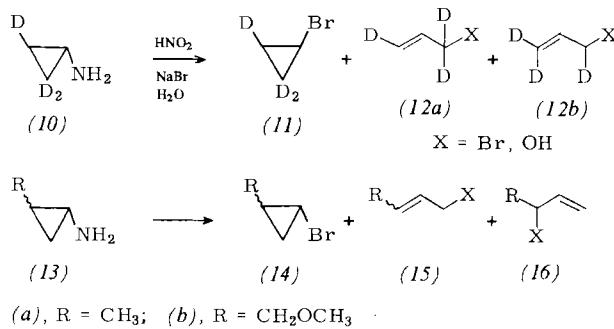


Die Desaminierung von *cis*-2-Methylcyclopropylamin (13a) unter analogen Bedingungen ergab 1.6–1.7% *trans*-1-Brom-2-methylcyclopropan (14a); aus *cis*-2-Methoxymethyl-



cyclopropylamin (13b) entstanden 8.5% *trans*-1-Brom-2-methoxymethylcyclopropan (14b).

Die *trans*-Amine (13a, b) ergaben Cyclopropylbromide nur in Spuren. Diese Ergebnisse entsprechen einer invertierenden Substitution, die bei den *trans*-Diazonium-Ionen durch den 2-Substituenten sterisch behindert ist, so daß sie nicht mehr mit der Ringöffnung konkurrieren kann. – Die Allylalkohole (12a)-OH und (15)-OH bilden sich stereospezifisch im Sinne einer Disrotation. Die entsprechenden Allylbromide (X=Br) sind nicht konfigurationsstabil.

Unsere Resultate widerlegen – zumindest für Stickstoff als Abgangsgruppe – das Konzept einer retentiven S<sub>N</sub>2-Substitution am Cyclopropanring. Konfigurationserhaltung ist nur dann zu beobachten, wenn die disrotatorische Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung zwar begonnen, aber infolge entgegenwirkender Ringspannung nicht zu Ende geführt werden kann; in diesen Fällen treten wahrscheinlich teilgeöffnete Cyclopropylkationen als Zwischenstufen auf. Bei ungehinderter Ringöffnung verläuft die konkurrierende Substitution an Cyclopropandiazonium-Ionen unter Inversion.

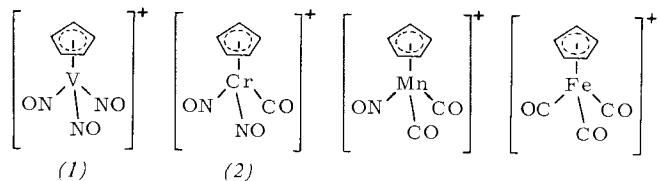
Eingegangen am 4. Januar 1979 [Z 162]

- [1] P. D. Gillespie, I. Ugi, Angew. Chem. 83, 493 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 503 (1971); W. D. Stohrer, K. R. Schmieder, Chem. Ber. 109, 285 (1976).
- [2] C. A. Maryanoff, F. Ogura, K. Mislow, Tetrahedron Lett. 1975, 4095; T. Vergnani, M. Karpf, L. Hoesch, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 58, 2524 (1975); T. El Gomati, J. Gasteiger, D. Lenoir, I. Ugi, Chem. Ber. 109, 826 (1976).
- [3] a) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 588 (1968); P. v. R. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust, K. Fellenberger, J. Am. Chem. Soc. 94, 125 (1972); b) an 2,3-Benz-11-bromtricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undec-2-en-4-on wurde retentive Substitution beobachtet: H. Yamaguchi, K. Kawada, T. Okamoto, E. Egert, H. J. Lindner, M. Braun, R. Dammann, M. Liesner, H. Neumann, D. Seebach, Chem. Ber. 109, 1589 (1976); die Reaktion dürfte jedoch nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus verlaufen: R. W. Gray, C. B. Chapleo, T. Vergnani, A. S. Dreiding, M. Liesner, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 59, 1547 (1976); H. J. Lindner, B. Kitschke, M. Liesner, D. Seebach, ibid. 60, 1151 (1977); c) die Umsetzung von *cis*- oder *trans*-(2-Benzoyloxycyclopropyl)trimethylammoniumiodid mit HI/H<sub>2</sub>O ergab *trans*-(2-Hydroxycyclopropyl)trimethylammoniumiodid: H. Kunze, Z. Naturforsch. B31, 1676 (1976).
- [4] W. Kirmse, H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1857 (1978).
- [5] W. Kutzelnigg, Tetrahedron Lett. 1967, 4965; D. T. Clark, G. Smale, Tetrahedron 25, 13 (1969).
- [6] G. L. Thompson, W. E. Heyd, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 3177 (1974).
- [7] P. M. Warner, S.-L. Lu, E. Myers, P. W. De Haven, R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. 99, 5102 (1977).
- [8] G. A. Olah, G. Liang, D. B. Ledlie, M. G. Costopoulos, J. Am. Chem. Soc. 99, 4196 (1977).
- [9] Synthese von (E)-[2,2-D<sub>3</sub>]-Cyclopropancarbonsäure: K. Kobayashi, J. B. Lambert, J. Org. Chem. 42, 1254 (1977). Hieraus erhielten wir (10) durch Curtius-Abbau.

