

[2+2]-Cycloadditionen des hier beschriebenen Typs sind daher zu erwarten, wenn sie elektronisch gegenüber den [3+2]-Cycloadditionen bevorzugt sind, und wenn sterische Effekte die linearen Addukte gegenüber den isomeren Cyclobutan-Derivaten destabilisieren.

Eingegangen am 22. September,
in veränderter Fassung am 27. Oktober 1982 [Z 154]

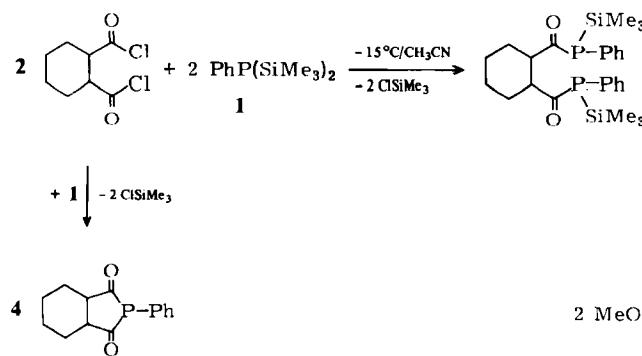
- [1] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 819; H. M. R. Hoffmann, H. Vathke-Ernst, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2208.
 [2] Experimentelle Details siehe a) H. Klein, H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1027; b) H. Klein, A. Erbe, H. Mayr, *ibid.* 94 (1982) 63 bzw. 21 (1982) 82; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 105.
 [3] a) 3-(1-Chlor-1-methylethyl)-1,1,2,2,4-pentamethylcyclobutan 3: $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\delta = 0.81, 0.88, 0.96, 1.08$ (4s; 15H, 1-CH₃, 2-CH₃, die beiden mittleren Signale sind durch d von 4-CH₃ überlagert), 1.50 (s; 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_3$), 1.82-2.14 (m; 2H, 3-H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.71, 19.44, 20.63, 22.75, 25.54, 32.18, 32.64$ (7q), 38.65 (s), 39.10 (d), 42.86 (s), 60.33 (d), 72.93 (s); b) 3-(1-Chlor-1-methylethyl)-4-ethoxy-1,1,2,2-tetramethylcyclobutan 6: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 0.98$ (s, CH₃), 1.00 (s, 2CH₃ und rechter Ast des OCH₂CH₃-Tripletts), 1.13 (s, CH₃), 1.15 (t, $J = 7$ Hz; OCH₂CH₃), 1.57 (s, C(CH₃)₂Cl), 2.06 (d, $J = 10$ Hz; 3-H), 3.46 (q, $J = 7$ Hz; OCH₂H₃), 3.59 (d, $J = 10$ Hz; 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.59, 18.93, 21.23, 23.60, 25.84, 32.67, 32.91$ (7q), 37.40, 42.50 (2s), 59.30 (d), 65.73 (t), 71.71 (s), 81.42 (d).
 [4] N. L. Allinger, Y. Yuh, *MM2 Molecular Mechanics, Programm Nr. 395 QCPE*, Indiana University, Bloomington 1980; N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127.
 [5] N. L. Allinger, V. Zalkow, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 701; B. Capon, S. P. McManus: *Neighboring Group Participation, Vol. 1*, Plenum Press, New York 1976, S. 58 ff.

Ringöffnung durch [3,3]-Diphospho-Cope-Umlagerung**

Von Rolf Appel*, Johannes Hünerbein und Falk Knoch

Bei der Umsetzung von Bernsteinsäuredichlorid mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphoran 1 war eine unter Spaltung der zentralen CC-Bindung verlaufende Phospho-Cope-Umlagerung beobachtet worden^[1]. Es lag nahe, nunmehr auch cyclische 1,2-Dicarbonsäurechloride in diese Untersuchungen einzubeziehen. Bei entsprechendem Reaktionsablauf sollte z. B. *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäurechlorid 2 mit 1 das zehngliedrige Ringsystem 3 liefern.

