

- [1] a) V. Biethan, U. von Gyzicki, H. Musso, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1477;
 b) H. M. Hutmacher, H.-G. Fritz, H. Musso, *Angew. Chem. 87* (1975) 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 180.
 [2] E. Osawa, H. Musso, *Angew. Chem. 95* (1983) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1.
 [3] W. Trautmann, H. Musso, *Chem. Ber.* 114 (1981) 982.
 [4] H. Rupp, W. Schwarz, H. Musso, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2554.
 [5] R. Stober, H. Musso, E. Osawa, *Tetrahedron* 42 (1986) 1757.
 [6] W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3197; W. Grimme, L. Schumachers, R. Gleiter, K. Guberman, *Angew. Chem. 93* (1981) 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 113.
 [7] C. W. Doekc, G. Klein, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1596; 101 (1979) 7599.
 [8] B. Ernst, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1107.
 [9] H. E. Zimmerman, L. W. Linder, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1637.
 [10] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* 41 (1985) 3901.
 [11] 14: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.79$ (m, 1 H, *exo*-8-H, $J = 11.0$ Hz), 1.32 (m, 1 H, *exo*-9-H, $J = 8.2$ und 3.8 Hz), 1.47–1.58 (m, 1 H, *exo*-3-H, $J = 8.5$ Hz), 1.66 (pseudo s, 4 H, 6,7-H), 1.67–1.86 (m, 2 H, *endo*-3,9-H), 2.22–2.35 (m, 3 H, 2,4-H und *endo*-8-H), 2.39 (br. s, 2 H, 1,5-H). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 27.44$ (t), 31.43 (t), 33.54 (t), 35.66 (d), 36.98 (t), 38.85 (d). – 1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1.66$ (br. pseudo s, 4 H, *exo*-H), 2.42–2.48 (m, 4 H am Brückenkopf), 2.49–2.62 (m, 4 H, *endo*-H). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 35.81$ (d, Brückenkopf), 37.35 (dd, CH_2). MS: m/z 108 (0.5%, M^+), 107 (2), 105 (1), 93 (18), 79 (56), 67 (68), 66 (50), 54 (100). Die übrigen spektroskopischen und analytischen Daten passen zu den Konstitutionsformeln; siehe A. Otterbach, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1986.

Synthese von 1,2-Dihydro-1,2-diphospheten bei niedrigen Temperaturen

Von Louis Ricard, Nicole Maigrot, Claude Charrier und François Mathey*

Unter den Kohlenstoff-Phosphor-Heterocyclen verdienen die 1,2-Dihydro-1,2-diphosphete 5 besondere Aufmerksamkeit. In einigen Fällen kann ihre Reaktivität durch das potentiell aromatische π -Elektronensextett gesteuert werden^[1,2]. Da die Ringspannung stark vom Substitutionsmuster abhängt^[2,3], treten aber auch deutliche Unterschiede im chemischen Verhalten auf. Schließlich können Verbindungen 5 unter Umständen auch als maskierte 1,4-Diphosphabutadiene reagieren^[4]. Trotz dieser interessanten Aspekte ist die Chemie der Dihydridophosphete 5 noch wenig untersucht, sicherlich vor allem weil bisher eine einfache und allgemein anwendbare Synthese dieses Vierring-Systems unbekannt war. Das Hochtemperaturverfahren $[(\text{RP})_n + \text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}']^{[2,3,5,6]}$ führt zu Produktgemischen und kann nur für die Synthese thermisch stabiler Verbindungen 5 genutzt werden. Das zweite Verfahren $[\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{ClCO}-\text{OCOCl}]^{[4]}$ ist nicht sehr allgemein anwendbar, da es notwendigerweise zu Me_3SiO -substituierten Ring-C-Atomen führt.

Aus unserem neuen und einfachen Zugang zu Phosphiren mit vierbindigem Phosphor^[7] ergab sich nun eine vielseitige Synthesemöglichkeit der Titelverbindungen, die formal auf der Insertion eines Phosphandiyls in eine Phosphiren-C-P-Bindung beruht.

