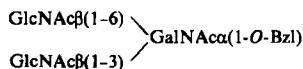


hydrid/Pyridin (73%) und Abspaltung der Silylgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid erhalten (88%,  $[\alpha]_{D}^{25} + 39$ ,  $c = 1.0$  in  $\text{CHCl}_3$  nach 2 h). **3** bildete mit Trichloracetocnitril und Natriumhydrid das *O*-(2-Amino-2-desoxy-lactosyl)trichloracetimidat **4** (72%,  $[\alpha]_{D}^{25} + 43$ ,  $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

Die Disaccharide **4** und **6** führten unter Bortrifluorid-Ether-Katalyse in Dichlormethan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  ausschließlich zur  $\beta(1\rightarrow 6)$ -Verknüpfung<sup>[5]</sup> und somit zum Tetrasaccharid **7** (71%,  $F_p = 168\text{--}170^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{D}^{25} + 10$ ,  $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Von **7** wurden zunächst die Phthaloylgruppen mit Hydrazin abgespalten. Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin (64%) und Entsilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid (74%) ergaben eine Zwischenstufe, die zur Glycosylierung von Serin und Threonin herangezogen werden soll. 1-*O*-Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin, Reduktion der Azidogruppe mit  $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$  und *N*-Acetylierung mit Acetanhydrid lieferte das völlig acetylierte Tetrasaccharid als 1:1-Anomerengemisch [33%;  ${}^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 6.14$  (d,  $\alpha$ -1-H,  $J_{1,2} = 3.7$  Hz); 5.69 (d,  $\beta$ -1-H,  $J_{1,2} = 8.9$  Hz)]. Durch Abspaltung der *O*-Acetylgruppen mit Kaliumcarbonat in Methanol erhielten wir daraus das ungeschützte Tetrasaccharid **8** (70%,  $[\alpha]_{D}^{25} - 5$ ,  $c = 0.2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  nach 2 h).

Eingegangen am 20. Juni 1983 [Z 425]

- [1] H. van Halbeek, L. Dorland, J. F. G. Vliegenhart, W. E. Hull, G. Lamblin, M. Lhermitte, A. Boersma, P. Roussel, *Eur. J. Biochem.* 127 (1982) 7, zit. Lit.
- [2] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 763; 94 (1982) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 731; 21 (1982) 77; G. Grundler, geplante Dissertation, Universität Konstanz. – Sämtliche Verbindungen wurden durch IR-,  ${}^1\text{H-NMR}$  (250 MHz)-,  ${}^{13}\text{C-NMR}$  (62.97 MHz)-Spektren und durch Elementaranalysen charakterisiert.
- [3] Synthese der partiell geschützten Trisaccharideinheit



unter Anwendung der Koenigs-Knorr-Methode: S. A. Abbas, J. J. Barlow, K. L. Matta, *Carbohydr. Res.* 113 (1983) 63.

[4] Synthese nach S. Akiya, T. Osawa, *Chem. Pharm. Bull.* 8 (1960) 583.

[5] Die  $\beta$ -Selektivität wird auf die Nachbargruppen-Aktivität der *N*-Phthaloylgruppe zurückgeführt: H. Paulsen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 155, zit. Lit.

## Entstehung des Phenylkations durch dissoziative Ionisierung eines Dieninylbromids in der Gasphase\*\*

Von *Gisbert Depke, Michael Hanack, Wolfgang Hüümmer und Helmut Schwarz\**

*Professor Fred W. McLafferty zum 60. Geburtstag gewidmet*

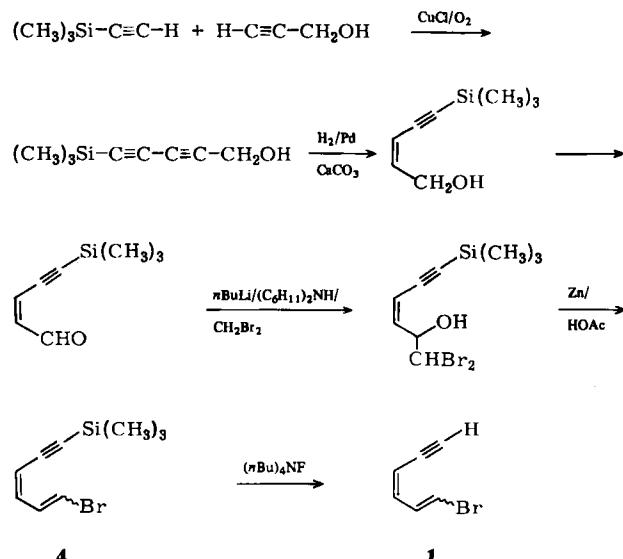
Vor einiger Zeit berichteten wir<sup>[1]</sup> über einen prinzipiell neuen Weg, substituierte Phenylkationen durch anchimere Beteiligung einer Dreifachbindung bei der Solvolyse acy-

