *J* = 4,3, 6,0, 7,5, H–C(5)); 4,12 (dd, *J* = 6,0, 8,8, H–C(6)); 4,08 (dd, *J* = 4,3, 8,8, H–C(6)); 4,00 (q, *J* = 7,0 CHO); 3,86 (dt, *J* = 8,5, 6,5, CHO); 3,77 (ddd, *J* = 6,5, 7,5, 8,0, CHO); 3,52 (dd, *J* = 3,4, 7,9, 0,15 H), 3,51 (dd, *J* = 3,4, 7,9, 0,85 H, H–C(4)); 2,92 (quint., *J* = 6,8, 0,15 H), 2,91 (quint., *J* = 6,8, 0,85 H, CHS); 1,70–2,10 (m, 4 H); 1,38 (d, *J* = 6,8, Me); 1,51, 1,44, 1,38, 1,34 (4s, 4 Me). EI-MS: 391 (2, $[M - Me]^+$), 243 (3), 185 (31), 127 (16), 101 (29), 85 (27), 71 (58), 59 (44), 43 (100). Anal. ber. für $C_{18}H_{30}O_6S_2$ (406,55): C 53,18, H 7,44, S 15,77; gef.: C 53,10, H 7,68, S 16,09.

[(1*R*,2*R*)- und (1*S*,2*S*)-2-Chloro-2-methylcyclohexyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (**54a** bzw. **54b**) und [(1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-2-Chloro-1-methylcyclohexyl]-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden-β-D-mannofuranosyl)-disulfid (**55a** bzw. **55b**). Bei –78° wurde eine CH_2Cl_2 -Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (0,76 mmol, *Vorschrift B*) mit 180 μl (1,52 mmol) 1-Methylcyclohex-1-en versetzt und 3 h bei –78° gerührt. FC (75 g, Hexan/*t*-BuOMe 5:1) des Eindampfrückstands ergab 263 mg (79%) **54a/54b/55a** 68:12:20 (¹H-NMR) und 5 mg (1%) **55b**.

Daten von **54a/54b/55a** 68:12:20: *R_f* 0,18. IR (KBr): 3469w, 2975m, 2936s, 2864w, 1452w, 1376m, 1327w, 1260m, 1211s, 1157m, 1090s, 1069s, 1038s, 970w, 914w, 884w, 845w, 799w, 744w, 655w, 597w. ¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 4,76–4,87 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,43–4,48 (m, H–C(5)); 4,35 (dd, *J* = 4,0, 8,5, 0,2 H, CHCl von **55a**); 4,06–4,15 (m, 2 H–C(6)); 3,53 (dd, *J* = 3,5, 8,0, 0,68 H), 3,49 (dd, *J* = 3,5, 8,0, 0,32 H, H–C(4)); 3,38 (dd, *J* = 4,0, 7,5, 0,68 H), 3,28 (dd, *J* = 4,0, 8,0, 0,12 H, CHS von **54**); 2,25–2,30 (m, 1 H); 1,70 (s, 0,68 H), 1,69 (s, 0,12 H, Me von **54**); 1,51, 1,45, 1,38, 1,34 (4s, 4 Me); 1,34–2,05 (m, 7 H). EI-MS: 423 (3, $[M - Me]^+$), 243 (9), 185 (100), 127 (36), 101 (38), 95 (46), 85 (25), 69 (17), 59 (30), 43 (58). Anal. ber. für $C_{19}H_{31}ClO_5S_2 \cdot 0,1 H_2O$ (440,83): C 51,77, H 7,13, Cl 8,04, S 14,55, H₂O 0,41; gef.: C 51,52, H 7,27, Cl 8,24, S 14,70, H₂O 0,14.

