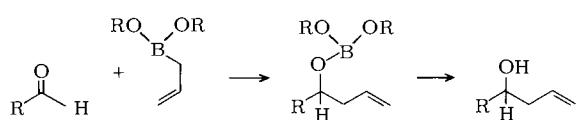
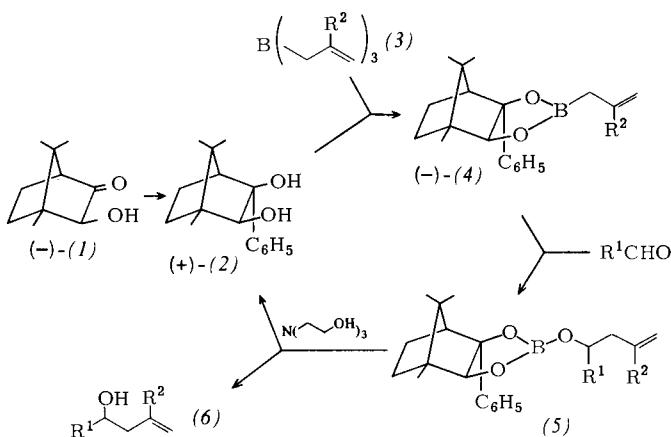


der bekannten^[1] Addition von Allylboronsäure-estern an Aldehyde. Diese Methode bietet eine Verbesserung und Ergänzung bisheriger Verfahren^[2] zur enantioselektiven Umwandlung von Aldehyden in sekundäre Alkohole.



Als chiraler Hilfsstoff dient das Glykol (2), das aus (+)-Campher über (1)^[3] und dessen Reaktion mit Phenyllithium



gewonnen wurde. Durch Umsetzung von (2) mit äquimolaren Mengen an Allylboranen (3) (THF, 30 min, 50°C) und anschließende Vakuumdestillation erhielten wir >95 % Allylboronsäure-ester (–)-(4). Eine 2 M Lösung von (–)-(4) in n-Hexan reagierte (1 h, –40°C, 12 h, Raumtemperatur) mit äquimolaren Mengen an Aldehyden zu den Borsäure-estern (5), die mit 1.2 Äquiv. Nitritotriethanol (2 h, 25°C) zu den Alkoholen (6) gespalten wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Enantiomerenüberschuß und Ausbeuten bei der Darstellung der Alkohole (6).

R ¹	R ²	[α] _D ²⁰	c (Solv.) [a]	e. e. [%] [b]	Ausb. [%] [c]
(6a)	Me	H – 6.35	9.13 E	65 (R)	92
(6b)	Et	H + 4.74	10.76 B	77	91
(6c)	n-Pr	H + 10.37	10.22 B	72 (R)	93
(6d)	i-Pr	H – 2.62	11.82 B	70 (S)	88
(6e)	t-Bu	H – 5.32	10.90 B	45 (S)	85
(6f)	(CH ₃) ₂ CCl	H – 22.16	9.43 D	70 (S)	83
(6g)	Me	Me – 5.15	8.35 E	74 (R)	82
(6h)	Et	Me + 5.13	3.51 E	70 (R)	85
(6i)	n-Pr	Me + 23.08	2.60 E	65 (R)	84
(6j)	i-Pr	Me – 1.40	8.46 E	76 (S)	87
(6k)	t-Bu	Me – 3.10	8.39 E	70 (S)	92

[a] Solventien: E = Diethylether, B = Benzol, D = Dichlormethan. [b] Der Enantiomerenüberschuß (e. e.) der Alkohole (6) wurde in der Regel nach Mosher [4] ¹⁹F-NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Isolierte Ausbeute an (6) bezogen auf (–)-(4).

Die Alkohole (6) wurden mit Ausnahme von (6f) durch Destillation gewonnen. Der Hilfsstoff (+)-(2) ließ sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ in ca. 80 % Ausbeute wiedergewinnen. Die Reaktionsfolge (2) → (6) konnte auch im Eintopfverfahren durchgeführt werden.

Der Enantiomerenüberschuß bleibt beim Wechsel der Aldehyde erstaunlich konstant, solange es sich um Aldehyde vom Typ (sp³-C)—CHO handelt. Bei Benzaldehyd und anderen Aldehyden vom Typ (sp²-C)—CHO liegen die Werte bei 24–54 %.

Eingegangen am 20. Juli 1978 [Z 57]

- [1] B. M. Mikhailov, Organomet. Chem. Rev. A 8, 1 (1972).
- [2] J. D. Morrison, H. S. Mosher: Asymmetric Organic Reactions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1971; D. Seebach et al., Helv. Chim. Acta 60, 301 (1977); R. Rossi, Synthesis 1978, 413; H. Eichenauer, E. Friedrich, W. Lutz, D. Enders, Angew. Chem. 90, 219 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 206 (1978).
- [3] I. Fleming, R. B. Woodward, J. Chem. Soc. C 1968, 1289.
- [4] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, J. Org. Chem. 34, 2543 (1969); J. A. Dale, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc. 95, 512 (1973).

Synthese der Tetrasaccharidketten der Determinanten der Blutgruppenubstanzen A und B^[**]

Von Hans Paulsen und Čeněk Kolář^[*]

Die terminale Kohlenhydratkette der Blutgruppenubstanzen des AB0-Systems repräsentiert die determinante Struktur des Antigens, die für die hohe immunologische Spezifität dieser Glycoproteine verantwortlich ist^[1]. Nachdem wir eine neue stereoselektive Synthese zur Herstellung der α-glycosidisch verknüpften 2-Amino-2-desoxy-D-galactose entwickelt haben^[2], ist es uns jetzt erstmals gelungen, die terminalen Tetrasaccharidketten der Blutgruppenubstanzen A und B zu synthetisieren.

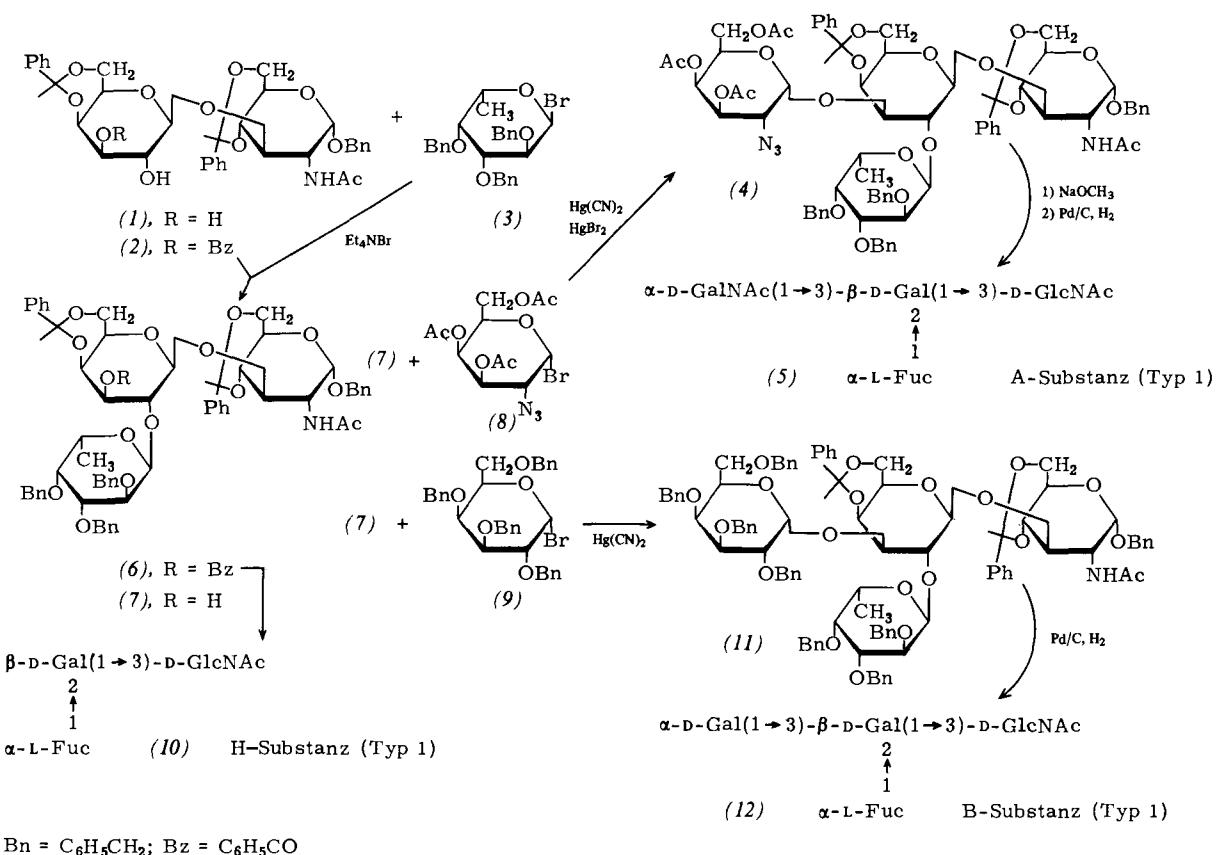
Ausgegangen wird von dem gut zugänglichen Disaccharid Benzyl-2-acetamido-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-α-D-glucopyranosid^[3], das nach selektiver Abspaltung der O-Acetylgruppen und anschließender Umsetzung mit Benzaldehyd die Bis(benzyliden)-Verbindung (1) liefert. (1) lässt sich selektiv an der OH-Gruppe an C-3' zu (2) benzylierten^[4]. An die verbleibende 2'-OH-Gruppe von (2) kann dann durch Umsetzung mit dem Bromid (3) in 82% Ausbeute der Fucose-Rest zu (6) geknüpft werden. Diese Reaktion liefert unter Halogenidionen-Katalyse nur das α-L-Produkt^[5]. Durch selektive alkalische Hydrolyse ist die 3'-OH-Gruppe wieder freizusetzen unter Bildung von (7). Die vollständige Entblockierung durch Hydrierung liefert die Kette (10) der H-Substanz (Typ 1)^[5] ($[\alpha]_D^{20} = -15.4^\circ$) in 74% Ausbeute bezogen auf (7).

Das Trisaccharid (7) kann direkt mit dem α-Bromid (8) umgesetzt werden und ergibt bei Gegenwart von Hg(CN)₂/HgBr₂ in 63 % Ausbeute das α-D-verknüpfte Tetrasaccharid (4). Die normalerweise von uns angewendete Inversionstechnik^[2, 6] [Umwandlung von (8) zum β-Chlorid und anschließende Umsetzung zum α-Glycosid] ist bei dieser Reaktion nicht notwendig. Aus (4) ist durch Entblockierung mit Natriummethanolat und hydrogenolytische Spaltung die Tetrasaccharidkette (5) der Blutgruppenubstanz A (Typ 1) zu erhalten ($[\alpha]_D^{20} = +53.8^\circ$, Ausbeute 77 % bezogen auf (4)).

Aus dem Trisaccharid (7) ist ebenfalls die Blutgruppenubstanz B zu gewinnen. Das Galactosylbromid (9) reagiert mit (7) bei Gegenwart von Hg(CN)₂^[7] in 73 % Ausbeute auch zum α-D-verknüpften Tetrasaccharid (11). Hieraus ist in ei-

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

[**] Bausteine von Oligosacchariden, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: H. Paulsen, O. Lockhoff, B. Schröder, W. Stenzel, Carbohydr. Res., im Druck.



Bn = C₆H₅CH₂; Bz = C₆H₅CO

nem Deblockierungsschritt durch hydrogenolytische Spaltung mit Pd/C in Eisessig die Tetrasaccharidkette (12) der Blutgruppensubstanz B (Typ 1) ($[\alpha]_D^{20} = +33.3^\circ$) in 82 % Ausbeute bezogen auf (11) gewinnbar.

