

Abb. 3. Ausschnitt aus dem kooperativen Wasserstoffbrückenbindungssystem in 2. Die O-Atome von Wassermolekülen sind mit O' abgekürzt; die Wasserstoffbrückenumgebung der fett gedruckten Atome ist vollständig angegeben, O_3 , O' , O_2 und O_3' sind außerdem Liganden an Li. Die kristallographischen Symmetrieelemente 2_1 und $\bar{1}$ sind durch die entsprechenden Symbole gekennzeichnet. In der homodromen Schraube um 2_1 ist der Beginn einer neuen Windung durch eine Schlangenlinie markiert.

und auch für alle übrigen Zuckerkohole, die nur Hydroxygruppen und keine stark bindenden Alkoxidfunktionen als Aczeptoren enthalten, werden daher im Kristall keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen gefunden^[4].

Die laterale Ordnung der Anionenstäbe zu einer dreidimensionalen Struktur wird in den Kristallen beider Verbindungen durch weitere Strukturfragmente vermittelt, die auch in anderen Kristallstrukturen zu ausgedehnten Baumotiven führen, auch wenn in diesen keine polymeren Muster vorgegeben sind. In 1 sind dies Stränge kantenverknüpfter Hexaaquanatrium-Oktaeder^[5a] sowie kooperative Verbände aus Wassermolekülen^[5b] (Abb. 1 oben). In 2 winden sich um die 2_1 -Achsen entlang [010] homodrome Schrauben aus Wassermolekülen, die durch unmittelbare Anbindung sowohl an die Lithium-Kationen als auch an die parallel verlaufenden Cuprat-Ionen die dreidimensionale kristalline Ordnung organisieren. Die Bedeutung dieses eindimensionalen unendlichen, kooperativen Systems für die Struktur wird dadurch unterstrichen, daß weitere kooperative Sequenzen in die Schraube hineinlaufen und diese verlassen – auch die charakteristische intramolekulare $O-H \cdots O^-$ -Bindung liegt nicht isoliert vor, sondern sie ist in dieses System eingebettet (Abb. 3).

Die beiden hier vorgestellten Koordinationspolymere gehören zur Substanzklasse der metallhaltigen Polymere, die wegen ihrer (erhofften) Materialeigenschaften (z.B. besondere magnetische Effekte, Aufbau nematischer Phasen) Interesse beanspruchen^[6]. Als Polyolatokomplexe sind sie darüber hinaus aus wohlfeilen Edukten einfach herstellbare, in wäßriger-alkalischem Medium protolysestabile Alkoxide. Um eine gewünschte komplexe Struktur zu konzipieren, ist zu beachten, daß die Abfolge der Säurekonstanten nicht mit den Verhältnissen bei Mineralsäuren zu vergleichen ist. Die Säurekonstanten der einzelnen Stufen scheinen nur wenig verschieden zu sein. Typisch für die Komplexchemie der Polyole ist die *mehrfache* Deprotonierung zum Polyolatliganden – auch in wäßriger Lösung. Lediglich

die Protonen aus intramolekularen $O-H \cdots O^-$ -Strukturfragmenten stehen nicht ohne weiteres zur Verfügung.

Eingegangen am 2. März 1994 [Z 6720]