Daten von **55b**: *R_f* 0,22. ¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 4,74–4,87 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(3)); 4,40–4,48 (m, H–C(5)); 4,38 (dd, *J* = 4,0, 10,0, CHCl); 4,13 (dd, *J* = 6,0, 9,0, H–C(6)); 4,08 (dd, *J* = 4,0, 9,0, H–C(6)); 3,49 (dd, *J* = 4,0, 9,0, H–C(4)); 2,12–2,23 (m, 1 H); 1,36–1,91 (m, 7 H); 1,53, 1,44, 1,38, (3s, 3 Me), 1,36 (s, 2 Me).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Thiiränen aus β-Halo-disulfiden (*Vorschrift D*). Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 303 mg (8 mmol) $LiAlH_4$ in 5 ml H₂O-freiem THF bei –78° suspendiert und tropfenweise mit einer Lsg. von 3 mmol β-Halo-disulfid in 5 ml THF innert 5 min versetzt. Die Suspension wurde bei –30 bis –20° gerührt, bis alles β-Halo-disulfid reagiert hatte. Die Suspension wurde auf –78° gekühlt, zuerst mit EtOH, dann mit ges. NH_4Cl -Lsg. versetzt, auf RT. erwärmt und mit 50 ml Et₂O verdünnt. Die Et₂O-Phase wurde 3mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Thiolen aus Thiiränen (*Vorschrift E*). Eine Suspension von 9 mmol $LiAlH_4$ in 5 ml Et₂O wurde unter H₂O-freien Bedingungen mit einer Lsg. von 4 mmol Thiiran in 5 ml Et₂O versetzt und 24 h bei 35° gerührt. Die Suspension wurde auf –78° gekühlt, zuerst mit EtOH, dann mit ges. NH_4Cl -Lsg. versetzt, auf RT. erwärmt und mit 50 ml Et₂O verdünnt. Die Et₂O-Phase wurde 3mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft.

(*R*)-2-Phenylthiiran (**56**) [57]. Nach *Vorschrift D* wurde **37a/37b** 95:5 16 h bei –30 bis –20° gerührt und aufgearbeitet. FC (25 g, Pentan) und Kugelrohr-Destillation (80°/0,3 mbar) ergaben 315 mg (77%) **56**. *R_f* 0,22. $[\alpha]_D^{20} = -30,1$ (*c* = 0,86, Heptan; [57]: $[\alpha]_D^{20} = -15,7$ (*c* = 2,48, Heptan; 35,8% optisch rein); [58]: $[\alpha]_D^{20} = -35,0$ (*c* = 1,03, Cyclohexan; optische Reinheit nicht bestimmt)). IR (Film): 3062m, 3020m, 2986w, 1601w, 1494m, 1454s, 1070m, 1042m, 953w, 920w, 760s, 695s, 666w, 610s. ¹H-NMR ($CDCl_3$): 7,25–7,41 (m, 5 arom. H); 3,92 (dd, *J* = 5,0, 6,0, H–C(2)); 2,90 (dd, *J* = 1,5, 6,0, H–C(3)); 2,69 (dd, *J* = 1,5, 5,0, H–C(3)). EI-MS: 136 (95, M^+), 135 (100), 104 (20), 91 (68), 77 (23), 63 (15), 51 (33), 39 (17). Anal. ber. für C_8H_8S (136,21): C 70,54, H 5,92, S 23,54; gef.: C 70,42, H 6,10, S 23,61.

Reduktion von **56**. Nach *Vorschrift E* ergab die Reduktion von 600 mg (4,4 mmol) **56** 431 mg (71%) 1-Phenylethan-1-thiol; (**57** und *ent*-**57**)/2-Phenylethan-1-thiol (**58**) 81:19 (GC). *t_R* (GC: PS-086 (16 m), 50–330°,

5°/min) 9,85 (**57**), 11,37 (**58**). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 7,19–7,40 (*m*, 5 arom. H); 4,26 (*dq*, *J* = 4,7, 7,0, 0,8 H, H–C(1) von **57**); 2,76–2,98 (*m*, 0,8 H, 2 H–C(1), 2 H–C(2) von **58**); 1,99 (*d*, *J* = 4,7, 0,8 H, SH von **57**); 1,67 (*d*, *J* = 7,0, 2,4 H, Me von **57**); 1,39 (*t*, *J* = 8,0, 0,2 H, SH von **58**).

