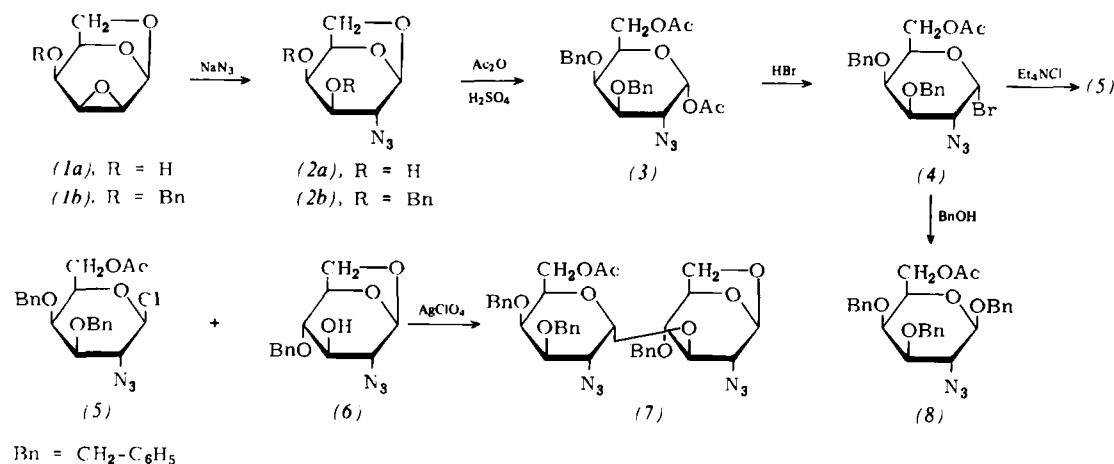


Synthese α -glycosidisch verknüpfter Disaccharide des D-Galactosamins^[**]

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).

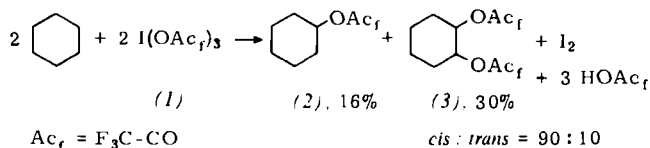
Selektive Oxidation von Alkanen und Ethern mit Iod-tris(trifluoracetat)^[**]

Von Joachim Buddrus und Horst Plettenberg^[*]

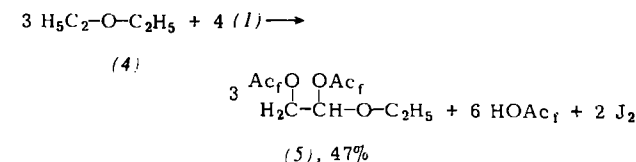
Iod-tris(trifluoracetat) (I) oxidiert eine Vielzahl organischer Verbindungen. Nach der Oxidation von Alkenen^[1] berichten wir über die Oxidation von Alkanen und Ethern.

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(trifluoracetoxy)-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.