- [1] a) W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem. 1994*, **106**, 936–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994*, **33**, 884–887; b) M. Achternbosch, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, **50**, 175–178.
- [2] 1: Blaues, nadelförmiges Bruchstück aus einem beim Eindampfen einer stöchiometrisch zusammengesetzten Lösung erhaltenen, strahligen Aggregat, $0.32 \times 0.07 \times 0.04 \text{ mm}^3$, triklin, $P\bar{1}$; $a = 680.9(5)$, $b = 946.9(8)$, $c = 950.0(9)$ pm, $\alpha = 95.04(7)$, $\beta = 90.57(7)$, $\gamma = 106.76(6)$, $V = 583.8(9) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.604(2) \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, STOE-IPDS-Flächendetektor, M_{OK} (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$), $T = 200 \text{ K}$; 4047 hkl gemessen, 1912 hkl unabhängig und berücksichtigt, 1440 hkl mit $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$, Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur, $\mu = 1.058 \text{ mm}^{-1}$, Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 (SHELXL), 180 Parameter, H-Atome an C in berechneter Lage mit gemeinsamem U, an O-Lageparameter frei, gemeinsames U, Verfeinerung mit "antibumping constraint" ($d(O-H)_{\text{min.}} = 64 \text{ pm}$); bei den nicht an Na gebundenen Wassermolekülen O1 und O2 (Abb. 1 oben) wurde nur das auf ein Alkoxid-O-Atom gerichtete H-Atom lokalisiert; das zweite H-Atom ist offensichtlich Teil eines kooperativen Wasserstoffbrückenbindungssystems, das in geordneter Aufstellung mit der Symmetrie der Raumgruppe nicht verträglich ist; eine Ordnung wäre im Sinne eines isomorphen Übergangs unter Verdopplung von c möglich, die Kristallqualität ließ eine röntgenographische Prüfung jedoch nicht zu; $R(F)_{\text{obs.}} = 0.057$, $wR(F^2) = 0.151$, $S = 1.081$, $\Delta\varrho_{\text{max.}} = 0.71 \times 10^{-6} \text{ epm}^{-3}$. – 2: Kristallisation wie bei 1; blaues Plättchen, $0.20 \times 0.20 \times 0.03 \text{ mm}^3$, monoklin, $C2/c$; $a = 1505.6(6)$, $b = 691.7(2)$, $c = 1823.5(9)$ pm, $\beta = 104.06(4)$, $V = 1842.1(13) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.5711(9) \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $T = 200 \text{ K}$; 3594 hkl gemessen, 1493 hkl unabhängig und berücksichtigt, 1235 hkl mit $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$, $\mu = 1.258 \text{ mm}^{-1}$, 150 Parameter, $R(F)_{\text{obs.}} = 0.052$, $wR(F^2) = 0.153$, $S = 1.111$, $\Delta\varrho_{\text{max.}} = 0.78 \times 10^{-6} \text{ epm}^{-3}$, alle anderen Angaben wie bei 1. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400680 (1) und CSD-400683 (2) angefordert werden.
- [3] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem. 1993*, **105**, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993*, **32**, 852–854.
- [4] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**, S. 176 (S. 38–39 erläutert den Begriff homodrom).
- [5] Beispiele bei niedermolekularen Polyolatkomplexen: a) N. Habermann, G. Jung, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, **125**, 809–814; b) siehe Lit. [1b].
- [6] C. U. Pittman, C. E. Carraher, J. E. Sheats, M. D. Timken, M. Zeldin in *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials* (Hrsg.: J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittman, M. Zeldin, B. Curell), Plenum, New York, **1990**, S. 1–27.

Thianickelacyclen durch Ringöffnung cyclischer Thioether und ihre Carbonylierung zu Thioestern**

Phillip T. Matsunaga und Gregory L. Hillhouse*

Bei der CO_2 -Fixierung in anaeroben Bakterien spielt Nickel wahrscheinlich eine Schlüsselrolle bei der Synthese des Acetyl-Coenzymes A (Acetyl-CoA) durch das Metalloenzym Kohlenmonoxid-Dehydrogenase. Die Mehrzahl der Untersuchungen über die CO-Dehydrogenase wurde an den Essigsäurebildenden Bakterien *Clostridium thermoaceticum* und *Autobacterium*

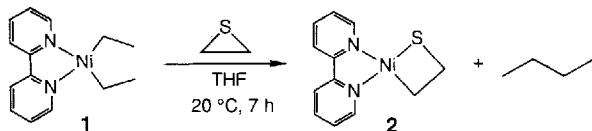
[*] Prof. G. L. Hillhouse, Dr. P. T. Matsunaga
Searle Chemistry Laboratory, Department of Chemistry
The University of Chicago
5735 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)
Telefax: Int. + 312/702-0805

[**] Diese Arbeit wurde durch die U.S. National Science Foundation (Grant CHE-9200943 an G. L. H.) gefördert.

woodii durchgeführt, man findet dieses Enzym aber auch in einigen methanogenen, sulfatreduzierenden und photosynthetischen Bakterien^[1]. ESR-spektroskopische Daten zeigen, daß Nickelzentren an der Bindung von CO, das als C1-Atom in das neu gebildete Acetyl-CoA eingebaut wird, beteiligt sind, und EXAFS-Daten weisen auf das Vorliegen eines vierfach koordinierten Ni-Atoms mit N- und S-Donorliganden in der Koordinationssphäre hin. Obwohl die Biosynthese von Acetyl-CoA wahrscheinlich an mehreren Stellen und nicht an einem einzigen Ni-Zentrum des nativen Enzyms abläuft, berichten wir hier über die Herstellung einfacher Ni-Komplexe, die Bipyridin- (bpy), Alkyl- und Thiolatoliganden enthalten. Einer dieser Komplexe reagiert mit CO zu einem Thioester, wobei diese Umwandlung analog zu der entsprechenden an der Biosynthese von Acetyl-CoA-beteiligten Reaktion verläuft. Holm et al. synthetisierten Ni-Komplexe, die die Bindungsstelle der CO-Dehydrogenase nachbilden, und fanden einen alternativen Syntheseweg zu Thioestern^[2].