Bei der Reaktion eines Dichlorphosphans 2 mit einem Phosphiren 1 entsteht vermutlich zunächst ein Phosphirenumsalz 3. Das Phenyllderivat 3a konnte in Gegenwart von AlCl_3 $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert werden: AB-System mit $\delta(^3\text{P}) = -102.9$ (P^\bullet) und 67.6 (PCI) sowie $^1\text{J}(\text{PP}) = 503$ Hz. Ohne AlCl_3 lagert sich 3 sofort in das Dihydridophosphetsiumsalz 4 um, das in situ mit Bu_3P zu 5 reduziert wird (Ausbeuten siehe Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. L. Ricard, Dr. N. Maigrot, Dr. C. Charrier
 Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition,
 DCPH, Ecole Polytechnique
 F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

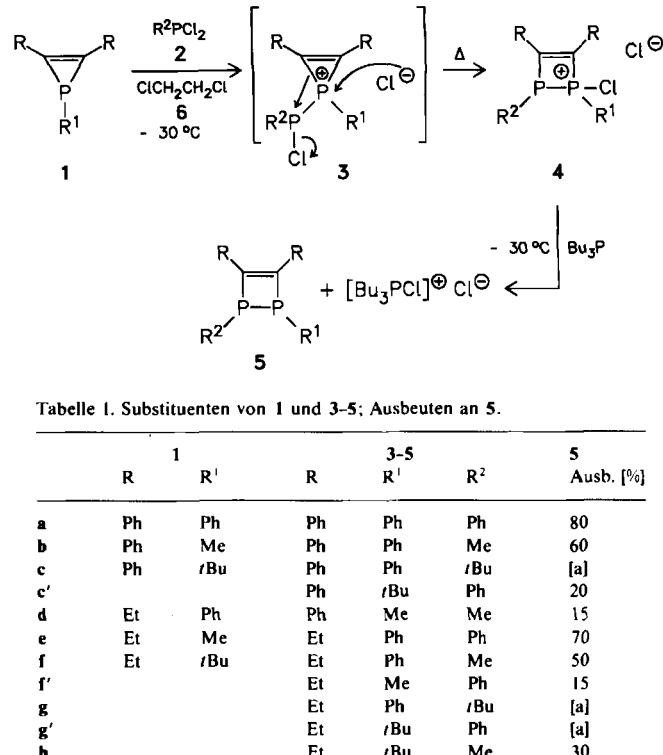


Tabelle 1. Substituenten von 1 und 3–5; Ausbeuten an 5.

	1	3–5	5			
	R	R ¹	R	R ¹	R ²	Ausb. [%]
a	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	80
b	Ph	Me	Ph	Ph	Me	60
c	Ph	tBu	Ph	Ph	tBu	[a]
c'			Ph	tBu	Ph	20
d	Et	Ph	Ph	Me	Me	15
e	Et	Me	Et	Ph	Ph	70
f	Et	tBu	Et	Ph	Me	50
f'			Et	Me	Ph	15
g			Et	Ph	tBu	[a]
g'			Et	tBu	Ph	[a]
h			Et	tBu	Me	30

[a] Unbefriedigende Ausbeute.

4 entsteht vermutlich durch nucleophilen Angriff von Cl^\ominus auf P^\bullet und die dadurch ausgelöste Ringöffnung. Das dabei gebildete carbanionische Zentrum reagiert mit der P–Cl-Bindung der ursprünglich exocyclischen Phosphinogruppe. Alle so erhaltenen 1,2-Dihydro-1,2-diphosphete 5 mit Ausnahme von 5a und 5e^[3] sind neu und wurden vollständig charakterisiert (Tabelle 2). Die Ringerweiterung mißlingt manchmal, wenn sperrige Gruppen R¹ oder R² verwendet werden (5c, g, g').

