

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 Tetraderivat **1** weist ohne zusätzliche Dotierung mit $\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-1}$ 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 $\sigma_{\text{RT}} > 10^{-3}$ 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^a, 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**

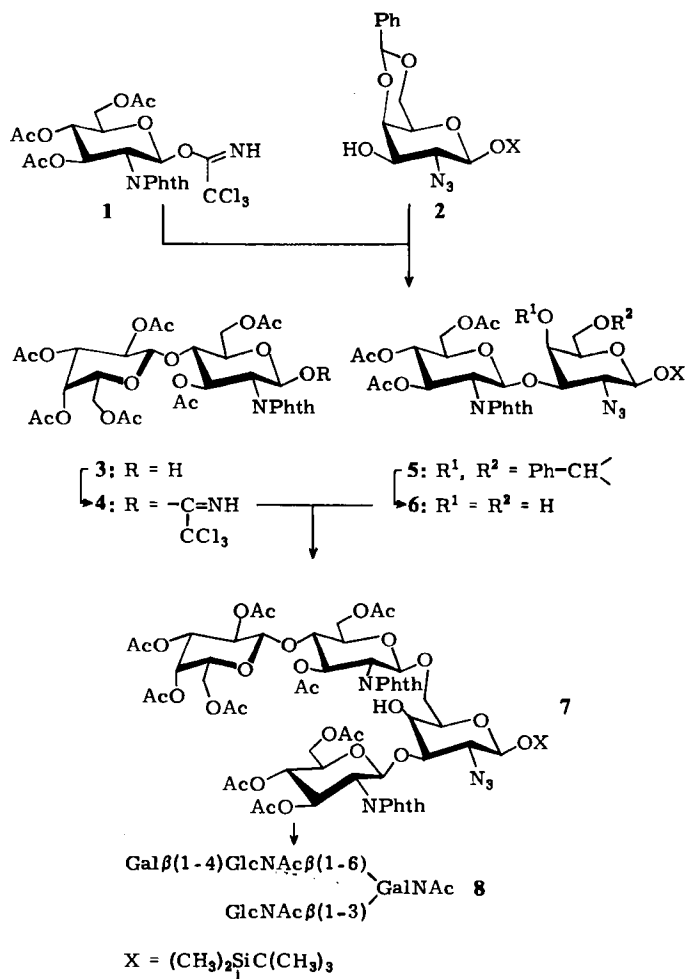
Von Richard R. Schmidt* und Gerhard Grundler

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 Disaccharidbausteinen **4** und **6**^[3].

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



Der Lactosaminbaustein **3** wurde aus peracetyliertem Lactal durch Azidonitrierung, Silylierung der (anomeren) 1-OH-Gruppe mit X-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 5560, D-7750 Konstanz

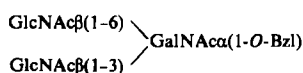
[**] Glycosylimidate, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. G. dankt für ein Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie. – 8. Mitteilung: R. R. Schmidt, M. Stumpp, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1249.

hydrid/Pyridin (73%) und Abspaltung der Silylgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid erhalten (88%, $[\alpha]_{578}^{25} + 39$, $c = 1.0$ in CHCl_3 nach 2 h). 3 bildete mit Trichloracetonitril und Natriumhydrid das *O*-(2-Amino-2-desoxy-lactosyl)trichloracetimidat 4 (72%, $[\alpha]_{578}^{25} + 43$, $c = 0.5$ in CHCl_3).

Die Disaccharide 4 und 6 führten unter Bortrifluorid-Ether-Katalyse in Dichlormethan bei -20°C ausschließlich zur $\beta(1-6)$ -Verknüpfung^[5] und somit zum Tetrasaccharid 7 (71%, Fp = $168-170^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{578}^{25} + 10$, $c = 0.5$ 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%, $[\alpha]_{578}^{25} - 5$, $c = 0.2$ 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-Methodik: 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.

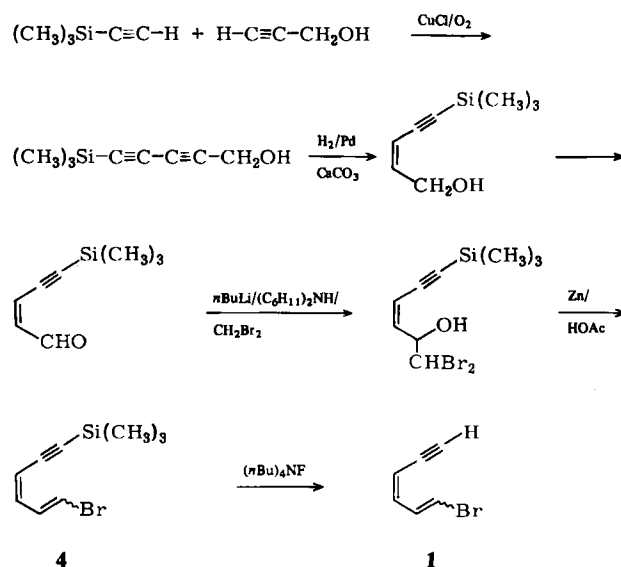
Entstehung des Phenylkations durch dissoziative Ionisierung eines Dieninylbromids in der Gasphase**

Von Gisbert Depke, Michael Hanack, Wolfgang Hümmer 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.

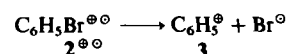


Schema 1.

Elektronenstoßionisation (70 eV) von 1 ergibt unter Br^\bullet -Verlust ein $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ -Ion, dessen Stoßaktivierungsmassenspektrum (CAMS)^[3] in allen Einzelheiten mit dem CA-Spektrum eines $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ -Ions identisch ist, das entweder durch Br^\bullet -Verlust aus dem Molekül-Ion von 2 oder durch HBr-Abspaltung aus protoniertem 2 zugänglich ist. Da die Enthalo-genisierung 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^\bullet -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 $1^{+\bullet}$ und $2^{+\bullet}$ zu $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ 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. Hümmer
 Institut für Organische Chemie (Lehrstuhl II) der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Vinylkationen, 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.