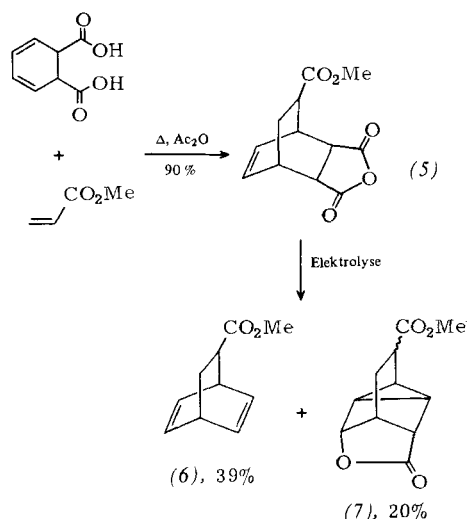
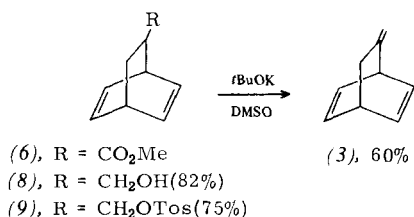


mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur.

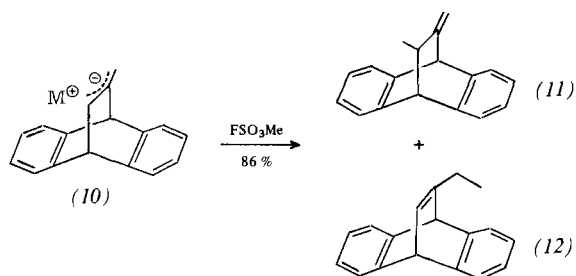
(3) ist schwer zu deprotonieren. Zumindest teilweise erhält man (4) mit *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butanolat^[7]; die weitere Umsetzung mit Fluorschwefelsäuremethylester liefert ein



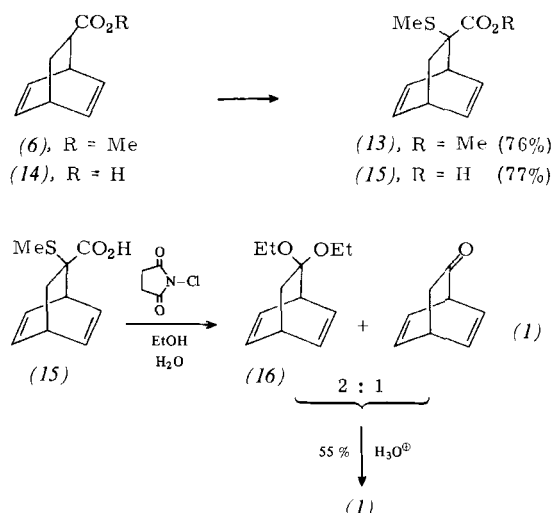
Produktgemisch, das außer (3) und einer noch nicht identifizierten Verbindung 7-Methyl-8-methylen-bicyclo[2.2.2]octadien enthält. Übersichtlicher sind die Verhältnisse beim Dibenzoderivat^[8] von (3). Hier entsteht mit *n*-Butyllithium/Kalium-



tert-butanolat in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C quantitativ das tiefrote Salz (10), das mit Fluorschwefelsäuremethylester zu einem 9:1-Gemisch von (11) und (12) reagiert. Die Alkylierung von (4) und (10) verläuft also ähnlich wie die von (2) und verwandten Salzen.