Tabelle 2. Wichtige spektroskopische Daten von 1e, f, 5b–d, f, h [a].

1e [b]: $^{31}\text{P-NMR}$ (6): $\delta = -192$
1f [b]: $^{31}\text{P-NMR}$ (6): $\delta = -146.1$
5b: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -47.97$ und -40.94 ($^1\text{J}(\text{PP}) = 78.6$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.36$ (dd, $J(\text{HP}) = 4.2$, 12.7 Hz; Me–P). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 10.22$ (dd, $J(\text{CP}) = 4.0$, 34.7 Hz; Me–P). – MS: m/z 332 (M^+ , 100%), 209 ($\text{Ph}_2\text{C}_2\text{P}^\bullet$, 25), 178 (Ph_2C_2 , 9)
5c: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -62.06$ und $+6.20$ ($^1\text{J}(\text{PP}) = 92.8$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.04$ (dd, $J(\text{HP}) = 11.7$, 1.0 Hz; tBuP). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 28.77$ (dd, $J(\text{CP}) = 12.2$, 7.3 Hz; Me); 32.80 (d, $^1\text{J}(\text{CP}) = 30.5$ Hz; CMe ₃). – MS: m/z 374 (M^+ , 100%), 318 ($M^+ + \text{C}_4\text{H}_8$, 64), 209 ($\text{Ph}_2\text{C}_2\text{P}^\bullet$, 11), 178 (Ph_2C_2 , 3)
5d: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -53.64$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.30$ (pseudo t; Me). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 9.81$ (pseudo t; Me). – MS: m/z 318 ($M^+ + 3\text{O}$, 15%), 302 ($M^+ + 2\text{O}$, 100), 286 ($M^+ + \text{O}$, 54), 271 ($M^+ + \text{H}$, 26) (5d ist ebenso wie 5f und 5h sehr sauerstoffempfindlich)
5f: $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -39.75$ und -34.44 ($^1\text{J}(\text{PP}) = 62$ Hz). – MS: m/z 284 ($M^+ + 3\text{O}$, 14%), 268 ($M^+ + 2\text{O}$, 40), 253 ($M^+ + \text{OH}$, 62), 237 ($M^+ + \text{H}$, 58), 113 (100)
5h: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -63.68$ und $+1.15$ ($^1\text{J}(\text{PP}) = 74$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.22$ (dd, $J(\text{HP}) = 11.5$, 0.8 Hz; tBuP). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 10.78$ (dd, $J(\text{CP}) = 30.5$, 6.1 Hz; MeP). – MS (70 eV): m/z 247 ($M^+ + 2\text{OH}$, 28%), 216 (M^+ , 4), 177 (100)

[a] Wenn nichts anderes angegeben: NMR-Spektren in CDCl_3 ; 20 eV-El-Massenspektren. [b] Synthese gemäß [7]; in situ, ohne weitere Reinigung verwendet.

Arbeitsvorschriften

Zwei typische Synthesen werden beschrieben. Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die Synthese der Dihydridophosphete 5 beruht auf der

Insertion eines Dichlorphosphans in die C-P-Bindung eines zuvor gebildeten Phosphirens, das je nach seiner Stabilität vor der Insertionsreaktion isoliert wird oder nicht [8].

5b: Zu 2.86 g (10 mmol) **1** werden bei -30°C 1.17 g (10 mmol) MePCl_2 in **6** gegeben. Nach 10 min wird die Reaktionslösung zu einer kalten Lösung von 2.02 g (10 mmol) Bu_3P in **6** gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Hexan extrahiert. Der Extrakt wird sofort auf Silicagel (Teilchengröße 70–230, Riedel de Haen) mit Hexan/Toluol (80/20) chromatographiert. 2 g (60%) **5b** wurden so als farbloses Öl erhalten.

