

durch Säulenchromatographie (Silicagel/Pentan, 0°C) CpV(CO)<sub>4</sub> (0.14 g, 11 %) und CpV(CO)(NO)<sub>2</sub> (0.39 g, 34 % Ausbeute) isolieren.

[CpV(NO)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>: Zur orangebraunen Lösung von 0.37 g (1.8 mmol) CpV(CO)(NO)<sub>2</sub> in 50 ml Nitromethan werden bei -25°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°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<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 [CpV(NO)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> entsteht direkt, wenn eine Nitromethanolösung von CpV(CO)<sub>4</sub> mit NOPF<sub>6</sub> (bei -25°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 längererkettiger 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 standardisierbaren 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*-diaxiale 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*-gluco-Produkt (20 %).

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

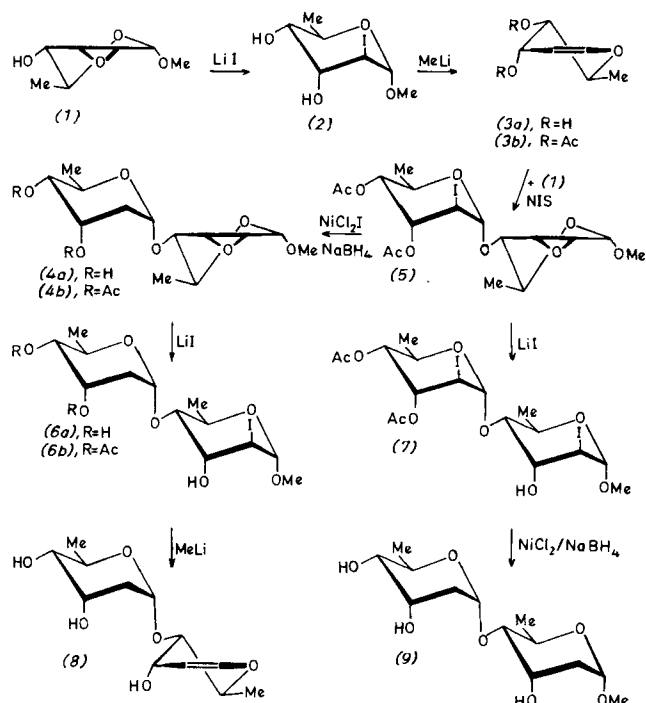


Tabelle 1. Physikalische Daten der synthetisierten Zuckerderivate. <sup>1</sup>H-NMR bei 270 MHz (Bruker WH 270) in CDCl<sub>3</sub> und CD<sub>3</sub>OD.

(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> ), $J_{1,2} = 5.9$ , $J_{2,3} = 4.9$ , $J_{3,4} = 3.8$ , $J_{4,5} = 8.5$ , $J_{5,6} = 6.4$ , $J_{1',2'} = 3.4$ , $J_{1',2e'} = 1.1$ , $J_{2a',2e'} = -14.8$ , $J_{2a',3'} = 3.5$ , $J_{2e',3'} = 3.1$ , $J_{3',4'} = 3.1$ , $J_{4',5'} = 9.7$ , $J_{5',6'} = 6.2$ 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-dideoxy-4-*O*-(2,6-dideoxy- $\alpha$ -*D*-ribo-hexopyranosyl)- $\alpha$ -*D*-ribohexopyranosid (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 steigern 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 Methyllithium 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]

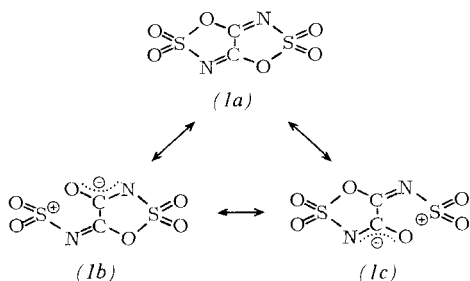
[1] J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, Synthesis 1978, 896; J. Thiem, J. Elvers, Chem. Ber., im Druck.

- [2] F. Micheel, 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 SO<sub>3</sub>(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. Spingler, Naturwissenschaften 46, 447 (1959).

