

$\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$ ). Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für das Anion ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ): freies  $\text{BPh}_4^-$ :  $\delta = 164.5$  (*ipso*-C),  $136.5$  (*o*-C),  $126.3$  (*m*-C),  $122.0$  (*p*-C); **2**:  $\delta = 180.8$  (*ipso*-Ph),  $161.7$  (*ipso*-BPh<sub>3</sub>),  $144.8$ ,  $139.7$  (*o*-Ph),  $136.1$  (*o*-BPh<sub>3</sub>),  $133.1$  (*m*-Ph),  $127.0$  (*m*-BPh<sub>3</sub>),  $123.1$  (*p*-BPh<sub>3</sub>),  $120.4$  (*m*-Ph),  $116.0$  (*p*-Ph),  $46.9$  (*Zr-Me*); **4**:  $\delta = 181.0$  (*ipso*-Ph),  $161.3$  (*ipso*-BPh<sub>3</sub>),  $141.5$  (*o*-Ph),  $136.0$  (*o*-BPh<sub>3</sub>),  $126.9$  (*m*-BPh<sub>3</sub>),  $123.6$  (*m*-Ph),  $123.1$  (*p*-BPh<sub>3</sub>),  $120.0$  (*p*-Ph),  $44.9$  (*Zr-Me*). Die Anionen in **1** und **3** zeigen jeweils ähnliche Resonanzsignale wie die in **2** bzw. **4**.

Polymerisationsversuche: Eine Lösung von 100 mg **1** in 20 mL  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ /Toluol (**1/4**) wurde bei  $15^\circ\text{C}$  zu 150 mL Toluol und Propen (ca. 6 atm) in einem Stahlautoklaven gegeben. Nach 1.9 h wurde Propen entfernt, 150 mL Isooctan und 100 mL MeOH zugesetzt, worauf sich ein feiner Niederschlag von Polypropylen (3.6 g) bildete. Auf ähnliche Weise ergab Komplex **2** (2.6 h) 7.2 g Polypropylen. Polymer **1**:  $M_n = 25\,500$ ;  $M_w = 45\,600$ ;  $M_z = 63\,500$ ;  $M_w/M_n = 1.8$ . Polymer **2**:  $M_n = 10\,900$ ;  $M_w = 28\,600$ ;  $M_z = 43\,800$ ;  $M_w/M_n = 2.6$ .

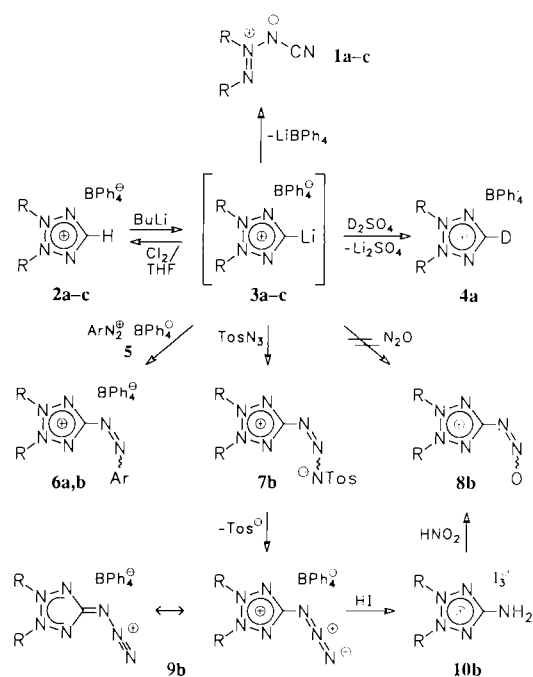
Eingegangen am 15. März 1991 [Z 4506]

