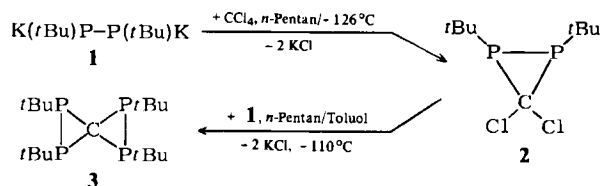
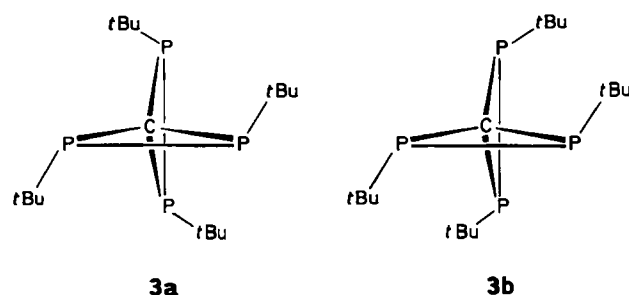


phiran **2** und Tetra-*tert*-butyl-tetraphosphaspiro[2.2]pentan **3** gebildet werden.



Der Spirocyclus **3**, dessen Anteil in den löslichen Reaktionsprodukten ca. 5 Mol-% beträgt^[3], entsteht als Gemisch der Isomere **3a** und **3b** (85:15), die sich in der Anordnung der jeweils *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen beider Dreiringe zueinander unterscheiden. Während **3a** als farblose, beständige Kristalle (Fp = 141–143°C, reversibel) isoliert werden konnte^[5], lagert sich **3b** bei Raumtemperatur langsam in **3a** um. Das Diphosphiran **2** ließ sich wegen seiner thermischen Zersetzlichkeit nur auf 80 Mol-% anreichern.



3a, b und **2** wurden durch Molmasse (MS; **3a, b**: m/z 364; **2**: m/z 258) und Kernresonanzspektren^[4], **3a** auch durch Elementaranalyse identifiziert. Konstitutionsbeweisend für **3a, b** und **2** sind die ^{31}P -NMR-Signale in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich^[2b]. Das spirocyclische Molekülgerüst von **3** ergibt sich aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a**, das infolge C,P-Kopplung für die *tert*-Butylgruppen zwei Triplets von Triplets und für das Spiro-Kohlenstoffatom ein Quintett mit $^1J(\text{CP}) = 80.6$ Hz zeigt. Von den beiden Singulets im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** entspricht das Tieffeld-Signal geringerer Intensität dem Isomer **3b**, da hier die transannuläre sterische Wechselwirkung der *tert*-Butylsubstituenten zu einer Tieffeldverschiebung infolge Aufweitung der exocyclischen C–P–C-Bindungswinkel führt^[2a].

Bemerkenswert ist bei **3a** die geringe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowie der Befund, daß das P_4C -Ringgerüst bei der massenspektrometrischen Untersuchung selbst bei 70 eV nicht fragmentiert.

Eingegangen am 14. April 1983 [Z 346]

[1] M. Baudler, F. Saykowski, Z. Naturforsch. B33 (1978) 1208; Z. Anorg. Allg. Chem. 486 (1982) 39.

[2] a) M. Baudler, T. Pontzen, Z. Anorg. Allg. Chem. 491 (1982) 27; b) M. Baudler, Angew. Chem. 94 (1982) 520; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 492.

[3] Unter ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle optimiert.

[4] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: **2** (Reinheit 80%, *n*-Pentan): $\delta = -76.1$ (s, 2P); **3a** (*n*-Hexan): $\delta = -132.0$ (s, 4P); **3b** (Gemisch mit **3a** und $(t\text{BuP})_n$, *n*-Hexan): $\delta = -109.7$ (s, 4P). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR: **3a** (Benzol/ $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 30.42$ (s, 4C, PC), 29.89 (s, 12C, PCC), 24.46 (s, 1C, P_4C). – $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: **3a** (Benzol/ $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.25$ (s, 36H).

