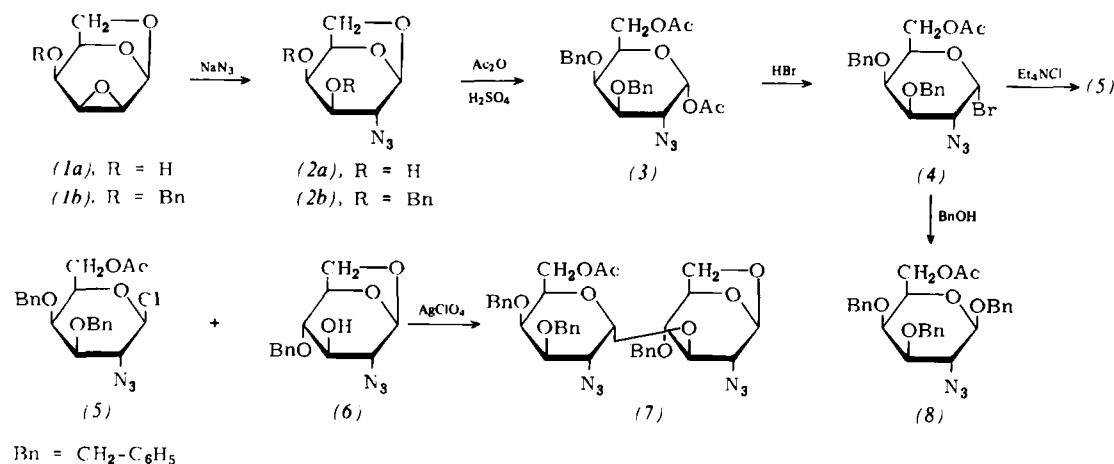


Synthese α -glycosidisch verknüpfter Disaccharide des D-Galactosamins^[**]

Von Hans Paulsen, Ćenĳ Kolář und Wolfgang Stenzel^[*]

Die determinante Gruppe der Blutgruppen-spezifischen Glycoproteine des Typs A enthält als wichtigste Komponente α -glycosidisch verknüpft D-Galactosamin^[2, 3]. In einigen Glycoproteinen kommt das gleiche Bauelement vor^[3]. Eine selektive Synthese von α -Glycosiden des D-Galactosamins war bisher nicht möglich, da entsprechende Ausgangssubstanzen nicht zugänglich waren und auch die „Nitrosoglycal-Methode“ hier Schwierigkeiten bereitet^[4]. Wir haben jetzt das Problem durch Anwendung der „Azid-Methode“^[5] lösen können.

Das aus 1,6-Anhydro- β -D-galactose gut zugängliche *talo*-Epoxid (1a)^[6] liefert mit NaN₃ in Ethanol/Wasser die 2-Azido-galacto-Verbindung (2a) (74%; Fp = 89°C; $[\alpha]_D^{20} = +20.0^\circ$). Nach Benzylierung zu (2b) ist die Acetolyse zu (3) (89%; Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +53.0^\circ$) möglich. In Dichlormethan/HBr kann (3) bei -20°C zum α -Bromid (4) (87%; Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +141.0^\circ$) umgesetzt werden. Aus (4) sind selektiv β -Glycoside darstellbar. So ergibt (4) mit Benzylalkohol bei Gegenwart von Ag₂CO₃/Drierite das β -Glycosid (8) (82%; Sirup; $[\alpha]_D^{20} = -39.0^\circ$).



Zur selektiven α -Glycosidsynthese wird (4) in einer kinetisch kontrollierten Reaktion mit Tetraethylammoniumchlorid in Acetonitril zum β -Chlorid (5) invertiert. Die Umsetzung wird polarimetrisch verfolgt und bei Erreichen des Drehwertminimums ($[\alpha]_D^{20} = +30.4^\circ$) abgebrochen. Das Reaktionsprodukt, das unmittelbar nach der Aufarbeitung weiter umgesetzt werden muß, liefert mit Alkoholen bei Gegenwart von Ag₂CO₃ α -Glycoside.

