

- [4] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, J. Catal. 60, 481 (1979); R. J. Madon, *ibid.* 60, 485 (1979); P. A. Jacobs, H. H. Nijs, J. J. Verdonck, J. B. Uytterhoeven, *Preprints, Symposia Anaheim, CA 23*, 469, ACS Div. Petrol. Chem.; H. Kölbel, D. Schneidi, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 30, 139 (1977).
- [5] B. Cleveland, C. R. Guarneri, J. C. Walker, Bull. Am. Phys. Soc. 15, 108 (1970).
- [6] H. Schäfer-Stahl, Chem.-Ing.-Tech., im Druck.
- [7] Aufsteigende Temperaturführung, Synthesegas-Zusammensetzung $2\text{H}_2/\text{CO}$ (30 bar). Zum Vergleich: Die beispielsweise mit Kalium bei 300°C reduzierten Fischer-Tropsch-Kontakte auf der Basis von Graphiteinlagerungsverbindungen sind erst oberhalb 300°C katalytisch aktiv; M. Ichikawa, M. Sudo, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, J. Am. Chem. Soc. 91, 1538 (1969); V. J. Mashinskii, V. A. Postnikov, Yu. N. Novikov, A. L. Lapidus, M. E. Vol'pin, Ya. T. Eidus, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1976, 2018; S. Parkash, S. K. Chakrabarty, J. G. Hooley, Carbon 15, 307 (1977).
- [8] J. A. Amelse, J. B. Butt, L. H. Schwartz, J. Phys. Chem. 82, 558 (1978); G. B. Raupp, W. N. Delgass, J. Catal. 58, 337, 348, 361 (1979).
- [9] J. S. Bradley, G. B. Ansell, E. W. Hill, J. Am. Chem. Soc. 101, 7417 (1979).

Einfache Synthese von α - und β -O-Glykosylimidaten; Herstellung von Glykosiden und Disacchariden^[*]

Von Richard R. Schmidt und Josef Michel^[**]

Glykoside und Saccharide werden weitgehend über Halogenosen und deren Aktivierung durch Schwermetallsalze – insbesondere Silbersalze – synthetisiert^[1,2]. Die Nachteile dieser Methodik sind evident. Durch die Synthese von stereisch einheitlichen, leicht isolierbaren Zwischenstufen mit anderen Austrittsgruppen, die nicht durch Schwermetallsalze aktiviert werden müssen, soll diese Methodik vereinfacht werden^[2,3]. Gute Kandidaten sind z. B. α - und β -Glykosylimidate, da β -Glykosylimidate – aus α -Halogenosen mit Silbersalzen hergestellt – unter Säurekatalyse in guten chemischen und stereochemischen Ausbeuten zu α -Glykosiden und α -Sacchariden führen^[4]. Erforderlich ist deshalb eine einfache Synthese von α - und β -Glykosylimidaten^[5].

Bekanntlich reagieren Ketenimine und Nitrile, die elektronenziehende Substituenten enthalten, mit Alkoholen direkt zu Imidaten^[6]. Am Beispiel der C-1-ungeschützten Glucopyranose (1) zeigen wir, daß diese Reaktion auf cyclische Halbacetale übertragen werden kann. Mit Natriumhydrid als Base und arylsubstituierten Keteniminen wurden ausschließlich die β -Imidate (2)–(5) gebildet, während dieselbe Reaktion sowohl mit benzyl- als auch mit acetylgeschützter Glucopyranose (1) und Trichloracetonitril diastereospezifisch zu den α -Imidaten (6) und (7) führte (Tabelle 1). Sowohl die β - als auch die erstmals erhaltenen α -Imidate konnten bequem isoliert werden.

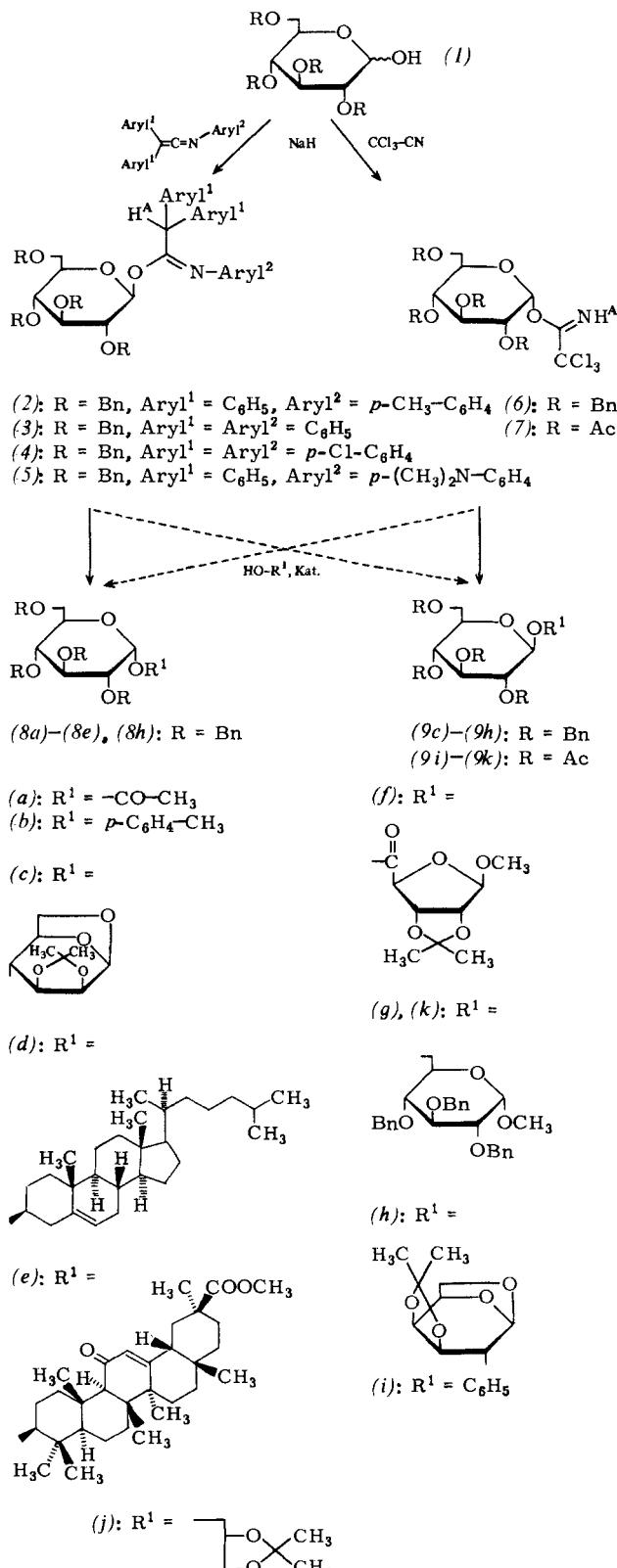
Tabelle 1. Hergestellte O-Glykosylimidate (2)–(7) [a].

Ausb. [%] [b]	$^1\text{H-NMR}$ [c]	IR [d]	$[\alpha]_{578}^{20}$	c [e]	
	H-1 H ^A	$J_{1,2}$	$\nu_{C=N}$		
(2)	84	6.11	5.22	7.0	1670 + 33.0 2.0
(3)	83	6.11	5.22	7.0	1650 + 33.0 1.75
(4)	93	6.05	5.04	7.2	1670 + 34.5 1.88
(5)	38	6.11	5.30	7.5	1670 + 68.7 1.6
(6)	96	6.56	8.60	3.5	1670 + 61.5 1.0 (ν_{NH} : 3320)
(7)	85	6.60	8.77	3.5	1680 + 103.0 1.2 (ν_{NH} : 3330) (ν_{CO} : 1755)

[a] Abkürzungen: Ac = Acetyl; Bn = Benzyl. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] Isolierte Ausbeuten. [c] 80MHz-Spektren in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard; δ -Werte, Kopplungen in Hz. [d] $[\text{cm}^{-1}]$, Film zwischen NaCl-Platten. [e] In CHCl_3 .

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. J. Michel
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Erwartungsgemäß reagieren die benzylgeschützten β -Imidate (2)–(5) unter Säurekatalyse in Dichlormethan mit Hydroxykomponenten überwiegend oder ausschließlich unter α -Verknüpfung zu (8) und das α -Imidat (6) entsprechend unter β -Verknüpfung zu (9) (siehe Tabelle 2). Die Verwendung von Carbonsäuren [→(8a), (9f)], p-Kresol [→(8b)], Steroidalkoholen [→(8d), (9d); (8e), (9e)] und Kohlenhydraten [→(8c), (9c); (9g); (8h), (9h)] demonstriert die große Anwendungsbreite dieser einfachen Methode zur Glykosidierung;

Tabelle 2. Edukte, Reaktionsbedingungen und Produkte der Glykosid- und Disaccharidsynthese. Lösungsmittel Dichlormethan [a].

Edukt	Kat.	Verhältnis [Edukt]: [HO—R']: [Kat.]	Bedingungen T [°C]	t [h]	Ausb. (8+9) [%] [b]	(8):(9)	Physikalische Daten der Produkte				
							¹ H-NMR H-1	¹ H-NMR J _{1,2}	Fp [°C]	[α] ₅₇₈ ²⁰	c [d]
(2)	—	1:4 —	20	6	87	>19:1 [d]	(8a) [e]	6.36 (d)	3.5	Öl	—
(2)	TsOH	1.2:1:1	20	6	83	5:1	(8b)	5.43 (d)	3.5	Öl	+ 63.7 1.5 [f]
(4)	TsOH	1.4:1:1	20	18	58	3:1	(8c)	4.86 (d)	3.5	Öl	+ 21.0 1.3
(5)	TsOH	1.5:1:1	20	96	84	3:1	(8d) [e]	[g]	140–142	+ 47.3 1.5	
(5)	TsOH	1.3:1:1	20	96	76	5:1	(8e)	[g]	102–103	+ 0.6 1.6	
(5)	TsOH	1.3:1:1	20	96	76	5:1	(8e)	5.02 (d)	3.5	Öl	+ 126.0 1.15
(5)	TsOH	1.3:1:1	20	96	76	5:1	(8e)	4.45 (d)	7.5	Öl	+ 98.2 1.0
(6)	—	1:1 —	20	4	66	< 1:19 [d]	(9f) [e]	5.63 (d)	7.0	Öl	— 9.2 1.5
(6)	BF ₃ ·Et ₂ O	1.3:1:1.3	—20	2	90	< 1:19 [d]	(9g) [e]	[g]	133–134	+ 17.9 1.0	
(6)	TsOH	1.1:1:0.2	20	96	66	1:2	(8h)	[g]	Öl	+ 29.0 1.52	
(6)	TsOH	1.1:1:0.2	20	96	66	1:2	(9h)	[g]	Öl	— 7.4 1.7	
(7)	BF ₃ ·Et ₂ O	1:1:2.4	20	24	75	< 1:19 [d]	(9i) [e]	[g]	123–125	— 24.0 1.0	
(7)	BF ₃ ·Et ₂ O	1:1:0.25	20	1	58	< 1:19 [d]	(9j) [e]	4.61 [d]	7.5	115–117	— 18.8 1.0
(7)	BF ₃ ·Et ₂ O	1:1:1	20	1.5	44	< 1:19 [d]	(9k)	[g]	61–64 [h]	+ 3.6 1.1	

[a] Abkürzungen: Bn = Benzyl, TsOH = *p*-Toluolsulfosäure. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] Isolierte Ausbeuten bezogen auf das limitierende Edukt. [c] 80 MHz-Spektren in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als innerem Standard; δ -Werte, Multiplicität in Klammern; H-1 des Glucopyranosylrestes, Kopplungen in Hz. [d] Chromatographisch konnten nur (8a), (9f), (9g), (9i), (9k) nachgewiesen werden; Nachweisgrenze <1:19. [e] Die Daten literaturbekannter Verbindungen sind in Einklang mit Literaturdaten; (8a): P. W. Austin, F. E. Hardy, J. Buchanan, J. Baddiley, J. Chem. Soc. 1964, 2128; (8d), (9d): G. Wulff, U. Schröder, J. Wichelhaus, Carbohydr. Res. 72, 280 (1979); (9f): J. Michel, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1978; (9g): siehe [3]; (9i): I. Karasawa, R. Onishi, Nippon Nogei Kagaku Kaishi 35 (8), 707 (1961); Chem. Abstr. 63, 5729e (1965); (9j): T. Ogawa, K. Katano, M. Matsui, Carbohydr. Res. 70, 37 (1979). [f] Drehwert des 5:1-Gemisches. [g] Aus dem ¹H-NMR-Spektrum nicht zu ermitteln. [h] Amorphes Produkt.

das stereochemische Ergebnis ist allerdings noch nicht bei allen Beispielen optimiert. Das besonders bequem zugängliche, acetylgeschützte α -Imidat (7) reagiert unter Bortrifluorid-Ether-Katalyse ausschließlich zu den β -Glykosiden und β -Disacchariden (9i)–(9k). Damit steht auch eine sehr einfache Methode zur Synthese von β -Glucopyranosiden zur Verfügung.

