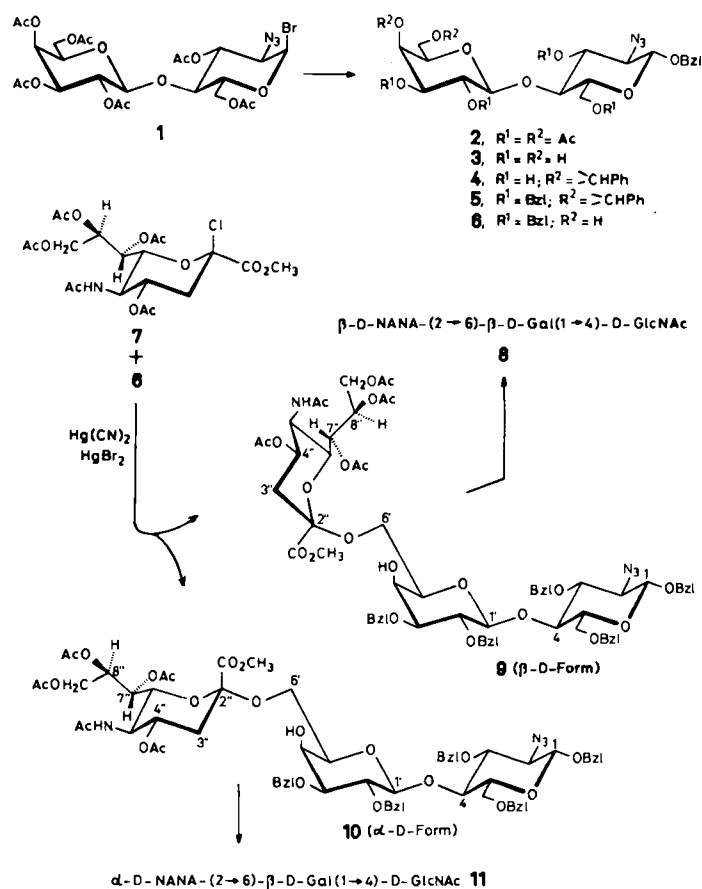


NANA(2→6)-β-D-Gal(1→4)-D-GlcNAc **11**, das in zahllosen Glycoproteinen als funktionelle Endgruppe auftritt, konnte jetzt von uns synthetisiert werden.

Glycosidsynthesen mit Neuraminsäure bereiteten bisher größte Schwierigkeiten<sup>[1]</sup>. Wir haben die Reaktionen des Chlorids **7** und des entsprechenden Bromids, die durch Umsetzung des acetylierten *N*-Acetylneuraminsäureesters mit TiCl<sub>4</sub> oder TiBr<sub>4</sub> unter wasserfreien Bedingungen<sup>[2]</sup> hergestellt wurden, mit mehreren Katalysatoren überprüft. Beim Bromid tritt die Eliminierung stark in den Vordergrund; nur sehr reaktive Monosaccharide mit 6-OH-Gruppen sind mit **7** in Gegenwart von Silberkatalysatoren zu α-D-glycosidisch verknüpften Disacchariden umsetzbar. Bei Verbindungen mit weniger reaktiven OH-Gruppen können Eliminierungen durch Verwendung von Hg(CN)<sub>2</sub>/HgBr<sub>2</sub> als Katalysator zurückgedrängt werden; in guten Ausbeuten lassen sich so Disaccharide, allerdings als Anomerenmisch, erhalten. Diese Bedingungen erwiesen sich auch für eine Trisaccharidsynthese als geeignet.



Das Bromid **1**<sup>[3]</sup> reagiert in Gegenwart von Silbersilicat<sup>[2]</sup> mit Benzylalkohol zum Benzylglycosid **2**. Nach Entacetylierung zu **3** läßt sich dieses mit Benzaldehyddimethylacetal in **4** umwandeln, das nach Benzylierung mit Benzylbromid **5** ergibt. Durch saure Hydrolyse wird schließlich **6** erhalten, das direkt zur Glycosidsynthese verwendet werden kann, da 6'-OH wesentlich reaktiver als 4'-OH ist. **7** reagiert mit **6** in Gegenwart von Hg(CN)<sub>2</sub>/HgBr<sub>2</sub> (3 : 1) in Dichlormethan (20 °C, 3 d) in etwa 50% Ausbeute zu den Glycosiden **9** und **10** im Verhältnis 1 : 1. Nach Säulenchromatographie (Chloroform/Methanol) sind 20% α-D-Form **10** ([α]<sub>D</sub><sup>27</sup> -12.8, c=1.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und 20% β-D-Form **9** ([α]<sub>D</sub><sup>27</sup> -4.0, c=1.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zu isolieren. Zur Entblockierung von **10** wird zunächst die N<sub>3</sub>- mit H<sub>2</sub>S zur NH<sub>2</sub>-