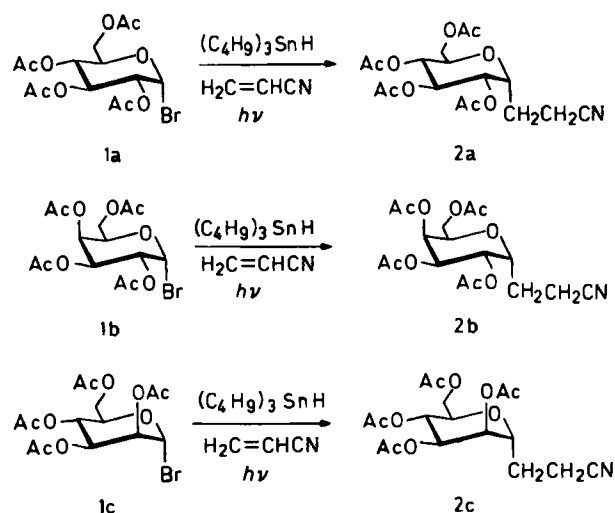
[5] Eintopfreaktion für **3a**: Zu einer Suspension von 17.6 g (60 mmol) **1** in 150 mL *n*-Pentan/Toluol (1:1) wird bei -110°C unter Rühren eine auf -78°C gekühlte Lösung von 10.3 g (67 mmol) Tetrachlormethan in 60 mL Toluol getropft (2–4 Tropfen/s). Man rührt 5 h bei -78°C , saugt

vom Niederschlag in der Kälte ab, wäscht ihn 3mal mit je 20 mL Toluol und engt die vereinigten Filtrate bei Raumtemperatur ein. Der schwarzbraune, zähe Rückstand wird an Al_2O_3 (im Vakuum ausgeheizt) mit *n*-Hexan chromatographiert. Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **3**, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand nacheinander aus *n*-Hexan (ca. 9mal), Dioxan (ca. 3mal) und Methanol (ca. 2mal) unter ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle um; Ausbeute 0.19 g (2%) **3a**, Reinheit > 99% (Spur $(t\text{BuP})_4$, ^{31}P -NMR).

Diastereoselektive Synthese von C-Glycopyranosiden**

Von Bernd Giese* und Jacques Dupuis

C-Glycoside kommen als Untereinheiten von Naturstoffen^[1a] und als Enzyminhibitoren^[1b] vor und sind als potentielle, chirale Synthesebausteine anzusehen^[2a]. Dabei ist die Knüpfung der axialen CC-Bindung bei der Bildung von C-Glycopyranosiden wie z. B. im Palytoxin von besonderem Interesse^[2b]. Wir haben nun, ausgehend von α -D-Glycopyranosylbromiden **1a–c**, eine diastereoselektive Eintopfssynthese der axialen C-Glycopyranoside **2a–c** ausgearbeitet.



Dabei wurden 10proz. Lösungen von **1a–c** mit Tributylzinnhydrid (Molverhältnis 1.0:1.0–1.5) und Acrylonitril (10- bis 20facher Überschuß) in siedendem Ether 6–12 h photolysiert. Das C-Glycopyranosid **2a** kristallisierte direkt in 72proz. Ausbeute aus (Fp = 120–121°C). Zur Isolierung des C-Galactopyranosids **2b** (Ausbeute 70%; Fp = 79–80°C) und des C-Mannopyranosids **2c** (Ausbeute 65%; Öl) wurden die Zinnsalze mit Kaliumfluorid gefällt und die öligen Rückstände chromatographiert. Die Strukturzuordnung läßt sich eindeutig aus den ^1H -NMR-Spektren vornehmen^[3]. Die Kopplungskonstanten sinken von 6.8–8.5 Hz für diaxiale über 3.1–5.2 Hz für axial/äquatoriale auf 1.7 Hz für diäquatoriale Anordnungen der vicinalen H-Atome am Tetrahydropyranring.

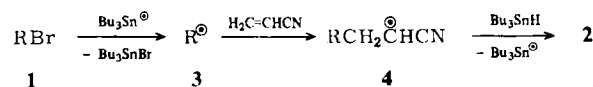
Die NMR-Spektren enthalten keine Hinweise auf äquatoriale C-Glycopyranoside; demnach verläuft diese CC-Verknüpfung sehr selektiv.

