

Wasser wird die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Sublimation im Vakuum (10^{-2} mbar) an einen auf -30°C gekühlten Finger ergibt 30 mg (2.8%) **4** in Form gelber Kristalle, $F_p = 86-87^{\circ}\text{C}$. MS (80 eV): m/z 404 (M^+), 376 ($[M-\text{CO}]^+$), 348 ($[M-2\text{CO}]^+$), 320 ($[M-3\text{CO}]^+$), 292 ($[M-4\text{CO}]^+$), 264 ($[M-5\text{CO}]^+$), 236 ($[M-6\text{CO}]^+$), 208 ($[M-7\text{CO}]^+$), 180 ($[M-8\text{CO}]^+$); IR (n -Pentan): $\bar{\nu} = 2109(\text{s})$, 2053(vs), 2045(vs), 2013(w) cm^{-1} ; ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -87.3$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 142.55$ (Simulation als ABX-System ergibt: $J_{AX} = {}^1J_{CF} = 324.4$, $J_{AX} = {}^2J_{CF} = 70.4$, $J_{AB} = {}^3J_{FF} = -125.2$ Hz, $\Delta\delta_{FA} = -0.097$, $\Delta\delta_{FB} = -0.045$).

- [7] Ein für die Kristallstruktur von **4** geeigneter Kristall wurde durch Sublimation im Vakuum erhalten. Monoklin, $P2_1/c$, $a = 654.6(5)$, $b = 963.1(6)$, $c = 1171.1(5)$ pm, $\beta = 103.52(5)^{\circ}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.88$ g cm^{-3} . $R = 0.029$, $R_w = 0.029$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm), 1256 kristallografisch unabhängige Reflexe, davon 1142 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$, anisotrope Temperaturfaktoren, Startkoordinaten mit Patterson-Methoden (SHELXS-86) [20], full-matrix-least-square-Verfeinerung (SHELX-76) [21], 100 verfeinerte Parameter, max. shift/error 0.002, Restelektroendichte 0.29 e $\text{\AA}^{-3}$, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS von D. Stuart und N. Walker [22]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54273, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] W. P. Griffith, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1959, 1629.
- [9] K. D. Grande, A. J. Kunin, L. S. Stahl, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1791.
- [10] J. A. J. Jarvis, A. Johnson, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 373.
- [11] C. J. Gilmore, P. Woodward, *J. Chem. Soc. (D)* 1971 1233; C. Mitchel, F. G. A. Stone, *Chem. Commun.* 1970, 1263.
- [12] J. Cleemens, M. Green, M.-C. Kuo, C. J. Fritchie, Jun., J. T. Mague, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 53.
- [13] R. S. Dickson, S. H. Johnson, H. P. Kirsch, D. J. Lloyd, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 2057.
- [14] J. W. Bixler, A. M. Bond, R. S. Dickson, G. D. Fallon, R. S. Nesbit, H. Pateras, *Organometallics* 6 (1987) 2508.
- [15] W. Beck, M. Schweiger, G. Müller, *Chem. Ber.* 120 (1987) 889.
- [16] R. Anschütz, Q. Wirtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 1947; W. H. Perkin, *ibid.* 14 (1881) 2540.
- [17] H.-D. Scharf, H.-J. Knops, H.-G. Fitzky, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1163, zit. Lit.
- [18] M. S. Rasch, R. E. Miegel, J. E. Castle, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2678.
- [19] A. A. Bothner-By, S. M. Castellano (*LAOCN3, A Program for Computer Simulation of Complex NMR Spectra*) in D. F. de Tar (Hrsg.): *Computer Programs for Chemistry, Vol. 1*, New York 1968; MS-DOS Version für IBM Personal Computer: M. Clark, J. S. Thrasher, The University of Alabama, Tuscaloosa, USA.
- [20] G. M. Sheldrick: *SHELXS-86, A Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- [21] G. M. Sheldrick: *SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- [22] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.