Zur Erprobung der Disaccharidsynthese wurde (5) mit der 2-Azido-*gluco*-Verbindung (6) bei Gegenwart katalytischer Mengen AgClO₄ umgesetzt. Es wurde in 66% Ausbeute ein Disaccharid erhalten, das ein α,β -Verhältnis von 10:1 aufwies. Das α -(1 \rightarrow 3)-verknüpfte Disaccharid (7) ließ sich in 53% Ausbeute kristallin isolieren (Fp = 41°C; $[\alpha]_D^{20} = +98.2^\circ$); die α -Verknüpfung ist durch 270-MHz-NMR-Spektren gesichert. Durch Hydrierung sind die Azidoglycoside nach bekannten Methoden leicht in Aminoglycoside überführbar. Damit ist der Weg für eine selektive Synthese von α -Glycosiden des D-Galactosamins geöffnet.

Eingegangen am 26. April 1976 [Z 461 c]

[*] Prof. Dr. H. Paulsen, Dipl.-Chem. Ć. Kolář und Dipl.-Chem. W. Stenzel
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, 2000 Hamburg 13

[**] Bausteine von Oligosacchariden, 3. Mitteilung. - 2. Mitteilung: [1].

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 6893-59-0 ; (2a): 59464-21-0 ; (2b): 59464-22-1 ;
(3): 59464-23-2 ; (4): 59464-24-3 ; (5): 59464-25-4 ; (6): 55682-47-8 ;
(7): 59464-26-5 ; (8): 59464-27-6 ;
1,6-Anhydro- β -D-galactose: 644-76-8 ; Benzylalkohol: 100-51-6 ;
Tetraethylammoniumchlorid: 56-34-8.

- [1] H. Paulsen, O. Lockhoff, B. Schröder, B. Sumfleth u. W. Stenzel, Tetrahedron Lett., im Druck.
- [2] R. Montgomery in W. Pigman u. D. Horton: The Carbohydrates. Academic Press, New York 1970, Vol. II B, S. 689.
- [3] A. Gottschalk: Glycoproteins. Elsevier, Amsterdam 1966.
- [4] R. U. Lemieux, K. James u. T. L. Nagabushan, Can. J. Chem. 51, 42, 48 (1973).
- [5] H. Paulsen u. W. Stenzel, Angew. Chem. 87, 547 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 558 (1975).

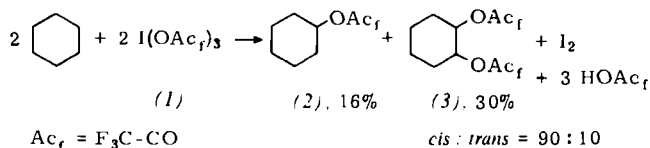
Selektive Oxidation von Alkanen und Ethern mit Iod-tris(trifluoracetat)^[**]

Von Joachim Buddrus und Horst Plettenberg^[*]

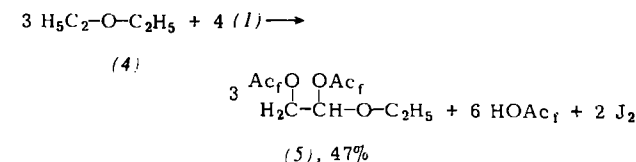
Iod-tris(trifluoracetat) (I) oxidiert eine Vielzahl organischer Verbindungen. Nach der Oxidation von Alkenen^[1] berichten wir über die Oxidation von Alkanen und Ethern.

Suspendiert man (I) bei Raumtemperatur in einem Alkan (oder löst man es zusammen mit dem Alkan in einem Lösungs-

mittel wie Dichlormethan), so wird das Alkan hauptsächlich zum Mono- und Bis(trifluoroacetoxy)-Derivat vom Typ (2) bzw. (3) oxidiert, während (I) in Iod übergeht.