Tatsächlich konnte 3 bei dieser Reaktion in guter Ausbeute isoliert werden. Wir nehmen an, daß nach der primä-



[*] Prof. Dr. R. Appel, J. Hünerbein, F. Knoch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] 19. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – 18. Mitteilung: R. Appel, F. Knoch, B. Laubach, R. Sievers, *Chem. Ber.*, im Druck.

ren Kondensation eine Wanderung der Silylgruppen unter Bildung des Phospha-alkens stattfindet, das ebenfalls nicht stabil ist und sich rasch und schon bei tiefer Temperatur durch sigmatrope Verschiebung bei gleichzeitiger Öffnung der CC-Bindung in 1,2-Diphenyl-3,10-bis(trimethylsiloxy)-1,2-diphospho-3,9-cyclododecadien 3 umwandelt.

Neben 3 entstehen je nach Reaktionstemperatur und Lösungsmittel noch wechselnde Mengen 8-Phenyl-8-phosphabicyclo[4.3.0]nonan-7,9-dion 4^[4]. 3 (Fp = 112-116 °C) und 4 (Fp = 75-77 °C) wurden durch Elementaranalyse, Molmasse (MS und kryoskopisch) sowie $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -, $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ - und $^1\text{H-NMR}$ -Befunde^[2] eindeutig identifiziert. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt *E*-Konfiguration an beiden Doppelbindungen und *S*-Konfiguration an den Phosphoratomen (Fig. 1)^[3,4].

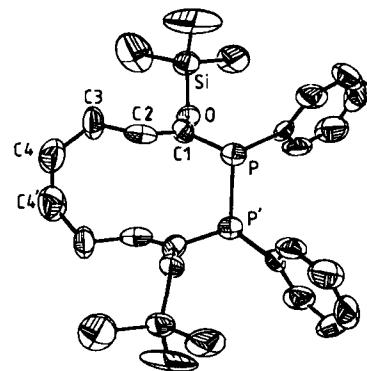
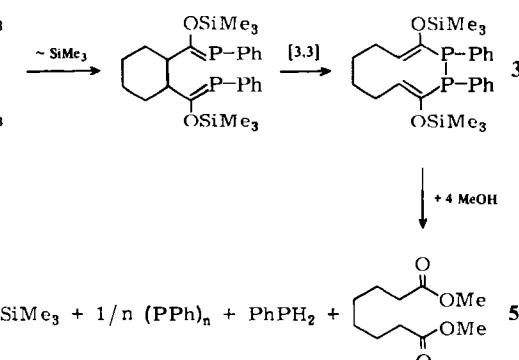


Fig. 1. Struktur von 3 im Kristall [3]. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Si—O 164.1(8), O—C1 133.5(14), C1—C2 135.2(15), C2—C3 154.2(18), C3—C4 154.5(24), C4—C4' 155.1(25), C1—P 182.0(10), P—P' 225.4(5); SiOC1 127.5(6), OC1P 123.7(7), OC1C2 123.4(9), C2C1P 112.7(9), C3C2C1 125.3(8), C4C3C2 112.2(10), C4'C4C3 113.5(14), C1PP' 96.6(3).

In Einklang mit dieser Struktur konnte bei der Methanolyse von 3 anstelle eines Cyclohexans der Suberinsäuredimethylester 5 mit C₈-Einheit in 82% Ausbeute neben Silylmethylether, Phenylcyclophosphanen und Phenylphosphoran isoliert werden. Das primär zu erwartende Bruchstück, 1,2-Diphenyldiphosphoran, ließ sich bei der Methanolyse (24 h Sieden) nicht nachweisen, da es unter den drastischen Reaktionsbedingungen disproportioniert.

