

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°C 0.32 g (1.8 mmol) NOPF_6 in 10 ml Nitromethan getropft. Die nun grüne Lösung wird über eine auf -25°C gekühlte G3-Fritte zu 200 ml gekühltem Ether gegeben. Nach 12 h bei -30°C können grüne Kristalle abgetrennt werden, die man mehrmals mit gekühltem Ether sowie Pentan wäscht und 2 h bei -70°C im Hochvakuum trocknet. Ausbeute 0.40 g (63 %); Zers. ab 160°C im N_2 -gefüllten Röhrchen^[8].

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 Nitromethanlösung von $\text{CpV}(\text{CO})_4$ mit NOPF_6 (bei -25°C) umgesetzt und beim Aufwärmen mit NO-Gas durchspült wird.

Neuartige Glycale als Synthone für Saccharid-synthesen^[**]

Von Joachim Thiem, Petra Ossowski und Jens Schwentner^[*]

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)^[1]. Für die Herstellung von Cardenolidoligosacchariden interessiert eine Synthese des D-Digitoxals (3a), die sowohl vom Naturstoff^[2] als auch von den üblichen Glycalsyntheseverfahren^[3] unabhängig verläuft.

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

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

(3a) wurde zu (3b) acetyliert, das sich mit dem Epoxid (1) nach dem *N*-Iodsuccinimidverfahren^[1] zu (5) kondensieren ließ. Bei diesem $\alpha,1\rightarrow4$ -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.

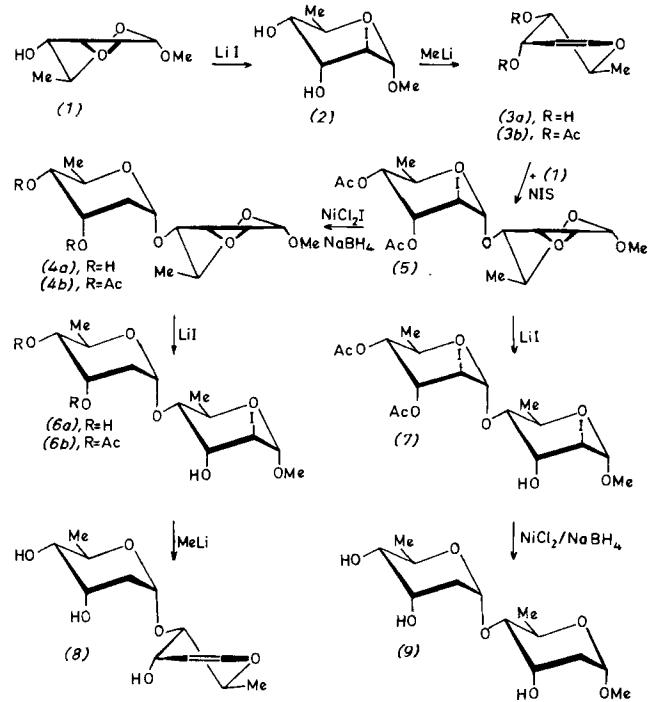


Tabelle 1. Physikalische Daten der synthetisierten Zuckerderivate. $^1\text{H-NMR}$ bei 270 MHz (Bruker WH 270) in CDCl_3 und CD_3OD .

- (2), Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +44.3^\circ$ (CHCl_3)
- (3a), $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +314.2^\circ$ (CH_3OH)
- (4b), $\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +256.9^\circ$ (CHCl_3)
- (5), Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +153.6^\circ$ (CHCl_3); NMR : $\delta = 5.28$ (d, 1'-H), $J_{1',2'} = 2.4$ Hz
- (6b), Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +157.7^\circ$ (CHCl_3)
- (7), Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +63.2^\circ$ (CHCl_3); 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_3OH); 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-CH₃), 5.13 (dd, 1'-H), 1.98 (ddd, 2a'-H), 2.25 (ddd, 2e'-H), 4.02 (ddd, 3'-H), 3.20 (d, 4'-H), 3.88 (dq, 5'-H), 1.32 (d, 6'-CH₃), $J_{1',2'} = 5.9$, $J_{2',3'} = 4.9$, $J_{3',4'} = 3.8$, $J_{4',5'} = 8.5$, $J_{5',6'} = 6.4$, $J_{1',2a'} = 3.4$, $J_{1',2e'} = 1.1$, $J_{2a',2e'} = -14.8$, $J_{2a',3'} = 3.5$, $J_{2e',3'} = 3.1$, $J_{3',4'} = 3.1$, $J_{4',5'} = 9.7$, $J_{5',6'} = 6.2$ Hz
- (9), $\text{Fp} = 155\text{--}157^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +182.9^\circ$ (CH_3OH)

Durch Reduktion mit $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$ ^[1, 5] wird aus (7) Methyl-2,6-didesoxy-4-O-(2,6-didesoxy- α -D-*ribo*-hexopyranosyl)- α -D-*ribo*hexopyranosid (9)^[8], das Glycosid der terminalen Disaccharideinheit aus *neo*-Digoxin^[9], 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 $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$ ^[1, 5] 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 $^1\text{H-NMR}$ -Daten für den reduzierenden Saccharidring mit denen von (7) vergleichbar sind.

