

- [34] B. Föhlisch, E. Gehrlich, R. Herter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 137; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 241.
- [35] J. Mann, A. A. Usmani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1119.
- [36] B. Föhlisch, R. Herter, E. Wolf, J. J. Stezowski, E. Eckle, *Chem. Ber.* 115 (1982) 355.
- [37] R. Herter, B. Föhlisch, *Synthesis* 1982, 976.
- [38] P. Matzinger, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2325.
- [39] Siehe N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 25; N. J. Turro, S. S. Edelson, J. R. Williams, T. R. Darling, W. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2283.
- [40] T. H. Chan, B. S. Ong, *Tetrahedron* 36 (1980) 2269.
- [41] S. R. Landor, V. Rogers, H. R. Sood, *Tetrahedron* 33 (1977) 73.
- [42] T. Koyanagi, J. Hayami, A. Kaji, *Chem. Lett.* 1976, 971.
- [43] L. A. Paquette, R. H. Meisinger, R. E. Wingard, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2230.
- [44] J. D. White, Y. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 226.
- [45] M. J. Arco, M. H. Trammell, J. D. White, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2075.
- [46] S. Rabe, Diplomarbeit, Universität Hannover 1982.
- [47] J. Meinwald, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 1275; siehe auch M. A. Adams, A. J. Duggan, J. Smolanoff, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5364.
- [48] W. Wierenga, B. R. Evans, J. A. Woltersson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1334.
- [49] A. Busch, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2379.
- [50] A. S. Narula, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1921.
- [51] R. J. Giguere, H. M. R. Hoffmann, M. B. Hursthouse, J. Trotter, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2868.
- [52] H. M. R. Hoffmann, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7449.
- [53] J. G. Vinter, H. M. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5466.
- [54] R. Noyori, S. Makino, T. Okita, Y. Hayakawa, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 806.
- [55] R. H. DeWolfe, W. G. Young in S. Patai: *The Chemistry of Alkenes*, Wiley, London 1964, S. 701; vgl. auch R. M. Magid, *Tetrahedron* 36 (1980) 1901.
- [56] a) H. M. R. Hoffmann, T. A. Nour, R. H. Smithers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 963; b) H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, E. A. Schmidt, R. H. Smithers, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3201.
- [57] a) P. von R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders, J. C. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5174; b) J. M. Bollinger, J. M. Brinich, G. A. Olah, *ibid.* 92 (1970) 4025; c) die Reaktion von 13a mit 2-Methylfuran/AgClO₄ in unpolaren Lösungsmitteln (Et₂O-THF) ergibt ein wenig vom Produkt einer „falsch orientierten“ elektrophilen Substitution (Verbindung 17 in [11c]). Die Bildung dieses Produktes ist im Einklang mit einem nucleophilen Angriff von 2-Methylfuran auf 58' (R¹=R²=Me; R³=R⁴=H).
- [58] a) E. Vilsmaier, W. Sprügel, K. Gagel, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2475; E. Vilsmaier, W. Tröger, W. Sprügel, K. Gagel, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2997; b) J. C. Blazejewsky, D. Cantacuzène, C. Wakselman, *Tetrahedron* 29 (1973) 4233.
- [59] B. Riefling, Dissertation, Universität Göttingen 1975; vgl. auch W. Ando, Y. Hanyu, T. Furuhashi, T. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6151.
- [60] K. K. Anderson in C. J. M. Stirling, S. Patai: *The Chemistry of the Sulphonium Group*, Wiley, Chichester 1981, S. 255.
- [61] H. Vathke-Ernst, H. M. R. Hoffmann, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1464.
- [62] H. M. R. Hoffmann, H. Vathke-Ernst, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2208.
- [63] a) H. M. R. Hoffmann, H. Vathke-Ernst, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1182; b) R. J. Giguere, G. von Ilseman, H. M. R. Hoffmann, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4948.
- [64] a) H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1765; b) B. Föhlisch, persönliche Mitteilung unveröffentlichter Untersuchungen. Wahrscheinlich ist die elektrophile Zwischenstufe eher ein Lithiumoxyallyl als das „nackte“ Oxidoallyl.
- [65] R. Chidgey, H. M. R. Hoffmann, unveröffentlichte Untersuchungen.
- [66] C. J. Samuel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 736; siehe auch J. A. Barltrop, A. C. Day, C. J. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7521.
- [67] Siehe z. B. A. Baretta, B. Waegell in R. A. Abramovitch: *Reactive Intermediates*, Bd. 2, Plenum Press, New York 1982, Kap. 6; P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 962. Die Spannungsenergie von Bicyclo[2.1.0]pentan beträgt 57.3 kcal/mol; siehe auch A. Greenberg, J. L. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, S. 72.
- [68] R. Chidgey, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1001.
- [69] Vgl. W. Bartmann, G. Beck, *Angew. Chem.* 94 (1982) 767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 751.
- [70] H. M. R. Hoffmann, R. Chidgey, *Tetrahedron Lett.* 1978, 85.
- [71] W. Parker, persönlich mitgeteilte Ergebnisse, 1975.
- [72] H. Klein, H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 1027.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Jahrgang eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Stabile Cyclopentadienyl-Salze**

