

- [11] E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1856.
- [12] D. Carmona, C. Cativiela, S. Elipe, F. J. Lahoz, M. P. Lamata, M. P. López-Ram de Viu, L. A. Oro, C. Vega, F. Viguri, *Chem. Commun.* **1997**, 2351.
- [13] D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. L. Russell, *Chem. Commun.* **1997**, 1351.
- [14] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 592.
- [15] H. Brunner, H.-J. Lautenschlager, W. A. König, R. Krebber, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 847.
- [16] T. R. Ward, O. Schafer, C. Daul, P. Hofmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 3207.
- [17] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 866.
- [18] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 47.
- [19] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1499.
- [20] Übersichtsartikel: J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 185.
- [21] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336.
- [22] B. Antelmann, U. Winterhalter, G. Huttner, B. C. Janssen, J. Vogelgesang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 407.
- [23] E. T. Singewald, C. A. Mirkin, A. D. Levy, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2473.
- [24] A. N. Nesmeyanov, V. V. Krivykh, M. I. Rubinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 159.
- [25] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2655.
- [26] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566.
- [27] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769.
- [28] A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1031.
- [29] J. M. Brown, D. I. Hulmes, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4493.
- [30] B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics* **1998**, *17*, 330.
- [31] Kristallstrukturanalysen von (S)-**5** und rac-**6**:^[32] Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, $T = 200$ bzw. 220 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($0.71073 \text{ \AA}$); ω -Scan (0.30° pro Frame), Laufzeit 20 bzw. 60 s, Detektorauflösung: 512×512 Pixel, Detektorabstand: 5.18 cm . 1271 Rahmen wurden für jeden Datensatz gesammelt; Korrektur mit dem Programm SAINT^[32] (automatische Lorentz- und Polarisationskorrektur). Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung gegen F^2 mit voller Matrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELXL-96,^[33] β -Testversion). – (S)-**5**: $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{PRu}$, $M_r = 678.39$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 7.2072(1)$, $b = 13.5782(1)$, $c = 27.4530(3) \text{ \AA}$, $V = 2686.57(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.677 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1352$, $\mu = 0.903 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.04 \times 0.14 \times 0.32 \text{ mm}$; 13697 gemessene Reflexe ($-6 \leq h \leq 8$, $-17 \leq k \leq 16$, $-34 \leq l \leq 29$), 5143 unabhängige Reflexe, L_p - und Absorptionskorrektur (psi-Scans); Verfeinerung von 346 Variablen mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nichtwasserstoffatome ergab $R = 0.0354$, $R_w = 0.0806$ und $S = 1.175$; modifiziertes statistisches Gewicht nach SHELX; absoluter Strukturparameter $-0.05(4)$; max./min. Resteletronendichte $0.524/-0.501 \text{ e \AA}^{-3}$. – Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von enantiomerenreinem **6** konnten nicht erhalten werden, deshalb wurde rac-**6** untersucht: $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_7\text{PRuS}_2$, $M_r = 923.64$; orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$; $a = 19.4161(3)$, $b = 15.9196(2)$, $c = 22.0340(3) \text{ \AA}$, $V = 6810.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.802 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3680$, $\mu = 0.744 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.09 \times 0.20 \times 0.32 \text{ mm}$; 34713 gemessene Reflexe ($-19 \leq h \leq 24$, $-19 \leq k \leq 19$, $-27 \leq l \leq 25$), 6697 unabhängige Reflexe; Verfeinerung von 485 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome ergab $R = 0.0567$, $R_w = 0.1317$ und $S = 1.109$; max./min. Resteletronendichte $0.731/-0.709 \text{ e \AA}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102025 and CCDC-102024“ ((S)-**5** bzw. rac-**6**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert

werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [32] SAINT, Version 4, Siemens Energy and Automation Inc. Madison, WI, **1995**.
- [33] SHELXTL, Version 5.03 (für Silicium-Graphica-Workstations), Programm-bibliothek zur Strukturlösung und zur Erstellung von Molekülgraphiken, Siemens Analytical Instruments Division, Madison, WI, **1995**; G. M. Sheldrick, SHELXL 96, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1996**.

Die Beteiligung der 2-*N,N*-Dibenzylamino-gruppe bei der Synthese von β -Glycosiden**

Hailong Jiao und Ole Hindsgaul*

2-Amino-2-desoxyglycopyranoside sind wichtige Bestandteile von Proteoglycanen, Glycoproteinen, Peptidoglycanen und Glycolipiden, die weit verbreitet in lebenden Organismen sind.^[1, 2] Die meisten von ihnen sind N-acetyliert und 1,2-*trans*-glycosidisch an weitere Saccharideinheiten gebunden. Deshalb sind zahlreiche Strategien zur Synthese dieser glycosidischen Bindungen entwickelt worden. Wegen ihrer Nucleophilie wurde die Aminofunktion stets während der Glycosidierung geschützt, um N-Glycosidierung zu vermeiden; durch die Wahl der Schutzgruppe kann eine Kontrolle der Stereoselektivität erreicht werden. Bei der gebräuchlichsten Methode zum Aufbau von 1,2-*trans*-glycosidischen Bindungen werden 2-Aminozuckerdonoren eingesetzt, die eine aktive Gruppe als Aminoschutzfunktion enthalten. Die ideale Aminoschutzgruppe sollte stabil sein und hinreichende Reaktivität, Stereoselektivität und hohe Ausbeuten bei Glycosidierungen gewährleisten. Darüber hinaus sollte sich die Schutzgruppe unter milden Bedingungen und mit hoher Ausbeute entfernen lassen.

Viele Aminoschutzgruppen sind für die 1,2-*trans*-Glycosidierung von 2-Aminozuckern entwickelt worden. Die *N*-Phthalimido(NPhth)-Gruppe^[3] wird hierfür am häufigsten verbreitet. Die *N*-Acetamido(NHAc)-Gruppe ist ebenfalls eingesetzt worden,^[2] aber das Oxazoliniumzwischenprodukt **1** (Abbildung 1, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$), das vermutlich während der

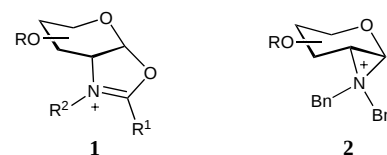


Abbildung 1. Postulierte Zwischenprodukte bei den Glycosidierungen. $R = \text{Bn}$, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$; Bn = Benzyl.

[*] Prof. O. Hindsgaul, H. Jiao
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, Alberta, T6G 2G2 (Kanada)
Fax: (+1) 403-492-7705
E-mail: ole.hindsgaul@ualberta.ca

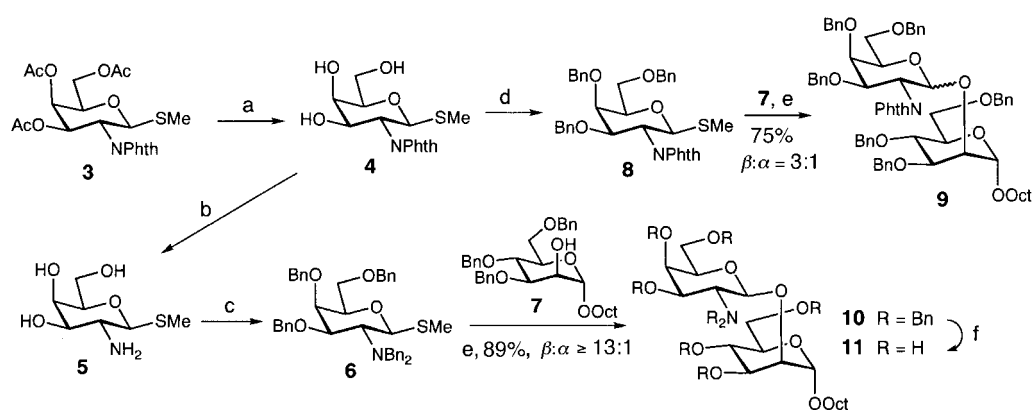
[**] Wir danken Dr. A. Morales-Isquiedo für die Messung der HR-MS(ES)-Spektren auf einem Macromass-ZabSpec-Hybrid-Sector-TOF-Spektrometer und Dr. A. Otter für die Aufnahme der NMR-Spektren auf einem Varian-INOVA-600-Spektrometer. Diese Arbeit wurde unterstützt durch PENCE und NSERC, Kanada.

Glycosidierung gebildet wird, ist sehr stabil und setzt die Reaktivität des Donors stark herab. Die Abspaltung dieser Schutzgruppen verlangt stark basische Bedingungen, die häufig eine Teilerzersetzung des Produktes zur Folge haben.^[4] Deshalb wurde eine Reihe alternativer Aminoschutzgruppen entwickelt, die sich als sehr nützlich erwiesen haben: *N*-4,5-Dichlorphthaloyl (NDC-Phth),^[5a] *N*-Tetrachlorphthaloyl (NTCPhth),^[5b, 5c] *N*-2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl (NTroc),^[5d] *N*-Trichloracetyl (NCOCl₃),^[5e] *N*-Dichloracetyl (NCOCHCl₂),^[5f] *N*-Chloracetyl (NCOCH₂Cl),^[5g] *N*-Trifluoracetyl (NCOCF₃),^[5h] *N*-Sulfonyl (NSO₂Ph),^[5i] *N,N*-Diacetyl (NAC₂),^[5j] *N*-Acetyl-*N*-2,2,2-trichlorethoxycarbonyl (NACTroC)^[5k] und *N*-*p*-Nitrobenzyloxycarbonyl (PNZ).^[5l]

Bei der Synthese *N*-verknüpfter Oligosaccharidanaloga stellten wir fest, daß der Versuch zur Synthese einer β -GalNPhth(1 $\rightarrow$ 2) α -Man-Verknüpfung zu einem außergewöhnlich hohen Anteil an α -verknüpften Disacchariden führte, trotz der erwarteten Beteiligung der NPhth-Gruppe an der Reaktion. Ein ähnlicher Sachverhalt wurde zuvor auch von anderen Autoren beschrieben.^[6] Eine β/α -Mischung (3:1, 75% Ausbeute) wurde bei der Glycosidierung des Acceptors **7** mit dem Tri-*O*-benzyl-NPhth-Donor **8** gebildet (Schema 1). Dies lag vermutlich an der Ungleichsinnigkeit (mismatch)^[7] des Donor-Acceptor-Paars. Deshalb suchten wir nach einem alternativen Donor, der nicht zu einem dem Oxazolinium **1** ähnlichen Zwischenprodukt führen würde. Bei der Suche nach einem solchen Donor stellten wir fest, daß bei fast allen Oligosaccharidsynthesen der abschließende Entschüttungsschritt die hydrogenolytische Entfernung einer beständigen *O*-Benzylgruppe ist. Wir entschlossen uns daher, den *N,N*-Dibenzyl donor **6** als Glycosidierungssagens zu untersuchen. 2-Aminozucker, die *N*-Alkylgruppen enthalten, sind bisher nicht als Glycosidierungsdonoren eingesetzt worden, möglicherweise wegen befürchteter Probleme durch *N*-Glycosidierung.

Die Donoren **6** und **8** wurden gemäß Schema 1 synthetisiert. Die Entfernung der Phthalimidogruppe von **4** und anschließende *O*- und *N*-Benzilylierung mit BnBr und NaH in DMF führten zu **6** in 85% Gesamtausbeute. Die Behandlung von **4**, das aus **3** erhalten wurde,^[8a] mit BnBr und NaH in Gegenwart von Bu₄NI in DMF lieferte den 3,4,6-Tri-*O*-benzylthioglycosyl-Donor **8** in hoher Ausbeute (88%).

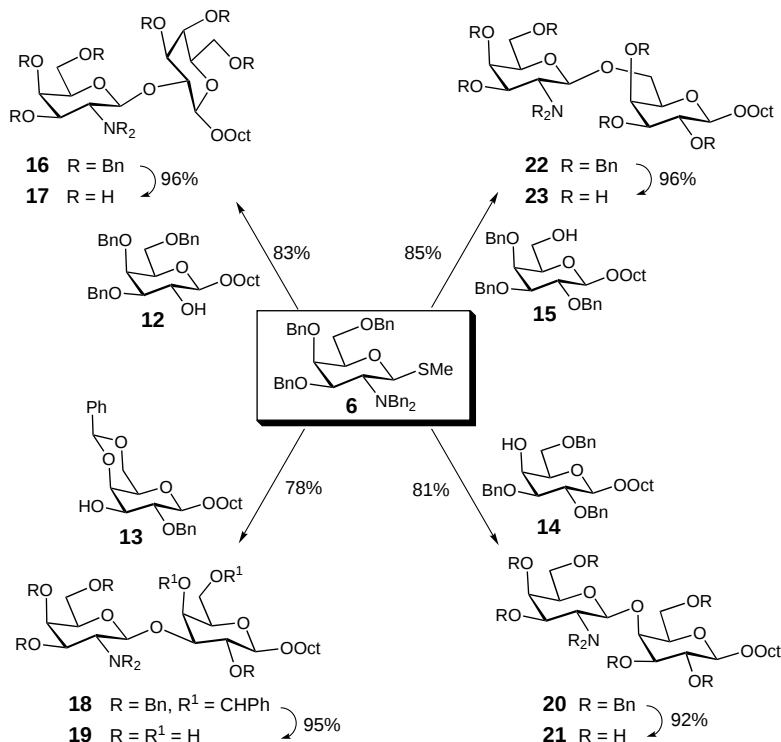
Zur Bewertung von **6** als Glycosyldonor bei der Synthese der 2-Amino-2-desoxy- β -D-gal-



Schema 1. Synthese von **6** und **8**: a) NaOMe (0.02 M), MeOH, Raumtemperatur (RT), 1 h; b) NH₂NH₂/EtOH (1:10), Rückfluß; c) BnBr (7.5 Äquiv.), NaH (10 Äquiv.), DMF, 0 °C $\rightarrow$ RT, 16 h, 85% über drei Stufen; d) BnBr (4.5 Äquiv.), NaH (9 Äquiv.), Bu₄NI (9 Äquiv.), DMF, 0 °C $\rightarrow$ RT, 4 h, 88%; e) **6** oder **8** (2 Äquiv.), DMTSFB₄ (4 Äquiv.), 4-Å-Molekularsieb, CH₂Cl₂, -30 $\rightarrow$ 0 °C, 2 h; f) Pd(OH)₂/C, H₂, HCl (0.2%), EtOH, 3 h.

topyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -D-mannopyranosid-Sequenz setzten wir es mit Octyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid **7** um,^[8b] wobei wir den neutralen Promotor Dimethyl(methylsulfanyl)sulfoniumtetrafluoroborat (DMTSBF₄)^[9] einsetzten (Schema 1). Die Glycosidierung mit **6** gelang mit einer hervorragenden β -Selektivität ($\beta/\alpha \geq 13:1$) und mit hoher Ausbeute (86%). Die Entschüttung des Produktes **10** in einer Stufe durch Hydrierung lieferte das freie Amin **11** in 94% Ausbeute.

Daraufhin untersuchten wir das Verhalten des Donors **6** gegenüber den teilweise geschützten Galactopyranosiden



Schema 2. Reaktion von **6** mit teilweise geschützten Galactopyranosiden (Synthese von **16**, **18**, **20** und **22**): a) **6** (2 Äquiv.), DMTSFB₄ (4 Äquiv.), 4-Å-Molekularsieb, CH₂Cl₂, -30 $\rightarrow$ 0 °C, 2 h; b) Pd(OH)₂/C, H₂, HCl (0.2%), EtOH, 3 h.

Tabelle 1. Reaktion der Glycosyldonoren **6** und **8** mit den Glycosylacceptoren **7** und **12–15**.

Glycosyl-Donor	Glycosyl-Acceptor	Solvens	Zeit [h]	Ausb. ^[a] [%]	$\beta:\alpha$ ^[b]
6	15	CCl ₄ /CH ₂ Cl ₂ (10:1)	10	67	2:1
6	14	CCl ₄ /CH ₂ Cl ₂ (10:1)	10	54	10:1
6	13	CCl ₄ /CH ₂ Cl ₂ (10:1)	10	59	3:1
6	15	MeCN/CH ₂ Cl ₂ (3:1)	8	85	5:1
6	14	MeCN/CH ₂ Cl ₂ (3:1)	8	62	11:1
6	13	MeCN/CH ₂ Cl ₂ (3:1)	8	70	10:1
6	15	CH ₂ Cl ₂	2	85	18:1
6	14	CH ₂ Cl ₂	2	81	50:1
6	13	CH ₂ Cl ₂	2	78	11:1
6	12	CH ₂ Cl ₂	2	83	> 50:1
6	7	CH ₂ Cl ₂	2	86	13:1
8	7	CH ₂ Cl ₂	2	75	3:1

[a] Angegeben für chromatographisch gereinigte Produkte und bezogen auf den Glycosylacceptor. [b] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

12–15,^[8b] die ein Spektrum unterschiedlicher Acceptor-Reaktivitäten repräsentieren (Schema 2). Die Glycosidierung wurde in mehreren Lösungsmitteln durchgeführt, wobei sich Dichlormethan am besten bewährte (Tabelle 1). Die Reaktion des Thioglycosyldonors **6** mit den Glycosylacceptoren **12–15** in Gegenwart von DMTSBF₄ und 4-Å-Molekularsieb in Dichlormethan lieferte die geschützten Disaccharide **16**, **18**, **20** und **22** in guten Ausbeuten (über 78 %) und mit hohen β -Selektivitäten ($\beta:\alpha > 11:1$; Tabelle 1). Die Glycosidierungsgeschwindigkeiten und -ausbeuten ähnelten denen von primären und sekundären Zuckeralkoholen. Durch Hydrierung der Disaccharide **16**, **18**, **20** und **22** am Pearlman-Katalysator in Ethanol mit 0.2 % HCl wurden die O- und N-Benzylgruppen problemlos entfernt. Die anschließende Reinigung an C-18 Sep-Pak^[10] lieferte schließlich die entschützten Disaccharide **17**, **19**, **21** und **23** in über 92 % Ausbeute (Schema 2).

Das 2-*N,N*-Dibenzylaminothioglycosid **6** ist ein neuartig reagierender Glycosyldonor. Die glycosydische Bindung wird bei einer Auswahl schwer umzusetzender Acceptoren mit hoher $\beta:\alpha$ -Stereoselektivität und ausgezeichneter Ausbeute gebildet. Wir haben zwar keinen direkten Beweis, doch dürfte **2** als Zwischenprodukt für die Nettoerhaltung der Konfiguration an C1 verantwortlich sein. Die N-Benzylgruppen können sehr effektiv durch Hydrierung entfernt werden, was Reaktionen unter stark basischen Bedingungen zur N-Entschützung unnötig macht. Wir glauben, daß wegen der einzigartigen sp³-Hybridisierung des Stickstoffatoms im Donor **6** solche Donoren sehr nützliche Alternativen sind, falls der Einsatz von N-acylierten Donoren zu niedrigen Ausbeuten oder schlechten Stereoselektivitäten führt. Das Verhalten von *N,N*-Dibenzyl-geschützten Acceptoren bei Glycosidierungen wird gegenwärtig untersucht.

Experimentelles

6: Zu einer Lösung von **5** (300 mg, 1.4 mmol) in DMF (25 mL) bei 0 °C wurde NaH (430 mg, 80 %, 14.4 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde BnBr (1.3 mL, 10.8 mmol) hinzugefügt. Nach 10 h wurde die Mischung aufgearbeitet und chromatographisch gereinigt; man erhielt 850 mg (90 %) **6**. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.85 (d, 2H, J = 11.5 Hz; 2 $\times$ OCHPh), 4.61 (d, 1H, J = 11.5 Hz; OCHPh), 4.55 (d, 1H, J = 11.5 Hz; OCHPh), 4.48 und 4.43 (2d,

2H, J = 11.5 Hz; OCH₂Ph), 4.32 (d, 1H, J = 10.0 Hz; H1), 4.15 (d, 1H, J = 2.5 Hz; H4), 3.86 (dd, 1H, J = 10.5, 2.5 Hz; H3), 3.79 (br., 4H; N(CH₂Ph)₂), 3.65–3.58 (m, 2H; 2 $\times$ H6), 3.47 (m, 1H; H5), 3.45 (t, 1H, J = 10.0 Hz; H2), 1.90 (s, 3H; SMe); ¹³C-NMR (CDCl₃; ausgewählte Signale): δ = 85.39, 82.22, 76.64, 74.27, 73.68, 72.21, 70.58, 68.87, 58.15, 12.15; HR-MS (ES): 660.3146 [*M*+H]⁺.

8: **4** (190 mg, 0.56 mmol), NaH (85 mg, 95 %, 3.36 mmol) und Bu₄NI (1.24 g, 3.36 mmol) in DMF (20 mL) wurden 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde BnBr (0.4 mL, 3.36 mmol) zugefügt. Nach 4 h wurde die Mischung aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt; man erhielt 300 mg (88 %) **8**. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.14 (d, 1H, J = 10.5 Hz; H1), 4.98 (d, 1H, J = 11.5 Hz; OCHPh), 4.85 (t, 1H, J = 10.5 Hz; H2), 4.60 (d, 2H, J = 12.0 Hz; 2 $\times$ OCHPh), 4.51 und 4.46 (2d, 2H, J = 11.5 Hz; OCH₂Ph), 4.39 (dd, 1H, J = 11.0, 2.8 Hz; H3), 4.32 (d, 1H, J = 12.0 Hz; OCHPh), 4.10 (d, 1H, J = 2.8 Hz; H4), 3.83 (t, 1H, J = 6.5 Hz; H5), 3.66 (m, 2H; 2 $\times$ H6), 2.15 (s, 3H; SMe); ¹³C-NMR (CDCl₃; ausgewählte Signale): δ = 80.76, 77.53, 77.39, 74.53, 73.55, 72.37, 71.51, 68.50, 51.04, 11.05; HR-MS (ES): 610.2188 [*M*+H]⁺.

Allgemeines Verfahren zur Glycosidierung und Entschützung: Eine Mischung aus dem Glycosyldonor (2 Äquiv.), dem Alkoholacceptor (1 Äquiv.) und 4-Å-Molekularsieve in Dichlormethan wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, auf –30 °C gekühlt und dann mit DMTSBF₄ (4 Äquiv.) versetzt. Die Temperatur wurde während 2 h auf 0 °C erhöht. Dünnschichtchromatographisch ließ sich der Eduktalkohol nicht mehr nachweisen. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung wurden die Disaccharide **9**, **10**, **16**, **18**, **20** und **22** erhalten. Ausbeuten und $\beta:\alpha$ -Verhältnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die geschützten Disaccharide **10**, **16**, **18**, **20** und **22** wurden an Pd(OH)₂/C (10 %) in EtOH mit HCl (0.2 %) 3 h hydriert. Die Mischung wurde dann durch eine Millex-GV-Filtereinheit filtriert. Nach Reinigung des Rückstandes an C-18 Sep-Pak erhielt man **11**, **17**, **19**, **21** und **23**. Zu Ausbeuten siehe Schema 2; ausgewählte spektroskopische Daten sind im folgenden aufgeführt.

9: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.14 (d, 1H, J = 3.5 Hz; H1), 5.23 (d, 1H, J = 8.5 Hz; H1').

10: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.03 (d, 1H, J = 2.0 Hz; H1), 4.36 (d, 1H, J = 7.8 Hz; H1'); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 101.40 (C1'), 97.13 (C1), 59.05 (C2').

11: ¹H-NMR (D₂O): δ = 4.98 (d, 1H, J = 1.7 Hz; H1), 4.38 (d, 1H, J = 8.3 Hz; H1'), 2.90 (dd, 1H; H2'); ¹³C-NMR (D₂O): δ = 102.80 (*J*(C1',H1') = 160.6 Hz; C1'), 98.20 (*J*(C1,H1) = 170.7 Hz; C1); HR-MS (ES): 454.6257 [*M*+H]⁺.

16: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.01 (d, 1H, J = 8.0 Hz; H1'), 4.51 (d, 1H, J = 7.8 Hz; H1); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 102.60, 97.95 (C1', C1).

17: ¹H-NMR (D₂O): δ = 4.51 (d, 1H, J = 7.9 Hz; H1'), 3.0 (dd, 1H; H2'); HR-MS (ES): 454.2695 [*M*+H]⁺.

18: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.06 (d, 1H, J = 8.0 Hz; H1'), 4.58 (d, 1H, J = 8.0 Hz; H1); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 103.00, 101.00 (C1', C1).

19: ¹H-NMR (D₂O): δ = 4.53 (d, 1H, J = 8.1 Hz; H1'), 4.43 (d, 1H, J = 8.1 Hz; H1'), 2.93 (dd, 1H; H2'); ¹³C-NMR (D₂O): δ = 103.10 (*J*(C1,H1) = 160.2 Hz; C1), 105.90 (*J*(C1',H1') = 160.3 Hz; C1'); HR-MS (ES): 454.2652 [*M*+H]⁺.

20: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.08 (d, 1H, J = 7.8 Hz; H1'), 4.36 (d, 1H, J = 8.0 Hz; H1); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 103.86, 100.88 (C1', C1).

21: ¹H-NMR (D₂O): δ = 4.52 (d, 1H, J = 8.2 Hz; H1'), 4.41 (d, 1H, J = 7.9 Hz; H1'), 2.90 (dd, 1H; H2'); ¹³C-NMR (D₂O): δ = 103.50 (*J*(C1,H1) = 160.4 Hz; C1), 105.50 (*J*(C1',H1') = 161.7 Hz; C1'); HR-MS (ES): 454.2654 [*M*+H]⁺.

