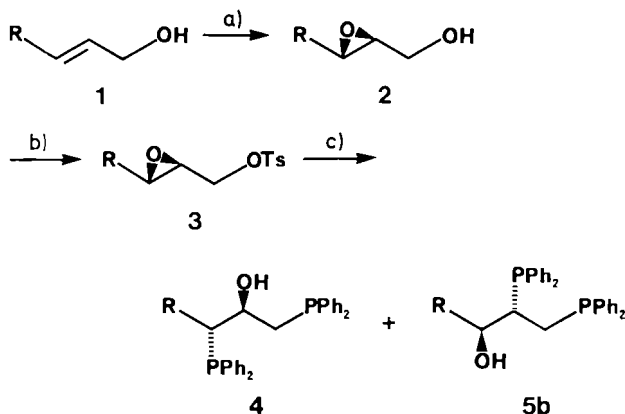


Die Ringöffnung von Epoxiden mit starken Basen verläuft stereospezifisch unter Inversion. Der nucleophile Angriff kann am Kohlenstoffatom C-2 oder C-3 erfolgen und damit zu einem Produktgemisch führen. Durch sterische und elektronische Effekte läßt sich die Richtung des nucleophilen Angriffs steuern^[9,10]. Wir fanden, daß die Reaktion von **3a** mit LiPPh₂ regiospezifisch ist und ausschließlich **4a** ergibt. Bei der Reaktion von **3b** mit LiPPh₂ wird jedoch ein 2.5 : 1-Gemisch von **4b** und **5b** isoliert. Alle Versuche, **4b** und **5b** zu trennen, waren erfolglos.



Schema 1. a, R = Ph; b, R = nPr. a) Ti(OiPr)₄, tBuOOH, Diethyltartrat, CH₂Cl₂, -20°C, 3 h. b) p-TolSO₂Cl, Pyridin, -10°C, 20 h. c) LiPPh₂, THF, 20°C, 20 h.

Da die Toluolsulfonate **3a** und **3b** jeweils dreimal umkristallisiert wurden, nehmen wir an, daß die Verbindung **4a** und die Komponenten des Isomerengemisches **4b/5b** optisch rein sind. Zur Zeit sind die meisten chiralen Bisphosphane nur über mehrstufige Synthesen zugänglich. Die hier vorgestellte neue Synthese ist kurz, einfach durchzuführen und leicht auf größere Mengen und Edukte mit anderen Substitutionsmustern übertragbar. Ferner eignet sich die bei der Epoxidringöffnung entstehende Hydroxygruppe in **4** und **5** zur weiteren Derivatisierung.

4a und **4b/5b** wurden als chirale Liganden in der [Rh(cod)Cl]₂-katalysierten enantioselektiven Hydrierung von (Z)- α -Acetamidozimtsäure mit 1.1 bar H₂ in Methanol bei Raumtemperatur eingesetzt. Bei Rh/Ligand-Verhältnissen zwischen 1/1.05 und 1/1.10 und Rh/Substrat-Verhältnissen von 1/50 ist die Hydrierung innerhalb 3 h quantitativ. **4a** und **4b/5b** ergeben bei üblicher Aufarbeitung (R)-(-)-N-Acetylphenylalanin mit 54 bzw. 83% ee^[11,12]. Die hohe mit dem Gemisch **4b/5b** erreichbare optische Induktion führen wir auf den Anteil an **5b** zurück, das ein funktionalisiertes PROPHOS ist^[13].

Experimentelles

3a: Die Epoxidierung von Zimtalkohol **1a** wird wie beschrieben [7] durchgeführt und ergibt **2a**, das noch 15% unumgesetztes **1a** enthält, in 55% Ausbeute mit 93% ee. 6.1 g (40.6 mmol) des bernsteinfarbenen, öligen **2a** werden mit 7.75 g (40.7 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid in 40 mL Pyridin bei -10°C umgesetzt. Nach 20 h wird filtriert, das Filtrat eingedunstet, mit 50 mL 1 M H₃PO₄ versetzt und dreimal mit je 50 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Kristallisation des gelben Öls aus Ether/Hexan ergibt **3a** als feine farblose Nadeln: Ausbeute 8.6 g (70%); Fp = 68–69°C; $[\alpha]_D^{25} = -45$ (c = 2.5, CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.34–7.82 (m, 4H, AA'/BB'), 7.27 (s, 5H), 4.10–4.36 (m, 2H), 3.70 (d, 1H, J = 2 Hz), 3.10–3.30 (m, 1H), 2.45 (s, 3H).