Eine Probe **57/ent-57/58** wurde mit (–)-Camphanoyl-chlorid verestert [55]. GC (Vergleich mit den Camphanaten von käuflichem (±)-1-Phenylethanthiol): **59**/Camphanat von **ent-57/60** 77:4:19. *t_R* 37,41 (**59**), 38,14 (Camphanat von **ent-57**), 39,68 (**60**).

(*R,R*)-2-Methyl-3-phenylthiiran (**61**) [58]. Nach *Vorschrift D* wurde **48a/48b** 93:7 1 h bei –30° gerührt und aufgearbeitet. FC (25 g, Pentan) und Kugelrohrdestillation (100°/0,3 mbar) ergaben 279 mg (62% bzgl. **13**) **61**. *R_f* 0,24. $[\alpha]_D^{20} = +63,8$ (*c* = 1,66, Cyclohexan; [58]: $[\alpha]_D^{20} = -68$ (*c* = 1,02 Cyclohexan; optische Reinheit nicht bestimmt)). IR (Film): 3964*w*, 3020*m*, 2999*w*, 2950*m*, 2918*m*, 2859*w*, 1601*w*, 1496*m*, 1454*s*, 1377*w*, 1069*m*, 981*m*, 760*s*, 695*s*, 647*w*, 603*s*. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 7,25–7,29 (*m*, 5 arom. H); 3,57 (*d*, *J* = 5,3, H–C(3)); 3,09 (*q*, *J* = 5,6, H–C(2)); 1,64 (*d*, *J* = 5,7, Me). EI-MS: 150 (47, *M*⁺), 135 (42), 117 (100), 103 (11), 91 (52), 77 (15), 59 (25), 51 (17), 39 (17). Anal. ber. für C₉H₁₀S (150,24): C 71,94, H 6,71, S 21,34; gef.: C 72,07, H 6,60, S 21,20.

Reduktion von 61. Nach *Vorschrift E* ergab die Reduktion von 150 mg (1 mmol) **61** 99 mg (65%) *l*-Phenylpropen-2-thiol (**62** und **ent-62**)/(*E*)-1-Phenylpropen 81:19. *t_R* (GC: *PS-086* (16 m), 50–330°, 5°/min) 7,01 ((*E*)-1-Phenylpropen), 12,56 (**62**). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 7,22–7,43 (*m*, 5 arom. H); 6,41 (*dd*, *J* = 1,4, 16,0, 0,2 H, H–C(1) von (*E*)-1-Phenylpropen); 6,29 (*qd*, *J* = 6,7, 16,0, 0,2 H, H–C(2) von (*E*)-1-Phenylpropen); 3,20–3,40 (*m*, 0,8 H, H–C(2) von **62**); 2,87 (*dd*, *J* = 4,0, 16,0, 0,8 H, H–C(1) von **62**); 2,82 (*dd*, *J* = 4,0, 16,0, 0,8 H, H–C(1) von **62**); 1,87 (*dd*, *J* = 1,4, 6,4, 0,6 H, Me von (*E*)-1-Phenylpropen); 1,54 (*s*, 0,8 H, SH von **62**); 1,33 (*d*, *J* = 6,7, 2,4 H, Me von **62**).