Gruppe reduziert (62%), und anschließend werden NH<sub>2</sub>- und 4'-OH-Gruppe acetyliert (71%). Mit katalytischen Mengen Natriummethanolat in Methanol lassen sich dann die *O*-Acetylgruppen und mit NaOH der Methylester spalten (99%). Schließlich werden in quantitativer Ausbeute die Benzylether hydrogenolytisch gespalten. Man gelangt zum freien Trisaccharid **11** ([α]<sub>D</sub><sup>26</sup> -0.7, c=1.0 in H<sub>2</sub>O)<sup>[4]</sup>. Die β-D-Form **9** läßt sich analog zum Trisaccharid **8** ([α]<sub>D</sub><sup>27</sup> -3.5, c=1.0 in H<sub>2</sub>O)<sup>[4]</sup> entblockieren.

Die Zuordnung der Anomere wurde durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **8** und **11** getroffen. In der α-D-Form **11** ist das Signal von 3''-H<sub>c</sub> mit δ=2.56 (in D<sub>2</sub>O) charakteristisch<sup>[5]</sup> zu tiefem Feld verschoben (3''-H<sub>c</sub> von **8**: δ=2.31). Für blockierte *N*-Acetylneuraminsäure-Oligosaccharide gilt diese Regel jedoch nicht. Hier können wir eine neue Zuordnungsregel für den Fall angeben, daß der *N*-Acetylneuraminsäureteil vollständig acetyliert ist. Für **10** und **9** und alle untersuchten Zwischenprodukte liegt in Benzol in der α-Form das Signal von 4''-H mit δ=4.89-4.93 bei höherem Feld als in der β-Form (4''-H, δ=5.68-5.81). Ferner ist die Kopplung *J*<sub>7,8</sub> bei allen α-Formen mit 6.2-8.2 Hz groß, bei den β-Formen dagegen mit 2.4-2.6 Hz klein, was auf unterschiedliche Konformation in den Seitenketten hindeutet.

Eingegangen am 26. Juli,  
ergänzt am 6. Oktober 1982 [Z 109]

- [1] A. Ya. Khorlin, J. M. Privalova, J. B. Bystrova, *Carbohydr. Res.* 19 (1971) 272; R. Brossmer, H. Friebolin, G. Keilich, B. Löser, M. Supp, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 359 (1978) 1064.
- [2] H. Paulsen, A. Bünsch, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 2204; *Carbohydr. Res.* 100 (1982) 143.
- [3] H. Paulsen, J.-P. Hölck, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1121; R. U. Lemieux, S. Z. Abbas, M. H. Burzynska, R. M. Ratcliffe, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 63.
- [4] 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR in D<sub>2</sub>O (bezogen auf Aceton, δ=2.12): **8** (α-D-Anomer): δ=5.11 (1'-H), 4.38 (1''-H), 2.31 (3''-H<sub>c</sub>), 1.59 (3''-H<sub>a</sub>), 1.93, 1.94 (N-Ac). - **11** (α-D-Anomer): δ=5.01 (1'-H), 4.35 (1''-H), 2.56 (3''-H<sub>c</sub>), 1.65 (3''-H<sub>a</sub>), 1.93, 1.96 (N-Ac).
- [5] U. Dabrowski, H. Friebolin, R. Brossmer, M. Supp, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4637.

