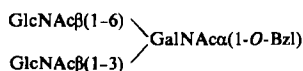


hydrid/Pyridin (73%) und Abspaltung der Silylgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid erhalten (88%,  $[\alpha]_{578}^{25} + 39$ ,  $c = 1.0$  in  $\text{CHCl}_3$  nach 2 h). **3** bildete mit Trichloracetonitril und Natriumhydrid das *O*-(2-Amino-2-desoxy-lactosyl)trichloracetimidat **4** (72%,  $[\alpha]_{578}^{25} + 43$ ,  $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

Die Disaccharide **4** und **6** führten unter Bortrifluorid-Ether-Katalyse in Dichlormethan bei  $-20^\circ\text{C}$  ausschließlich zur  $\beta(1-6)$ -Verknüpfung<sup>[5]</sup> und somit zum Tetrasaccharid **7** (71%, Fp =  $168-170^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} + 10$ ,  $c = 0.5$  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%,  $[\alpha]_{578}^{25} - 5$ ,  $c = 0.2$  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-Methodik: 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.

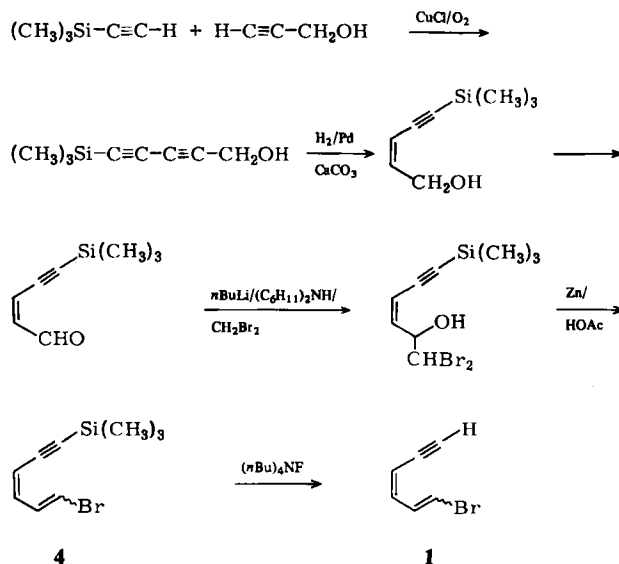
## Entstehung des Phenylkations durch dissoziative Ionisierung eines Dieninylbromids in der Gasphase\*\*

Von Gisbert Depke, Michael Hanack, Wolfgang Hümmer 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-

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.

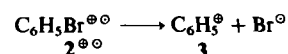


Schema 1.

Elektronenstoßionisation (70 eV) von **1** ergibt unter  $\text{Br}^\bullet$ -Verlust ein  $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ -Ion, dessen Stoßaktivierungsmassenspektrum (CAMS)<sup>[3]</sup> in allen Einzelheiten mit dem CA-Spektrum eines  $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ -Ions identisch ist, das entweder durch  $\text{Br}^\bullet$ -Verlust aus dem Molekül-Ion von **2** oder durch  $\text{HBr}$ -Abspaltung aus protoniertem **2** zugänglich ist. Da die Enthalo-genisierung 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  $\text{Br}^\bullet$ -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  $1^{+\bullet}$  und  $2^{+\bullet}$  zu  $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$  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



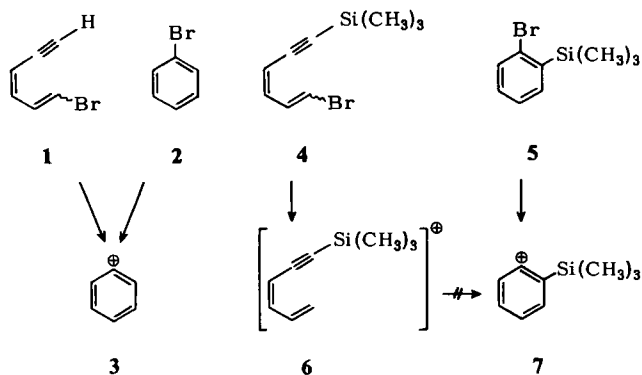
bestimmt. Außerdem ergibt **1** ein Signal, das keiner Gauß-Funktion entspricht, während dasjenige für **2** einer Gauß-Funktion mit  $n = 1.8$  genügt.

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-

[\*] 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. Hümmer  
 Institut für Organische Chemie (Lehrstuhl II) der Universität  
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[\*\*] Vinylkationen, 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.



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

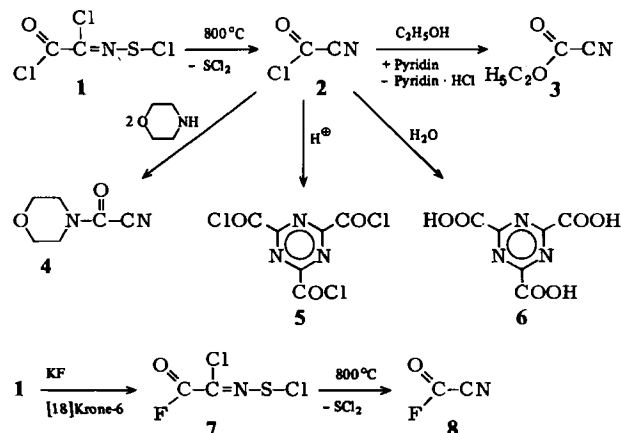
Eingegangen am 27. Juni 1983 [Z 430]

- [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. Levsen, *ibid.* 10 (1975) 584; c) K. Levsen, E. Hilt, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 257; d) C. Lifshitz, D. Gibson, K. Levsen, *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. Levsen, 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-(chlorthioimino)acetylchlorid 1<sup>[3]</sup> im Hg-



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

Diffusionspumpenvakuum auf 800°C. Das Pyrolyseprodukt wird in einer Kühlfalle 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 <sup>13</sup>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 ClCN wird nicht beobachtet. Einwirkung von Säuren auf 2 führt innerhalb von vier Tagen irreversibel zum Triazintricarbonylsäurechlorid 5. Mit Wasser reagiert 2 sehr heftig zur Triazintricarbonylsäure 6<sup>[5b]</sup>.

Tabelle 1. Charakteristische Daten von 2 und 8.

2: Ausbeute 3.6 g (88%); Kp = 20.3°C; Fp = -89°C; <sup>13</sup> C[ <sup>1</sup> H]-NMR ([D <sub>8</sub> ]Toluol, -20°C): δ = 142.7 (CO), 109.4 (CN); MS (20 eV): m/z 89 (3%, M <sup>+</sup> ), 63 (54%, M <sup>+</sup> - CN), 61 (100%, ClCN), 54 (67%, M <sup>+</sup> - Cl); Molekulargewicht: 82 (nach Viktor Meyer)
8: Ausbeute 2.7 g (74%); Kp = -19°C; <sup>19</sup> F-NMR (Toluol/CFC1 <sub>3</sub> ): δ = 23; MS (70 eV): m/z 73 (100%, M <sup>+</sup> ), 54 (34%, M <sup>+</sup> - F), 47 (59%, M <sup>+</sup> - CN), 45 (24%, FCN)

Cyanformylfluorid 8 konnte ebenfalls aus 1 durch Halogen austausch an der Chlorcarbonylfunktion mit KF/[18]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. Caffman, *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, 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.