Eingegangen am 9. September,
in erweiterter Fassung am 10. November 1982 [Z 146]



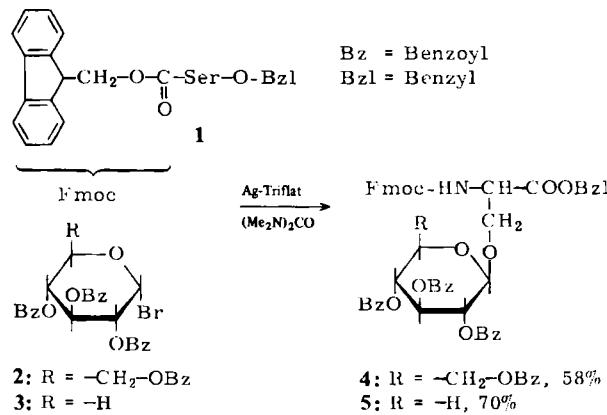
- [1] R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1617.
 [2] $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl₃, H₃PO₄ ext.): 3: $\delta = -9.3$ (s), 4: $\delta = 17.0$ (s); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl₃, TMS int., ausgewählte Daten): 3: $\delta = 149.3$ (pt, $J = 12.9$ Hz, C-1), 128.1 (pt, $J = 24.6$ Hz, C-2); 4: $\delta = 222.9$ (m, CO).
 [3] Einzelheiten zur Kristalluntersuchung von 3 können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50276, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] *Arbeitsvorschrift:* Zu einer Lösung von 9.3 g (0.148 mol) 1 in 30 mL Acetonitril werden unter Rühren und Kühlung (-15°C) innerhalb von 4 h 15.5 g (0.074 mol) 2 in 250 mL Acetonitril getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung eingeeignet; die Produkte 3 und 4 werden über eine geschlossene Fritte abfiltriert. Beim Nachwaschen mit *n*-Pentan löst sich 4 heraus, und 3 bleibt analysenrein zurück. Da sich auch etwas 3 löst, wird die Aufarbeitung wiederholt. Ausbeute 3: 27.8 g (75%); 4: 3.6 g (20%).

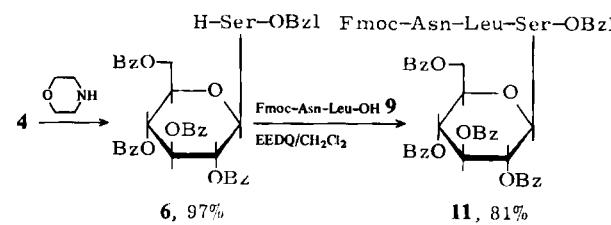
O-Glycopeptid-Synthese unter Verwendung von 9-Fluorenylmethoxycarbonyl-(Fmoc)-geschützten Bausteinen**

Von Petra Schultheiß-Reimann und Horst Kunz*

Die *O*-glycosidischen Bindungen von Serin- und Threonin-Glycopeptiden – charakteristische Teilstrukturen vieler Bindegewebs-, Serum- und Membran-Glycoproteine – sind gegen Säuren und gegen Basen gleichermaßen empfindlich^[3]. Während Serinester, die mit der baselabilen 2-Triphenylphosphonioethoxycarbonyl-(Peoc-)Gruppe^[5] *N*-terminal geschützt sind, nicht direkt glycosyliert werden können, gelingt in Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat (Ag-Triflat)/Tetramethylharnstoff^[7a] die Verknüpfung des 9-Fluorenylmethoxycarbonyl-(Fmoc)^[8]-serin-benzylesters 1 mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzoyl- α -D-glucopyranosylbromid 2 zum voll geschützten β -Glucosyl-serin-Derivat 4 in guter Ausbeute. Die β -Konfiguration von 4 geht aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren hervor. 1 bildet mit Tri-*O*-benzoyl-xylopyranosylbromid 3 analog das glycosyierte Serin-Derivat 5.



Der Wert der Fmoc-Gruppe^[8] für die Glycopeptid-Synthese zeigt sich darin, daß 4 mit Morpholin hochselektiv und nahezu quantitativ zu 6 *N*-deblockiert werden kann. Weder Aminolyse der Estergruppen noch β -Eliminierung des glyconischen Teils^[3] werden beobachtet. Die Konstitution von 6 wurde NMR-spektroskopisch bestätigt.