Alkane mit tertiären CH-Gruppen werden in einigen Minuten, solche mit sekundären CH₂-Gruppen in einigen Tagen und Alkane vom Typ Neopentan überhaupt nicht oxidiert (Tabelle 1). Mit Ethern reagiert (I) noch schneller, wobei


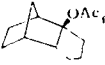



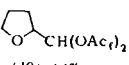

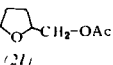
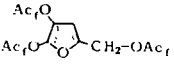


[*] Priv.-Doz. Dr. J. Buddrus und Dipl.-Chem. H. Plettenberg
Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie
Postfach 778, 4600 Dortmund 1

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

selektiv α,β -Oxidation unter Bildung von α,β -Bis(trifluoracetox)-Derivaten vom Typ (5) eintritt. Bleitetraacetat reagiert nur mit sekundären Ethern^[2] unter α,β -Oxidation.

Tabelle 1. Oxidation von Alkanen und Ethern mit Iod-tris(trifluoracetat) (1) bei Raumtemperatur.

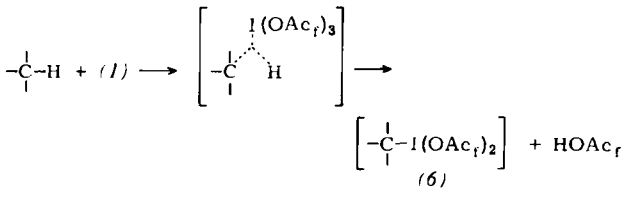
| Alkan oder Ether | Zeit, Lösungsmittel | Produkte [a] und Ausbeuten [b] |
|--|---------------------------------|---|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (7) | 14 d ohne Lösungsmittel | <div> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OAc}_t}{\underset{\text{OAc}_t}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (8), 11% $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OAc}_t}{\underset{\text{OAc}_t}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_3$ (9), 26% <i>meso:racem</i> = 44 : 56 </div> |
| $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_3$ (11) | 1 h CH_2Cl_2 | <div> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OAc}_t}{\underset{\text{OAc}_t}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (10), 3% $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OAc}_t}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (12), < 1% $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OAc}_t}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_2$ (13), 60% </div> |
| Norbornan | 2 d CH_2Cl_2 | 2-Norbornyltrifluoracetat, 68% <i>exo:endo</i> = 99.9 : 0.1 |
|  (14) | 10 min Pentan |  (15), 73% |
| Adamantan | 30 min Pentan | 1-Adamantyltrifluoracetat, 95% |
|  (16) | 10 min Pentan |  (17), 64% <i>cis:trans</i> = 12 : 88 |
|  (18) | 10 min Pentan |  (19), 14%  (20), 42% <i>cis:trans</i> = 50 : 50 |
|  (21) | 10 min Pentan |  (22), 55% <i>r-2, t-3, t-5: r-2, t-3, c-5:</i> <i>r-2, t-3, t-5: r-2, c-3, c-5 =</i> 32 : 49 : 11 : 8 |

[a] Strukturen in Einklang mit ¹H-NMR-Spektren.
 [b] Die Ausbeuten wurden z. T. durch Auswiegen (bei einheitlichen Fraktionen), z. T. durch quantitative Gaschromatographie unter Heranziehung authentischer Proben (bei Mischfraktionen) bestimmt und beziehen sich auf (1) und dessen Reduktion zu Iod.

Die Geschwindigkeit, mit der Alkane (und andere Verbindungen) oxidiert werden, steigt mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am Iod, wie u. a. Versuche mit Cyclohexan zeigen: Jodtriacetat^[3] reagiert damit überhaupt nicht, Jod-tris(trifluoracetat) (1) in etwa drei Tagen und Jod-tris(trifluormethansulfonat)^[4] momentan.

Die Reaktionen werden vermutlich durch einen elektrophilen Angriff auf die C—H-Bindung eingeleitet, deren σ -Basizität vielfach belegt ist^[5]. Ob hierbei (1), $\text{I}(\text{OAc}_t)_2$ oder gar IOAc_t angreift, ist unklar.