5e: Aus 0.86 g (10 mmol) **3**-Hexin, 1.7 g (11.5 mmol) AlCl_3 und 1.79 g (10 mmol) PhPCl_2 in **6** entsteht bei -30°C ein Phosphirenumaddukt [9], das zu **1d** reduziert wird, indem die Lösung des Addukts auf eine Lösung von 2.02 g (10 mmol) Bu_3P in **5 cm³** **6** bei -30°C gegossen wird. Anschließend wird eine stöchiometrische Menge PhPCl_2 (^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt, üblicherweise 70–80% der ursprünglichen Menge PhPCl_2) in **3 cm³** **6** bei -30°C zugegeben. Das so erhaltene **4e** wird durch Zugabe der Lösung von **4e** bei -30°C zu einer äquimolaren Menge Bu_3P in **5 cm³** **6** zu **5e** reduziert. Nach Zufügen von *N*-Methylimidazol im Überschuss wird die Reaktionslösung mit Hexan extrahiert. Der Extrakt wird an einer entgasten Silicagelsäule mit Hexan chromatographiert. Ausbeute: 2 g (70%) **5e**.

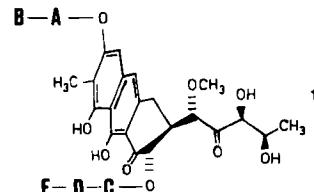
Eingegangen am 29. Januar,
ergänzte Fassung am 6. März 1987 [Z 2076]

- [1] C. Charrier, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1707.
- [2] C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* 5 (1986) 623.
- [3] C. Charrier, J. Guilhem, F. Mathey, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3.
- [4] R. Appel, V. Barth, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1923.
- [5] W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2306.
- [6] A. Ecker, U. Schmidt, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1453.
- [7] S. Lochschmidt, F. Mathey, A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2635.
- [8] Da **1a** chromatographisch als weißer kristalliner Feststoff isoliert werden konnte, wurden **5a** und **5b** nach dem für **5b** beschriebenen Verfahren synthetisiert. **5c–h** wurden nach der für **5e** beschriebenen Methode aus nicht gereinigtem Phosphiren erhalten. Das für **5a, b** verwendete Verfahren sollte vorgezogen werden, sobald das entsprechende Phosphiren **1** rein zugänglich ist, da die Dihydrodiphosphate **5** dann sehr viel einfacher zu reinigen sind.
- [9] K. S. Fongers, H. Hogeveen, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 643.

β -Glycosylierung bei 2-Desoxysacchariden: Konvergente Synthesen der Oligosaccharide von Mithramycin**

Von Joachim Thiem* und Bernhard Schöttmer
Professor Hans Paulsen zum 65. Geburtstag gewidmet

Das mit Oligosacchariden hoch glycosyierte Cytostaticum Mithramycin **1** aus der Reihe der Aureolsäuren^[11] weist ausschließlich β -glycosidische Bindungen zum Aglycon und zwischen dem D-arabino- **B** und dem D-lyxo-Baustein **A** sowie zwischen den D-ribo-, D-arabino- und wiederum D-arabino-konfigurierten Zuckern im Trisaccharid