## Cyclobutadiene oder Acetylene aus (2-Cyclopropen-1-yl)carbenen – eine Frage der Spinmultiplizität?\*

Von Philipp Eisenbarth und Manfred Regitz\*

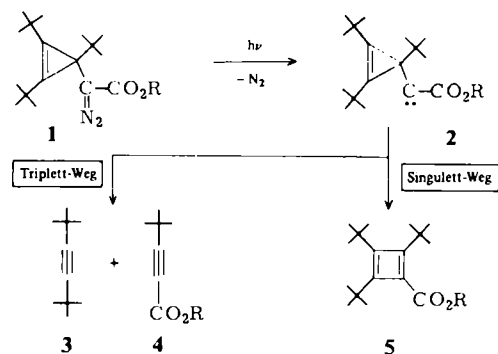
Von Diazomethylcyclopropenen wie **1a**<sup>[1]</sup> oder **1b**<sup>[2]</sup> geht eine vielversprechende Synthese von Cyclobutadienen aus. Bei der Bestrahlung in Pentan erhält man die Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäureester **5a**<sup>[1]</sup> (Tabelle 1) bzw. **5b**<sup>[2]</sup>; daneben entstehen noch das 3-Hexin **3** sowie die Pentinsäureester **4a** bzw. **4b**. Die Alkinbildung wurde bei der Photolyse von **1b**<sup>[2]</sup> übersehen. Das Verhältnis von Umlagerung zu Fragmentierung beträgt in beiden Fällen ca. 70:30 und ist weitgehend temperatur- und solvensunabhängig.

Was ist die Ursache der Reaktionsverzweigung? In Anlehnung an die Verhältnisse bei der Wolff-Umlagerung<sup>[3]</sup> sollte sich Singulett-2 umlagern (2→5), und Triplett-2 sollte fragmentieren (2→3+4)<sup>[4]</sup>. Sensibilisierung der Re-

[\*] Prof. Dr. M. Regitz, P. Eisenbarth  
Fachbereich Chemie der Universität  
Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Carbene, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 28. Mitteilung: [1].

aktion mit Benzophenon sollte das Produktverhältnis entscheidend beeinflussen. Das Experiment mit **1a** bestätigt diese Vermutung (**5a**: (**3** + **4a**) = 20 : 70, 10% nicht identifizierte Produkte). Allerdings reagiert der überschüssige Sensibilisator in einer [2 + 2]-Cycloaddition mit **5a** zum 2-

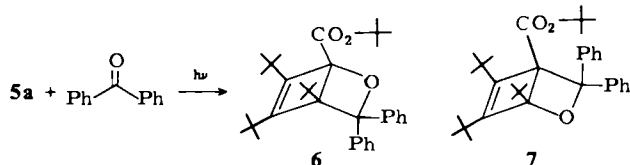


a, R = *t*Bu; b, R = Me

Tabelle 1 (Auszug). Ausbeuten sowie physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **5a** und **6**.

<b>5a</b> : 67%; orange Kristalle; Fp = 56–57 °C; Kp = 155–156 °C/0.1 Torr; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.14 (s, 18 H), 1.16 (s, 9 H), 1.46 (s, 9 H).
<b>6</b> : 20%; farblose Kristalle; Fp = 175–177 °C; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 0.87, 1.15, 1.31, 1.44 (jeweils s, jeweils 9 H), 7.10–8.20 (m, 10 H).

Oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-Derivat **6** (7%)<sup>[5]</sup> (Tabelle 1). Photochemische Cycloadditionen von Cyclobutadienen sind unseres Wissens bisher unbekannt.



Die Frage, ob **3** und **4a** auch durch Benzophenon-sensibilisierte Photolyse aus **5a** entstanden sein könnten, ist zu verneinen. Unter diesen Bedingungen wird nur die zuvor erwähnte Cycloaddition des Sensibilisators beobachtet (20%); sie unterbleibt, wenn man auf die Bestrahlung verzichtet.

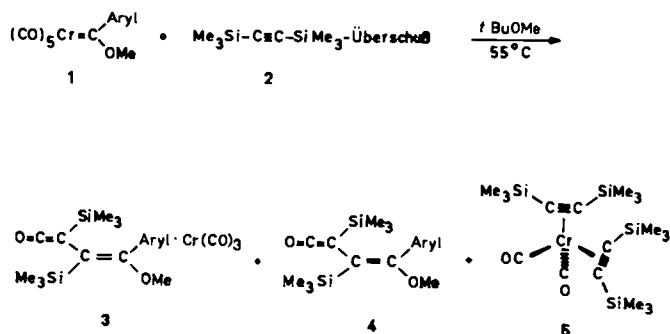
Eingegangen am 19. Juli,  
in veränderter Fassung am 2. September 1982 [Z 96]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 2016–2022