Derivate von (Dihydroxyiod)alkanen, z. B. (6), sind instabil (es sei denn, die Alkylgruppe ist perfluoriert^[6]) und erleiden eine 1,1-Eliminierung zu Alkyltrifluoracetaten, z. B. (2), oder eine 1,2-Eliminierung, wobei ein Alken entsteht, das stereoselektiv zu Alkylenbis(trifluoracetaten), z. B. (3), oxidiert wird^[1].



Für einen Verlauf der Reaktion über Bis(trifluoracetox)iodalkane (6) spricht die Beobachtung, daß 2-Iodbutan mit (1) die gleichen Produkte wie Butan ergibt.

Eingegangen am 8. April 1976.
 in gekürzter Form am 26. April 1976 [Z 458]

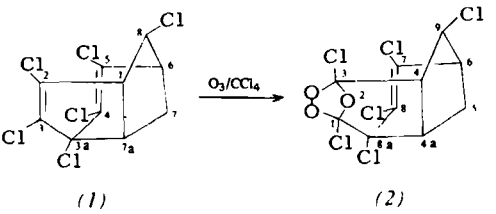
CAS-Registry-Nummern:
 (1): 14353-86-7 / (2): 1549-45-7 / *cis*-(3): 41049-51-8 / *trans*-(3): 27088-69-3 / (4): 60-29-7 / (5): 59368-01-3 / (7): 106-97-8 / (8): 1536-78-3 / *meso*-(9): 41049-49-4 / *racem*-(9): 41049-50-7 / (10): 59368-02-4 / (11): 75-28-5 / (12): 400-52-2 / (13): 41049-48-3 / (14): 2825-83-4 / (15): 59368-03-5 / (16): 110-00-9 / *cis*-(17): 59368-04-6 / *trans*-(17): 59368-05-7 / (18): 142-68-7 / (19): 59368-06-8 / *cis*-(20): 59368-07-9 / *trans*-(20): 59368-08-0 / Norbornan: 279-23-2 / *exo*-2-Norbornyltrifluoracetat: 31024-13-2 / *endo*-2-Norbornyltrifluoracetat: 31076-61-6 / Adamantan: 281-23-2 / 1-Adamantyltrifluoracetat: 58652-54-3.

[1] J. Buddrus, *Angew. Chem.* 85, 175 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 163 (1973).
 [2] Zusammenfassungen: a) R. Criegee in K. B. Wiberg: *Oxidation in Organic Chemistry*, Part A. Academic Press, New York 1965, S. 319; b) D. G. Lee in R. L. Augustine: *Oxidation*. Band I. Marcel Dekker, New York 1969, S. 56.
 [3] Darstellung: N. Fouqué, *Chem.-Ztg.* 38, 680 (1914).
 [4] Darstellung: M. Schmeisser, P. Sartori u. B. Lippmeier, *Z. Naturforsch.* 28b, 573 (1973).
 [5] Zusammenfassung: G. A. Olah, *Angew. Chem.* 85, 183 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 173 (1973).
 [6] V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva u. L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* 6, 329 (1970); 8, 1019 (1972).

Ozonolyse von 2,3,3a,4,5,8-Hexachlor-3a,6,7,7a-tetrahydro-1,6-methano-1H-inden: Isolierung eines stabilen Ozonids mit 3,5-Dichlor-1,2,4-trioxolanstruktur

Von Siegmur Gäb, Siegfried Nitz, Harun Parlar und Friedhelm Korte^[*]

Während stabile monomere Ozonide (1,2,4-Trioxolane) in großer Zahl bekannt sind^[1], gab es bisher noch keine definierten Additionsverbindungen aus Ozon und chlorierten Olefinen^[2]. Durch Umsetzung von 2,3,3a,4,5,8-Hexachlor-3a,6,7,7a-tetrahydro-1,6-methano-1H-inden (1)^[3] mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff konnten wir nun eine Verbindung mit 3,5-Dichlor-1,2,4-trioxolanstruktur isolieren.



[*] Dr. S. Gäb, Dr. S. Nitz, Dr. H. Parlar und Prof. Dr. F. Korte
 Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München
 8051 Attaching
 und
 Technische Universität München, Lehrstuhl für Ökologische Chemie, Institut für Chemie, Weihenstephan