22: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.76 (d, 1H, J = 8.0 Hz; H1'), 4.42 (d, 1H, J = 7.7 Hz; H1); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 104.10, 102.49 (C1', C1).

23: ¹H-NMR (D₂O): δ = 4.72 (d, 1H, J = 8.6 Hz; H1'), 4.42 (d, 1H, J = 8.1 Hz; H1), 3.22 (dd, 1H; H2'); HR-MS (ES): 454.2652 [*M*+H]⁺.

Eingegangen am 14. Juli 1998 [Z12149]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 346–348

Stichwörter: Glycosidierungen • Oligosaccharide • Schutzgruppen • Thioglycoside

- [1] a) H. G. Garg, K. von dem Bruch, H. Kunz, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, 50, 277–310; b) R. R. Schmidt, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, 50, 21–123; c) S. Umezawa, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1974**, 30, 111–182.
- [2] J. Banoub, P. Boullanger, D. Lafont, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1167–1195.
- [3] R. U. Lemieux, T. Takeda, B. Y. Chung, *A.C.S. Symp. Ser.* **1976**, 39, 90–115.
- [4] J.-C. Michalski, J. Peter-Katalinic, H. Egge, J. Paz-parente, J. Montreuil, G. Strecker, *Carbohydr. Res.* **1984**, 134, 177–189.
- [5] a) M. Lergenmuller, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron* **1998**, 54, 1381–1394; b) J. S. Debenham, R. Madsen, C. Robert, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3302–3303; c) J. C. Castro-Palomino, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 30, 5343–5346; d) U. Ellervik, G. Magnusson, *Carbohydr. Res.* **1996**, 280, 251–260; e) G. Blatter, J.-M. Beau, J.-C. Jacquinet, *Carbohydr. Res.* **1994**, 260, 189–202; f) A. J. Acher, D. Shapiro, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2652–2654; g) T. Ziegler, *Carbohydr. Res.* **1994**, 262, 195–212; h) W. Meyer zu Reckendorf, N. Wassiliadou-Micheli, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1792–1796; i) D. A. Griffith, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5811–5819; j) J. C. Castro-Palomino, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6871–6874; k) W. Dullenkopf, J. C. Castro-Palomino, L. Manzoni, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.* **1996**, 296, 135–147; l) X. Qian, O. Hindsgaul, *Chem. Commun.* **1997**, 1059–1060.
- [6] a) O. Kanie, S. C. Crawley, M. M. Palcic, O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.* **1993**, 243, 139–164; b) M. Kobayashi, F. Yamazaki, Y. Ito, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1990**, 201, 51–67.
- [7] N. M. Spijker, C. A. A. van Boeckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 179–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 180–183.
- [8] a) A. Hasegawa, T. Nagahama, H. Ohki, M. Kiso, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, 11, 699–714; b) H. Jiao, O. Hindsgaul, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Y. Ito, S. Nunomura, S. Shibayama, T. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1821–1831, zit. Lit.
- [10] M. M. Palcic, L. D. Heerze, M. Pierce, O. Hindsgaul, *Glycoconjugate J.* **1988**, 5, 49–63.

[Co^{II}L(NCS)₂(SCN)₂]: der erste Cobalt-komplex mit Austauschwechselwirkungs- und Spin-Crossover-Effekten**

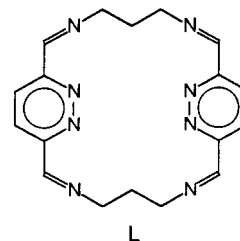
Sally Brooker,* Paul G. Plieger, Boujemaa Moubaraki und Keith S. Murray*

Die Herstellung von Molekülverbindungen mit Verwendungsmöglichkeiten im nanotechnologischen Bereich ist von großem Interesse.^[1, 2] Damit Moleküle als Schalter, Sensoren oder Speichereinheiten fungieren können, muß die Eigenschaft der Bistabilität gegeben sein. Klassische Beispiele für