Wie bei der Reduktion von Halogeniden mit Tributylzinnhydrid^[4a] sollten auch bei Umsetzung der Glycosylbro-

[*] Prof. Dr. B. Giese, J. Dupuis
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mit 1 Alkyl-Radikale 3 entstehen. Konkurrierend zum H-Einfang^[4b] reagieren diese Radikale mit Acrylonitril^[4c] zu den Addukt-Radikalen 4. H-Übertragung ergibt die C-Glycoside 2 und das kettenfortpflanzende Trialkylstannyl-Radikal.



Die Bildung der sterisch ungünstigeren α -Anomere 2 weist darauf hin, daß entweder ein anomerer Effekt wirksam wird oder daß σ -Radikale entstehen, die vor der Inversion von Acrylonitril abgefangen werden. Wegen der vielfältigen Möglichkeiten von CC-Bindungsbildungen über radikalische Additionen an Alkene^[5] eröffnet diese diastereoselektive Synthese einen breiten Zugang zu unterschiedlich substituierten C-Glycosiden mit axialer Alkylgruppe an C-1.

Eingegangen am 31. März 1983 [Z 331]

- [1] a) D. T. Connor, R. C. Greenough, M. J. von Strandtmann, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3664; R. E. Moore, G. J. Bartoline, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2491; b) M. L. Shulmann, S. D. Shilyan, A. Y. Khorlin, *Carbohydr. Res.* 33 (1974) 229; M. Chmielewski, J. N. BeMiller, D. P. Cerretti, *ibid.* 97 (1981) C1.
- [2] a) S. Hanessian, H. C. Pernet, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 33 (1976) 111; b) A. P. Kozikowski, K. L. Sorgi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2281; M. D. Lewis, J. K. Cha, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4976; L. A. Reed, Y. Ito, S. Masamune, K. B. Sharpless, *ibid.* 104 (1982) 6468; R. R. Schmidt, M. Hoffmann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 406.
- [3] Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen wurden aus den zum Teil entkoppelten ¹H-NMR-Spektren (300 MHz) entnommen. Die C-Atome wurden wie bei den Glycosylbromiden numeriert. **2a**: $J_{1,2}=5.2$; $J_{2,3}=J_{3,4}=J_{4,5}=8.5$ Hz. **2b**: $J_{1,2}=4.2$; $J_{2,3}=8.1$; $J_{3,4}=J_{4,5}=3.1$ Hz. **2c**: $J_{1,2}=1.7$; $J_{2,3}=3.2$; $J_{3,4}=6.8$; $J_{4,5}=8.4$ Hz.
- [4] a) H. G. Kuivila, *Synthesis* 1970, 499; b) P. Kocienski, C. Pant, *Carbohydr. Res.* 110 (1982) 330; c) G. Stork, N. H. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2321; S. D. Burke, W. B. Fobare, D. M. Armistead, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3348.
- [5] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2588; B. Giese, J. Meixner, *ibid.* 114 (1981) 2138.

Verpuffung von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat

Von Jürgen Graefe und Roland Rienäcker*

Nachdem bereits von mehreren Arbeitsgruppen^[1-3] auf die Gefährlichkeit von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat verwiesen worden ist, gibt ein Zwischenfall in unserem Laboratorium erneut Anlaß zu dem Hinweis, daß beim Umgang mit dieser Verbindung höchste Vorsicht geboten ist.

Kristallines Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat (ca. 50 g) wurde nach Schäfer et al.^[4] aus Benzyl(triethyl)ammonium-chlorid und Kalium-permanganat hergestellt, jedoch abweichend von der angegebenen Vorschrift nicht bei 40°C im Vakuumtrockenschrank^[5], sondern 36 h bei 20°C im Hochvakuum getrocknet. Dieses Präparat entzündete sich beim Umschütten aus einem Weithals-Erlenmeyer-Kolben in ein anderes Gefäß unter starker Verpuffung und Bildung einer etwa 1 m langen Stichflamme.

