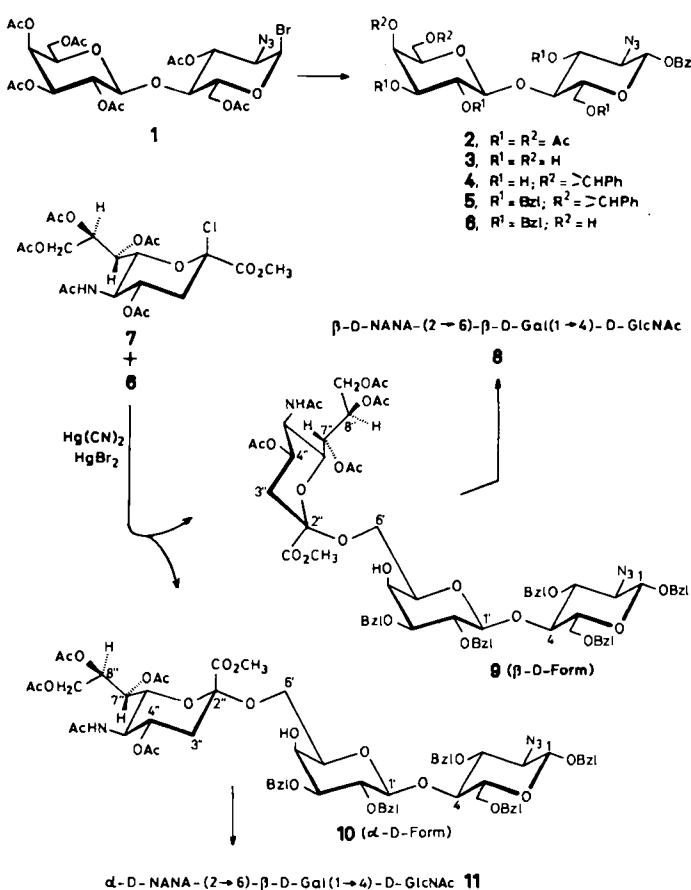


NANA(2→6)- β -D-Gal(1→4)-D-GlcNAc **11**, das in zahllosen Glycoproteinen als funktionelle Endgruppe auftritt, konnte jetzt von uns synthetisiert werden.

Glycosidsynthesen mit Neuraminsäure bereiteten bisher größte Schwierigkeiten^[1]. Wir haben die Reaktionen des Chlorids **7** und des entsprechenden Bromids, die durch Umsetzung des acetylierten *N*-Acetylneuraminsäureesters mit $TiCl_4$ oder $TiBr_4$ unter wasserfreien Bedingungen^[2] 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 $Hg(CN)_2/HgBr_2$ als Katalysator zurückgedrängt werden; in guten Ausbeuten lassen sich so Disaccharide, allerdings als Anomeren-Gemisch, erhalten. Diese Bedingungen erwiesen sich auch für eine Trisaccharidsynthese als geeignet.



Das Bromid **1**^[3] reagiert in Gegenwart von Silbersilicat^[2] mit Benzylalkohol zum Benzylglycosid **2**. Nach Entacetylierung zu **3** lässt sich dieses mit Benzaldehyddimethylacetat 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 $Hg(CN)_2/HgBr_2$ (3:1) in Dichlormethan ($20^\circ C$, 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** ($[\alpha]_D^{27} - 12.8, c = 1.0$ in CH_2Cl_2) und 20% β -D-Form **9** ($[\alpha]_D^{27} - 4.0, c = 1.0$ in CH_2Cl_2) zu isolieren. Zur Entblockierung von **10** wird zunächst die N_3 - mit H_2S zur NH_2 -

Gruppe reduziert (62%), und anschließend werden NH_2 - 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** ($[\alpha]_D^{26} - 0.7, c = 1.0$ in H_2O)^[4]. Die β -D-Form **9** lässt sich analog zum Trisaccharid **8** ($[\alpha]_D^{27} - 3.5, c = 1.0$ in H_2O)^[4] entblockieren.

