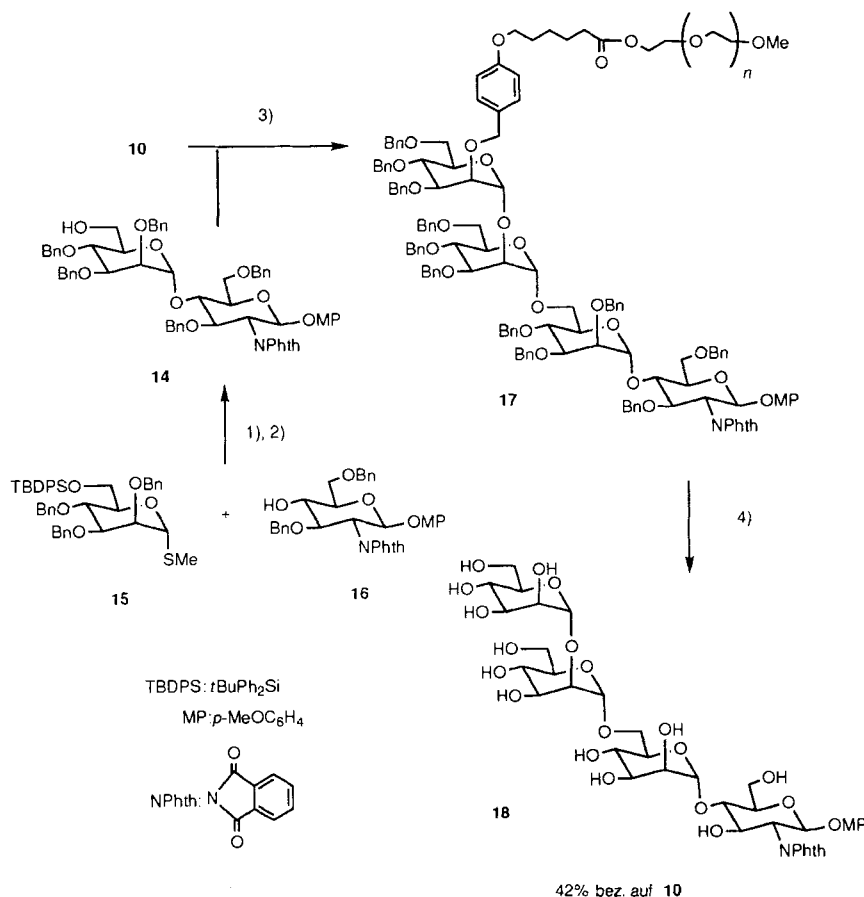




Schema 3. Synthese des Tetrasaccharids 18. 1) $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$, MeSSMe , Molekularsieb $4 \text{ \AA}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, RT, 80%; 2) $(n\text{Bu})_4\text{NF}$, Essigsäure/THF, 93%; 3) $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$, $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$, Molekularsieb $4 \text{ \AA}/\text{Benzol}$, RT, 86%; 4) H_2 , $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{MeOH}$.

Trichloracetimidat **19**^[17, 23] überführt werden, einem wertvollen Synthesebaustein für Polysaccharide (Glycane) mit hohem Mannoseanteil (Schema 2).

Eingegangen am 21. Mai 1996 [Z 9141]

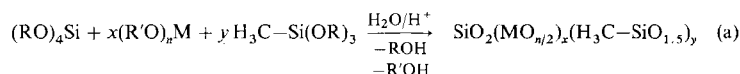
Stichworte: Festphasensynthese · Glycoproteine · Glycosylierungen · Oligosaccharide