Keteniminkomplexe aus Metallsocyaniden und Diazoalkanen**

Von Beate Strecker und Helmut Werner*

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

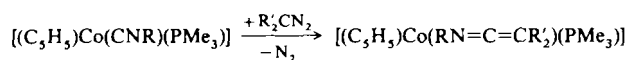
Durch Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe lassen sich unter sehr schonenden Bedingungen Keteniminkomplexe herstellen, die bei der Synthese vier-, fünf- und sechsgliedriger Carbo- und N-Heterocyclen Verwendung finden^[1]. Umgekehrt, durch Addition eines freien Carbens an ein Metallsocyanid, wurde bisher lediglich einmal eine Nickelverbindung synthetisiert^[2].

* Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. B. Strecker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

** Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Professor P. L. Pauson, University of Strathclyde, Glasgow, danken wir für wertvolle Diskussionen, Herrn P. Schwab für experimentelle Mitarbeit und Herrn Dr. I. R. Dunkin für einige wertvolle Chemikalien.

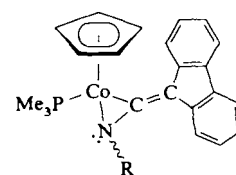
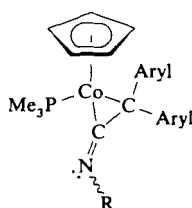
Wir haben jetzt in Fortführung unserer Arbeiten über [2+2]- und [2+3]-Cycloadditionen von Cobaltisocyanidkomplexen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CNR})(\text{PMe}_3)]$ ^[3] gefunden, daß deren Umsetzung mit Carbenquellen wie Diaryldiazomethanen einen einfachen Weg zu Keteniminkomplexen eröffnet. Diese formale [2+1]-Cycloaddition eines Carbens an eine $\text{M}=\text{C}=\text{NR}$ -Einheit ergänzt die von uns kürzlich entwickelte Methode der Addition eines Nitrrens an eine $\text{M}=\text{C}=\text{CHR}$ -Gruppierung, die zu einem N,C -gebundenen Keteniminliganden führt^[4].

Die Cobaltverbindungen **1** und **2** reagieren mit Ph_2CN_2 , $(p\text{-Tol})_2\text{CN}_2$ und 9-Diazo fluoren in Aceton bei -78 bis $+20^{\circ}\text{C}$ zu den tieffarbigem, nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Keteniminkomplexen **3–6**^[5]. Die für elektronenreiche Metallkomplexfragmente erwartete π -Bindung („side-on-Koordination“) der Ketenimine^[1] wird durch die IR- und NMR-spektroskopischen Daten belegt^[6]. Diese bestätigen darüber hinaus, daß in **3** und **4** eine Koordination des Ketenimins über die $\text{C}=\text{C}$ -, in **5** und **6** dagegen über die $\text{N}=\text{C}$ -Bindung vorliegt. Als Beweis hierfür gilt 1) der Unterschied in der (NCC)-Valenzschwingung (ca. 1695 cm^{-1} für **3, 4** und ca. 1625 cm^{-1} für **5, 6**) in den IR-, 2) die unterschiedliche Lage und Aufspaltung des Signals der NCH_3 -Protonen in den ^1H -NMR- und 3) die ganz erhebliche Differenz der chemischen Verschiebung der Signale der C_α - und C_β -Kohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren von **3, 4** und **5, 6**^[6].



- 1, R = Me
2, R = (S)-CHMePh

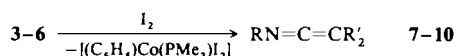
3–6



- 3, R = Me, $\text{CR}'_2 = \text{CPh}_2$
4, R = Me, $\text{CR}'_2 = \text{C}(p\text{-Tol})_2$
5, R = Me, $\text{CR}'_2 = \text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)$
6, R = CHMePh, $\text{CR}'_2 = \text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)$

Der Strukturvorschlag für **3** und **4** wird weiterhin durch den Vergleich ihrer ^{13}C -NMR-Daten mit denen der Rhodiumkomplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^2\text{-C},\text{C-RN}=\text{C}=\text{CHPh})-(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ ($\text{R} = p\text{-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$)^[4b] und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ ($\text{R} = \text{H}$, Me, Ph)^[7] gestützt, in denen der Heteroallen- bzw. Allenligand ebenfalls über eine $\text{C}=\text{C}$ -Bindung koordiniert ist. Bei der Umsetzung von **2** mit 9-Diazo fluoren entstehen erwartungsgemäß zwei Diastereomere, was am doppelten Signalsatz in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6** gut zu erkennen ist^[6].