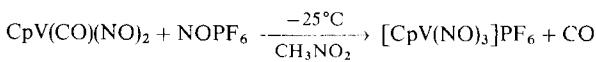
## $\eta^5$ -Cyclopentadienyl(trinitrosyl)vanadium-hexafluorophosphat, $[\text{CpV}(\text{NO})_3]\text{PF}_6$ [\*\*]

Von Max Herberhold, Reinhard Klein und Paul D. Smith [•]

Bei der Untersuchung hoch nitrosierter Metallkationen<sup>[1]</sup> haben wir jetzt  $[\text{CpV}(\text{NO})_3]^+$  (1) synthetisiert, das die bisher unvollständige Reihe der isosteren Halbsandwichkomplexe vom Typ  $[\text{CpML}_3]^+$  ( $\text{L}=\text{CO}$  oder  $\text{NO}$ ) abschließt.



Der neue Komplex (1) entsteht nach bewährter Methode<sup>[2]</sup>, wenn der labile CO-Ligand in  $\text{CpV}(\text{CO})(\text{NO})_2$ <sup>[3]</sup> durch das isoelektronische Nitrosylkation ersetzt wird:



Die Zusammensetzung des grünen, diamagnetischen Salzes  $[\text{CpV}(\text{NO})_3]\text{PF}_6$  ist durch Elementaranalyse und Felddesorptions-Massenspektrum ( $m/e = 206$  für  $[\text{CpV}(\text{NO})_3]^+$ )<sup>[4]</sup> gesichert; in Nitromethan-Lösung verhält es sich wie ein 1:1-Elektrolyt. Das ausgeprägte Elektronendefizit am Zentralmetall von (1) gibt sich in den hohen  $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen im IR-Spektrum und in der starken Entschirmung der Cyclopentadienyl-Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu erkennen. Tabelle 1 zeigt die charakteristischen spektroskopischen Daten der Kationen (1) und (2)<sup>[5]</sup> sowie der entsprechenden Neutralkomplexe, aus denen sie durch Reaktion mit NOPF<sub>6</sub> erhalten werden können.

Tabelle 1. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten [a].

Komplex	IR [b] $\nu(\text{CO})$	IR [b] $\nu(\text{NO})$	<sup>1</sup> H-NMR [c] $\delta(\text{Cp})$
$\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$	2025, 1948	1693	5.23
$[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$	2142	1875, 1789	6.25
$\text{CpV}(\text{CO})(\text{NO})_2$	2064	1723, 1629	5.71
$[\text{CpV}(\text{NO})_3]\text{PF}_6$	—	1912, 1794	6.55 [d]

[a] Alle Messungen in Nitromethan. [b] Perkin-Elmer 297;  $\text{cm}^{-1}$ . [c] Jeol C-60-HL;  $\delta$ -Werte rel. TMS int., Kalibrierung mit TMS/CHCl<sub>3</sub>. [d] Messung bei  $-25^\circ\text{C}$ .

Im Gegensatz zu der nun kompletten Reihe der isosteren Kationen  $[\text{CpML}_3]^+$  ( $\text{L}=\text{CO}, \text{NO}$ ) ist in der analogen Reihe der neutralen Halbsandwichkomplexe  $\text{CpML}_3$  das vollständig nitrosierte Endglied ( $[\text{CpTi}(\text{NO})_3]$ ) nach wie vor unbekannt.