Die Eliminierungsreaktion mit Methylolithium in Ether^[7] 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]

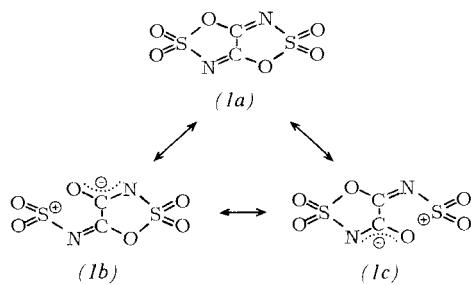
[1] J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, Synthesis 1978, 896; J. Thiem, J. Elvers, Chem. Ber., im Druck.

- [2] F. Michael, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 347 (1930).
 [3] Vgl. z. B. W. Roth, W. Pigman, Methods Carbohydr. Chem. 2, 405 (1963).
 [4] Die 2,3-Anhydro-Derivate (1), (4) und (5) dürften die $\text{SO}_3(\text{D})$ -Sofakonformation bevorzugen und sind daher so gezeichnet; vgl. J. Thiem, J. Schwentner, E. Schüttelpelz, J. Kopf, Chem. Ber., im Druck.
 [5] H. Paulsen, V. Sinnwell, Chem. Ber. 111, 879 (1978).
 [6] A. Fürst, P. A. Plattner, 12th Int. Congr. Pure Appl. Chem., New York 1951, Abstr. Papers, S. 409.
 [7] M. Sharma, R. K. Brown, Can. J. Chem. 44, 2825 (1966).
 [8] J. Thiem, J. Schwentner, Chem. Ber., im Druck.
 [9] F. Kaiser, E. Haack, H. Spangler, Naturwissenschaften 46, 447 (1959).

Formale „criss-cross“-Cycloaddition von Schwefeltrioxid an Dicyan^{**}

Von *Herbert W. Roesky, Nurul Amin, Graalf Remmers, Alfred Gieren, Uwe Riemann und Bernhard Dederer*[†]

Dicyan setzt sich mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:2 zu einer Verbindung um, die als (Bis-)Addukt einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base formuliert wurde^[11]. Ihre extreme Hydrolyseempfindlichkeit ist jedoch mit den Eigenschaften der bekannten SO_3 -Addukte von Lewis-Basen unvereinbar^[21]. Wie die Röntgen-Strukturanalyse jetzt ergab, handelt es sich bei dieser Verbindung um 1,2,3-Oxathiazolo[4,5-*d*][1,2,3]oxathiazol-2,2,5,5-tetraoxid (1), das Produkt einer formalen „criss-cross“-Cycloaddition (1,3; 2,4-Cycloaddition)^[31]. Der Reaktionsmechanismus ist allerdings noch ungeklärt. Weder von SO_3 noch von $(\text{CN})_2$ kennt man bisher „criss-cross“-Cycloadditionen. Bei der Bildung von (1) wird die SO_3 -Komponente regiospezifisch eingebaut. Auch bei einem Überschuß an Dicyan ließ sich kein Monoaddukt isolieren.



(1) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{A}2/\text{a}$, mit $a = 11.928(3)$, $b = 6.818(2)$, $c = 7.824(2)$ Å, $\gamma = 96.37(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.228 \text{ g cm}^{-3}$. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 1968 unabhängige Reflexe vermessen ($\theta_{\text{max}} = 40^\circ$, $\theta/2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung) und davon 219 als unbeobachtet ($\text{I} \leq 2\sigma_{\text{I}}$) eingestuft. Patterson- sowie Fourier-Synthesen und Verfeinerung (vollständige Matrix) führten zum R-Wert 0.049. Das

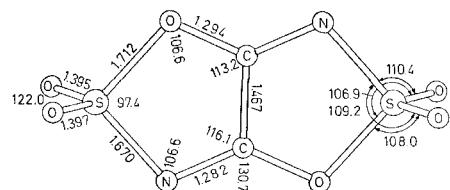


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,2,3-Oxathiazolo[4,5-*d*][1,2,3]oxathiazol-2,2,5,5-tetraoxid (1) im Kristall. Standardabweichungen für Bindungslängen 0.002–0.003 Å und für Bindungswinkel 0.1–0.2°.