- [1] a) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355; b) P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *ibid.* **109** (1987) 7875; c) J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *ibid.* **107** (1985) 7219.
- [2] a) R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. Beenziger, R. E. LaPointe, *Organometallics* **8** (1989) 2892; b) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, N. Baenziger, G. D. Hitch, *ibid.* **9** (1990) 1539; c) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *ibid.* **7** (1988) 1148; d) R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) C9.
- [3] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2728.
- [4] M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **102** (1990) 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 780.
- [5] Schlecht lösliches  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}][\text{BPh}_4^-]$  kann in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  erzeugt werden, zersetzt sich aber,  $t_{1/2}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) = 5 min, zu  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Ph}]$ .
- [6] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 203.
- [7] Die isolierten Komplexe enthalten bis zu 1.0 Äquivalent  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ; **1** und **2** enthalten 0.5–1.0 Äquivalent  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum führt zur Zersetzung.
- [8] a) K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **95** (1983) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 620; b) D. R. Neithamer, L. Párkányi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4421.
- [9] a) J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *Organometallics* **2** (1983) 135; b) R. Cordone, W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2896.
- [10] a) P. Albano, M. Aresta, M. Manassero, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1069; b) G. J. Kruger, A. L. du Prez, R. J. Haines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1302; c) M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038.
- [11] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1191.
- [12] Die Zersetzung der Komplexe zu  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}]$  und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  (ca. 2:1) ist in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  viel langsamer als in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .
- [13] B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **23** (1990) 3559.

## 5-Lithio-2H-tetrazolium-Carbenoide: NMR-spektroskopischer Nachweis und Reaktionen mit Stickstoffelektrophilen\*\*

Von Robert Weiss\* und Rainer H. Lowack

2H-Tetrazolium-Ionen vom Typ **2** sind Teil des Tetrazolium/Formazanid-Redoxsystems, das sich durch eine außergewöhnlich gute Ladungsstabilisierung sowohl der kationischen als auch der anionischen Oxidationsstufe auszeichnet. Als Folge davon sollte ein 2H-Tetrazoliosubstituent Redoxumpolungen erleichtern<sup>[1]</sup>. Wir untersuchten nucleophile Reagentien, mit denen sich die 2H-Tetrazoliogruppe in elektrophile Substrate einführen läßt<sup>[2]</sup> und berichten über Ab-



Schema 1. a: R = *p*-Tolyl, b: R = *p*-Anisyl, c: R = *p*-Dimethylaminophenyl, Tos = *p*-Toluolsulfonyl, Ar = *p*-Dimethylaminophenyl.

fangreaktionen des 5-Lithiotetrazolium-Ions **3** sowie dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Nachweis.

Wie  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen, werden die in Tetrahydrofuran gelösten Tetrazoliumsalze **2** bei  $-90^\circ\text{C}$  durch *m*- oder *tert*-Butyllithium quantitativ deprotoniert. Die entstehenden 5-Lithiotetrazoliumsalze **3** können als Carbenoide aufgefaßt werden<sup>[3]</sup>. Sie sind bei  $-100^\circ\text{C}$  genügend stabil, um  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufzunehmen<sup>[4]</sup>. Während das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2b** zwischen  $\delta = 165$  und  $250$  kein Signal zeigte, trat nach der Lithiierung in diesem Bereich ein einziges unstrukturiertes Multipllett bei  $\delta = 202.4$  auf, das beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder verschwand. IGLO/DZ//6-31G\*-Rechnungen<sup>[5]</sup> legen nahe, daß es sich dabei um das Tetrazolium- $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des solvatisierten Carbenoids **3** handelt<sup>[6]</sup>. Diese Tieffeldverschiebung des Tetrazolium- $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals um  $\delta = 48$  bei der Lithiierung von **2b** läßt sich gemäß den Berechnungen im wesentlichen durch die Abnahme der  $\pi$ -Elektronendichte am Tetrazolium-C-Atom und die Lockerung der beiden N-C-Bindungen des Rings erklären<sup>[7]</sup>. Entsprechende Tieffeldverschiebungen wurden auch bei der Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes<sup>[3]</sup> sowie der Lithiierung von Benzol<sup>[7]</sup> oder Halogenalkanen<sup>[8]</sup> beobachtet.