### Arbeitsvorschrift<sup>[6]</sup>

$\text{CpV}(\text{CO})(\text{NO})_2$ : 1.27 g (5.6 mmol)  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  werden in Tetrahydrofuran gelöst und mit 1 proz. Natriumamalgam zu  $\text{Na}_2[\text{CpV}(\text{CO})_3]$  reduziert<sup>[3b, 7]</sup>. Das Salz wird bei  $+70^\circ\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet, in 50 ml Diethylether suspendiert und mit 2.38 g (11.1 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid („Diazald“), gelöst in 10 ml Ether, nitrosiert. Ungelöstes wird durch Filtration (G3-Fritte) abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 5 mal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Aus der Pentan-Lösung lassen sich

[\*] Prof. Dr. M. Herberhold [•], Dr. R. Klein, Dr. P. D. Smith  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Lothstraße 17, D-8000 München 2

[+] Neue Anschrift: Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität, Am Birkengut, D-8580 Bayreuth.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

durch Säulenchromatographie (Silicagel/Pentan, 0°C)  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  (0.14 g, 11 %) und  $\text{CpV}(\text{CO})(\text{NO})_2$  (0.39 g, 34 % Ausbeute) isolieren.

[ $\text{CpV}(\text{NO})_3\text{PF}_6$ ]: Zur orangebraunen Lösung von 0.37 g (1.8 mmol)  $\text{CpV}(\text{CO})(\text{NO})_2$  in 50 ml Nitromethan werden bei  $-25^\circ\text{C}$  0.32 g (1.8 mmol) NOPF<sub>6</sub> in 10 ml Nitromethan getropft. Die nun grüne Lösung wird über eine auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlte G3-Fritte zu 200 ml gekühltem Ether gegeben. Nach 12 h bei  $-30^\circ\text{C}$  können grüne Kristalle abgetrennt werden, die man mehrmals mit gekühltem Ether sowie Pentan wäscht und 2 h bei  $-70^\circ\text{C}$  im Hochvakuum trocknet. Ausbeute 0.40 g (63 %); Zers. ab 160°C im N<sub>2</sub>-gefüllten Röhrchen<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 27. Dezember 1978 [Z 154]

- [1] M. Herberhold, R. Klein, Angew. Chem. 90, 477 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 454 (1978).
- [2] M. T. Mocella, M. S. Okamoto, E. K. Barefield, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 4, 69 (1974).
- [3] a) E. O. Fischer, R. J. J. Schneider, J. Müller, J. Organomet. Chem. 14, P4 (1968); b) E. O. Fischer, R. J. J. Schneider, Chem. Ber. 103, 3684 (1970).
- [4] Varian MAT-311A, FD-Ionenquelle.
- [5] E. O. Fischer, P. Kuzel, Z. Anorg. Allg. Chem. 317, 226 (1962).
- [6] Alle Operationen unter gereinigtem Argon.
- [7] R. J. Kinney, W. D. Jones, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 100, 635 (1978).
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (26, 2, 79): Das Salz  $[\text{CpV}(\text{NO})_3]\text{PF}_6$  entsteht direkt, wenn eine Nitromethanolösung von  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  mit NOPF<sub>6</sub> (bei  $-25^\circ\text{C}$ ) umgesetzt und beim Aufwärmen mit NO-Gas durchspült wird.

## Neuartige Glycale als Synthone für Saccharid-synthesen<sup>[\*\*]</sup>

Von Joachim Thiem, Petra Ossowski und Jens Schwentner<sup>[\*]</sup>

Der sequentielle Aufbau längerkettiger Oligodesoxyoligosaccharide sowie die Anknüpfung an komplexe Aglycone erfordern leicht zugängliche, reaktive Saccharidvorstufen sowie ein gut handhabbares Verknüpfungsverfahren; als solches eignet sich die Umsetzung von Glycalen mit Alkoholen in Gegenwart von N-Iodsuccinimid (NIS)<sup>[1]</sup>. Für die Herstellung von Cardenolidoligosacchariden interessiert eine Synthese des D-Digitoxals (*3a*), die sowohl vom Naturstoff<sup>[2]</sup> als auch von den üblichen Glycalsyntheseverfahren<sup>[3]</sup> unabhängig verläuft.