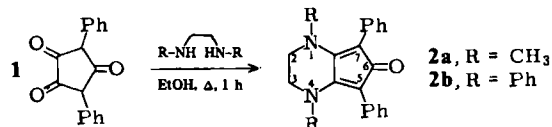
Von Rudolf Gompper* und Heinrich Glöckner

Cyclopentadienyl-Salze sind nach Breslow^[1] antiaromatisch; die Stammverbindung und das Pentachlor-Derivat haben einen Triplett-Grundzustand (vgl. ^[2]), das Pentaphenyl- und das Pentakis(*p*-methoxyphenyl)-Derivat einen Singulett-Grundzustand und einen tiefliegenden Triplett-Zustand.

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. H. Glöckner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

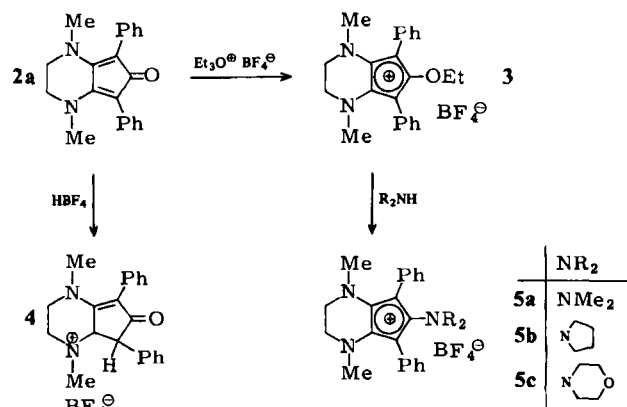
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Alle Cyclopentadienyl-Salze sind bis jetzt nur in Lösung erhalten worden. Cyclopentadienyl-Ionen können aber durch Ring-N-Atome in Verbindung mit Donor-substituenten sehr stark stabilisiert werden: Azacyclopentadienyl-Salze^[3] und 1,3-Diazacyclopentadienyl-Salze^[4] sind thermisch außerordentlich stabil und zeigen keinerlei Anzeichen von Antiaromazität. Da das Pentakis(*p*-methoxyphenyl)cyclopentadienyl-Ion in Lösung selbst bei Raumtemperatur noch beständig ist^[5], sollte eine Substituentenkombination zu finden sein, die zu stabilen, isolierbaren Cyclopentadienyl-Salzen führt. Wir berichten hier über einen Weg zu stabilen Cyclopentadienyl-Salzen.