## Formale „criss-cross“-Cycloaddition von Schwefeltrioxid an Dicyan<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert W. Roesky, Nurul Amin, Graalf Remmers, Alfred Gieren, Uwe Riemann und Bernhard Dederer<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. Ihre extreme Hydrolyseempfindlichkeit ist jedoch mit den Eigenschaften der bekannten SO<sub>3</sub>-Addukte von Lewis-Basen unvereinbar<sup>[2]</sup>. 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)<sup>[3]</sup>. Der Reaktionsmechanismus ist allerdings noch ungeklärt. Weder von SO<sub>3</sub> noch von (CN)<sub>2</sub> kennt man bisher „criss-cross“-Cycloadditionen. Bei der Bildung von (1) wird die SO<sub>3</sub>-Komponente regiospezifisch eingebaut. Auch bei einem Überschuß an Dicyan ließ sich kein Monoaddukt isolieren.



(1) kristallisiert monoklin, Raumgruppe A2/a, mit  $a = 11.928(3)$ ,  $b = 6.818(2)$ ,  $c = 7.824(2)$  Å,  $\gamma = 96.37(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{Phe}} = 2.228 \text{ g cm}^{-3}$ . Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) wurden mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung 1968 unabhängige Reflexe vermessen ( $\theta_{\text{max}} = 40^\circ$ ,  $0/2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung) und davon 219 als unbeobachtet ( $I \leq 2\sigma_I$ ) eingestuft. Patterson- sowie Fourier-Synthesen und Verfeinerung (vollständige Matrix) führten zum R-Wert 0.049. Das

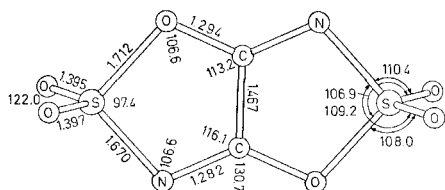


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,2,3-Oxathiazolo[4,5-d][1,2,3]oxathiazol-2,2,5,5-tetraoxid (1) im Kristall. Standardabweichungen für Bindungslängen 0.002–0.003 Å und für Bindungswinkel 0.1–0.2°.

[\*] 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 bondno bond“-Resonanz [(1a) ↔ (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<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup>. MS (70 eV):  $m/e = 106$  (100%)  $M_r/2$ , 80 SO<sub>3</sub>, 64 SO<sub>2</sub>, 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. Thenn, R. Rau, H. Schickaneder, A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975); vgl. auch T. Wagner-Jauregg, Synthesis 1976, 349.

## Molekülstruktur von Phe<sup>2</sup>-TRH, einem Analogon des Thyreotropin-freisetzenden Hormons

Von John J. Stezowski, Claus Bürvenich und Wolfgang Voelter<sup>[\*]</sup>

Röntgen-Strukturanalysen des Thyreotropin-freisetzenden Hormons (Thyreotropin-„Releasing“-Hormon, TRH) und analoger Verbindungen waren bisher aus Mangel an brauchbaren Kristallen nicht möglich. Wir fanden jetzt, daß Phe<sup>2</sup>-TRH Kristalle bildet. Phe<sup>2</sup>-TRH ist ein Analogon mit relativ hoher biologischer Aktivität<sup>[1]</sup> und antidepressiver Wirkung<sup>[2]</sup>.

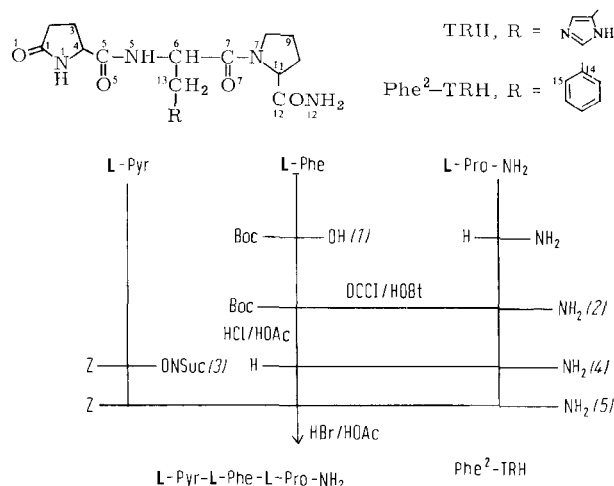


Abb. 1. Schema für die Synthese von Phe<sup>2</sup>-TRH. Pyr = pGlu = Pyroglutamyl.

[\*] 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. Bürvenich  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen