

Tabelle 1. Synthese von β -Mannosiden **10** über die Inversion von Glucosiden **6** an C-2 nach Schema 1.

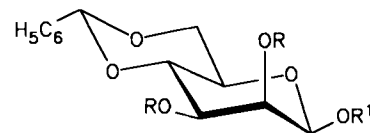
| | β -Glucosid [a] | | β -Mannosid 10 | | | |
|-----------|-----------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------|--------|
| | Ausb. [%] | δ (C-1) [b] | Ausb. [%] [c] | $[\alpha]_D^{25}$ (c) [d] | δ (C-1) [b] | |
| 6a | 40 [c] | 99.7 | 10a | 65 | - 91.8 (0.5) | 94.3 |
| 6b | 65 | 98.8 | 10b | 80 | - 149.3 (1.0) | 92.8 |
| 6c | 67 | 100.1 | 10c | 67 | - 43.3 (1.0) | 95.6 |
| 6d | 69 | 100.7 | 10d | 66 | - 32.9 (1.0) | 94.9 |
| 6e | 82 | 100.1 | 10e | 65 | - 24.5 (1.0) | 96.6 |
| | | | + 11e | 10 | - 14.6 (0.5) | 100.01 |

[a] Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. [b] 100.1 MHz- ^{13}C -NMR (CDCl_3). [c] Bezogen auf **8**, das aus dem jeweiligen Glucosid **6** in ca. 75% Ausbeute erhalten wird. [d] In CH_2Cl_2 . [e] Unter Verwendung von Silber-4-hydroxyvalerat [14].

Insbesondere setzt sich der reaktionsträge, für direkte β -Mannosylierungen nicht verwendbare^[7] Acceptor **12e** (mit Benzyl-Schutzgruppen in 3- und 6-Position) mit **5** in 82% Ausbeute zum gewünschten β -Glucosid **6e** um. Zur Umwandlung der β -gluco- **6** in die β -manno-Verbindungen **10/11** werden die *O*-Acetyl-Gruppen mit K_2CO_3 in Methanol entfernt. Im resultierenden Zucker **7** werden die 4- und die 6-Hydroxygruppe als Benzylidenacetal geschützt (\rightarrow **8**). Beide Reaktionen laufen mit 85–90% Ausbeute ab. Die freie 2-Hydroxygruppe der β -Glucoside **8** wird für die Konfigurationsumkehr nun mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid/Pyridin zu den (isolierbaren) Triflaten **9** aktiviert. Sie können direkt durch Erwärmen in Pyridin/Dimethylformamid auf 75°C in die β -Mannoside **10** umgewandelt werden. Diese Inversion an C-2 läuft glatt und ohne Nebenreaktionen ab, weil der intramolekulare Angriff des Carbamoylsauerstoffs entropisch begünstigt ist. In Rohausbeuten von ca. 90% entsteht zunächst ein Gemisch aus dem 2,3-*O*-Carbonyl- β -mannosid **10** und geringen Anteilen des entsprechenden Iminocarbonats **11**. Letzteres ist im Falle des β -Mannosylglucosamin-Derivats **11e** zur Charakterisierung isoliert worden. Die Iminocarbonate lassen sich durch milde Hydrolyse einfach in die Carbonate **10** überführen. Im Dünnschichtchromatogramm der Reaktionsansätze sind neben den β -Mannosiden **10/11** keine weiteren Kohlenhydrat-Derivate nachweisbar. Das gluco-konfigurierte Edukt **8** wird vollständig umgesetzt, so daß eine chromatographische Isolierung der Mannoside **10** entfallen könnte. Sie wurde in diesen ersten Synthesen dennoch durchgeführt, um analysenreine β -Mannoside zu erhalten. Die Ausbeuten der Inversionsreaktionen liegen nach Chromatographie, bezogen auf die benzylidengeschützten gluco-Derivate **8**, bei 65–80%. So erhält man insbesondere das in der Core-Region der *N*-Glycoproteine enthaltene Disaccharid β -Mannosyl-*N*-acetylglucosamin (mit Schutzgruppen: **10e**) in 75% Ausbeute, ohne Nebenprodukte mit anderer Konfiguration an C-1 oder C-2 abtrennen zu müssen.

Die Struktur der β -Mannoside **10** wird ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch belegt. Bedingt durch die 2,3-Carbonat-Gruppierung zeigen die β -Mannoside **10** eine bemerkenswert große C-1/H-1-Kopplung mit $J = 171$ Hz, hochfeldverschobene Signale für C-1 bei $\delta = 93$ –96.5 (siehe auch Tabelle 1) und eine relativ große Kopplungskonstante $J_{1,2} \approx 3.5$ Hz im ^1H -NMR-Spektrum.

Nach basischer Entfernung der CO-Gruppe aus **10b** und Acetylierung der 2- und 3-OH-Gruppen erhält man das entsprechende Di-*O*-acetyl- β -mannosid **13b**, dessen C-1-Signal und insbesondere dessen C-1/H-1-Kopplung die β -Mannosid-Struktur belegen. Auch $J_{1,2} (\approx 1 \text{ Hz})$ im ^1H -NMR-Spektrum von **13b** hat den für β -Mannoside typischen kleinen Wert.



| | R | R | δ (C-1) | J (C-1/H-1) [Hz] |
|------------|----|------|----------------|--------------------|
| 10a | | -CO- | 94.3 | 170.9 |
| 13a | H | H | 98.0 | 157.1 |
| 10b | | -CO- | 92.8 | 172 |
| 13b | Ac | Ac | 95.9 | 155 |

Die Reaktionsfolge nach Schema 1 ermöglicht es somit, die schwierig herzustellende β -mannosidische Verknüpfung gezielt und effektiv aufzubauen.

Eingegangen am 25. März 1988 [Z 2678]

- [1] Übersicht siehe z. B.: J. Montreuil, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **37** (1980) 157.
- [2] H. Paulsen, M. Heume, Z. Gyögydeak, R. Leubhn, *Carbohydr. Res.* **144** (1986) 57, zit. Lit.
- [3] P. A. J. Gorin, A. S. Perlin, *Can. J. Chem.* **39** (1961) 2474.
- [4] V. K. Srivastava, C. J. Schuerch, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1121.
- [5] H. Paulsen, O. Lockhoff, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3102.
- [6] P. J. Garegg, P. Ossowski, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **37** (1983) 249, zit. Lit.
- [7] H. Paulsen, R. Leubhn, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1047.
- [8] T. Ogawa, T. Kitajima, T. Nukada, *Carbohydr. Res.* **123** (1983) C 5.
- [9] C. Auge, C. D. Wassen, R. W. Jeanloz, *Carbohydr. Res.* **82** (1980) 85.
- [10] Kürzlich wurde über eine Konfigurationsumkehr an einfachen Galactosiden mit externen Nucleophilen berichtet: S. David, A. Fernandez-Mayoralas, *Carbohydr. Res.* **165** (1987) C 11.
- [11] Intramolekulare Konfigurationsumkehr an Neuraminsäure-Derivaten in 4-Position: H.-W. Hagedorn, R. Brossmer, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 2127.
- [12] A. F. Bochkov, I. V. Obruchnikov, N. K. Kochetkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1971**, 1282.
- [13] S. Hanessian, J. Banoub, *Carbohydr. Res.* **53** (1977) C 13.
- [14] G. Wulff, J. Wichelhaus, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2847.

Intramolekular stabilisierte Organogalliumverbindungen**

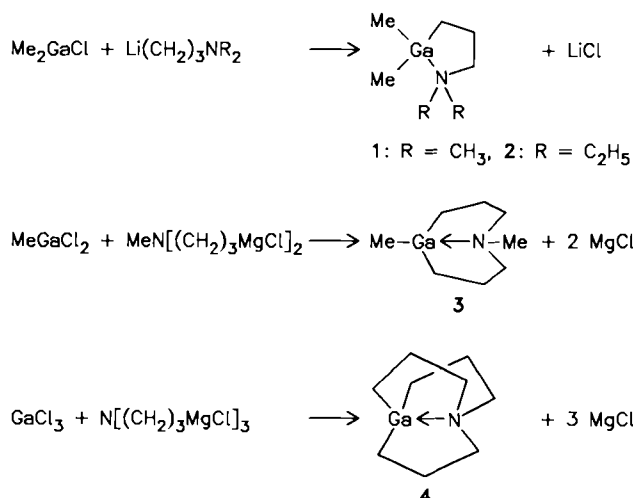
Von Herbert Schumann*, Uwe Hartmann, Andreas Dietrich und Joachim Pickardt

Organometallverbindungen gewinnen für die Herstellung dünner Filme und epitaktischer Schichten zunehmend an Bedeutung. So werden beispielsweise für die Gasphasenabscheidung von Galliumarsenid sowohl Trimethylgallium als auch dessen weniger empfindliche Addukte mit Aminen und anderen Basen verwendet^[1]. In diesem Zusammenhang haben wir durch Umsetzung von Dimethylgalliumchlorid mit 3-Dimethylamino- oder 3-Diethylaminopropyllithium^[2], von Methylgalliumdichlorid mit 3,3'-Methyliminobis(propylmagnesiumchlorid) oder von Galliumtrichlorid mit 3,3',3''-Nitrilotris(propylmagnesiumchlorid)^[3] die interessanten neuen Organogalliumverbindungen **1–4** mit intramolekularer Basenstabilisierung erhalten.

1–4 sind farblose Feststoffe, die nur langsam von Luft-sauerstoff angegriffen werden. Sie lösen sich ausgezeichnet

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. U. Hartmann, MSc. A. Dietrich, Prof. Dr. J. Pickardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Merck, Darmstadt, gefördert.



in Ethern sowie in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. **1** schmilzt unzersetzt bei 49°C unter einem Dampfdruck von 230 Pa. Die unter Normaldruck bei 192°C siedende Verbindung läßt sich bei Raumtemperatur im Vakuum sublimieren und zersetzt sich oberhalb 272°C unter Abscheidung von Gallium. **2** schmilzt bei 43–45°C. **3** schmilzt bereits bei 34°C und ist ebenso stabil wie **1**^[4].

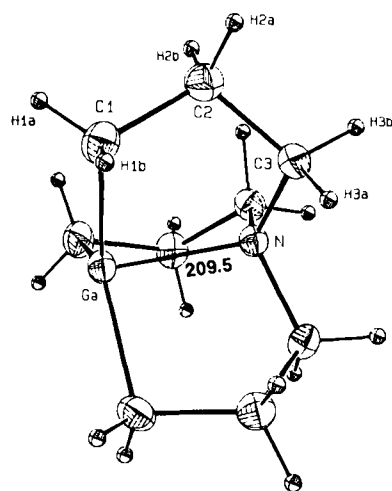
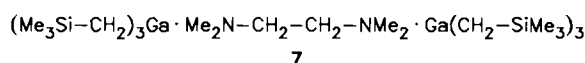
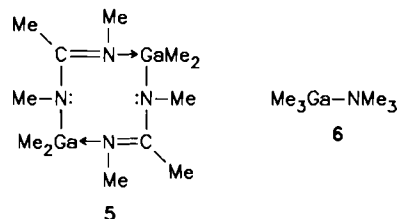


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Ga-C1 199.8(2), Ga-N 209.5(2), C1-C2 153.9(2), C2-C3 153.0(2), C3-N 148.6(2); C1-Ga-N 89.2(1), C3-N-Ga 105.2(1), C1-Ga-C1' 120.0, C3-N-C3' 113.3(2).

Die Röntgenstrukturanalyse von **4** zeigt, daß das Galliumatom trigonal-monopyramidal von drei CH₃-Gruppen und dem Amin-Stickstoff umgeben ist (Abb. 1)^[5]. Die GaC₃-Einheit ist trigonal-planar mit Winkeln von jeweils 120° am Gallium. Der Elektronenmangel des Metallatoms wird durch die intramolekulare, koordinative Bindung des Stickstoffatoms an der Pyramidenspitze ausgeglichen (Ga-N-Abstand 209.5(2) pm). Der Ga-N-Abstand liegt in seinem Wert zwischen jenem in **5** (197.9(3) pm)^[6] und dem im reinen Donor-Acceptor-Komplex **6** (220(3) pm)^[7] und ist aufgrund der Ringspannung im Molekülgerüst etwas länger als die Summe der Kovalenzradien von Ga und N (195 pm). Da der Abstand des Galliumatoms zum Stickstoffatom des nächsten Moleküls 409 pm beträgt und somit eine zusätzliche intermolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung auszuschließen ist, sollte das Gallium an dieser koordinativ ungeschützten

Unterseite der Pyramide nucleophil angreifbar sein. In den bisher röntgenographisch untersuchten Triorganogallium-Amin-Komplexen ohne sterisch bedingte Spannungen ist eine verzerrt tetraedrische Koordination am Gallium mit C-Ga-C-Winkeln von 116.7° in **6**^[7], 116.6(3)° in **7**^[8] und 115.9(4)° in [Me₃Ga·(Urotropin)]^[9] zu finden. Die Ga-C-Abstände (199.8(2) pm) stimmen gut mit denen in **6** (199.8(4)^[7]) und **7** (199(1)^[8]) überein.