- [1] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.*, im Druck.  
[2] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8481.  
[3] Nur Singulett-Carbene reagieren in einer Wolff-Umlagerung: W. J. Baron, M. R. DeCamp, M. E. Hendrick, M. Jones, R. H. Levin, M. B. Sohn in M. Jones, R. A. Moss: *Carbenes I*, Wiley, New York 1973, S. 120.  
[4] Es gibt nur wenige, gut abgesicherte Beispiele für diese Reaktion, z. B. a) M. Regitz, A. Heydt, B. Weber, *Angew. Chem.* 91 (1979) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 531; b) G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *ibid.* 94 (1982) 445 bzw. 21 (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1061.  
[5] Daß die Cycloaddition an der elektronenarmen Doppelbindung erfolgt, geht aus den spektroskopischen Daten von **6** hervor. Gegen die umgekehrte Orientierung der Reaktionspartner bei der Cycloaddition (Bildung von **7**) spricht die Tatsache, daß eine *tert*-Butylgruppe signifikant hochfeldverschoben erscheint (δ = 0.87, Anisotropieeffekt eines Phenylringes).

## Bis[bis(trimethylsilyl)acetylen]dicarbonylchrom\*\*

Von Karl Heinz Dötz\* und Jochen Mühlemeier

Pentacarbonyl[aryl(methoxy)carben]-Chromkomplexe **1** reagieren mit äquimolaren Mengen Bis(trimethylsilyl)acetylen **2** zu Metall-koordinierten Vinylketenen **3**, die formal als Produkte einer Kopf-Schwanz-Addition des Carben- und eines Carbonylliganden an das Alkin beschrieben werden können<sup>[4]</sup>. Wird hingegen das Alkin im Überschuß verwendet (z. B. **1** : **2** = 1 : 2.2), erhält man beim Erwärmen in *tert*-Butylmethylether zusätzlich die unkoordinierten Vinylketene **4** und die Titelverbindung **5**.



Aryl = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R (R = H, Me, OMe, CF<sub>3</sub>)

Der tiefviolette, mäßig licht-, aber extrem oxidationsempfindliche Komplex **5** wurde durch Totalanalyse sowie mit spektroskopischen Methoden<sup>[5]</sup> charakterisiert [IR: ν(C=O) 1965, 1904 cm<sup>-1</sup> (*n*-Hexan), ν(C≡C) 1705 cm<sup>-1</sup> (Nujol); <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.28; MS: *m/z* 448 (*M*<sup>+</sup>), 392 (*M*<sup>+</sup> - 2 CO), 222 (*M*<sup>+</sup> - 2 CO - Me<sub>3</sub>Si-C≡C-SiMe<sub>3</sub>)]. Ohne Lichtausschluß wird aus **5** in Lösung langsam Bis(trimethylsilyl)acetylen abgespalten; demnach ist eine Verknüpfung der Alkinliganden im Komplex auszuschließen. Aufschluß über die Koordination des Alkinliganden gibt insbesondere das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: Das Signal der C-Atome der beiden CO-Liganden erscheint bei δ = 258.9, das der Alkin-C-Atome bei δ = 197.8; derartige Tieffeldverschiebungen (freies Alkin: δ = 115.4) werden als Kriterium dafür angesehen, daß Alkine als Vierelektronen-Liganden fungieren<sup>[6]</sup>. Mit den beiden Alkinen erreicht das Chrom in **5** Edelgaskonfiguration. Die <sup>29</sup>Si-chemische Verschiebung (δ = -7.4) ist hingegen zur Untersuchung des Elektronen-Donorvermögens des Alkins ungeeignet, wie der Vergleich mit dem Zweielektronen-Alkinliganden in (CO)<sub>4</sub>Fe(Me<sub>3</sub>Si-C≡C-SiMe<sub>3</sub>) (δ = -8.5)<sup>[9]</sup> zeigt.

Mit dem Bis(alkin)dicarbonyl-Komplex **5** liegt die erste ausreichend charakterisierte ternäre Alkin-Carbonyl-Verbindung des Chroms vor, nachdem die Synthese der Tris(alkin)carbonyl-Komplexe von Molybdän und Wolfram bisher nicht auf das leichteste Homologe übertragen werden konnte.

Eingegangen am 2. August,  
in erweiterter Fassung am 11. Oktober 1982 [Z 116]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 2023–2029

- [\*] Priv.-Doz. Dr. K. H. Dötz, J. Mühlemeier  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
[\*\*] Vinylketene, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 3. Mitteilung: [1].