Durch Einwirkung einer äquimolaren Menge Iod auf die Komplexe **3–6** lassen sich die Ketenimine **7–10** freisetzen; außerdem entsteht $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{I}_2]$ ^[8]. Bei **7–10** handelt es sich um gelbe, teilweise ölige Verbindungen, die sich in den meisten organischen Solventien sehr gut lösen. **7** war bekannt und wurde durch Spektrenvergleich identifiziert^[9]; **8–10** sind neu. Typisch an den spektroskopischen Daten der Ketenimine^[10] ist vor allem die intensive IR-Bande bei ca. 2020 bis 2030 cm^{-1} , die in dem für Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen charakteristischen Absorptionsbereich liegt^[11].



R/CR' siehe 3-6 (oben)

Da sowohl Cobaltverbindungen der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\text{CNR})]^{[12]}$ als auch Diaryldiazoalkane gut zugänglich sind, sollten sich weitere Ketenimine auf diesem zweistufigen Weg herstellen lassen. Isocyanidkomplexe dürften sich damit ebenso wie Carbenkomplexe^[1, 13] als nützliche Bausteine für Heterocyclensynthesen etablieren.

Eingegangen am 28. August 1989 [Z 3523]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Aumann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1456, zit. Lit.
- [2] D. J. Yarrow, J. A. Ibers, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8590.
- [3] a) H. Werner, B. Heiser, C. Burschka, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3069; b) H. Werner, B. Heiser, H. Otto, *ibid.* 118 (1985) 3932; c) Überblick: H. Werner in A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg 1987, S. 51.
- [4] a) A. Höhn, H. Werner, *Chem. Ber.* 121 (1988) 881; b) U. Brekau, *Dissertation*, Universität Würzburg 1989.
- [5] *Arbeitsvorschriften*: a) 3: Eine Lösung von 1.0 mmol 1 in 15 mL Aceton wird bei -78°C mit einer Lösung von 1.0 mmol Ph_3CN_2 in 5 mL Aceton versetzt und nach Entfernen des Kältebades 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 mL Ether extrahiert. Nach Abkühlen des Extraktes auf -78°C bilden sich rotbraune Nadeln; Ausbeute 63%; Fp = 135°C (Zers.). b) 4: Umkristallisation aus Benzol/Pentan (1:1); rotbraune Kristalle; Ausbeute 54%; Fp = 130°C (Zers.). c) 5: Aufarbeitung direkt nach Erwärmen auf Raumtemperatur; Umkristallisation aus Benzol/Pentan (1:1); dunkelgrüne Kristalle; Ausbeute 68%; Fp = 45°C (Zers.). d) 6: Aufarbeitung direkt nach Erwärmen auf Raumtemperatur; dunkelgrüne Kristalle aus Ether bei -78°C , Ausbeute 63%; Fp = 47°C (Zers.). – Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [6] Spektroskopische Daten: 3: M_r = 407 (MS); IR (KBr): $\nu(\text{NCC}) = 1700\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ = 7.36 (m, C_6H_5), 4.25 (d, $J_{\text{PH}} = 0.9\text{ Hz}$, C_5H_3), 3.97 (d, $J_{\text{PH}} = 0.9\text{ Hz}$, NCH_3), 0.32 (d, $J_{\text{PH}} = 8.9\text{ Hz}$, PMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, C_6D_6): δ = 207.1 (d, $J_{\text{PC}} = 18.6\text{ Hz}$, $=\text{C}=\text{C}$), 152.4, 146.5, 128.2, 127.1, 125.3, 122.9 (stets s, C_6H_5), 84.9 (d, $J_{\text{PC}} = 1.7\text{ Hz}$, C_5H_3), 46.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6\text{ Hz}$, NCH_3), 19.4 (d, $J_{\text{PC}} = 28.2\text{ Hz}$, PMe_3), 11.0 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6\text{ Hz}$, $=\text{CPh}_2$). 4: M_r = 435 (MS); IR (KBr): $\nu(\text{NCC}) = 1690\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ = 7.55 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, C_6H_4), 6.94 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, C_6H_4), 4.31 (d, $J_{\text{PH}} = 0.8\text{ Hz}$, C_5H_3), 4.00 (d, $J_{\text{PH}} = 0.6\text{ Hz}$, NCH_3), 2.05 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.02 (s, $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$), 0.38 (d, $J_{\text{PH}} = 8.9\text{ Hz}$, PMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 207.9 (d, $J_{\text{PC}} = 17.8\text{ Hz}$, $=\text{C}=\text{C}$), 149.4, 143.7, 134.5, 131.8 (stets s, C_6H_4), 84.9 (s, C_5H_3), 46.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2.8\text{ Hz}$, NCH_3), 21.1 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 20.9 (s, $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$), 19.0 (d, $J_{\text{PC}} = 27.8\text{ Hz}$, PMe_3), 10.7 (s, br, $=\text{C}(p\text{-Tol})_2$). 5: M_r = 405 (MS); IR (KBr): $\nu(\text{NCC}) = 1625\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ = 9.05 (d, br, $J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, C_6H_4), 7.73 (m, C_6H_4), 4.54 (d, $J_{\text{PH}} = 0.5\text{ Hz}$, C_5H_3), 2.66 (s, NCH_3), 0.46 (d, $J_{\text{PH}} = 10.2\text{ Hz}$, PMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 175.2 (d, $J_{\text{PC}} = 18.7\text{ Hz}$, $=\text{C}=\text{C}$), 142.8, 137.9, 136.8, 134.2, 125.7, 125.5, 122.7, 122.3, 121.5, 120.4, 120.1, 118.9 (stets s, C_6H_4), 101.9 (s, $=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_9)$), 83.8 (s, C_5H_3), 45.0 (s, NCH_3), 16.4 (d, $J_{\text{PC}} = 28.3\text{ Hz}$, PMe_3). 6: IR (KBr): $\nu(\text{NCC}) = 1626\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ = 9.11 (d, br, $J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, C_6H_4), 7.19 (m, br, C_6H_4 und C_6H_3), 5.03 (q, $J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, CHMePh), 4.80 (q, $J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, CHMePh), 4.39 (d, $J_{\text{PH}} = 0.6\text{ Hz}$, C_5H_3), 4.27 (d, $J_{\text{PH}} = 0.5\text{ Hz}$, C_5H_3), 1.56 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$), 1.01 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$), 0.44 (d, $J_{\text{PH}} = 10.1\text{ Hz}$, PMe_3), 0.43 (d, $J_{\text{PH}} = 10.2\text{ Hz}$, PMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 162.9 (d, $J_{\text{PC}} = 18.9\text{ Hz}$, $=\text{C}=\text{C}$), 160.4 (d, $J_{\text{PC}} = 17.5\text{ Hz}$, $=\text{C}=\text{C}$), 145.8, 144.6, 143.1, 142.6, 138.5, 138.0, 135.7, 135.5, 134.0, 133.7, 128.3, 127.8, 127.7, 127.1, 126.8, 126.6, 125.5, 125.3, 125.2, 121.7, 121.5, 121.1, 120.5, 120.2, 116.6, 116.5 (stets s, C_6H_4 und C_6H_3), 97.7 (s, $=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_9)$), 96.7 (s, $=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_9)$), 82.8 (s, C_5H_3), 82.7 (s, C_5H_3), 58.1 (s, CHMePh), 56.2 (CHMePh), 21.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$), 17.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$), 16.4 (d, $J_{\text{PC}} = 27.8\text{ Hz}$, PMe_3), 16.2 (d, $J_{\text{PC}} = 27.9\text{ Hz}$, PMe_3).
- [7] J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 161.
- [8] H. Werner, B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 107.
- [9] a) C. L. Stevens, J. C. French, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4398; b) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 339.