Eine Probe **62/ent-62**/(*E*)-1-Phenylpropen wurde mit (–)-Camphanoyl-chlorid verestert [55]. GC: **63**/Camphanat von **ent-62** 95:5. *t_R* (*OV-1*, 70 m, 40–280°, 2°/min) 11,83 (**63**), 11,95 (Camphanat von **ent-62**).

trans-2-Methyl-3-propylthiiran (64). Nach *Vorschrift D* (16 h bei –30 bis –20°) wurde **49a/49b/50a/50b** 49:8:39:8 reduziert. FC (25 g, Pentan) und Kugelrohr-Destillation (100 Torr, 100°) ergaben 143 mg (41%) **64**. *R_f* 0,18. $[\alpha]_D^{20} = +123,3$ (*c* = 0,7, CHCl₃). IR (CHCl₃): 2930*s*, 2920*s*, 2872*s*, 1459*s*, 1440*s*, 1430*m*, 1400*m*, 1378*s*, 1342*w*, 1297*w*, 1259*m*, 1167*w*, 1066*s*, 995*m*, 972*m*, 903*w*, 863*w*. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 2,67 (*quint.*, *J* = 5,6, H–C(2)); 2,60 (*q*, *J* ≈ 5,6, H–C(3)); 1,73–1,82 (*m*, 1 H), 1,50 (*d*, *J* = 5,6, Me); 1,40–1,62 (*m*, 3 H); 0,96 (*t*, *J* = 7,0, Me). EI-MS: 116 (66, *M*⁺), 83 (46), 74 (25), 61 (49), 55 (100), 41 (71), 29 (25). Anal. ber. für C₆H₁₂S (116,22): C 62,01, H 10,41, S 27,59; gef.: C 61,91, H 10,70, S 27,29.

(*R,R*)-3-Propylthiiran-2-methanol (**66**) [59]. Bei –78° wurde eine CH₂Cl₂-Lsg. der Chlorolyse-Produkte von **13** (5 mmol, *Vorschrift B*) mit 1,03 g (6 mol) $\{[(E)\text{-Hex-2-enyl]oxy\}$ trimethylsilan versetzt, 3 h bei –10° und 1 h bei RT. gerührt. Die Lsg. wurde eingedampft und der Rückstand nach *Vorschrift D* (1,5 h bei –40° bis –30°) mit LiAlH₄ reduziert. Die Suspension wurde auf –78° gekühlt, zuerst mit EtOH, dann mit ges. NH₄Cl-Lsg. versetzt, auf RT. erwärmt und mit 50 ml Et₂O verdünnt. Die Et₂O-Phase wurde 3mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄), mit 3 g (3 mmol) Bu₄NF auf Kieselgel versetzt und 15 min bei RT. gerührt. Das Kieselgel wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. FC (50 g, Hexan/AcOEt 5:1) und Kugelrohrdestillation (110°/0,3 mbar) ergaben 250 mg (63%) **66/ent-66**. *R_f* 0,12 (Hexan/AcOEt 5:1). $[\alpha]_D^{20} = +118,7$ (*c* = 0,98, CHCl₃; [59]: $[\alpha]_D^{20} = +153,3$ (*c* = 1,18, CHCl₃)). *t_R* (GC: *PS-086* (16 m), 50–330°, 5°/min) 9,29. ¹H-NMR (CDCl₃): 3,89–3,98 (*m*, CHOH); 3,66–3,76 (*m*, CH'OH); 2,94 (*q*, *J* = 4,6), 2,84 (*q*, *J* ≈ 4,5, H–C(2), H–C(3)); 1,78–1,87 (*m*, 2 H); 1,47–1,62 (*m*, 3 H); 0,97 (*t*, *J* = 6,7, Me). EI-MS: 132 (100, *M*⁺), 101 (69), 81 (50), 67 (71), 55 (92), 41 (83), 29 (47). Anal. ber. für C₆H₁₂OS (132,22): C 54,50, H 9,15, S 24,25; gef.: C 54,72, H 9,16, S 23,38.

Eine Probe **66** wurde mit (*S*)-Trolox-methyl-ether [60] verestert. GC: **67**/(*S*)-Trolox-ester von **ent-66** 87:13. *t_R* (*OV-1* (70 m), 200–330°, 1°/min) 9,44 ((*S*)-Trolox-ester von **ent-66**), 9,90 (**67**).