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, G. Depke  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. M. Hanack, W. Hüümmer  
Institut für Organische Chemie (Lehrstuhl II) der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[\*\*] Vinylketonen, 41. Mitteilung: Massenspektrometrische Untersuchungen von Acetylenverbindungen, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 40. Mitteilung: M. Hanack, K.-A. Fuchs, C. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4008; 27. Mitteilung: K. Eckart, H. Schwarz, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Org. Mass Spectrom.* 17 (1982) 458.

clischer Dieninyltrifluormethansulfonate zu erzeugen. Wir teilen nun ein Experiment mit, bei dem zum ersten Mal durch dissoziative Ionisierung in der Gasphase auch das unsubstituierte Phenylkation **3** unter Beteiligung einer Dreifachbindung aus einem Dieninylderivat erhalten wird<sup>[2]</sup>. Die dazu verwendeten Dieninylbromide **1** und **4** wurden auf dem in Schema 1 angegebenen Weg hergestellt.



Schema 1.

Elektronenstoßionisation (70 eV) von **1** ergibt unter  $\text{Br}^\ominus$ -Verlust ein  $\text{C}_6\text{H}_5^\oplus$ -Ion, dessen Stoßaktivierungsmaßenspektrum (CAMS)<sup>[3]</sup> in allen Einzelheiten mit dem CA-Spektrum eines  $\text{C}_6\text{H}_5^\oplus$ -Ions identisch ist, das entweder durch  $\text{Br}^\ominus$ -Verlust aus dem Molekül-Ion von **2** oder durch HBr-Abspaltung aus protoniertem **2** zugänglich ist. Da die Enthalogenierung von **2** unter den Bedingungen der chemischen Ionisation (CI)<sup>[4]</sup> direkt zum Phenylkation **3** führt<sup>[5]</sup>, muß aus der Identität der CA-Spektren geschlossen werden, daß **1** während der  $\text{Br}^\ominus$ -Abspaltung ebenfalls – in einer bisher noch nicht beobachteten Reaktion – **3** ergibt. Daß **1** nicht schon auf der Stufe der Molekül-Ionen cyclisiert, sondern erst nach dem Bruch der C–Br-Bindung, geht aus folgenden Befunden hervor:

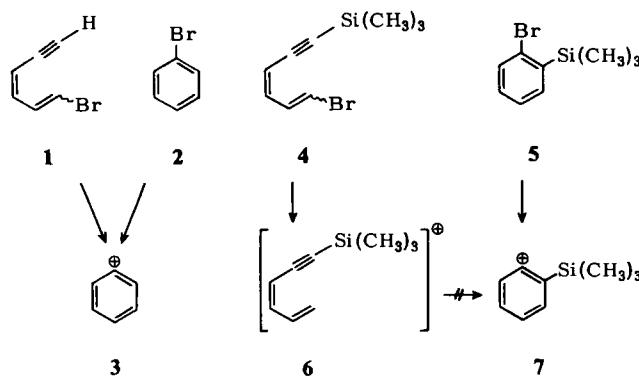
- 1) Die CA-Spektren der Molekül-Ionen von **1** und **2** sind verschieden<sup>[6]</sup>;
- 2) die beim Zerfall von **1** und **2** zu  $\text{C}_6\text{H}_5^\oplus$  freigesetzte kinetische Energie  $T_k$  ist jeweils verschieden.

$T_k$  beträgt für **1** 0.37 kcal/mol und für **2** 0.55 kcal/mol und wurde aus der Halbwertsbreite der Übergangssignale für



bestimmt. Außerdem ergibt **1** ein Signal, das keiner Gauß-Funktion entspricht, während dasjenige für **2** einer Gauß-Funktion mit  $n = 1.8$  genügt.

Die silylierten Verbindungen **4** und **5** zerfallen unter EI- bzw. CI-Bedingungen ebenfalls unter Bruch der C–Br-Bindung; die hierbei erzeugten Ionen **6** bzw. **7** liefern jedoch CA-Spektren<sup>[5]</sup>, die so verschieden sind, daß Ionisie-



rung zu einer gemeinsamen Struktur, z. B. 7, zwingend ausgeschlossen werden muß.

Eingegangen am 27. Juni 1983 [Z 430]

- [1] M. Hanack, U. Michel, *Angew. Chem.* **91** (1979) 928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 870; M. Hanack, W. Holweger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 713; W. Holweger, M. Hanack, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] Zur Gasphasenchemie und Charakterisierung von 3 mit mehreren Methoden siehe: a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, J. F. Litton, *Org. Mass Spectrom.* **10** (1975) 503; b) F. Borchers, K. Levesen, *ibid.* **10** (1975) 584; c) K. Levesen, E. Hilt, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 257; d) C. Lifshitz, D. Gibson, K. Levesen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **35** (1980) 365; e) G. Angelini, S. Fornarini, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4773.
- [3] Neueste Übersicht: K. Levesen, H. Schwarz, *Rev. Mass Spectrom.* **1983**, 77.
- [4] W. J. Richter, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **90** (1978) 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 424.
- [5] a) M. Speranza, M. D. Sefcik, J. M. S. Henis, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5583; b) H.-W. Lung, H. Ichikawa, A. G. Harrison, *ibid.* **100** (1978) 2479; c) F. W. McLafferty, F. M. Bockhoff, *Org. Mass Spectrom.* **14** (1979) 181.
- [6] Die sehr datenreichen Spektren stehen Interessenten auf Anfrage zur Verfügung.

## Cyanformylchlorid

Von Rolf Appel\* und Mustafa Siray

Von den durch die Cyangruppe substituierten Säurederivaten der Kohlensäure waren bisher das Carbonylcyanid  $\text{CO}(\text{CN})_2$ <sup>[1]</sup> und das gemischte Fluorid-Cyanid  $\text{CO}(\text{CN})\text{F}$  **8**<sup>[2]</sup> bekannt. Wir berichten jetzt über das Chlorid-Cyanid (Cyanformylchlorid)  $\text{CO}(\text{CN})\text{Cl}$  **2**. Es entsteht in hoher Ausbeute zusammen mit Schwefeldichlorid beim Erhitzen von 2-Chlor-2-(chlorothioimino)acetylchlorid **1**<sup>[3]</sup> im Hg-Diffusionspumpenvakuum auf 800°C. Das Pyrolyseprodukt wird in einer Kühlzelle aufgefangen; Schwefeldichlorid wird mit Ethylen in Bis(2-chlorethyl)sulfid umgewandelt und von **2** durch Umkondensieren abgetrennt<sup>[4]</sup>.

Die Struktur von **2** ist durch korrekte Elementaranalyse, Molmassebestimmungen, die charakteristischen  $^{13}\text{C}$ -NMR- und MS-Daten (siehe auch Tabelle 1) und durch die Reaktionen mit Ethanol/Pyridin und Morpholin, bei denen die Cyanformylderivate **3** und **4**<sup>[5a]</sup> entstehen, gesichert. **2** ist bei -78°C haltbar, bildet aber bei Raumtemperatur langsam und irreversibel die symmetrischen Produkte Phosgen und Carbonylcyanid. Ein Zerfall in CO und  $\text{ClCN}$  wird nicht beobachtet. Einwirkung von Säuren auf **2** führt innerhalb von vier Tagen irreversibel zum Triazintricarbonsäurechlorid **5**. Mit Wasser reagiert **2** sehr heftig zur Triazintricarbonsäure **6**<sup>[5b]</sup>.

Tabelle 1. Charakteristische Daten von **2** und **8**.