- [10] Spektroskopische Daten, 8: IR (C_6H_6): $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C}) = 2018\text{ cm}^{-1}$; 9: IR (C_6H_6): $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C}) = 2030\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ = 7.48 (m, C_6H_4), 2.74 (s, NCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 176.0 (s, $=\text{C}=\text{C}$), 138.8, 135.8, 126.5, 125.2, 121.7, 120.8 (stets s, C_6H_4), 71.3 (s, $=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_9)$), 37.6 (s, NCH_3). 10: IR (C_6H_6): $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C}) = 2020\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ = 7.31 (m, C_6H_4), 4.62 (q, $J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, CHMePh), 1.36 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, C_6D_6): δ = 177.2 (s, $=\text{C}=\text{C}$), 142.1, 138.7, 135.9, 129.0, 127.7, 126.6, 126.4, 125.3, 121.6, 120.8 (stets s, C_6H_4), 73.1 (s, $=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_9)$), 63.6 (s, CHMePh), 24.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$).
- [11] G. R. Krow, *Angew. Chem.* 83 (1971) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 435.
- [12] a) H. Werner, S. Lotz, B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 197; b) B. Heiser, H. Werner, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 16 (1986) 527; B. Strecker, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg 1987.
- [13] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587.

Festphasen-Synthese von Glycopeptidamiden unter milden Bedingungen: Morphiceptin-Analoga**

Von Eduard Bardaji, Josep L. Torres*, Pere Clapés, Fernando Albericio, George Barany und Gregorio Valencia

Die entscheidende Rolle von Membran-Glycoproteinen in vielen biologischen Prozessen hat die Peptidchemiker ange-regt, Methoden zur Synthese von Glycoproteinen auszu-arbeiten^[1]. Dies ist eine besonders schwierige Aufgabe, weil die glycosidische Bindung säure- und basenempfindlich ist^[2]. In Gegenwart von Basen reagieren *O*-Glycosyl- β -hydroxycarbonsäure-Derivate (d. h. Glycosylserin oder -threonin) unter β -Eliminierung^[3]. Die Zuckereinheit von Glyco-peptiden kann auch durch Säuren gespalten^[4] oder anomerisiert werden^[5].

Viele synthetische opioide Derivate sind C-terminale Ami-de^[6]. Wir haben vor kurzem gezeigt, daß die Aufnahme von Zuckereinheiten in die fünfte Position eines Enkephalin-amids zu sehr aktiven Antinociceptin-Analoga führt^[7], und wir haben eine anpassungsfähige Methode entwickelt, um solche Glycopeptide in großen Mengen in Lösung zu produ-zieren^[8]. Diese vielversprechenden Resultate legen es nahe, ein einfaches Verfahren für die schnelle Herstellung von Gly-copeptidamid-Analoga für pharmakologische Tests zu ent-wickeln. Ein Festphasen-Verfahren hätte in dieser Hinsicht bedeutende Vorteile^[9].

[*] Dr. E. Bardaji, Dr. J. L. Torres, Dr. P. Clapés, Dr. G. Valencia
Unit for Peptide Chemistry and Biochemistry, C.I.D.-C.S.I.C.
Jordi Girona 18-26, E-08034-Barcelona (Spanien)

Dr. F. Albericio
Department of Organic Chemistry, University of Barcelona
E-08028-Barcelona (Spanien) und
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

Dr. G. Barany
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interdepartamental para la Ciencia y la Tecnología (BIO88-0694), dem Biotechnology Action Programme (BAP.0412.E (JR)), den National Institutes of Health (GM 28934 und 42722) und der NATO (Collaborative Research Grant 0841/88) gefördert. Wir danken Herrn E. Crusi (University of Barcelona) für die NMR-Daten und Dr. J. Rivera sowie Frau M. Guerra (Laboratory of Mass Spectrometry, C.I.D.-C.S.I.C., Barcelona) für die FAB-MS-Analysen. – Abkürzungen: Boc, *tert*-Butoxycarbonyl; DCC, *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid; DMF, *N,N*-Dimethylformamid; FAB-MS, „Fast Atom Bombardment“-Massenspektrometrie; Fmoc, 9-Fluorenylmethoxycarbonyl; galac, Galactopyranosyl; glcp, Glucopyranosyl; HOBt, 1-Hydroxybenzotriazol; HPLC, Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie; Hyp, Hydroxyprolin; MBHA, *p*-Methylbenzhydrylamin; PAL, 5-[4-(9-Fluorenylmethoxy-carbonylaminoethyl)-3,5-dimethoxyphenoxy]valeriansäure; Su, *N*-Hydroxysuccinimidyl; TFA, Trifluoressigsäure.