[†] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. N. Amin, Dr. G. Remmers
 Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. habil. A. Gieren, U. Riemann, Dr. B. Dederer
 Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. Strukturforschung I
 Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.

Molekül ist zentrosymmetrisch (Abb. 1) und weicht im Kristall nur unwesentlich (vor allem bezüglich der exocyclischen Sauerstoffatome) von einer höheren 2/m-Symmetrie ab. Sein bicyclisches Gerüst ist eben.

Die Verbindung (1) weist ungewöhnliche Bindungslängen auf: Die S—O-Bindung im Ring ist mit 1.71 Å extrem lang, während die exocyclischen S=O-Bindungen auf 1.39 Å verkürzt sind. Dieser Befund legt eine Beschreibung durch bond-no bond-Resonanz $[(1a) \leftrightarrow (1b), (1c)]$ nahe, wobei die Grenzformeln (1b) und (1c) auch die kurze C—O-Bindung (1.29 Å) verständlich erscheinen lassen.

Arbeitsvorschrift

0.1 mol Dicyan werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Eiskühlung in 0.15 mol flüssiges Schwefeltrioxid eingeleitet. Sobald die Flüssigkeit gallertartig erstarrt ist, wird das überschüssige SO_3 abgezogen. Durch Sublimation im Vakuum erhält man farblose Kristalle von (1); Ausbeute 80 %. IR: $\nu(\text{CN})$ und/oder $\nu(\text{CO})$ 1690, 1670 cm⁻¹. MS (70 eV): $m/e = 106$ (100 %) $M_r/2$, 80 SO_3 , 64 SO_2 , 48 SO, 42 NCO.

Eingegangen am 21. Dezember 1978,
 ergänzt am 4. Januar 1979 [Z 159]

- [1] H. A. Lehmann, L. Riesel, K. Hoehne, E. Maier, Z. Anorg. Allg. Chem. 310, 298 (1961).
 [2] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, O. Petersen, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 119 (1978).
 [3] K. Burger, W. Thiem, R. Rau, H. Schickaneder, A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975); vgl. auch T. Wagner-Jauregg, Synthesis 1976, 349.

Molekülstruktur von $\text{Phe}^2\text{-TRH}$, einem Analogon des Thyreotropin-freisetzen Hormons

Von *John J. Stezowski, Claus Bürenich und Wolfgang Voelter*[†]

Röntgen-Strukturanalysen des Thyreotropin-freisetzen Hormons (Thyreotropin-„Releasing“-Hormon, TRH) und analoger Verbindungen waren bisher aus Mangel an brauchbaren Kristallen nicht möglich. Wir fanden jetzt, daß $\text{Phe}^2\text{-TRH}$ Kristalle bildet. $\text{Phe}^2\text{-TRH}$ ist ein Analogon mit relativ hoher biologischer Aktivität^[11] und antidepressiver Wirkung^[21].

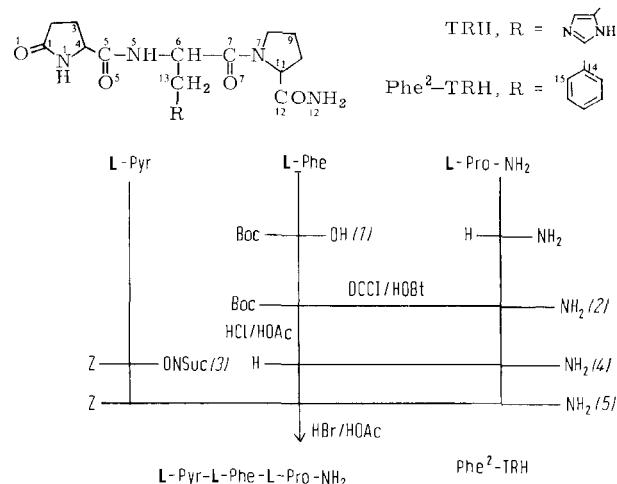


Abb. 1. Schema für die Synthese von $\text{Phe}^2\text{-TRH}$. Pyr = pGlu = Pyroglutamyl.

[†] Dr. J. J. Stezowski
 Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80
 Prof. Dr. W. Voelter, Dipl.-Chem. C. Bürenich
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen