

daß seine Struktur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt werden kann. Durch den Ringstrom des aromatischen Pc-Makrocyclus werden die pdz-Protonensignale von 2 gegenüber denen des freien Liganden signifikant zu höherem Feld verschoben (vgl. [1b]); eine gleichzeitige Koordination beider Stickstoffatome des Liganden an das Eisenatom in PcFe ist nach den NMR-Daten^[3] auszuschließen. Auch unser Strukturvorschlag für 1 stützt sich auf diesen Befund.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an Pulverpreßlingen (Durchmesser 13 mm, Dicke ca. 1 mm) nach der 4-Kontakt-Methode beim Druck von $1 \cdot 10^8$ Pa (1 kbar) gemessen. Das Tetrazinderivat 1 weist ohne zusätzliche Dotierung mit $\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-1}$ S/cm die bisher höchste Leitfähigkeit (vgl. [1]) eines Koordinationspolymers auf; aus ihrer Temperaturabhängigkeit werden nach $\sigma_T = \sigma_0 \cdot (\exp - E_a/kT)$ Aktivierungsenergien E_a von 95 meV (Bereich 155–330 K) und 120 meV (Bereich 80–155 K) berechnet. Die Verbindung 1 zeigt somit Halbleiterverhalten.

Hohe Leitfähigkeiten bei nicht-dotierten Koordinationspolymeren haben wir auch mit Cyanid als Brückenligand z. B. bei $[\text{HPcFe}(\text{CN})]_n$ oder $[\text{PcFe}(\text{CN})]_n$, sowie $[\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ ^[1c] gefunden, während bei einer Vielzahl anderer eindimensional polymerisierter Phthalocyaninatometallsysteme Leitfähigkeitswerte $\sigma_{RT} > 10^{-3}$ S/cm erst nach Dotierung (z. B. mit Iod) erreicht werden^[4].

Sowohl 1 als auch die genannten Cyanidderivate sind luft- und feuchtigkeitsbeständig und thermisch stabiler als die Iod-dotierten Polymere $[(\text{PcMO})\text{I}]_n$ (M = Si, Ge) sowie $[(\text{PcMF})\text{I}]_n$ (M = Al, Ga, Cr)^[5a]. Eine zufällige Dotierung von 1 mit Sauerstoff kann zwar nicht ausgeschlossen werden, jedoch ist bekannt, daß „Dotierung“ von PcFe mit O_2 zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führt^[5b].

Eingegangen am 20. Juni 1983 [Z 424]

[1] a) O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 79; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 41; b) *Chem. Ber.* 116 (1983) 2088 und zit. Lit.; c) vgl. J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 828.

[2] G. H. Spencer, P. C. Cross, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1939.

[3] Thermoanalytisch bestimmte Abspaltung der Liganden, Heizgeschwindigkeit 2 K/min: 1: TG 220–310°C, Masseverlust 13.0% (ber. 12.6%); DTA exotherm. 2: TG 205–285°C, Masseverlust 23.1% (ber. 22.0%); DTA endotherm. – $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 2 (in CDCl_3): $\delta = 7.93$ (H-1, m, 8 H), 9.31 (H-2, m, 8 H), 2.80 (H^b, m, 2 H), 5.5, 6.35, 6.68 (H^b, H^c, H^d, m, je 2 H).

[4] T. J. Marks, D. W. Kalina in B. Miller: *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1, Plenum Press, New York 1982, S. 197.

[5] a) C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch Jr., T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1539; K. J. Wynne, R. S. Nohr, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 81 (1982) 243; b) K. J. Beales, D. D. Eley, D. J. Hazeldine, T. F. Palmer in H. Kropf, F. Steinbach: *Katalyse an Phthalocyaninen*, Thieme, Stuttgart 1973, S. 1.

Synthese eines Tetrasaccharids der Core-Region von O -Glycoproteinen**

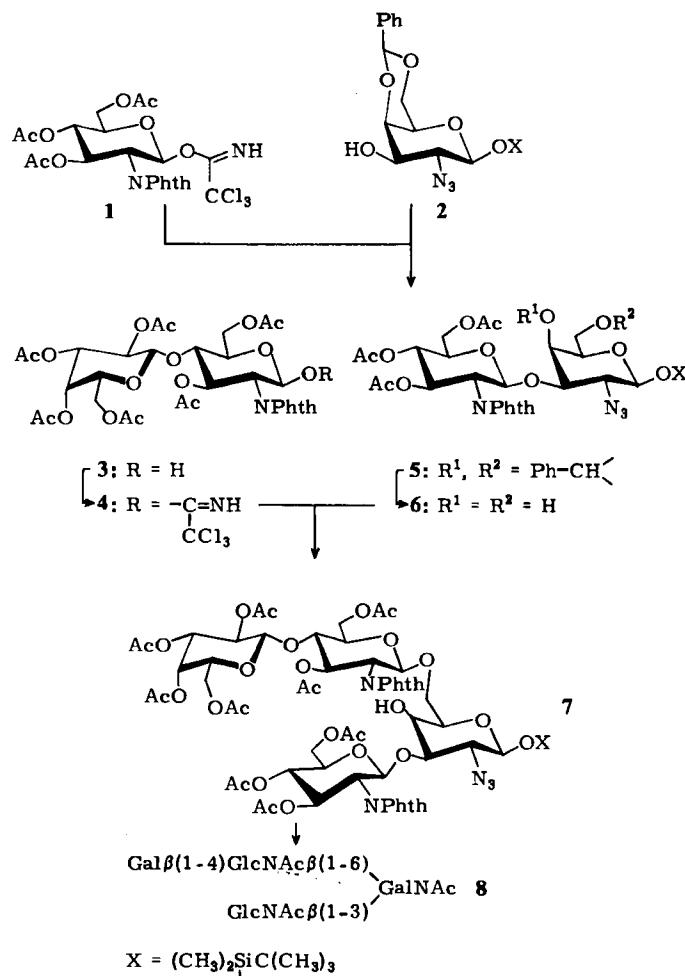
Von Richard R. Schmidt* und Gerhard Grundler

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Oligosaccharide, die über N -Acetylgalactosamin O -glycosidisch an Serin- oder Threonin-Seitenketten von Proteinen geknüpft sind, kommen z. B. in Glycoproteinen aus

epithelialen Schleimabsonderungen, aber auch in den klassischen Blutgruppensubstanzen vor^[1]. Diese Glycoproteine werden als Mucin-Typ bezeichnet. Dabei dient unter anderem das Tetrasaccharid 8 als Core-Region. An Serin α -glycosidisch gebunden ist es Bestandteil der Bronchialschleim-Glycoproteine von Patienten, die an cystischer Fibrose leiden^[1]. Wir synthetisierten 8 nun halogenose- und schwermetallsalzfrei nach der von uns entwickelten Trichloracetimidat-Methode^[2] aus den Disaccharidausteinen 4 und 6^[3].

N -Phthaloyl-3,4,6-tri- O -acetylglucosamin^[4] ergab mit Trichloracetonitril und Natriumhydrid das O -(β -Glycosyl)trichloracetimidat 1 (76%, $F_p = 146^\circ\text{C}$); aus 3,4,6-Tri- O -acetylgalactal wurde durch Azidonitrierung, Silylierung der freien (anomeren) 1-OH-Gruppe mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid ($X-\text{Cl}$)/Imidazol (69%), Entacytylierung mit Natriummethanolat (88%) und Benzylidenierung mit Benzaldehyddimethylacetat/*p*-Toluolsulfonsäure das Galactosederivat 2 mit ungeschützter 3-OH-Gruppe erhalten (78%, $[\alpha]_{D}^{25} = 10$, $c = 1.0$ in CHCl_3). Die beiden Verbindungen bildeten unter Bortrifluorid-Ether-Katalyse in Dichlormethan bei -20°C das $\beta(1\text{-}3)$ -verknüpfte Disaccharid 5^[5] (69%, $F_p = 238^\circ\text{C}$ (Zers.), $[\alpha]_{D}^{25} = 22$, $c = 1.0$ in CHCl_3), das sich mit Trifluoressigsäure in das 4,6-ungeschützte Disaccharid 6 (88%, $F_p = 203^\circ\text{C}$) umwandeln ließ.



Der Lactosaminbaustein 3 wurde aus peracyliertem Lactal durch Azidonitrierung, Silylierung der (anomeren) 1-OH-Gruppe mit $X-\text{Cl}$ /Imidazol (63%), Hydrierung der Azidogruppe mit Wasserstoff, Phthaloylierung der Aminogruppe mit Phthalsäureanhydrid, Behandlung mit Acetan-

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, G. Grundler
Fakultät Chemie der Universität
Postfach 55 60, D-7750 Konstanz

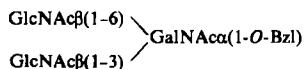
[**] Glycosyliimidate, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. G. dankt für ein Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie. – 8. Mitteilung: R. R. Schmidt, M. Stumpf, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1249.

hydrid/Pyridin (73%) und Abspaltung der Silylgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid erhalten (88%, $[\alpha]_{D}^{25} + 39$, $c = 1.0$ in CHCl_3 nach 2 h). **3** bildete mit Trichloracetocnitril und Natriumhydrid das *O*-(2-Amino-2-desoxy-lactosyl)trichloracetimidat **4** (72%, $[\alpha]_{D}^{25} + 43$, $c = 0.5$ in CHCl_3).

Die Disaccharide **4** und **6** führten unter Bortrifluorid-Ether-Katalyse in Dichlormethan bei -20°C ausschließlich zur β (1-6)-Verknüpfung^[5] und somit zum Tetrasaccharid **7** (71%, $F_p = 168\text{--}170^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{D}^{25} + 10$, $c = 0.5$ in CHCl_3). Von **7** wurden zunächst die Phthaloylgruppen mit Hydrazin abgespalten. Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin (64%) und Entsilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid (74%) ergaben eine Zwischenstufe, die zur Glycosylierung von Serin und Threonin herangezogen werden soll. 1-*O*-Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin, Reduktion der Azidogruppe mit $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$ und *N*-Acetylierung mit Acetanhydrid lieferte das völlig acetylierte Tetrasaccharid als 1:1-Anomerengemisch [33%; ${}^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.14$ (d, α -1-H, $J_{1,2} = 3.7$ Hz); 5.69 (d, β -1-H, $J_{1,2} = 8.9$ Hz)]. Durch Abspaltung der *O*-Acetylgruppen mit Kaliumcarbonat in Methanol erhielten wir daraus das ungeschützte Tetrasaccharid **8** (70%, $[\alpha]_{D}^{25} - 5$, $c = 0.2$ in H_2O nach 2 h).

Eingegangen am 20. Juni 1983 [Z 425]

- [1] H. van Halbeek, L. Dorland, J. F. G. Vliegenhart, W. E. Hull, G. Lamblin, M. Lhermitte, A. Boersma, P. Roussel, *Eur. J. Biochem.* 127 (1982) 7, zit. Lit.
- [2] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 763; 94 (1982) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 731; 21 (1982) 77; G. Grundler, geplante Dissertation, Universität Konstanz. – Sämtliche Verbindungen wurden durch IR-, ${}^1\text{H-NMR}$ (250 MHz)-, ${}^{13}\text{C-NMR}$ (62.97 MHz)-Spektren und durch Elementaranalysen charakterisiert.
- [3] Synthese der partiell geschützten Trisaccharideinheit



- unter Anwendung der Koenigs-Knorr-Methode: S. A. Abbas, J. J. Barlow, K. L. Matta, *Carbohydr. Res.* 113 (1983) 63.
- [4] Synthese nach S. Akiya, T. Osawa, *Chem. Pharm. Bull.* 8 (1960) 583.
- [5] Die β -Selektivität wird auf die Nachbargruppen-Aktivität der *N*-Phthaloylgruppe zurückgeführt: H. Paulsen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 155, zit. Lit.

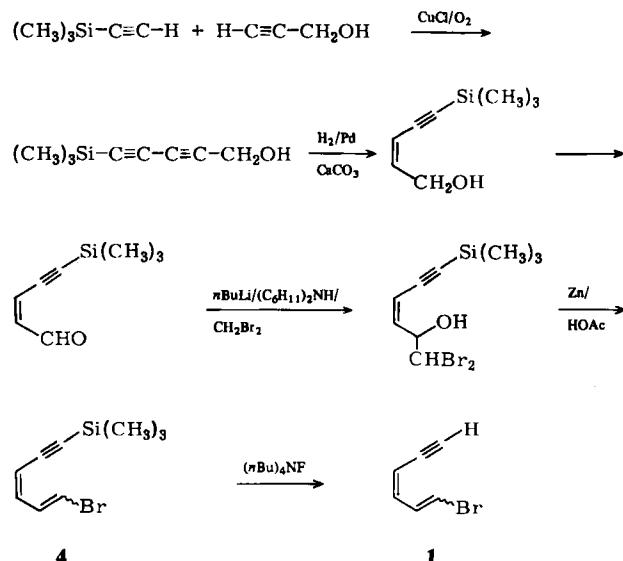
Entstehung des Phenylkations durch dissoziative Ionisierung eines Dieninylbromids in der Gasphase**

Von *Gisbert Depke, Michael Hanack, Wolfgang Hüümmer und Helmut Schwarz**

Professor Fred W. McLafferty zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit berichteten wir^[1] über einen prinzipiell neuen Weg, substituierte Phenylkationen durch anchimere Beteiligung einer Dreifachbindung bei der Solvolyse acy-

clischer Dieninyltrifluormethansulfonate zu erzeugen. Wir teilen nun ein Experiment mit, bei dem zum ersten Mal durch dissoziative Ionisierung in der Gasphase auch das unsubstituierte Phenylkation **3** unter Beteiligung einer Dreifachbindung aus einem Dieninylderivat erhalten wird^[2]. Die dazu verwendeten Dieninylbromide **1** und **4** wurden auf dem in Schema 1 angegebenen Weg hergestellt.



Schema 1.

Elektronenstoßionisation (70 eV) von **1** ergibt unter Br^\ominus -Verlust ein $\text{C}_6\text{H}_5^\oplus$ -Ion, dessen Stoßaktivierungsmaßenspektrum (CAMS)^[3] in allen Einzelheiten mit dem CA-Spektrum eines $\text{C}_6\text{H}_5^\oplus$ -Ions identisch ist, das entweder durch Br^\ominus -Verlust aus dem Molekül-Ion von **2** oder durch HBr-Abspaltung aus protoniertem **2** zugänglich ist. Da die Enthalogenierung von **2** unter den Bedingungen der chemischen Ionisation (CI)^[4] direkt zum Phenylkation **3** führt^[5], muß aus der Identität der CA-Spektren geschlossen werden, daß **1** während der Br^\ominus -Abspaltung ebenfalls – in einer bisher noch nicht beobachteten Reaktion – **3** ergibt. Daß **1** nicht schon auf der Stufe der Molekül-Ionen cyclisiert, sondern erst nach dem Bruch der C–Br-Bindung, geht aus folgenden Befunden hervor:

- 1) Die CA-Spektren der Molekül-Ionen von **1** und **2** sind verschieden^[6];
- 2) die beim Zerfall von **1** und **2** zu $\text{C}_6\text{H}_5^\oplus$ freigesetzte kinetische Energie T_k ist jeweils verschieden.

T_k beträgt für **1** 0.37 kcal/mol und für **2** 0.55 kcal/mol und wurde aus der Halbwertsbreite der Übergangssignale für



bestimmt. Außerdem ergibt **1** ein Signal, das keiner Gauß-Funktion entspricht, während dasjenige für **2** einer Gauß-Funktion mit $n = 1.8$ genügt.

Die silylierten Verbindungen **4** und **5** zerfallen unter EI- bzw. CI-Bedingungen ebenfalls unter Bruch der C–Br-Bindung; die hierbei erzeugten Ionen **6** bzw. **7** liefern jedoch CA-Spektren^[5], die so verschieden sind, daß Ionisie-

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, G. Depke
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. M. Hanack, W. Hüümmer
Institut für Organische Chemie (Lehrstuhl II) der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Vinylketone, 41. Mitteilung: Massenspektrometrische Untersuchungen von Acetylenverbindungen, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 40. Mitteilung: M. Hanack, K.-A. Fuchs, C. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4008; 27. Mitteilung: K. Eckart, H. Schwarz, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Org. Mass Spectrom.* 17 (1982) 458.