<b>2:</b> Ausbeute 3.6 g (88%); $K_p = 20.3^\circ\text{C}$ ; $F_p = -89^\circ\text{C}$ ; $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}, -20^\circ\text{C}$ ): $\delta = 142.7$ (CO), 109.4 (CN); MS (20 eV): $m/z$ 89 (3%, $M^+$ ), 63 (54%, $M^+ - \text{CN}$ ), 61 (100%, $\text{ClCN}$ ), 54 (67%, $M^+ - \text{Cl}$ ); Molekulargewicht: 82 (nach Viktor Meyer)
<b>8:</b> Ausbeute 2.7 g (74%); $K_p = -19^\circ\text{C}$ ; $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{Toluol}/\text{CFCl}_3$ ): $\delta = 23$ ; MS (70 eV): $m/z$ 73 (100%, $M^+$ ), 54 (34%, $M^+ - \text{F}$ ), 47 (59%, $M^+ - \text{CN}$ ), 45 (24%, FCN)

Cyanformylfluorid **8** konnte ebenfalls aus **1** durch Halogen austausch an der Chlorcarbonylfunktion mit  $\text{KF}/[18]\text{Krone-6}$ <sup>[3]</sup> zu **7** und dessen Pyrolyse hergestellt werden. Im Gegensatz zu **2** bleibt **8** monomer und neigt auch nicht zur „Symmetrisierung“ in  $\text{COF}_2$  und  $\text{CO}(\text{CN})_2$ <sup>[4]</sup>.

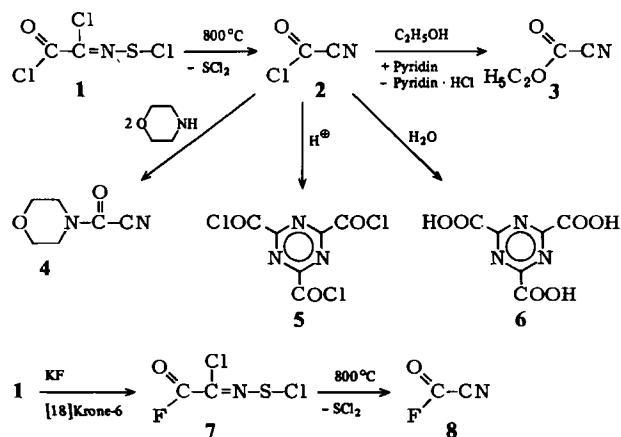
Eingegangen am 16. Juni 1983 [Z 423]

- [1] R. Malachowski, L. Jurkiewicz, J. Wojtowicz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70** (1937) 1012.
- [2] C. W. Tollock, D. D. Cuffman, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 2016.
- [3] R. Appel, M. Siray, noch unveröffentlicht.
- [4] *Arbeitsvorschrift:* Ein Quarzrohr (25 mm Durchmesser), das in der Heizzone mit Quarzwolle gefüllt ist, wird in einem regelbaren, 10 cm langen Ringofen auf 800°C vorgeheizt. Aus einer auf 10°C (2) bzw. -30°C (8) gekühlten Vorlage werden innerhalb 15 h in Hg-Diffusionspumpenvakuum 10 g 1 bzw. 7 durch den Ringofen geleitet; die Pyrolyseprodukte fängt man bei -196°C auf. Der Umsatz beträgt 90%. In das Kondensat leitet man bei -78°C Ethylen ein, wobei die rote Farbe der Lösung nach hellgelb umschlägt. 2 und 8 werden anschließend aus der Vorlage im Vakuum umkondensiert.
- [5] a) M. E. Childs, W. P. Weber, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3486; b) C. Grundmann, E. Kober, *ibid.* **21** (1956) 1392.

## Das erste stabile Phospha-keten\*\*

Von Rolf Appel\* und Wilfried Paulen

Ein Schwerpunkt der aktuellen Hauptgruppenchemie sind  $\pi$ - $\pi$ -Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten und zweiten Achterperiode. Iminophosphane, Phospha-alkene, Phospha-alkine, selbst Verbindungen mit Si=Si- und P=P-Bindungen sind stabil und in größerer Zahl hergestellt worden<sup>[1]</sup>. Die klassische Doppelbindungsregel konnte somit aufgehoben werden. Dagegen kennt man erst wenige Systeme mit kumulierten Bindungen, die P=C-Sequenzen enthalten; diese Verbindungen neigen außerdem zur Selbstaddition. So ist *tert*-Butylphospha-keten,



[\*] Prof. Dr. R. Appel, M. Siray  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Prof. Dr. R. Appel, W. Paulen  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] 23. Mitteilung über niederkordinierte Phosphor-Verbindungen. - 22.  
Mitteilung: R. Appel, R. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.