4a: 3.4 g (27.6 mmol) **3a** werden in 100 mL THF gelöst und zu einer Lösung von LiPPh₂ in 50 mL THF, hergestellt aus 10.5 g (56.4 mmol) HPPPh₂ und 34.5 mL einer 1.64 M Lösung von BuLi in Hexan, getropft. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird durch Zugabe von 100 mL Acetatpuffer (pH 5.1) hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das beim Behandeln mit Methanol kristallisiert. Umkristallisation aus Toluol/Hexan er-

gibt reines **4a** als farbloses Pulver: Ausbeute 9.0 g (65%); Fp = 142–143°C; $[\alpha]_D^{25} = -74$ (c = 1.0, CHCl₃); Cl-MS (Isobutan): m/z 505 (MH⁺); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.03–7.57 (m, 25H), 3.85–3.93 (m, 2H), 2.01–2.17 (m, 3H); ³¹P-NMR (101.257 MHz, CDCl₃): δ = -5.8 (d, 1P, J = 2 Hz), -20.0 (d, 1P, J = 2 Hz); ¹³C-NMR (22.64 MHz, CDCl₃): δ = 127.0–138.0 (m), 68.9 (dd, 1C), 51.3 (dd, 1C), 35.9 (dd, 1C).

Eingegangen am 28. Januar 1988 [Z. 2595]

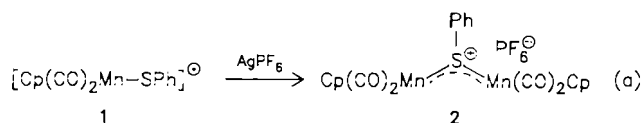
- [1] H. Brunner, J. Kraus, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- [2] H. Brunner, *Top. Stereochem.* 18 (1988).
- [3] a) J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis Vol. 5, Chiral Catalysis*, Academic Press, New York 1985; b) H. B. Kagan in [3a], S. 1.
- [4] B. E. Rossiter in [3a], S. 193.
- [5] M. G. Finn, K. B. Sharpless in [3a], S. 247.
- [6] A. Pfenniger, *Synthesis* 1986, 89.
- [7] R. M. Hanson, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1922.
- [8] J. G. Hill, K. B. Sharpless, C. M. Exon, R. Regenye, *Org. Synth.* 63 (1984) 66.
- [9] C. H. Behrens, K. B. Sharpless, *Aldrichimica Acta* 16 (1983) 67.
- [10] K. B. Sharpless, C. H. Behrens, T. Katsuki, A. W. M. Lee, V. S. Martin, M. Takatani, F. J. Walker, S. S. Woodward, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 589.
- [11] H. Brunner, W. Pieronczyk, *J. Chem. Res. Synop.* 1980, 76; *J. Chem. Res. Miniprint* 1980, 1275.
- [12] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp. *Chem. Ber.* 114 (1981) 1137.
- [13] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6262.

[[Cp(CO)₂Mn]₂SPh]⁺, das erste Schwefelanalogon eines Phosphandiyl(„Phosphiniden“-)Komplexes**

Von Horst Braunwarth, Gottfried Huttner* und Laszlo Zsolnai

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Phosphandiylkomplexen^[***] [(L_nM)₂PR] (L_nM = 16-Elektronen-Komplexfragment, R = einbindiger Rest) hat sich seit der Synthese des ersten derartigen Komplexes [[Cp(CO)₂Mn]₂PPh] **5**^[1] zu einem breiten Gebiet entwickelt^[2]. Die für Phosphandiylkomplexe charakteristische trigonal-planare Koordination des Hauptgruppenelements P durch die zwei L_nM-Fragmente und den einbindigen Rest ist auch in den Verbindungen [(L_nM)₂XR] (X = As, Sb, Bi) der schwereren Elementhomologen des Phosphors verwirklicht^[2]. Die Übertragung dieses charakteristischen Bindungsprinzips auf die zu RP isoelektronischen RS⁺-Teilchen als Liganden gelang dagegen bisher nicht. Wir berichten nun über die Synthese von [[Cp(CO)₂Mn]₂SPh]PF₆ **2**, dessen komplexes Kation in Bau und Eigenschaften dem isoelektronischen Phosphandiylkomplex **5** entspricht [Gl. (a)].

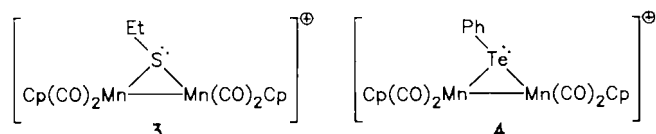


Der einkernige Radikalkomplex **1**^[3] kann elektrochemisch reversibel oxidiert und reduziert werden^[4]. Bei seiner Oxidation mit AgPF₆ bildet sich jedoch die zweikernige Verbindung **2**. Während das von R. J. Haines et al.^[5] beschriebene Analogon von **2**, Komplex **3**, ebenso wie das

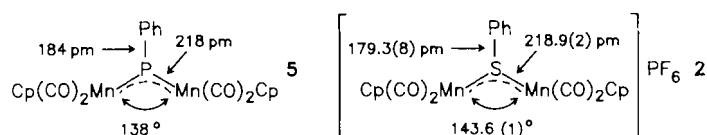
[*] Prof. Dr. G. Huttner, H. Braunwarth, Dr. L. Zsolnai
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

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

[***] Die Liganden RP, RSb und RBi werden nach den IUPAC-Regeln als „andiyl“-Liganden bezeichnet. Gebräuchlich ist jedoch auch die „iniiden“-Nomenklatur.



Tellur-Homologe von **2**^[6], Komplex **4**, eine Mn–Mn-Bindung und damit pyramidale Koordination an S bzw. Te aufweisen, enthält **2** trigonal-planar koordiniertes S^[7]. Die Bindungsverhältnisse in **2** entsprechen damit völlig denen im isoelektronischen **5**^[11,21] (Schema 1).



Schema 1. Vergleich der Strukturen von **2** und **5**.

Entsprechend zeigt **2** das für „-diyl“-Komplexe wie **5** charakteristische UV/VIS-Spektrum^[11,2,8], das durch eine intensive langwellige Absorption bei 17860 cm⁻¹ charakterisiert ist (Abb. 1).

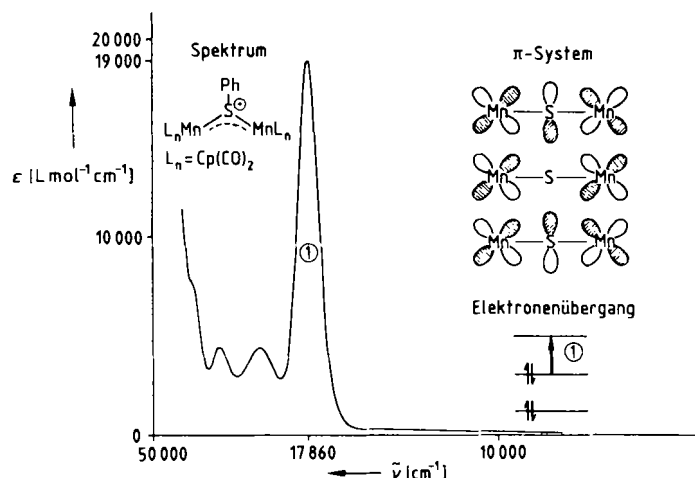


Abb. 1. UV/VIS-Spektrum von **2** (20°C, CH₂Cl₂). Die intensive Bande bei 17860 cm⁻¹ kommt durch einen Übergang im Dreizentren-4π-Elektronen-System Mn=S=Mn zustande.

Die Tatsache, daß **2** in der offenen Form (Mn=S=Mn), **3** dagegen in der valenzisomeren geschlossenen Form (Mn–S–Mn) kristallisiert, obwohl sich beide Verbindungen nur im Substituenten R an S und im Gegenion (bei **3**: ClO₄⁻) unterscheiden, zeigt, daß zwischen den beiden Formen nur ein geringer Energieunterschied bestehen kann. Die in der fünften Hauptgruppe für Stibandylkomplexe [(L_nM)₂SbR] aus Abfangreaktionen abgeleitete^[2,9] Valenzisomerie zwischen der allylanionanalogen^[2,8] offenen und der cyclopropylanionanalogen^[2,10] geschlossenen Form ist dort nur in einem Fall direkt belegt^[11]. Die Existenz von **2** und **3** läßt erwarten, daß sich bei den Komplexen [(L_nM)₂YR]⁺, Y = S, Se, Te, das Valenzisomerengleichgewicht wesentlich besser steuern läßt.

Experimentelles

2: 100 mg (0.35 mmol) **1** (hergestellt analog zur Vorschrift in [3]) werden unter N₂ in 10 mL Toluol gelöst und unter Rühren mit 88 mg (0.35 mmol) AgPF₆ versetzt. Die Farbe schlägt sofort von blau nach violett um. Nach 20 min Rühren wird Toluol im Hochvakuum entfernt; der Rückstand wird in 20 mL CH₂Cl₂ aufgenommen und unter N₂ über 2 cm silanisiertes Kieselgel filtriert. Kristallisation bei -30°C ergibt analysenreines **2**. Ausbeute: 27 mg (25% bezogen auf Mn). IR (CH₂Cl₂): ν[cm⁻¹] = 2051 s, 2015 s, 1986 s, 1935 w; ¹H-NMR (293 K, CD₂Cl₂): δ = 5.29 (s, 10 H), 6.95–7.55 (m, 5 H).

Eingegangen am 7. Dezember 1987 [Z 2530]

CAS-Registry-Nummern:

1: 114095-82-8 / **2**: 114095-84-0.

- [1] G. Huttner, H. D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 705.
- [2] Übersicht: G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 406.
- [3] A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck, M. Gottlieb, *Angew. Chem.* **96** (1984) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 975; A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* **286** (1985) 317.
- [4] G. Huttner, H. Braunwarth, unveröffentlicht.
- [5] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, M. R. Caira, R. B. English, R. J. Haines, L. R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1077.
- [6] G. Huttner, S. Schuler, L. Zsolnai, M. Gottlieb, H. Braunwarth, M. Minelli, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C4.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **2**: *a* = 678.0(2), *b* = 1316.9(6), *c* = 1303.4(6) pm, β = 95.16(3)°, Raumgruppe P₂₁/m, Z = 2. In der Raumgruppe P₂₁/m sind PF₆⁻-Ionen und Cp-Ringe über zwei Rotationsstellungen fehlgeordnet. In der Untergruppe P₂ bleibt die Fehlordnung des PF₆⁻-Ions bestehen. Die Verfeinerung in der Raumgruppe P₂₁/m [Programmsystem EXTL oder SHELXTL, Sheldrick (Göttingen), 1984] führte zum besseren Ergebnis (*R* = 0.047, *R*_w = 0.044). Der Phenylring liegt in der kristallographischen Spiegelebene, die beide Cp(CO)₂Mn-Fragmente symmetrieäquivalent macht, d. h. er ist wie bei Phosphandiyloxykomplexen aus der Ebene des M=X=M-Dreizentren-4π-Elektronen-Systems herausgedreht. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **2** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52825, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili, H. G. Schmid, *Angew. Chem.* **87** (1975) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 434.
- [9] U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **289** (1985) 357.
- [10] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **89** (1977) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 572.
- [11] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker, D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8211; A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, A. Guy Orpen, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1267.

Festphasen-Synthese von Peptiden und Glycopeptiden an polymeren Trägern mit allylischen Ankergruppen**

Von Horst Kunz* und Berthold Dombo

Merrifields Idee, die Synthese von Peptiden polymergebunden durchzuführen, bedeutete einen großen Fortschritt^[1]. Sowohl in der ursprünglichen^[2] als auch in den heute gebräuchlichen Formen dieser Festphasen-Peptidsynthese^[3] ist die C-terminale Aminosäure als substituierter Benzylester entweder über ein Verbindungsglied („handle“, Spacer) oder direkt am Harz verankert. Zur Ablösung der synthetisierten Peptide vom Harz müssen starke Säuren eingesetzt werden. Dabei gehen die N-terminalen Schutzgruppen und die meisten Seitenketten-Schutzgruppen ebenfalls verloren. Alkoxybenzylester^[4,5] als Ankergruppen ermöglichen die Abspaltung mit Trifluoressigsäure. Mit Dialkoxybenzylestern als Ankergruppen^[6,7] gelingt

[*] Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. B. Dombo
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

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