- [10] Zur Synthese von **2** vergleiche T. Ogawa, K. Katano, K. Sasajima, M. Matsui, *Tetrahedron* **1981**, 37, 2779–2786. *p*-Allyloxybenzylchlorid **4** wurde aus *p*-Hydroxybenzaldehyd erhalten (1. Allylbromid, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Aceton}$; 2. $\text{LiAlH}_4/\text{Ether}$; 3. SOCl_2 , DMF/ CH_2Cl_2).
- [11] Alle an den PEG-Träger gebundenen Produkte wurden wie beschrieben [3] durch Ausfällen aus *tert*-Butylmethylether isoliert. Die Ausbeuten wurden auf der Grundlage von Massenbilanzen berechnet und beziehen sich nicht zwangsläufig auf reine Produkte.
- [12] Y. Ito, T. Ogawa, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1843–1845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1765–1767.
- [13] H. Lönn, *J. Carbohydr. Chem.* **1987**, 6, 301–306.
- [14] Das entsprechende Stereoisomer wurde mit einem 270-MHz- ^1H -NMR-Gerät nicht beobachtet.
- [15] Synthetisiert aus Fluorid **9b** (1. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ - $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$, $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; 2. NaOMe/MeOH).
- [16] K. Suzuki, K. H. Maeta, T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4853–4856.
- [17] ^1H - (270 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (68.4 MHz): **13**: δ_{H} (D_2O , 50°C) = 5.25 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, $\text{H}-1^2$), 5.06 (s, $\text{H}-1^3$), 5.03 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, $\text{H}-1^1$), 4.09 und 4.05 (dd, J , 3 und 2 Hz, $\text{H}-2^1$ und $\text{H}-2^2$), 0.95 (m, CH_2SiMe_3), 0.02 (SiMe_3); δ_{C} (D_2O , 50°C) = 103.68, 102.19 und 98.97 (anomere Kohlenstoffatome), 80.57 und 80.03 ($\text{C}-2^1$ und $\text{C}-2^2$), 18.47 (CH_2SiMe_3), -0.89 (SiMe_3); **18**: δ_{H} (D_2O , 70°C) = 5.70 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, $\text{H}-1^1$), 5.28 (d, $J = 1.7 \text{ Hz}$, $\text{H}-1^2$), 5.13 (d, $J = 1 \text{ Hz}$, $\text{H}-1^4$), 5.06 (d, $J = 1.7 \text{ Hz}$, $\text{H}-1^3$); δ_{C} (D_2O , 50°C) = 103.64, 103.14, 99.88 und 98.83 (anomere Kohlenstoffatome); **19**: δ_{H} (CDCl_3) 8.76 (NH), 6.43 (d, $J = 2.3 \text{ Hz}$, $\text{H}-1^1$), 5.20 (d, $J = 2.3 \text{ Hz}$, $\text{H}-1^3$), 4.97 (d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, $\text{H}-1^2$).
- [18] Bei diesem Material handelt es sich um eine 3.5:1-Mischung der α - und β -Anomere (bezüglich Man²). Die Isomere können auf der C_{18} -Säule getrennt werden (linearer Gradient von Wasser zu 50proz. MeOH).
- [19] M. J. McConville, M. A. J. Ferguson, *Biochem. J.* **1993**, 294, 305–324.
- [20] K. Suzuki, H. Maeta, T. Suzuki, T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6879–6882.
- [21] Es wurde eine 8:1-Mischung der α - und β -Anomere erhalten (bezüglich Man²). In CH_2Cl_2 erhält man ein nahezu statistisches Anomerenverhältnis ($\alpha:\beta = 1.2:1$).
- [22] K. Jansson, S. Ahlfors, T. Freid, J. Kihlberg, G. Magnusson, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5629–5647; T. Fukuyama, A. A. Laird, L. M. Hotchkiss, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6291–6292.
- [23] Überblick über die Trichloracetimidat-Methode: R. R. Schmidt, W. Kinzy, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, 50, 21–123.

Berichtigung

In der Zuschrift „Mikroporöse Mischoxide – Katalysatoren mit einstellbarer Oberflächenpolarität“ von S. Klein und W. F. Maier (*Angew. Chem.* **1996**, 108, 2376–2379) fehlt nach dem ersten Satz in der zweiten Spalte der Verweis auf die Reaktionsgleichung und die Gleichung selbst. Die Passage sollte lauten:

Es ist uns nun gelungen, dieses Synthesekonzept auf die Herstellung von mikroporösen Mischoxiden zu übertragen, in denen ein beliebig einstellbarer Anteil der Siliciumzentren eine Alkylgruppe trägt [Gl. (a)]^[6].



- [1] L. A. Thompson, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 555–600.
- [2] L. Yan, C. M. Taylor, R. Goodnow, Jr., D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6953–6954.
- [3] S. P. Douglas, D. Whitfield, J. J. Krepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5095–5097; *ibid.* **1995**, 117, 2116–2117.
- [4] M. Schuster, P. Wang, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1135–1136.
- [5] S. J. Danishefsky, K. F. McClure, J. T. Randolph, R. B. Ruggeri, *Science* **1993**, 260, 1307–1309; J. T. Randolph, K. F. McClure, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5712–5719.
- [6] O. Kanie, Y. Ito, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12073–12074.
- [7] M. M. Palcic, L. D. Heeze, M. Pierce, O. Hindsgaul, *Glycoconjugate J.* **1988**, 5, 49–63.
- [8] A. Kobata, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 319–324.
- [9] Zum Einsatz eines SE-Glycosids als hydrophobes Aglycon bei der chemoenzymatischen Synthese eines Gangliosids siehe Y. Ito, J. C. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1603–1604. Ein hydrophobes Aglycon – ähnlich SE – wurde kürzlich beschrieben: P. Stangier, M. M. Palcic, D. R. Bundle, *Carbohydr. Res.* **1995**, 267, 153–159.