Entgegen bisherigen Angaben kann sich also Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat bereits bei Raumtem-

peratur explosionsartig zersetzen, so daß dieses Oxidationsmittel im trockenen Zustand nur unter strengsten Sicherheitsvorkehrungen verwendet werden sollte.

Eingegangen am 13. Juni 1983 [Z 421]

- [1] H. H. Jäger, J. Lütolf, M. W. Meyer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 786.
- [2] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 787.
- [3] B. P. Leddy, M. A. McKervey, P. McSweeney, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2261.
- [4] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 68; H.-J. Schmidt, Dissertation, Universität Münster 1980.
- [5] H. J. Schäfer et al. haben in sechs Jahren auch beim Arbeiten mit größeren Mengen (200 g) keine Verpuffung beobachtet, wenn das Reagens im Vakuumtrockenschrank (max. 40°C, ca. 20 Torr) oder im Exsiccator (RT, 15 Torr, Sicapent) getrocknet wurde (persönliche Mitteilung).

Ein neues Phytohormon aus *Mimosa pudica* L.**

Von Hermann Schildknecht* und Wolfgang Bender

Neben 4-O-(6-O-Sulfo- β -D-glucopyranosyl)gallussäure 1 (M-LMF4)^[1] enthält der Extrakt von *M. pudica* L. einen weiteren, M-LMF5 genannten Bewegungsfaktor (LMF=„Leaf Movement Factor“). Bereits UV- und ¹H-NMR-spektroskopische Voruntersuchungen an kleinen Mengen zeigten im Aren- und Zuckerteil der beiden Mimosenhormone eine hohe Ähnlichkeit. Deutliche Polaritätsunterschiede und chemische Unterschiede konnten wir jedoch bei DC- und HPLC-Vergleichen feststellen. M-LMF5 mußte demnach im Zuckerteil eine saure Gruppe enthalten, deren pK_s-Wert etwa dem der Essigsäure entspricht. Eine Verbesserung des Trennungsgangs machte es möglich, zur Strukturaufklärung ausreichende Mengen zu isolieren.

Das IR-Spektrum von M-LMF5 (KBr-Mikropreßling) zeigt eine ausgeprägte Bande zwischen 1660 und 1730 cm⁻¹, die durch die Überlagerung zweier Carbonylabsorptionen verursacht wird: die der Gallussäure-CO-Gruppe und die einer aliphatischen CO-Gruppe. Die Säuregruppen des Moleküls geben die ¹³C-Resonanzen bei $\delta = -175.7$ (C-6') und -172.3 (C-7). Beide mußten frei vorliegen, da im Dikaliumsalz starke Tieffeldverschiebungen auftraten. Die Signale zwischen $\delta = -110$ und -160 konnten wir den Ringatomen der Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure) zuordnen. Das Singulett von H-2,6 bei $\delta = 7.07$ im ¹H-NMR-Spektrum weist auf eine symmetrische Substitution am Aglykon hin. Das ¹³C-NMR-Signal bei $\delta = -106.8$ ist für C-1' einer β -D-O-glucosidisch gebundenen Pyranose charakteristisch. Die im ¹H-NMR-Spektrum beobachtete große Kopplungskonstante von $J_{1,2} = 7.5$ Hz im Anomerendublett bestätigt die β -Pyranoseform, die chemische Verschiebung von H-1' ($\delta = 5.08$) die 1'-O-glucosidische Bindung. Abgesetzt vom Multiplett dreier Protonen ($\delta = 3.69$) erscheint bei $\delta = 3.97$ das für Hexuronsäuren typische Dublett von H-5' ($J_{4,5} = 8.5$ Hz). Da auch dieses Signal durch diaxiale Kopplung aufgespalten wird, mußte in M-LMF5 die β -D-Glucopyranuronsäure 1'-O-glucosidisch mit der 4-OH-Gruppe der Gallussäure verknüpft sein.

Die Strukturen von Zucker und Aglykon des Phytohormons konnten nach saurer Hydrolyse und Silylierung GC-

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht, W. Bender
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Pflanzenabwehrstoffe, 19. Mitteilung; 18. Mitteilung; [1]. Über die biologische Chemie der Mimosaceae, 10. Mitteilung; 9. Mitteilung; [1].