Röntgenstrukturdaten von 11, 13 und 47a. Kristalle wurden aus (i-Pr)₂O (**11**), EtOH (**13**) bzw. Hexan (**47a**) erhalten. **11**: C₁₃H₂₂O₅S₂ (322,4); orthorombisch *P*2₁2₁2 (≠ 18); *a* = 11,190 (11); *b* = 14,999 (15); *c* = 9,885 (10) Å; *V* = 1659 (3) Å³; *D_x* = 1,291 Mg/m³; *Z* = 4. **13**: C₂₄H₃₈O₁₀S₂ (550,7); monoklin *P*2₁; *a* = 5,792 (1), *b* = 22,794 (4), *c* = 10,389 (2) Å; β = 97,03 (1)°; *V* = 1361 (2) Å³; *D_x* = 1,343 Mg/m³; *Z* = 2. **47a**: C₃₆H₄₃ClO₆S₂ (671,3); monoklin *P*2₁; *a* = 12,327 (9), *b* = 10,530 (8), *c* = 14,136 (11) Å; β = 101,85 (10)°; *V* = 1796 (28) Å³; *D_x* = 1,241 Mg/m³; *Z* = 2. Die Messungen wurden im θ–2θ-‘scan’-Modus mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Grapht-Monochromator, MoK_α, λ = 0,71069 Å) bei 173 K (**11** und **13**) oder 298 K (**47a**) durchgeführt, 2θ_{max} = 56°, variabler ‘scan speed’ von 1,23–15,0°/min (**11**), 1,10–10,0°/min (**13**) bzw. 1,60–30,0°/min (**47a**) in ω. Von den total 2312 (**11**), 3728 (**13**) bzw. 4428 (**47a**) gesammelten und 2295 (**11**), 3393 (**13**) bzw. 4377 (**47a**) unabhängigen Reflexen wurden 1668 (**11**), 2677 (**13**) bzw. 2317 (**47a**) beobachtet (*I* > 2,5σ(*I*)). *R* = 0,0425, *R_w* = 0,0541 (**11**); *R* = 0,0429, *R_w* = 0,0529 (**13**); *R* = 0,0611 (**47a**). Die Struktur wurde mit der direkten Methode von SHELXS-86 [64] (**11**, **13**) bzw. mit der Patterson-Methode (**47a**) gelöst und mit dem TEXSAN-Programm-Paket [65] (**11**) bzw. mit dem Siemens SHELXTL PLUS [66] (**13**, **47a**) verfeinert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 427, 1273.
- [2] A. Vasella, R. Voefray, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 97; *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1134, 1953; A. Vasella, R. Voefray, J. Pless, R. Huguenin, *ibid.* **1983**, *66*, 1241.
- [3] R. Huber, A. Knierzinger, E. Krawczyk, J.-P. Obrecht, A. Vasella, in 'Organic Synthesis: an Interdisciplinary Challenge', Eds. J. Streith, H. Prinzbach und G. Schill, Blackwell Scientific Publications, London, 1985, S. 255–265.
- [4] R. Huber, A. Knierzinger, J.-P. Obrecht, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1730; R. Huber, A. Vasella, *ibid.* **1987**, *70*, 1461; R. Huber, A. Vasella, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 33.
- [5] H. Felber, G. Kresze, H. Braun, A. Vasella, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5381; H. Felber, G. Kresze, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1137.
- [6] G. Kresze, A. Vasella, H. Felber, A. Ritter, B. Ascherl, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 295.
- [7] H. Kunz, W. Sager, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 595.
- [8] M. Goebel, I. Ugi, *Synthesis* **1991**, 1095.
- [9] P. Fügedi, P. J. Garegg, H. Lönn, T. Norberg, *Glycoconjugate J.* **1987**, *4*, 97.
- [10] C. G. Chen, H. C. Banks, K. J. Irgolic, R. A. Zingaro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2287.
- [11] Y. Hasegawa, H. Kawasaki, S. Ishiguro, T. Maki, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.* **1969**, *17*, 1739.
- [12] C. F. Frank, III, J. Eldridge, M. P. Cancro, *J. Inorg. Biochem.* **1981**, *14*, 267; B. M. Sutton, E. R. McGusty, D. T. Salz, M. J. DiMartino, *J. Med. Chem.* **1972**, *15*, 1095.