Ein eingegangen am 19. Juli 1978 [Z 50]

- [1] R. R. Race, R. Sanger: Blood Group in Man. Blackwell Scientific Publ., Oxford 1975; K. O. Lloyd in G. O. Aspinall: International Review of Science, Org. Chem. Ser. Two, Vol. 7. Butterworth, London 1976.
- [2] H. Paulsen, Č. Kolář, W. Stenzel, Chem. Ber. 111, 2358 (1978).
- [3] H. M. Flowers, R. W. Jeanloz, J. Org. Chem. 28, 1377 (1963); H. Paulsen, Č. Kolář, W. Stenzel, Chem. Ber. 111, 2370 (1978).
- [4] G. J. F. Chittenden, Carbohydr. Res. 16, 495 (1971).
- [5] R. U. Lemieux, K. James, T. J. Nagabhushan, J. Am. Chem. Soc. 97, 4063 (1975); R. U. Lemieux, Vortrag auf dem Symposium „Perspectives in Carbohydrate Chemistry“, Kingston, Ontario 1977.
- [6] H. Paulsen, W. Stenzel, Chem. Ber. 111, 2334, 2348 (1978).
- [7] G. Excöffier, D. Y. Gagnaire, M. R. Vignon, Carbohydr. Res. 46, 215 (1976).

Synthese eines Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Selenazaphospholins, des ersten Selenophosphorans^{**}

Von Klaus Burger, Ralph Ottlinger, Albin Frank und Ulrich Schubert^[+]

Bei der Hydrolyse von Selenophosphorsäure-O,O-diester^[1], bei der stereospezifischen Desoxyxygenierung von

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger [+], Dr. R. Ottlinger
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

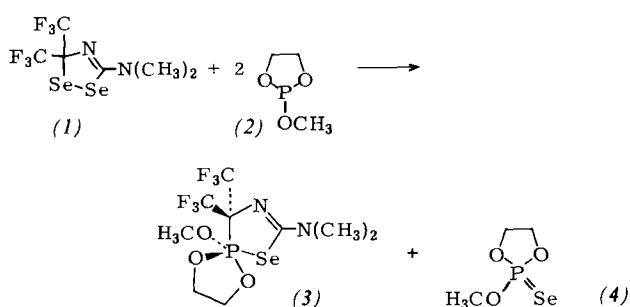
Dr. A. Frank, Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
München

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Oxiranen mit Triphenylphosphan- oder Tri-n-butylphosphan-selenid^[2] sowie bei der Oxidation von trivalentem Phosphor mit Dimethylselenoxid^[3] werden Selenophosphorane als Zwischenstufen diskutiert, ohne daß sich die Existenz dieser Verbindungsklasse bisher nachweisen ließ.

Das unseres Wissens erste Selenophosphoran konnten wir nun durch Umsetzung von 5,5-Bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1,2,4-diselenazolin (1)^[4] mit 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan (2) bei -30°C erhalten. Das Produkt erwies sich als hydrolyseempfindlich und thermolabil.



Die spektroskopischen Daten^[5] sind in Einklang mit der Struktur eines Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Selenazaphospholins (3). Die J_{PH} -Kopplungskonstante von 1.5 Hz belegt das Strukturelement P—SeCNC—H. Die durch das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum angezeigte magnetische Nichtäquivalenz der beiden Trifluormethyl-Gruppen spricht gegen irreguläre Isomerisierungsprozesse, die über offenkettige dipolare Spezies verlaufen.

Die Tieffeldlage des $^{31}\text{P-NMR}$ -Signals ($\delta = -26.1$)^[6] findet eine Parallelität bei den Thiophosphoranen, für die δ -Werte bis -18 registriert wurden^[7], und scheint somit ein Chalkogeneffekt zu sein.

Die endgültige Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur (3) erbrachte die Röntgen-Strukturanalyse^[8] (Abb. 1). Das