Bistabilität findet man bei Spin-Crossover-Verbindungen, bei denen der Übergang vom Low-spin- zum High-spin-Zustand mit einer meßbaren Veränderung des magnetischen Verhaltens und oft auch mit einem Farbwechsel verbunden ist.^[1–5] Ein solches Merkmal ist besonders wichtig, da es anzeigt, daß überhaupt eine Veränderung stattgefunden hat. Für die Verwendung als Komponenten müssen zahlreiche Bedingungen erfüllt sein, unter anderem sollte der Crossover in einem sehr engen Bereich nahe bei Raumtemperatur erfolgen, im Idealfall mit reproduzierbaren, von einer polymeren Struktur herrührenden Hystereseschleifen (Memory-Effekt).^[1] Die meisten Untersuchungen in diesem Bereich betreffen Eisen(II)-Verbindungen (d⁶), aber von anderen Übergangsmetallen ist ebenfalls bekannt, daß unter geeigneten Bedingungen Spinübergänge stattfinden. Wir befassen uns hier mit Cobalt(II)-verbindungen (d⁷).

Seit einiger Zeit untersuchen wir Komplexe mit Chelatliganden, die sich von 3,6-Diformylpyridazin ableiten.^[6–9] Die wenigen bisher untersuchten Pyridazin- oder Phthalazin-verbrückten Dicobalt(II)-Komplexe^[10] weisen im untersuchten Temperaturbereich alle eine High-spin-Konfiguration auf. Die Struktur und Elektrochemie eines neuartigen makrocyclischen, Pyridazin-verbrückten Dicobalt-komplexes wurde kürzlich veröffentlicht.^[8] Wir berichten hier über einen luftstabilen Dicobalt(II)-Komplex mit der makrocyclischen Schiff-Base L als Ligand. Die Verbindung hat für einen Cobaltkomplex außergewöhnliche magnetische Eigenschaften, und ihre Synthese ist ein erster Schritt in Richtung Entwicklung eines „brauchbaren“ Spinübergang-Polymers.^[1]

Kristalle von [Co₂L(NCS)₂(SCN)₂] **1** werden einfach in quantitativer Ausbeute durch Diffusion einer Acetonitril-Lösung von [Co₂L(MeCN)₄](ClO₄)₄ **2**^[8] in eine Lösung von NaNCS erhalten. Das IR-Spektrum von **1** zeigt, daß der Makrocyclen bei dieser Reaktion erhalten bleibt. Eine Kristallstrukturanalyse wurde bei 160 K mit einem aus der Reaktionsmischung erhaltenen Kristall durchgeführt (Abbildung 1). Die asymmetrische Einheit des makrocyclischen Komplexes setzt sich formal aus zwei Molekülhälften zusammen, wobei die eine Hälfte durch Inversion aus der anderen hervorgeht. Die Co^{II}-Ionen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert: Zwei N-Atome der Pyridazinbrücken und zwei Imin-Stickstoffatome bilden die äquatoriale Ebene jedes Zentralatoms. Zwei Thiocyanatoliganden besetzen die axialen Koordinationsstellen, wobei einer über das N-Atom, der andere über das S-Atom koordiniert. Unseres Wissens wurden S-gebundene Thiocyanatoliganden in Co^{II}-Komplexen bisher nicht gefunden.^[11] Es ist bemerkenswert, daß die Co–N_{Makro}-Bindungslängen (Mittelwert von Co–N_{Makro}: 1.951(4) Å) denen des Perchlorats **2** (Mittelwert von Co–N_{Makro}: 1.972(4) Å bei 170 K) ähneln.^[8] In **1** sind die Abstände von den Co-Zentren zu den N-Atomen der axialen Thiocyanatoliganden etwas größer als zu den N-Donoren des Makrocyclen, wie bei einem oktaedrischen d⁷-Low-spin-Komplex mit axialer Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten ist (Co–N_{NCS}: 2.115(3) Å, Differenz



L

[*] Dr. S. Brooker, P. G. Plieger
Department of Chemistry
University of Otago
PO Box 56, Dunedin (Neuseeland)
Fax: (+64) 3-479-7906
E-mail: sbrooker@alkali.otago.ac.nz
Prof. K. S. Murray, Dr. B. Moubaraki
Department of Chemistry
Monash University
Clayton, Victoria 3168 (Australien)
Fax: (+61) 3-990-545-97
E-mail: keith.s.murray@sci.monash.edu.au

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Otago, vom Australian Research Council und vom Bilateral Research Activities Programme (International Science and Technology Linkages Fund) gefördert. Wir danken Professor W. T. Robinson (University of Canterbury) für die Aufnahme der Röntgendaten.