- [13] J. Cuomo, J. H. Merrifield, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4216.
- [14] R. J. Ferrier, R. H. Furneaux, P. C. Tyler, *Carbohydr. Res.* **1977**, *58*, 397.
- [15] Y. Nagel, W. Beck, Z. *Naturforsch., B, Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, *40*, 1181; C. D. Mickey, P. H. Javora, R. A. Zingaro, *J. Carbohydr., Nucleos. Nucleot.* **1974**, *1*, 291.
- [16] D. Horton, M. L. Wolfson, H. G. Garg, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2992; D. Horton, M. J. Miller, *Carbohydr. Res.* **1965**, *1*, 335; R. H. Bell, D. Horton, *ibid.* **1969**, *9*, 187; R. H. Bell, D. Horton, M. J. Miller, *ibid.* **1969**, *9*, 201.
- [17] S. Patai, 'The Chemistry of Sulphenic Acids and their Derivatives', John Wiley, Chichester, 1970.
- [18] G. H. Schmid, D. G. Garratt, in 'The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups, Supplement A', Ed. S. Patai, John Wiley, London, 1970, Part 2, S. 828–854.
- [19] G. H. Schmid, in 'The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of the Carbon–Carbon Triple Bond', Ed. S. Patai, John Wiley, Chichester, 1978, S. 306–407.
- [20] E. Kühle, 'The Chemistry of the Sulphenic Acids', Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1973.
- [21] S. R. Sandler, W. Karo, 'Organic Functional Group Preparation', Academic Press, New York, 1972, Vol. 12–III, S. 142–178.
- [22] R. C. Fahey, *Topics Stereochem.* **1968**, *3*, 299.
- [23] R. Schubart, in 'Houben-Weyl's Methoden der organischen Chemie', Ed. D. Klamann, G. Thieme Verlag, New York, 1985, Band 11E, Teil 1, S. 63–128; K.-D. Gundermann, K. Hümke, *ibid.*, S. 129–157.
- [24] W. H. Mueller, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 475.
- [25] W. A. Smit, N. S. Zefirov, I. V. Bodrikov, M. Z. Krimer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 282; W. A. Smit, N. S. Zefirov, I. V. Bodrikov, in 'Organic Sulfur Chemistry', Eds. R. Kh. Friedlina und A. E. Skorova, Pergamon Press, New York, 1981, S. 159.
- [26] D. C. Dittmer, in 'The Chemistry of the Sulphonium Group', Ed. C. J. M. Stirling und S. Patai, John Wiley, Chichester, 1981, S. 306–407.
- [27] G. H. Schmid, *Topics Sulfur Chem.* **1977**, *3*, 101.
- [28] G. Capozzi, G. Modena, in 'Studies in Organic Chemistry 19, Organic Sulfur Chemistry, Theoretical and Experimental Advances', Eds. F. Bernardi, I. G. Csizmadia und A. Mangini, Elsevier, New York, 1985, S. 265–282.
- [29] E. K. Moltzen, A. Senning, *Sulfur Lett.* **1986**, *4*, 169.
- [30] F. Lautenschlaeger, N. V. Schwartz, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3391.
- [31] T. Fujisawa, T. Kobori, *Chem. Lett.* **1972**, 935.
- [32] C. Einhorn, J. L. Luche, *Carbohydr. Res.* **1986**, *155*, 258; R. D. Guthrie, J. Honeyman, *J. Chem. Soc.* **1959**, 853.
- [33] W. A. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3491; F. Weygand, H. Ziemann, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2534; F. Weygand, H. Ziemann, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *657*, 179.
- [34] S. Hanessian, M. M. Ponpipom, P. Lavallée, *Carbohydr. Res.* **1972**, *24*, 45.