Der Epoxidring in Methyl-2,3-anhydro-6-desoxy- $\alpha$ -D-allopyranosid (*1*)<sup>[4]</sup>, das nach einem standardisierten Verfahren aus Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid in sechs Schritten gut erhältlich ist<sup>[5]</sup>, wird in glatter Reaktion mit Lithiumiodid-dihydrat in Pyridin mit Essigsäurezusatz nucleophil geöffnet. Gemäß der Fürst-Plattner-Regel<sup>[6]</sup> überwiegt das *trans*-diaziale 2,6-Didesoxy-2-iod- $\alpha$ -D-*altro*-Öffnungsprodukt (*2*) (80 % Ausbeute, physikalische Daten siehe Tabelle 1). Daneben findet sich auch das *trans*-diäquatoriale 3,6-Didesoxy-3-iod- $\alpha$ -D-glucosid-Produkt (*20* %).

Als besonders vorteilhaft erwies sich die Umsetzung des Iodhydrins (*2*) mit Methylolithium in Ether<sup>[7]</sup>. Eine chromatographische Trennung der beim ersten Schritt entstehenden isomeren Iodhydride erübrigte sich für die präparative Darstellung, da das stabile (*3a*)<sup>[2]</sup> nach der Umsetzung des Gemisches mit Methylolithium direkt auskristallisiert.

(*3a*) wurde zu (*3b*) acetyliert, das sich mit dem Epoxid (*1*) nach dem N-Iodsuccinimidverfahren<sup>[1]</sup> zu (*5*) kondensieren ließ. Bei diesem  $\alpha,1 \rightarrow 4$ -verknüpften Disaccharidderivat (72 % Ausbeute) ergibt die Epoxidöffnung mit Lithiumiodid-dihydrat neben dem *gluco-altro*-Isomer als Hauptprodukt die Bis-*altro*-Verbindung (*7*) (56 % Ausbeute).

[\*] Prof. Dr. J. Thiem, Dipl.-Chem. P. Ossowski, Dipl.-Chem. J. Schwentner  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

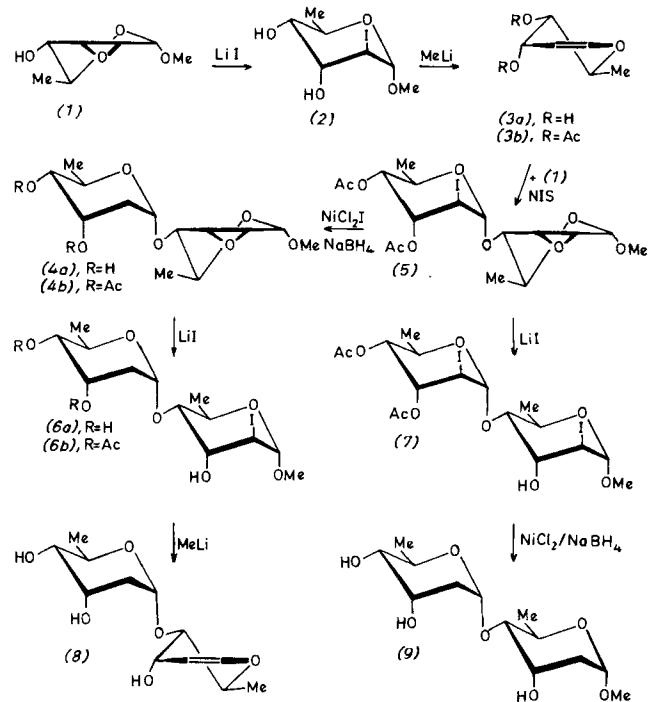


Tabelle 1. Physikalische Daten der synthetisierten Zuckerderivate. <sup>1</sup>H-NMR bei 270 MHz (Bruker WH 270) in CDCl<sub>3</sub> und CD<sub>3</sub>OD.