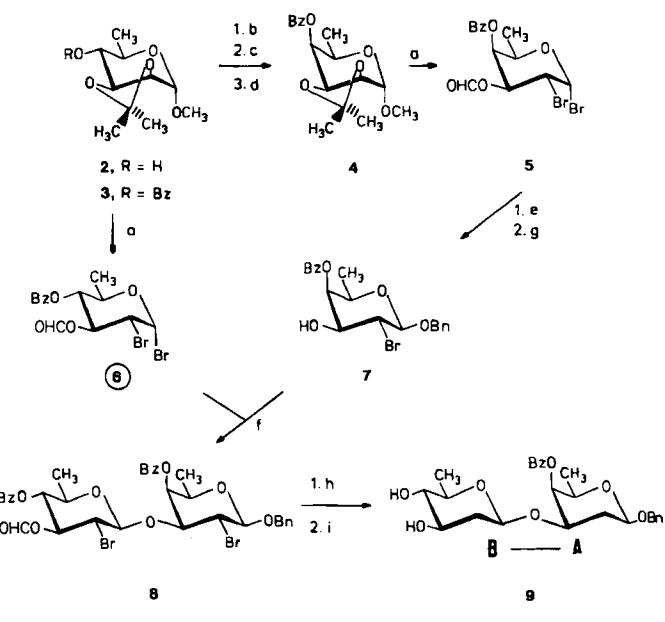


E-D-C auf^[2]. Während α -glycosyierte Desoxyoligosaccharide bevorzugt nach dem *N*-Iodsuccinimid-Versfahren

[*] Prof. Dr. J. Thiem, Dipl.-Chem. B. Schöttmer
Organisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 4, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

(NIS) aufgebaut werden^[3] und ihre Synthese als gelöst angesehen werden kann^[4], ist der Erfolg dieser Methode bei der Herstellung der β -Anomere nur mäßig^[5]. Dagegen lassen sich mit den nach dem Dibrommethyl-methylether-Verfahren (DBE) gut herstellbaren 2-Brom-2-desoxyglycosylbromiden auch komplexe Aglycone bevorzugt β -glycosylieren^[6].



Schema 1. a) $\text{Br}_2\text{CHOCH}_3/\text{ZnBr}_2$; b) $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; c) LiAlH_4 ; d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$; f) $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$; g) $\text{H}_2\text{COH}/\text{HCl}$; h) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}$; i) H_3CONa ; j) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{CH}_2$; k) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCH}_2\text{MgCl}$; l) $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$.

Das aus Mannose in wenigen Schritten zugängliche Methylrhamnosid **2** kann mit Pyridiniumdichromat (b, 62%) zum 4-Ulosid oxidiert werden. Dieses wird stereospezifisch reduziert (c, 82%) und liefert nach der Benzoylierung (d, 82%) einheitlich die kristalline D-talo-Verbindung **4**^[7]. Mit Dibrommethyl-methylether und Zinkbromid als Katalysator (a, 70%) wird das hochreaktive 2-Brom-2-desoxygalactosylbromid **5**^[7] erhalten, das mit Benzylalkohol unter Silbercarbonat-Katalyse bei -20°C (e, 58%) selektiv zum β -Galactosid glycosyliert werden kann. Durch saure Abspaltung der 3-Formyloxygruppe (g, 80%) entsteht im nächsten Schritt die Alkoholkomponente **7**^[7]. Entsprechend lässt sich das Benzoat **3** mit DBE (a, 89%) zum gluco-konfigurierten Bromid **6**^[6a] umsetzen, glycosylieren (e, 72%) und selektiv in das partiell veresterte Alkoholderivat **10**^[6b] überführen (g, 91%) (siehe Schema 2).

Zur Glycosylierung des gluco-Bromids **6** mit dem galacto-Alkohol **7** eignet sich Silbertriflat (f, 56%); es entsteht überwiegend das (1→3)- β -verknüpfte Disaccharid **8**^[7] ($\beta : \alpha = 3 : 1$). Durch reduktive Dehalogenierung mit Tributylzinnhydrid (h, 76%) und anschließende alkalische Behandlung mit Natriummethanolat (i, 78%) wird das **B-A**-Disaccharidfragment von **1** als Glycosid **9**^[7] erhalten.

Als neuer Weg zur Darstellung des **E-D-C**-Trisaccharids mit durchgängig (1→3)- β -interglycosidischen Bindungen wurde der Aufbau aus dem Glycosylbromid-Baustein **6** beschritten. Seine Kondensation mit der Alkoholkomponente **10** (f, 92%) gibt ein (1→3)- β -verknüpftes Disaccharid^[6c], das säurekatalysiert (g, 90%) zum kristallinen Derivat **17**^[8] reagiert. Erneute Silbertriflat-vermittelte Glycosylierung (f, 69%) mit **6** führt zum geschützten Trisaccharid