- [35] R.-A. Boegegrain, F. Chretien, B. Castro, B. Gross, *J. Chem. Res. (M)* **1978**, 1228–1236; R.-A. Boegegrain, B. Castro, B. Gross, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2623.
- [36] W. Szeja, J. Bogusiak, *Carbohydr. Res.* **1987**, 170, 235.
- [37] W. M. Doane, B. S. Shasha, C. R. Russell, C. E. Rist, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1080.
- [38] H. Meerwein, K. F. Zenner, R. Gipp, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 688, 67; J. K. Kim, J. K. Pau, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1544.
- [39] R. R. Schmidt, U. Moering, M. Reichrath, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 39.
- [40] A. J. Kirby, 'The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen', in 'Reactivity and Structure, Concepts in Organic Chemistry', Eds. K. Hafner, C. W. Rees, B. M. Trost, J.-M. Lehn, P. von Ragué Schleyer and R. Zahradnik, Springer-Verlag, Berlin, 1983, Vol. 15.
- [41] S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 107.
- [42] H. E. von Wart, L. L. Shipman, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1848; H. E. von Wart, H. A. Scheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1977**, 74, 13.
- [43] M. Behforouz, J. E. Kerwood, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 51.
- [44] K. R. Brower, I. B. Douglass, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5787.
- [45] R. Mayer, H.-J. Frey, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 861.
- [46] G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena, F. Rivetti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 361, 900.
- [47] P. Dais, A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.* **1986**, 146, 177.
- [48] B. Bernet, E. Krawczyk, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 2299.
- [49] K. Bock, C. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1983**, 41, 27.
- [50] A. M. Sepulchre, B. Septe, G. Lukacs, S. D. Gero, W. Voelter, E. Breitmaier, *Tetrahedron* **1977**, 30, 905.
- [51] M. Miljkovic, M. Gligorijevic, T. Satoh, D. Miljkovic, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 1379.
- [52] P. M. Collins, V. R. N. Munasinghe, *Carbohydr. Res.* **1978**, 62, 19.
- [53] M. T. Reetz, T. Seitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1081; R. V. Binnatov, A. A. Bairamov, S. A. Movla-Zade, I. G. Mursakulov, N. S. Zefirov, *Azerb. Khim. Zh.* **1982**, 29; G. A. Jones, C. J. M. Stirling, N. G. Bromby, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 385; G. M. Buchan, G. G. Gordon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 783.
- [54] R. C. Arnold, A. P. Lien, R. M. Alm, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 731.
- [55] H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2773.
- [56] L. M. Jackman, S. Sternhell, 'Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford, 1969, S. 287.
- [57] E. Chiellini, M. Marchetti, G. Ceccarelli, *Int. J. Sulfur Chem. A* **1971**, 1, 73.
- [58] G. Gottarelli, B. Samori, I. Moretti, G. Torre, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1105.
- [59] W. Pickenhagen, H. Brönnner-Schindler, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 947.
- [60] W. Walther, W. Vetter, M. Vecchi, H. Schneider, R. K. Müller, T. Netscher, *Chimia* **1991**, 45, 121.
- [61] A. Bassindale, J. Iley, in [17], S. 101–186.
- [62] An. A. Tumanov, P. G. Sennikov, A. N. Egorochkin, I. G. Kosolapova, S. E. Skobeleva, L. V. Chumakov, I. V. Bodrikov, *J. Gen. Chem. USSR* **1983**, 53, 668.
- [63] W. C. Still, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.
- [64] G. M. Sheldrick, 'SHELXS-86 1986, A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data', University of Göttingen, Germany.
- [65] 'TEXSAN-TEXRAY Single Crystal Structures Analysis Package, Version 5.0', *Molecular Structure Corporation*, The Woodlands, Texas, 1989.
- [66] G. M. Sheldrick, 'SHELXTL PLUS, an Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Version 3.0', University of Göttingen, Germany.