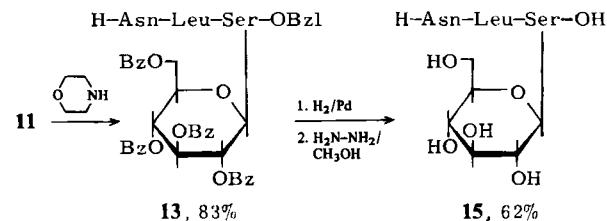
[*] Prof. Dr. H. Kunz, P. Schultheiß-Reimann

Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

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

Die freie Aminogruppe von 6 kann sowohl mit Fmoc-Aminosäuren als auch mit dem Fmoc-Dipeptid 9 in Gegenwart von Ethyl-2-ethoxy-1,2-dihydro-1-chinolincarboxylat (EEDQ)^[11] kondensiert werden. Das so in guten Ausbeuten erhältliche geschützte Glyco-tripeptid 11 soll als Modellsubstanz für *O*-*N*-Transglycosylierungen dienen.

Auch vom Fmoc-Glycodipeptidester, der durch Kondensation von 6 mit Fmoc-Leucin entsteht, und vom voll geschützten Glycotripeptid 11 kann die Aminoschutzgruppe mit Morpholin selektiv in hoher Ausbeute abgespalten werden.



Nach Hydrogenolyse der Benzylgruppe in 13 lassen sich die Benzoylgruppen mit Hydrazinhydrat in Methanol bei Raumtemperatur so schonend abspalten, daß die empfindliche *O*-glycosidische Bindung vollkommen erhalten bleibt. Die Struktur des freien Glycotripeptids 15 ist NMR-spektroskopisch gesichert.

Die Fmoc-Gruppe ermöglicht somit die *N*-terminale Kettenverlängerung der empfindlichen *O*-Glycopeptide, wobei auch die Carboxygruppe der Glycopeptide als Benzylester reversibel geschützt bleibt.

Eingegangen am 16. September,
in erweiterter Fassung am 10. November 1982 [Z 147]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 39-46

[3] A. E. Lützow, J. R. Vercellotti, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1750.

[5] a) H. Kunz, H. Kauth, *Angew. Chem.* 93 (1981) 918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 895; b) *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[7] a) S. Hanessian, J. Banoub, *Carbohydr. Res.* 52 (1977) 26.

[8] L. A. Carpinio, N. Y. Han, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3404.

[11] B. Belleau, G. Malek, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1651.

Regio- und diastereoselektive Synthese von (4-Hydroxy-3-methyl-1,2-alkadienyl)carbamaten aus α -titanierten 2-Butinylcarbamaten und Aldehyden**

Von Dieter Hoppe* und Charlotte Riemenschneider

Metallierte 2-Alkinylether 1 ergeben mit Carbonylverbindungen 2 α -Addukte des Typs 3^[1]. Wie auch mit den Tetrahydropyranyl-(thp-)Derivaten 1a-c^[1b] werden – von wenigen Ausnahmen abgesehen^[1c,d] – allgemein isomere Allene vom Typ 4 nicht gebildet.

Wir fanden nun einen Weg zur Umkehrung der Regioselektivität. Das 2-Butinylcarbamat 5 wird schnell zu 6 lithiert^[2] (*n*BuLi, Diethylether, 15 min bei -78°C); 6 addiert Aldehyde und Ketone 2 zu den Titelverbindungen 8 (neben 9) mit über 80proz. Regioselektivität; 8c entsteht als Diastereomeren-Mischung (Tabelle 1). – Lithium-Metall-Austausch in 6 (1.1 Äquiv. $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ ^[1b], 10 min bei -78°C) ergibt das Titan-Reagens^[3] 7, welches mit Alde-

[*] Prof. Dr. D. Hoppe, C. Riemenschneider

Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 23. Mitteilung: D. Hoppe, A. Brönneke, *Synthesis* 1982, 1045.