Das Diphenylcyclopentantrion 1 läßt sich glatt mit *N,N'*-Dimethyl- und *N,N'*-Diphenylethylendiamin zu den roten Cyclopentadienon-Derivaten 2^[7] kondensieren (zur Reaktion von 1 mit *o*-Phenylendiamin vgl. ^[6]). Die relativ niedrige CO-Valenzschwingungsfrequenz von 2 deutet auf eine starke Konjugation der beiden Aminogruppen des Piperazinringes mit der Carbonylgruppe und auf eine mit

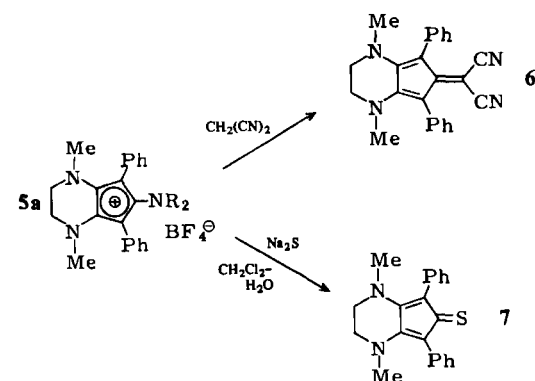
der einfacher β -Aminovinylcarbonylverbindungen vergleichbare *O*-Nucleophilie hin.



Die Protonierung von 2a mit Tetrafluoroborsäure gibt das gelbe Salz 4 [100%, $\text{Fp} = 197^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (KBr): $\nu = 1707, 1673, 1618, 1600, 1084 \text{ cm}^{-1}$]. Statt der erwarteten *O*-Protonierung hat also C-Protonierung stattgefunden. Bei der Umsetzung von 2a mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat tritt hingegen nur *O*-Alkylierung ein (1.2 Äquivalente frisch bereitetes $\text{Et}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$, CH_2Cl_2 , 25°C , 1 h), und es resultiert in praktisch quantitativer Ausbeute das Ethoxycyclopentadienylum-Salz 3^[7] als grünes Öl, das gelegentlich amorph erstarrt.

3 ist bis etwa 40°C stabil, jedoch sehr feuchtigkeitsempfindlich. Zu thermisch noch stabileren Cyclopentadienylum-Salzen gelangt man durch Umsetzung von 3 mit sekundären Aminen (die Reaktionslösung, die 3 enthält, wird sukzessive mit 3 Äquivalenten Amin und mit Wasser versetzt, die Dichlormethanphase wird abgetrennt, getrocknet und mit Ether überschichtet). Es entstehen die blauen 6-Amino-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrocyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborate 5^[7].

Mit der Synthese der kristallisierten, stabilen Cyclopentadienylum-Salze 5 ist man stabilen Cyclopentadienylum-Salzen mit Triplett-Grundzustand ein gutes Stück nähergekommen. Die UV/VIS-Spektren von 3 und 5 zeigen, daß mit abnehmender Donorstärke des Substituenten in 6-Position (Pyrrolidino, Dimethylamino, Morpholino, Ethoxy) das längstwellige Absorptionsmaximum entsprechend der berechneten (HMO) Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes bathochrom verschoben wird (620, 624, 635, 735 nm). Es sollte also auch Substituentenkombinationen im Rahmen der Modellverbindungen 3 und 5 geben, die einen Triplett-Grundzustand ermöglichen.



3 und 5 können als Ausgangsmaterialien für die Herstellung weiterer Cyclopentadien-Derivate genutzt werden.

Mit Natriumsulfid in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ erhält man z. B. aus 5 das Cyclopentadienthion 7 [78%, $\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$ (Zers.), blauglänzende Plättchen; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 305 (4.13), 388 (4.49), 645 nm (2.72)]; 7 ist das erste stabile Cyclopentadienthion. Mit Malononitril (NaH, Tetrahydrofuran, Δ , 10 min) gelangt man zu dem donor-acceptor-substituierten Fulven 6 [80%, $\text{Fp} = 230^\circ\text{C}$ (Zers.), blauglänzende Plättchen; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 391 (4.58), 4.05 (sh), 510 (sh), 602 nm (2.86)].