(2), Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +44.3^\circ$ (CHCl <sub>3</sub> )
(3a), Fp = 115°C, $[\alpha]_D^{20} = +314.2^\circ$ (CH <sub>3</sub> OH)
(4b), Fp = 98°C, $[\alpha]_D^{20} = +256.9^\circ$ (CHCl <sub>3</sub> )
(5), Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +153.6^\circ$ (CHCl <sub>3</sub> ); NMR: $\delta = 5.28$ (d, 1'-H), $J_{1',2'} = 2.4$ Hz
(6b), Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +157.7^\circ$ (CHCl <sub>3</sub> )
(7), Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +63.2^\circ$ (CHCl <sub>3</sub> ); NMR: $\delta = 4.93$ (d, 1-H), 4.32 (dd, 2-H), 4.25 (m, 3-H), $J_{1',2'} = 1.9$ , $J_{2',3'} = 4.3$ , $J_{3',4'} = 2.7$ Hz
(8), Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +324.1^\circ$ (CH <sub>3</sub> OH); NMR: $\delta = 6.31$ (d, 1-H), 4.89 (dd, 2-H), 4.27 (dd, 3-H), 3.64 (dd, 4-H), 4.15 (dq, 5-H), 1.35 (d, 6-CH <sub>3</sub> ), 5.13 (dd, 1'-H), 1.98 (ddd, 2a'-H), 2.25 (ddd, 2e'-H), 4.02 (ddd, 3'-H), 3.20 (dd, 4'-H), 3.88 (dq, 5'-H), 1.32 (d, 6'-CH <sub>3</sub> ), $J_{1',2'} = 5.9$ , $J_{2',3'} = 4.9$ , $J_{3',4'} = 3.8$ , $J_{4',5'} = 8.5$ , $J_{5',6'} = 6.4$ , $J_{1',2a'} = 3.4$ , $J_{1',2e'} = 1.1$ , $J_{2a',2e'} = -14.8$ , $J_{2a',3'} = 3.5$ , $J_{2e',3'} = 3.1$ , $J_{3',4'} = 3.1$ , $J_{4',5'} = 9.7$ , $J_{5',6'} = 6.2$ Hz
(9), Fp = 155–157°C, $[\alpha]_D^{20} = +182.9^\circ$ (CH <sub>3</sub> OH)

Durch Reduktion mit NiCl<sub>2</sub>/NaBH<sub>4</sub><sup>[1, 5]</sup> wird aus (*7*) Methyl-2,6-didesoxy-4-O-(2,6-didesoxy- $\alpha$ -D-*ribo*-hexopyranosyl)- $\alpha$ -D-*ribo*hexopyranosid (*9*)<sup>[8]</sup>, das Glycosid der terminalen Disaccharideinheit aus *neo*-Digoxin<sup>[9]</sup>, erhalten. Die bisher nicht optimierte Ausbeute (34 %) dürfte noch erheblich zu steigen sein. Dieses Syntheseprinzip eröffnet einen vorteilhaften Zugang zu weiteren Oligodesoxyoligosacchariden.

Durch reduktive Entfernung des Iods in (*5*) mit NiCl<sub>2</sub>/NaBH<sub>4</sub><sup>[1, 5]</sup> wird das 2'-Desoxyderivat (*4b*) gewonnen. Eine Reihe bisher ungeklärter Nebenprodukte senkt die Ausbeute auf 32 %. Bei der Epoxidöffnung von (*4b*) entsteht neben dem *gluco-ribo*-Isomer vorwiegend das *altro-ribo*-konfigurierte Derivat (*6b*) (43 % Ausbeute), dessen <sup>1</sup>H-NMR-Daten für den reduzierenden Saccharidring mit denen von (*7*) vergleichbar sind.

Die Eliminierungsreaktion mit Methylolithium in Ether<sup>[7]</sup> führte bei (*6b*) glatt zum Disaccharidglycal (*8*). Mit dem Derivat (*8*) (45 % Ausbeute) ist ein dem Monosaccharidsynthon (*3a*) vergleichbares Disaccharidsynthon verfügbar, das weitere Aufbaureaktionen ermöglicht. Die Addition von Methanol an (*8*) in Gegenwart von N-Iodsuccinimid ergibt (*6a*), das mit Natriummethanolat zu (*4a*) umgesetzt und charakterisiert wurde.

Eingegangen am 20. Dezember 1978 [Z 157]

[1] J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, Synthesis 1978, 896; J. Thiem, J. Elvers, Chem. Ber., im Druck.