Arbeitsvorschrift

(2)–(7): Zur Lösung von 10 mmol (1) in 50 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur 10 mmol Ketenimin und 0.1–0.2 mol Natriumhydrid bzw. 3.5 ml Trichloracetonitril und 10 mmol Natriumhydrid gegeben. Nach einiger Zeit [(2): 35 h, (3): 24 h, (4): 5 h, (5): 3 d, (6): 2 h, (7): 20 min] wurde abfiltriert, eingeengt und über eine kurze Säule filtriert [(2)–(5): Basisches Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I), Laufmittel: Dichlormethan: Ether = 1:1; (6): Silicagel, Petrolether (tief): Ether = 3:2; (7): Silicagel, Ether]. (5) wurde außerdem an Silicagel säulenchromatographisch (Petrolether (tief): Ether = 3:2) gereinigt.

Eingegangen am 15. Februar 1980 [Z 559]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] G. Wulff, G. Röhle, Angew. Chem. 86, 173 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 157 (1974).

[2] Grundsätzlich verschieden davon ist die Disaccharidbildung durch 1-O-Alkylierung, welche weder Halogenosen noch Schwermetallsalze benötigt: R. Schmidt, M. Reichrath, Angew. Chem. 91, 497 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 466 (1979).

[3] Siehe dazu auch: S. Shoda, T. Mukaiyama, Chem. Lett. 1979, 847.

[4] J. R. Pougny, J.-C. Jaquinet, M. Nassr, M. L. Milat, P. Sinay, J. Am. Chem. Soc. 99, 6762 (1977).

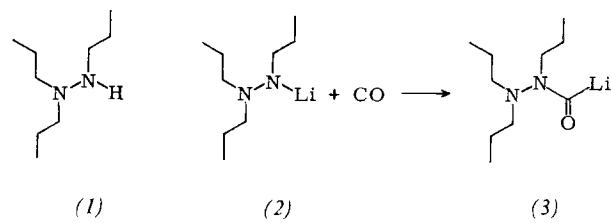
[5] J. Michel, Untersuchungen zur Dissertation.

[6] D. G. Neilson in S. Patai: The Chemistry of Amidines and Imides. Wiley, London 1975, S. 385.

Tripropylcarbazoyllithium

Von Valentin Rautenstrauch und François Delay^[1]

Können durch strukturelle Modifikationen synthetisch brauchbare Acyllithium-Verbindungen^[1] entwickelt werden? Zur weiteren Beantwortung dieser zuerst von Schöllkopf und Beckhaus^[2] gestellten Frage haben wir Synthese und Reaktionen von Tripropylcarbazoyllithium (3) untersucht.



(3) lässt sich glatt durch Carbonylieren von Lithium-tripropylhydrazid (2) in Tetrahydrofuran (THF)/Hexan-Lösung^[3] (ca. 0.5 M) bei ca. –75 °C und Normaldruck herstellen und durch Abfangreaktionen nachweisen. (2) wird durch Lithieren von Tripropylhydrazin (1)^[4] mit *n*-Butyllithium erhalten. (3) ist gegenüber CO inert (vgl. ^[1c]), reagiert aber bei ca. –75 °C rasch^[5] und eindeutig mit Aldehyden und Ketonen: Zugabe der Reaktanden [0.7–1.2 mol pro mol (2) bzw. (1)] zur Lösung von (3) und anschließende Hydrolyse führt zu den Hydroxycarbohydraziden (4)–(8) [hochsiedende Öle,

[*] Dr. V. Rautenstrauch [+], Dr. F. Delay
Firmenich SA, Forschungslaboratorien
Postfach 239, CH-1211 Genève 8 (Schweiz)

[+] Korrespondenzautor.