Arbeitsvorschrift

1: Zu einer Suspension von 1.5 g (16 mmol) Li(CH₂)₃NMe₂ in 15 mL Pentan tropft man bei –78°C im Verlauf von 15 min 2.16 g (16 mmol) Me₂GaCl in 15 mL Pentan. Nach Auftauen und 24 h Rühren bei 20°C läßt man absitzen und dekantiert die klare Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum sublimiert. Ausbeute: 2.1 g (71%). ¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = –0.16 (s, 6 H, (H₃C)₂Ga), 0.57 (t, 2 H, –CH₂Ga, ³J = 7.01 Hz), 1.70 (tt, 2 H, –CH₂–, ^{3,3}J = 7.01; 6.31 Hz), 1.86 (s, 6 H, (H₃C)₂N), 1.98 (t, 2 H, –CH₂N, ³J = 6.31 Hz); ¹³C-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = –6.15 (s, (H₃C)₂Ga), 9.33 (s, –CH₂Ga), 24.35 (s, –CH₂–), 45.87 (s, (H₃C)₂N), 63.96 (s, –CH₂N).

4: Das aus 4.9 g (20 mmol) N[(CH₂)₃Cl]₃ und 1.6 g (66 mmol) Mg in 60 mL THF erhaltene Grignard-Reagens und 3.5 g (20 mmol) GaCl₃, gelöst in 60 mL THF, werden synchron im Verlauf von 3 h in 350 mL auf 60°C erwärmtes Toluol getropft. Dann wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, ca. 250 mL Lösungsmittel werden abdestilliert, und gebildetes MgCl₂ wird über eine Fritte abfiltriert. Die Lösung wird zur Trockne eingedunstet. Aus dem Rückstand sublimieren bei 40–50°C im Vakuum 0.92 g (22%) farblose Nadeln von **4**. Fp = 54°C. ¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 0.59 (t, 6 H, –CH₂Ga, ³J = 6.34 Hz), 1.76 (tt, 6 H, –CH₂–, ^{3,3}J = 6.34; 5.72 Hz), 2.14 (t, 6 H, –CH₂N, ³J = 5.72 Hz); ¹³C-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 9.84 (s, –CH₂Ga), 26.50 (s, –CH₂–), 57.02 (s, –CH₂N).

Eingegangen am 16. März 1988 [Z 2666]

- [1] J. P. Mullin, S. J. C. Irvine, R. H. Moss, P. N. Robson, D. R. Wight (Hrsg.): *Proc. 2nd Int. Conf. Metallog. Vapor Phase Epitaxy*, Sheffield (England) 1984; *J. Cryst. Growth* 68 (1984) 1–790; G. B. Stringfield (Hrsg.): *Proc. 3rd Int. Conf. Metallog. Vapor Phase Epitaxy*, Universal City, CA (USA) 1986; *J. Cryst. Growth* 77 (1986) 1–652.
- [2] K. H. Thiele, E. Langguth, G. E. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 152.
- [3] K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) C13.
- [4] Erste Gasphasen-Epitaxie-Untersuchungen zeigten, daß **1–4** als galliumhaltige Ausgangsmaterialien zur Erzeugung epitaktischer Galliumarsenidschichten geeignet sind. – E. Pohl (E. Merck GmbH, Darmstadt), persönliche Mitteilung.
- [5] **4** kristallisiert rhomboedrisch, Raumgruppe R3c, *a* = 787.7(1) pm, *a* = 95.099(5)°, *V* = 4.826 · 10⁸ pm³, *Z* = 2, *ρ*_{ber} = 1.44 g cm^{–3}. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur –134(5)°C, MoK_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω/2θ-Scans, Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur (*μ* = 26.96 cm^{–1}). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. 1121 unabhängige Strukturparameter; *R* = 0.027, *R*_w = 0.024. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 203, der Autoren und des Zeitschriftenzitierts angefordert werden.
- [6] H. D. Hausen, F. Gerstner, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 277.
- [7] L. M. Golubinskaya, A. V. Golubinskii, V. S. Mastryukov, L. V. Vil'kov, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* 117 (1976) C 4.
- [8] R. B. Hallock, W. E. Hunter, J. L. Atwood, O. T. Beachley, *Organometallics* 4 (1985) 547.
- [9] H. Krause, K. Sille, H. D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 253.