Eingegangen am 8. August 1983 [Z 506]

- [1] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 393.
- [2] R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 927.
- [3] R. Gompper, M. Junius, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2883.
- [4] R. Gompper, K. Bichlmayer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 156.
- [5] W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle, *Chem. Ber.* 100 (1967) 788.
- [6] D. M. Hall, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* 1945, 699.
- [7] 2a: Ausbeute 83%, $\text{Fp} = 219\text{--}222^\circ\text{C}$, rotviolette Nadeln (aus Ethanol); UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 305 (4.49), 510 nm (2.51); IR (KBr): $\nu = 1667, 1611, 1595 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.77$ (s; 6H, NCH_3), 3.24 (s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.16 (s; 10H, Aren-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 41.90$ (q; CH_3), 49.80 (quint; C-2/3), 98.59 (s; C-5/7), 125.21 (d; C-p), 127.12, 130.97 (d; C-o/m), 133.76 (s; C-i), 150.87 (s; C-4a/7a), 195.00 (s; C-6). - 2b: 61%, Zers. $> 320^\circ\text{C}$, schwerlösliches rotviolett Pulver; IR (KBr): $\nu = 1660, 1632, 1607 \text{ cm}^{-1}$. - 3: UV/VIS (Ac_2O): $\lambda_{\text{max}} = 292, 420, 735 \text{ nm}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03$ (t; 3H, OCH_2CH_3), 2.79 (s; 6H, NCH_3), 3.70 (q; 2H, OCH_2CH_3), 3.67 (s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.23 (s; 10H, Aren-H). - 5a: 87%, $\text{Fp} = 146^\circ\text{C}$ (Zers.), blaue Nadeln (aus *i*PrOH); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 286 (4.01), 353 (3.40), 438 (sh), 624 nm (2.71); IR (KBr): $\nu = 1622, 1597, 1565, 1053 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.64$ (s; 12H, NCH_3), 3.48 (s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.24 (s; 10H, Aren-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 41.62$ (q; NCH_3), 45.59 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 49.77 (t; C-2/3), 95.90 (s; C-5/7), 128.10 (d; C-p), 128.73, 132.61 (d; C-o/m), 134.54 (s; C-i), 150.93 (s; C-4a/7a), 176.83 (s; C-6). - 5b: blaue Nadeln (aus *i*PrOH), $\text{Fp} = 181^\circ\text{C}$ (Zers.). - 5c: 95%, grünblaue Nadeln (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$), $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$ (Zers.).

Die Allylgruppe als mild und selektiv abspaltbare Carboxy-Schutzgruppe zur Synthese empfindlicher *O*-Glycopeptide**

Von Horst Kunz* und Herbert Waldmann

Glycoproteine mit *O*-glycosidischer Bindung zwischen Serin oder Threonin und Kohlenhydratseitenketten erfüllen als Membran-, Serum- und Bindegewebsbestandteile wichtige biologische Funktionen. Die Synthese von typischen Ausschnitten aus solchen Molekülen wird dadurch erschwert, daß die Glycosyl-Serin- bzw. -Threonin-Bindung zugleich säure- und basenlabil ist^[1].

Durch reduktive Eliminierung der 2-Halogenethylester mit Zink sind die selektive Carboxy-Deblockierung und die C-terminale Kettenverlängerung an geschützten Glycosyl-Serin-Derivaten zu erreichen^[2]. Dabei treten aber Substanzverluste durch Adsorption an die Zinksalze ein.

In der Allylgruppe hatten wir kürzlich eine Carboxy-Schutzgruppe gefunden, die bei der Peptidsynthese unter milden neutralen Bedingungen selektiv neben der Benzoyloxycarbonyl(Z)- und der *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-Gruppe abgespalten werden kann. Die dabei angewendete Isomerisierung des Allylrestes mit Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid^[3] in Ethanol/Wasser bei 70°C eignet sich auch zur Freilegung der Carboxyfunktion bei *N*-Glycosyl-Asparagin-Derivaten^[4]. Wir beschreiben hier die Übertragung der Methode auf die Synthese labiler *O*-

[*] Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. H. Waldmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

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