

[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]

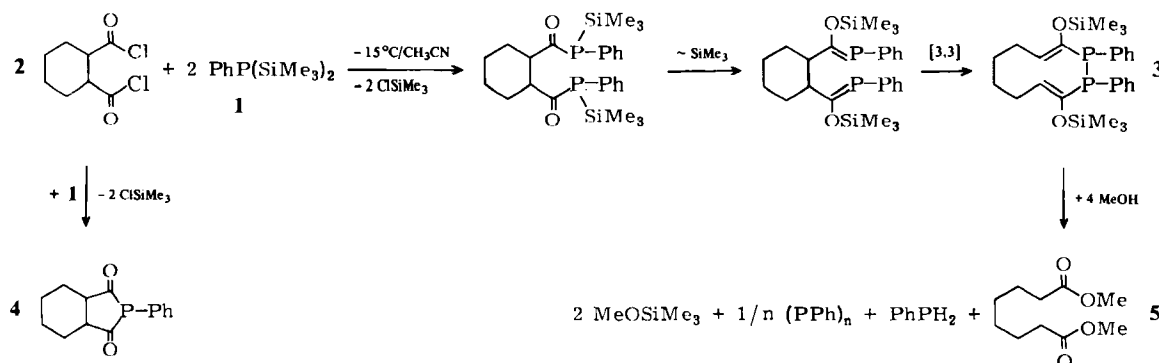
- [1] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 819; H. M. R. Hoffmann, H. Vathke-Ernst, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2208.
- [2] Experimentelle Details siehe a) H. Klein, H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1027; b) 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; ^1H -NMR (100 MHz, CCl_4): δ = 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, (CH₃)₂CCl), 1.82–2.14 (m; 2H, 3-H, 4-H); ^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): δ = 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; ^1H -NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 0.98 (s, CH₃), 1.00 (s, 2CH₃ und rechter Ast des OCH₂CH₃-Triplets), 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}C -NMR: δ = 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]-Diphospha-Cope-Umlagerung**

Von Rolf Appel*, Johannes Hünnerbein und Falk Knoch

Bei der Umsetzung von Bernsteinsäuredichlorid mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan 1 war eine unter Spaltung der zentralen CC-Bindung verlaufende Phospha-Cope-Umlagerung beobachtet worden^[1]. Es lag nahe, nunmehr auch cyclische 1,2-Dicarbon säurechloride in diese Untersuchungen einzubeziehen. Bei entsprechendem Reaktionsablauf sollte z. B. *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarbon säurechlorid 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 primär-



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

[**] 19. Mitteilung über niederkordinierte 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-diphospha-3,9-cyclodecadien 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 ^1H -NMR-Befunde^[2] eindeutig identifiziert. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt *E*-Konfiguration an beiden Doppelbindungen und *S*-Konfiguration an den Phosphoratomen (Fig. 1)^[3,4].

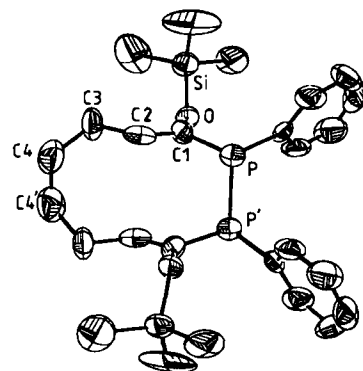


Fig. 1. Struktur von 3 im Kristall [3]. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [°]: Si—O 164.1(8), O—C1 133.5(14), C1—C2 135.2(15), C2—C3 154.2(18), C3—C4 154.5(24), C4—C4' 155.1(25), C1—P 182.0(10), P—P' 225.4(5); SiOC1 127.5(6), OC1P 123.7(7), OC1C2 123.4(9), C2C1P 112.7(9), C3C2C1 125.3(8), C4C3C2 112.2(10), 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 Phenylphosphan isoliert werden. Das primär zu erwartende Bruchstück, 1,2-Diphenyldiphosphan, 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 (CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): 3: δ = –9.3 (s), 4: δ = 17.0 (s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , TMS int., ausgewählte Daten): 3: δ = 149.3 (pt, J' = 12.9 Hz, C-1), 128.1 (pt, J' = 24.6 Hz, C-2); 4: δ = 222.9 (m, CO).

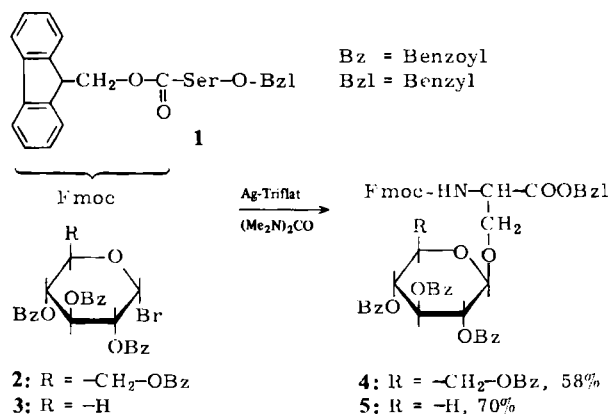
[3] Einzelheiten zur Kristalluntersuchung von 3 können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50276, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[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 eingeeengt; 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%).

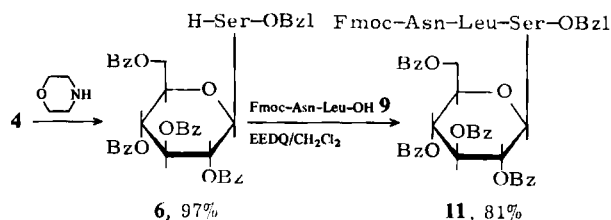
O-Glycopeptid-Synthese unter Verwendung von 9-Fluorenylmethoxycarbonyl-(Fmoc)-geschützten Bausteinen**

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 ^{13}C -NMR-Spektren hervor. **1** bildet mit Tri-O-benzoyl-xylopyranosylbromid **3** analog das glycosylierte 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.

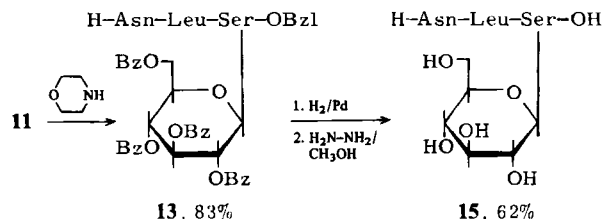


[*] Prof. Dr. H. Kunz, P. Schultheiß-Reimann
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

[**] 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-chinolin-carboxylat (EEDQ)^[11] kondensiert werden. Das so in guten Ausbeuten erhältliche geschützte Glyco-tripeptid **11** soll als Modellschubstanz für O \rightarrow 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 absplalten, daß die empfindliche O-glycosidische Bindung vollkommen erhalten bleibt. Die Struktur des freien Glucotripeptids **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. Carpino, 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-Alkynylether **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-Butinylcarbamate **5** wird schnell zu **6** lithiiert^[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, *Synthese* 1982, 1045.