Die 5-Lithiotetrazoliumsalze **3** öffnen sich durch eine intramolekulare  $\text{E}_{1\text{cb}}$ -Eliminierung ab etwa  $-60^\circ\text{C}$  zu den gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-NOE-Experimenten (2*Z*)-konfigurierten 1-Cyan-2,3-diaryl-triaz-2-en-2-ium-1-iden **1**<sup>[1]</sup>. Jedoch ließ sich **3** bei  $-90^\circ\text{C}$  durch  $\text{D}_2\text{SO}_4$ , Aryldiazoniumtetraphenylborat **5**<sup>[9]</sup> oder Tosylazid in guten Ausbeuten abfangen<sup>[10]</sup>. Die dabei entstandenen neuen Tetrazoliumsalze **6** und **9b** waren bislang u. a. aufgrund der geringen Kupplungsaktivität<sup>[11]</sup> von **5** gegenüber 1,5-Diarylformazanen nicht zugänglich. Diese erste Methode, Tetrazolium-Ionen vom Typ **2** zu derivatisieren, versagte dagegen bei Verwendung stark oxidierender Elektrophile wie Chlor oder Brom, da hierbei in einer Ausbeute von 67% bzw. 79% das Ion **2** als Chlorid bzw. Bromid isoliert wurde. Vermutlich wurde **3** durch das Halogen zum entsprechenden Radikalkation oxidiert, das seinerseits ein H-Atom vom Solvens THF abstrahierte, um **2** zurückzubilden<sup>[12]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. R. H. Lowack  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. W. Bauer, Dr. T. Clark und M. Bühl danken wir für die Unterstützung bei NMR-Messungen oder ab-initio-Rechnungen.

Die Identifizierung des Azids **9b** gelang spektroskopisch<sup>[13]</sup> und durch Reduktion mit Iodid zum Amin **10b**, das anschließend zum bereits beschriebenen<sup>[14]</sup> Tetrazolium-5-diazotat **8b** diazotiert werden konnte. Die Reduktion von **9b** mit Triphenylphosphan/Wasser führte dagegen zur Spaltung der C-N-Bindung. Im Gegensatz zu *Ballis* Azidiniumsalzen<sup>[15]</sup> reagiert **9b** nicht mit Azid-Ionen. So ließ sich aus dem intensiv gelben, schlagunempfindlichen Tetraphenylborat-salz **9b** mit Tetrabutylammoniumchlorid oder -azid das entsprechende farblose Chlorid- bzw. Azid-Salz herstellen.

### Experimentelles

**9b**: Zu 4.64 mmol **2b** gelöst in 50 mL THF wurden bei  $-90^{\circ}\text{C}$  5.1 mmol *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) und danach 10 mmol Tosylazid getropft. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbte sich im Laufe einiger Minuten dunkelrot. Nach Erwärmen auf  $20^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 10 h wurde eingengt und der grünbraune Rückstand, der geringe Mengen des massenspektrometrisch nachgewiesenen **7b** enthält, mit Dichlormethan/Methanol (1:0 bis 10:1) an Kieselgel chromatographiert. Aus Acetonitril/Ether oder Dichlormethan/Ether erhielt man 2.00 mmol (43%) gelbe luftstabile Kristalle.

**6b**: Wie oben, aus 1.44 mmol **2b** in 30 mL THF, 1.50 mmol *n*-Butyllithium und 1.87 mmol **5** (portionsweise ungelöst zugegeben). Nach Chromatographie und der Hydrolyse des Anions in Salzsäure wurde das Produkt als Tetrafluorborat aus Wasser/Methanol (2:1) mit  $\text{LiBF}_4$  gefällt. Aus Dichlormethan/Ether wurden 0.81 mmol (56%) des sauerstoffempfindlichen, dunkelroten feinkristallinen Pulvers erhalten.

**10b**: Zu 0.688 mmol **9b** in 2 mL Acetonitril wurden bei  $-40^{\circ}\text{C}$  3.5 mmol HI-Lösung (50% in  $\text{H}_2\text{O}$ ) getropft. Unter starker Gasentwicklung färbte sich die Reaktionslösung dunkelbraun. Nach langsamem Erwärmen auf  $20^{\circ}\text{C}$  wurde eingengt, der Rückstand in 3 mL Dichlormethan aufgenommen, filtriert und mit 4 mL konzentrierter wässriger Salzsäure sowie anschließend tropfenweise mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (30%) bis zu einem Farbumschlag von braun nach violett versetzt. Die organische Phase wurde mit Dichlormethan/Methanol (1:0 bis 10:1) an Kieselgel chromatographiert. Aus Methanol kristallisierten 0.608 mmol (88%) des farblosen Chlorids.

Eingegangen am 15. März 1991 [Z 4500]

- [1] R. H. Lowack, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 333.
- [2] R. H. Lowack, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1990; R. Weiss, R. H. Lowack, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **100** (1991) 483.
- [3] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 361.
- [4] Die in einem 5 mm-NMR-Röhrchen aus 98 mg **2b** (gelöst in 0.4 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) mit 0.17 mmol *n*-Bu<sup>+</sup>Li<sup>28</sup> (in 0.3 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) bei  $-98^{\circ}\text{C}$  unter Argon präparierte Probe wurde bei  $-100^{\circ}\text{C}$  vermessen; vgl. auch: W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7191.
- [5] M. Schindler, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 394; M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2459.
- [6] **2** gemessen für 6 verschiedene Arylreste R:  $\delta = 154.9 \pm 0.8$ , **2** berechnet (IGLO/DZ//6-31G\*) für R = H: 161.8; 2,3-Diaryltetrazolium-5-olat gemessen: 173.2, 2*H*-Tetrazolium-5-olat berechnet: 169.6; **3b** gemessen: 202.4, **3** berechnet (R = H): 196.5, 3 · 2  $\text{H}_2\text{O}$  berechnet (R = H): 204.7. Die Berechnungen berücksichtigen jedoch keine Konfigurationswechselwirkungen und erlauben deshalb keine zuverlässigen Aussagen über Solvations- und Aggregationsgrad der Carbenoide **3**.
- [7] Vgl. auch: D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chem. Acta* **63** (1983) 308.
- [8] D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **91** (1979) 844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 784.
- [9] **5** zersetzt sich im Gegensatz zu anderen Aryldiazoniumsalzen in THF nur langsam; weitere *N*-Elektrophile vgl. H. Quast, E. Schmitt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **732** (1970) 43.
- [10] Keine Reaktion wurde z. B. mit Distickstoffoxid oder Palladiumdichlorid beobachtet.
- [11] J. N. Ashley, B. M. Davis, A. W. Nineham, R. Slack, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3881.
- [12] Auf THF als Solvens konnte nicht verzichtet werden, da **2** in anderen Lösungsmitteln wie 1,2-Dimethoxyethan oder Dichlormethan unlöslich bzw. **3** gegenüber der Ringöffnung zu **1** instabil war.
- [13] Ausgewählte physikalische Daten der 2,3-*p*-Anisyltetrazolium-Verbindungen **6**, **8**–**10**: **6b** als BF<sub>4</sub><sup>−</sup>-Salz Fp =  $148$ – $149^{\circ}\text{C}$  (Zers.); UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) =  $512$  ( $5.3 \times 10^4$ ); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.24 (s, 6H), 3.88 (s, 6H), 6.93 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 7.61 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 8.02 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 41.07, 56.99, 116.51, 126.59, 128.61, 145.12, 157.77, 164.54, 171.58; MS (EI, 70 eV, Ar =  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ ): *m/z* 431 (*MH*<sup>+</sup>, 6%), 415 (*M*<sup>+</sup> – Me, 5), 401 (*MH*<sup>+</sup> – 2 Me, 83), 387 (18), 322 (15), 309 (66), 299 (17), 295 (13), 281 (66), 269 (24), 266 (59), 251 (26), 242

(Ar<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 94), 227 (63), 214 (Ar<sub>2</sub>, 39), 161 (39), 148 (Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 99), 135 (ArN<sub>2</sub>, 82), 121 (ArN, 75), 108 (ArH, 73), 107 (Ar, 100), 92 (62), 77 (59). **9b**: Fp =  $158$ – $168^{\circ}\text{C}$  (Zers.); IR (11% in  $\text{CH}_3\text{NO}_3$ , 42  $\mu\text{m}$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 2164; UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 325 ( $1.0 \times 10^4$ ); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.82 (s, 6H), 6.83 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 6.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 8H), 7.05 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 7.27 (m, 8H), 7.50 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 57.05, 116.66, 122.75, 126.53, 126.56, 126.59, 128.44, 136.74, 163.48, 164.51 (q, *J* = 49 Hz), 164.82. **10b** als Chlorid: Fp >  $250^{\circ}\text{C}$  (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 3.30 (s, 2H), 3.85 (s, 6H), 7.09 (d, *J* = 9 Hz, 4H), 7.58 (d, *J* = 9 Hz, 4H); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 56.61, 116.20, 127.14, 128.78, 164.47, 167.46; MS: *m/z* 299 (*M*<sup>+</sup>, 8%), 269 (*M*<sup>+</sup> – 2 Me, 7), 229 (Ar<sub>2</sub>NH, 13), 214 (Ar<sub>2</sub>, 19), 162 (ArN<sub>3</sub>CH, 7), 148 (ArN<sub>2</sub>CH, 13), 135 (ArN<sub>2</sub>, 49), 122 (ArNH, 33), 107 (Ar, 100), 92 (49), 77 (61). **8b**: Fp =  $157$ – $165^{\circ}\text{C}$  (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.90 (s, 6H), 7.18 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 7.70 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 56.77, 116.61, 126.82, 128.96, 165.27, 166.71; MS: *m/z* 326 (*M*<sup>+</sup>, 1.4%), 298 (Ar<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO, 2.9), 282 (Ar<sub>2</sub>N<sub>3</sub>CN, 2.2), 270 (Ar<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO – N<sub>2</sub>, 2.1), 255 (Ar<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO – Me, 1.3), 242 (Ar<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 1.3), 229 (Ar<sub>2</sub>NH, 1.1), 214 (Ar<sub>2</sub>, 1.5), 161 (ArN<sub>3</sub>C, 1.7), 135 (ArN<sub>2</sub>, 80), 107 (Ar, 100), 92 (33), 77 (43).

[14] E. Bamberger, R. Padova, E. Ormerod, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **446** (1926) 260.

[15] H. Balli, F. Kersting, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **647** (1961) 11.

## Galactosyltransferase-katalysierte Synthese von 2'-Desoxy-*N*-acetylactosamin\*\*

Von Joachim Thiem\* und Torsten Wiemann

Professor Burchard Franck zum 65. Geburtstag gewidmet

2-Desoxyzucker sind Bestandteile von Herzglycosiden<sup>[1 a]</sup> und vielen Antibiotica<sup>[1 b]</sup>. Die Synthese ihrer Glycoside und deren Einsatz in der Medizin sowie als Enzyminhibitoren hat großes Interesse gefunden<sup>[1 c]</sup>. Da eine steuernde Nachbargruppe fehlt, ist die stereoselektive Synthese von 2-Desoxyglycosiden eine problematische Aufgabe, zu deren Lösung mehrere Methoden vorgeschlagen wurden.

Können 2-Desoxy- $\alpha$ -glycoside noch mit guten Resultaten mit der *N*-Iodsuccinimid(NIS)-Methode<sup>[2 a–c]</sup> oder analogen Verfahren<sup>[2 d–f]</sup> erhalten werden, so sind 2-Desoxy- $\beta$ -glycoside durch den anomeren Effekt besonders schwer zu synthetisieren. Meist benutzt man hier einen Hilfssubstituenten wie z. B. bei der (Dibrommethyl)methylether-Methode<sup>[3 a]</sup> (DBE-Methode) und anderen Verfahren<sup>[3 b–e]</sup> oder man entfernt die 2'-OH Funktion nach der Glycosylierung durch Reduktion<sup>[4]</sup>. Soweit uns bekannt ist, existiert bislang nur ein Beispiel für eine enzymatische Synthese eines 2-Desoxyzuckers. *Lehmann et al.*<sup>[5]</sup> haben beobachtet, daß D-Glucal von  $\beta$ -Glucosidase akzeptiert wird und konnten ein 2'-Desoxy- $\beta$ -disaccharid in 8% Ausbeute isolieren.

Wir haben die Galactosyltransferase (EC 2.4.1.22) für die Synthese eines 2'-Desoxy- $\beta$ -D-disaccharids verwendet. In vivo transferiert sie Galactose von Uridin-5'-diphosphat-galactose auf terminale *N*-Acetylglucosaminreste. Das Acceptor-Substrat ist mit Erfolg in zahlreichen präparativen Arbeiten variiert worden<sup>[6]</sup>. Ein Beispiel für die synthetische Anwendung eines veränderten Donor-Substrats ist bislang jedoch unbekannt. Wie wir nun festgestellt haben, akzeptiert die Galactosyltransferase Uridipindiphosphat(UDP)-2-desoxygalactose, wobei 2-Desoxygalactose stereo- und regiospezifisch mit  $\beta(1-4)$ -glycosidischer Bindung auf *N*-Acetylglucosamin transferiert wird.

Das als Ausgangssubstanz verwendete 2-Desoxy-D-*arabino*-hexose-6-phosphat **2** wurde durch enzymatische Phos-

[\*] Prof. Dr. J. Thiem, Dipl.-Chem. T. Wiemann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. T. W. dankt Frau Sabine Fänger für ihre Mitarbeit.