Durch Sulfonylierung^[9] von (6) mit 1. Lithiumdiisopropylamid in THF/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bei -78°C und 2. Dimethyldisulfan gelangt man zum Methylthio-derivat (13) (Chromatographie an Kieselgel; Ether). Beim Versuch der Destillation (Badtemperatur bis 120°C) zerfällt (13) in Benzol und α -Methylthio-acrylsäuremethylester. Da sich (13) schwer verseifen läßt, ist es für die Herstellung von (15) zweckmäßig, zunächst aus (6) die Carbonsäure (14) zu gewinnen (1. 2 N NaOH; 2. 2 N HCl, 81 % Ausbeute). (14) zerfällt schon bei Raumtemperatur in einigen Tagen unter Retro-Diels-Alder-Reaktion. Das Dilithiumsalz von (14) läßt sich glatt zu (15) sulfonylieren (1. 2 LiN(*i*Pr)₂ in THF/HMPT bei 0°C , 2. MeSSMe). Die oxidative Decarboxylierung^[9] von (15) führt zu einem Gemisch aus (16) und



(1). Saure Hydrolyse ergibt schließlich Barrelenon (1). – Physikalische Daten einiger Verbindungen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (3), (5), (7), (9), (13), (14).

(3):	Kp = $50-60^{\circ}\text{C}/18\text{ mbar}$ (Kugelrohr)
(5):	Fp = 121°C (aus Chloroform-Ligroin)
(6):	Farbloses, wohlriechendes Öl, Kp = $52^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$; IR (Film): $1735, 1538\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.67$ (mc, 2H), 2.55 (mc, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.70 (mc, 1H), 4.00 (mc, 1H), 6.40 (mc, 4H)
(7):	Fp = $74-85^{\circ}\text{C}$ (aus Ether); IR (KBr): $1780, 1735\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43-3.13$ (m, 8H), 3.73 (s, 3H), 4.80 (m, 1H)
(9):	Fp = 46°C (aus Hexan); IR (KBr): 1603 cm^{-1}
(13):	Fp = 48°C (aus Pentan); IR (KBr): $1720, 1625, 1590\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (dd, $J_1 = 13\text{ Hz}$, $J_2 = 2.5\text{ Hz}$; 1H), 2.13 (s, 3H), 2.40 (dd, $J_1 = 13\text{ Hz}$, $J_2 = 3\text{ Hz}$; 1H), 3.73 (s, 3H), 3.73 (mc, 1H), 4.17 (mc, 1H), 6.43 (mc, 4H)
(14):	Fp = 53°C (aus Pentan); IR (KBr): 1702 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.70$ (mc, 2H), 2.57 (mc, 1H), 3.67 (mc, 1H), 4.00 (mc, 1H), 6.43 (mc, 4H), 10.90 (mc, 1H)

Eingegangen am 12. Februar 1979 [Z 219]

- [1] R. Gompper, K.-H. Etzbach, Angew. Chem. 90, 630 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 603 (1978).
- [2] R. Gompper, H.-U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 321 (1976).
- [3] D. Bryce-Smith, B. E. Foulger, A. Gilbert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 664.
- [4] Holl. Pat.-Anm. 6409347 (1965), BASF; Chem. Abstr. 63, P 11389 d (1965).
- [5] P. Radlick, R. Klem, S. Spurlock, J. J. Sims, E. E. van Tamelen, T. Whitesides, Tetrahedron Lett. 1968, 5117.
- [6] L. H. Zaldow, D. R. Brannon, J. Chem. Soc. Suppl. I 1964, 5497.
- [7] J. Hartmann, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 59, 453 (1976).
- [8] a) P. F. Hudrlik, A. M. Hudrlik, Chung-Nan Wan, J. Org. Chem. 40, 1116 (1975); b) S. J. Cristol, G. O. Mayo, ibid. 34, 2363 (1969).
- [9] B. M. Trost, Chem. Rev. 78, 363 (1978).

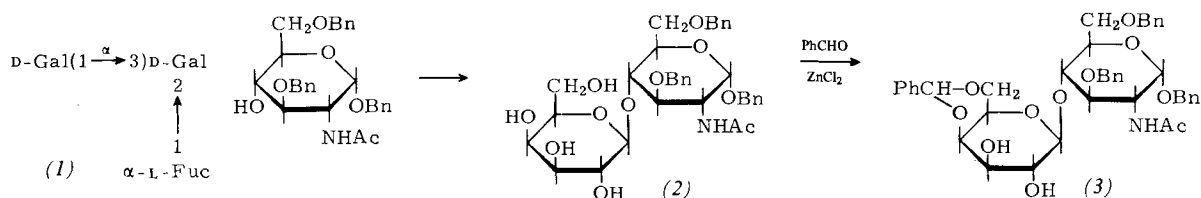
Synthese der antigenen Determinante der Blutgruppensubstanz B: Das Tetrasaccharid vom Typ 2^[**]

Von Marie-Louise Milat und Pierre Sinaÿ^[*]

Der von unserer Arbeitsgruppe eingeführte „Imidat-Weg“^[1] hat kürzlich u. a. eine mit hoher Ausbeute verlaufende Synthese

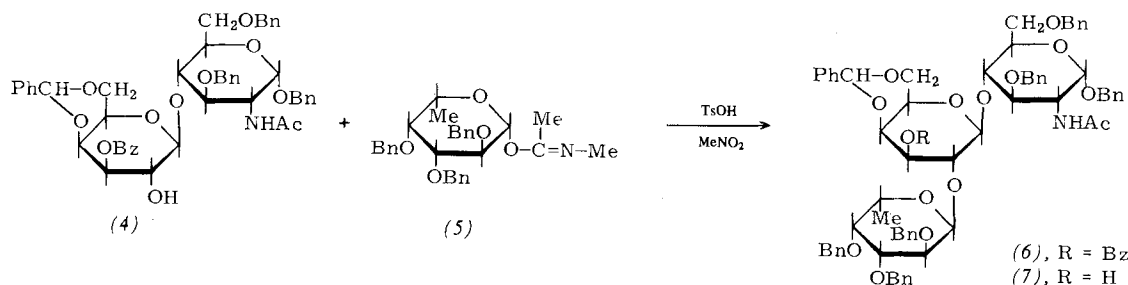
[*] Prof. Dr. P. Sinaÿ, M.-L. Milat
Laboratoire de Biochimie Structurale, E.R.A. 739
U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées
F-45045 Orléans Cédex (Frankreich)

[**] Synthese von Blutgruppensubstanzen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung; [2].



des Trisaccharids (1)^[2] ermöglicht, das als antigene Determinante der Blutgruppensubstanz B im AB0-System angesetzt

Eine Synthese des analogen Tetrasaccharids vom Typ 1 ist kürzlich veröffentlicht worden^[9].



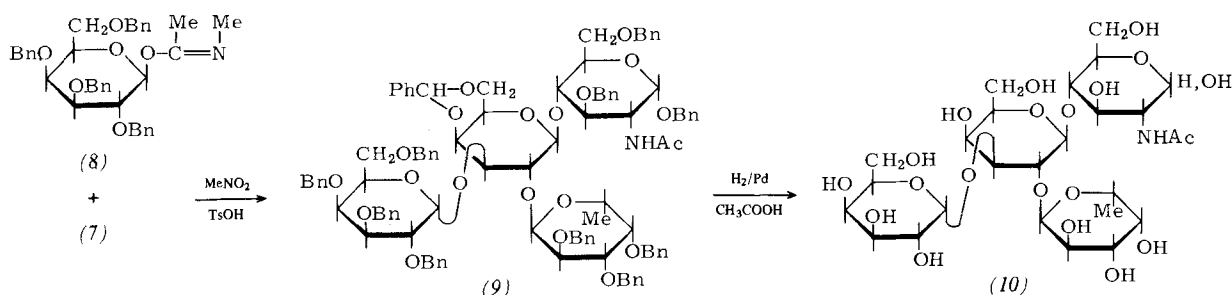
hen wird. Wir konnten jetzt das entsprechende terminale Tetrasaccharid (10) vom Typ 2 synthetisieren.

Zunächst kondensierten wir das leicht zugängliche^[3] Benzyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid mit 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-galactopyranosylbromid (HgBr_2 , Dichlormethan, Molekularsieb 4\AA ^[4]) und erhielten nach Desacetylierung (MeONa in Methanol) das Disaccharid (2). Mit Benzaldehyd/ ZnCl_2 entstand die Benzylidenverbindung (3), die selektiv^[5] (*N*-Benzoylimidazol in Dichlorethan) zum Derivat (4) benzyliert werden konnte. (4) wurde mit 1-O-[1-(Methylimino)ethyl]-2,3,4-tri-O-benzyl- β -L-fucopyranosid (5)^[6] kondensiert (*p*-Toluolsulfonsäure/Nitromethan)

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (2)–(4), (6), (7), (9) und (10).

	Ausb. [%]	Fp [°C]	$[\alpha]_D^{20}$ [°]	(c, Solvens)
(2)	77	155	+ 85	0.9 H_2O
(3)	92	175	+ 76.5	1.1 CHCl_3
(4)	91	179	+ 119	1.2 CHCl_3
(6)			+ 36.7	1.66 CHCl_3
(7)	89		+ 13.6	1 CHCl_3
(9)	90		+ 34	1.4 CHCl_3
(10) [a]	90		+ 14.1	0.36 H_2O

[a] $[\alpha]_D^{25} = +12^\circ$ (c = 0.5, H_2O) [8].



than); nach Debenzylierung (MeONa in Methanol) entstand das geschützte Trisaccharid (7). Die Struktur von (7) wurde durch vollständige Abspaltung der Schutzgruppen (katalytische Hydrogenolyse; Pd/C in wasserfreier Essigsäure) zum bekannten^[7] Trisaccharid vom Typ 2 (H-System) gesichert. Die Struktur wird außerdem durch das ^1H -NMR-Spektrum des Benzoats (6) gestützt.

Das erwartete geschützte Tetrasaccharid (9) erhielten wir durch Reaktion von 1-O-[1-(Methylimino)ethyl]-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- β -D-galactopyranosid (8)^[2] mit (7). Die Tetrasaccharidkette (10) der Blutgruppensubstanz B, Typ 2, wird schließlich durch hydrogenolytische Spaltung von (9) mit Pd/C in Eisessig erzeugt. Dieses Tetrasaccharid ist beim alkalischen Abbau der Blutgruppensubstanz B erhalten worden^[8]. – Physikalische Daten einiger Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Eingegangen am 19. Februar 1979 [Z 221]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 70209-54-0 / (3): 70209-55-1 / (4): 70209-56-2 / (5): 70267-04-8 / (6): 70209-57-3 / (7): 70209-58-4 / (8): 70267-71-9 / (9): 70209-59-5 / (10): 70267-05-9 / Benzyl 2-acetamido-3,6-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid: 55287-49-5 / 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-galactopyranosylbromid: 572-09-8.

- [1] J.-R. Pouigny, J.-C. Jacquinet, M. Nassr, D. Duchet, M.-L. Milat, P. Sinaÿ, J. Am. Chem. Soc. 99, 6762 (1977).
- [2] J.-C. Jacquinet, P. Sinaÿ, Tetrahedron 35, 365 (1979).
- [3] J.-C. Jacquinet, J.-M. Petit, P. Sinaÿ, Carbohydr. Res. 38, 305 (1974).
- [4] J.-C. Jacquinet, J.-R. Pouigny, D. Duchet, P. Sinaÿ, 2nd Joint Conference CIC-ACS, Montreal 1977, CARB 44.
- [5] G. J. F. Chittenden, Carbohydr. Res. 16, 495 (1971).
- [6] J.-C. Jacquinet, P. Sinaÿ, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1979, 319.
- [7] J.-C. Jacquinet, P. Sinaÿ, Tetrahedron 32, 1693 (1976).
- [8] T. J. Painter, W. M. Watkins, W. T. J. Morgan, Nature 206, 594 (1965).
- [9] H. Paulsen, Č. Koldř, Angew. Chem. 90, 823 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 771 (1978).