Die Zuordnung der Anomere wurde durch Vergleich der 1H -NMR-Spektren von **8** und **11** getroffen. In der α -D-Form **11** ist das Signal von 3''-H mit $\delta = 2.56$ (in D_2O) charakteristisch^[5] zu tiefem Feld verschoben (3''-H von **8**: $\delta = 2.31$). 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 $\delta = 4.89 - 4.93$ bei höherem Feld als in der β -Form (4''-H, $\delta = 5.68 - 5.81$). Ferner ist die Kopplung $J_{7,8}$ 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. Büsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2204; *Carbohydr. Res.* **100** (1982) 143.
- [3] H. Paulsen, J.-P. Hölick, *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 1H -NMR in D_2O (bezogen auf Aceton, $\delta = 2.12$): **8** (α -D-Anomer): $\delta = 5.11$ (1-H), 4.38 (1'-H), 2.31 (3''-H), 1.59 (3''-H_a), 1.93, 1.94 (N-Ac). **11** (α -D-Anomer): $\delta = 5.01$ (1-H), 4.35 (1'-H), 2.56 (3''-H_e), 1.65 (3''-H_a), 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 Diazomethylcyclopropen wie **1a**^[1] oder **1b**^[2] geht eine vielversprechende Synthese von Cyclobutadienen aus. Bei der Bestrahlung in Pentan erhält man die Tri-*tert*-butylcyclobutadienkarbonsäureester **5a**^[1] (Tabelle 1) bzw. **5b**^[2]; daneben entstehen noch das 3-Hexin **3** sowie die Pentinsäureester **4a** bzw. **4b**. Die Alkinbildung wurde bei der Photolyse von **1b**^[2] 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^[3] sollte sich Singulett-**2** umlagern (**2**→**5**), und Triplett-**2** sollte fragmentieren (**2**→**3**+**4**)^[4]. 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-

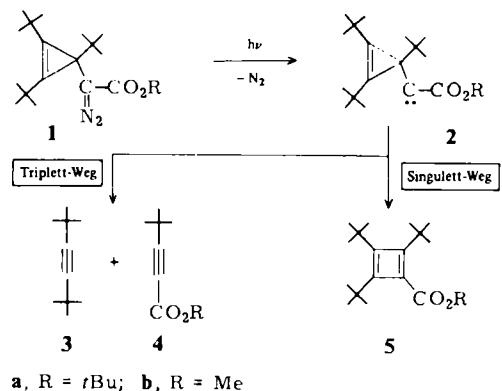
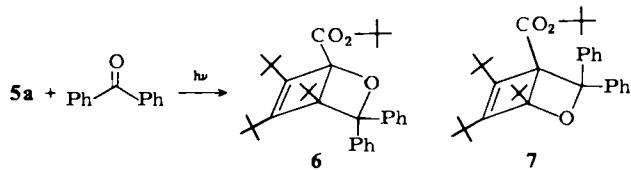


Tabelle 1 (Auszug). Ausbeuten sowie physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **5a** und **6**.

5a: 67%; orange Kristalle; Fp = 56–57 °C; Kp = 155–156 °C/0.1 Torr; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (s, 18 H), 1.16 (s, 9 H), 1.46 (s, 9 H).
6: 20%; farblose Kristalle; Fp = 175–177 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): 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%)^[5] (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.

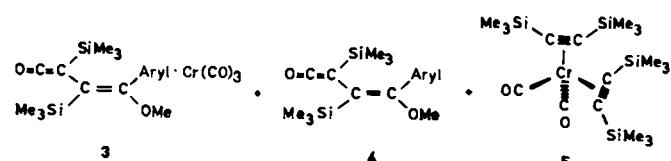
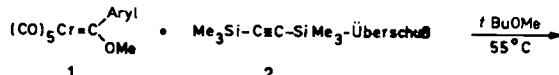
Eingegangen am 19. Juli,
in veränderter Fassung am 2. September 1982 [Z 96]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2016–2022

- [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 Mühlmeier

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^[4]. 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**.



Arlyl = *p*-C₆H₄-R (R = H, Me, OMe, CF₃)

Der tiefviolette, mäßig licht-, aber extrem oxidationsempfindliche Komplex **5** wurde durch Totalanalyse sowie mit spektroskopischen Methoden^[5] charakterisiert [IR: ν(C=O) 1965, 1904 cm⁻¹ (*n*-Hexan), ν(C≡C) 1705 cm⁻¹ (Nujol); ¹H-NMR: δ = 0.28; MS: *m/z* 448 (**M**⁺), 392 (**M**⁺ - 2 CO), 222 (**M**⁺ - 2 CO - Me₃Si-C≡C-SiMe₃)]. 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 ¹³C-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^[6]. Mit den beiden Alkinen erreicht das Chrom in **5** Edelgaskonfiguration. Die ²⁹Si-chemische Verschiebung (δ = -7.4) ist hingegen zur Untersuchung des Elektronen-Donorvermögens des Alkins ungeeignet, wie der Vergleich mit dem Zweielektronen-Alkinliganden in (CO)₄Fe(Me₃Si-C≡C-SiMe₃) (δ = -8.5)^[9] 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. Mühlmeier
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].