Wir konnten vor kurzem zeigen, daß das O-Atom von N_2O auf Alkylnickelkomplexe übertragen werden kann, wobei stabile, sonst unzugängliche Ni-Alkoxide mit β -H-Atomen entstehen^[3]. Da N_2S als Quelle für S-Atome nicht verfügbar ist, untersuchten wir cyclische Thioether als Vorstufen von Thiolatnickelkomplexen. Diese Strategie erschien uns reizvoll, da Reaktionen wie die Abspaltung von Schwefel aus Ethylensulfid oder die Ringöffnung von Thietan und Tetrahydrothiophen durch Übergangsmetallcluster bekannt sind^[4, 5].

Der Ni^{II} -Komplex **1**^[6] reagiert mit Ethylensulfid zum monomeren Thiamettallacyclus **2** als einzige lösliche Komplexe in



30 % Ausbeute, wobei Butan reduktiv eliminiert und das Episulfid unter Ringöffnung addiert wird (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1)^[7]. Überschüssiges Nickel fällt als NiS aus. Obwohl einige Ni-Thiolate bereits bekannt sind^[8], wurden cyclische Derivate wie **2** bisher noch nicht beschrieben.

Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umsetzung von **1** zu **2** wahrscheinlich die reduktive Eliminierung von Butan aus **1** ist, untersuchten wir die Reaktion des Ni^0 -Komplexes **3** ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$)^[9] mit Ethylensulfid. Diese Umwandlung von **3** zu **2** ergibt unter wesentlich milder Bedingungen (0°C , 30 min) **2** in 21 % Ausbeute. Wiederum fiel das meiste Ni als NiS aus, wobei Ethylen als Nebenprodukt nachgewiesen wurde. Dies stimmt mit anderen Arbeiten überein, in denen mit **3** Schwefel aus Dibenzothiophen entfernt werden konnte, wobei als metallhaltiges Produkt ebenfalls NiS entsteht^[10].

Propylensulfid reagiert mit **3** zu einer 6:1-Mischung von **4** und **5** in einer Gesamtausbeute von 22 %. Sterische Faktoren scheinen hier die Produktverteilung zu bestimmen, da bevorzugt die S-C-Bindung zum C-Atom ohne Methylsubstituenten gespalten wird, so daß **4** als Hauptprodukt entsteht.

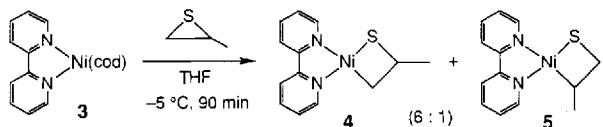


Tabelle 1. Physikalische Daten der Komplexe **2**, **4** und **6** [a].

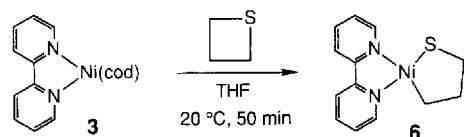
2: Blaue Kristalle; ${}^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.93$ (t, 2 H, NiCH_2), 4.18 (t, 2 H, SCH_2), 6.34 (t, 1 H, bpy), 6.39 (t, 1 H, bpy), 6.65 (t, 2 H, bpy), 6.78 (t, 1 H, bpy), 6.87 (t, 1 H, bpy), 8.10 (d, 1 H, bpy), 8.77 (d, 1 H, bpy); ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -19.0, 33.0, 119.3, 120.5, 125.4, 125.9, 133.1, 135.3, 146.0, 146.7$; korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SNi}$; Molekulargewicht: $M_{\text{ber.}} = 275$, $M_{\text{gef.}} = 260$.

4: Blaue Kristalle; ${}^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.53$ (t, 1 H, NiCHH), 1.26 (dd, 1 H, NiCHH), 1.87 (d, 3 H, CH_3), 4.41 (m, 1 H, SCH), 6.38 (t, 2 H, bpy), 6.74 (t, 2 H, bpy), 6.81 (t, 1 H, bpy), 6.92 (t, 1 H, bpy), 8.11 (d, 1 H, bpy), 8.74 (d, 1 H, bpy); ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -5.1, 31.3, 43.0, 119.4, 120.6, 125.4, 125.9, 133.1, 135.3, 146.0, 146.9$; korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SNi}$; $M_{\text{ber.}} = 289$, $M_{\text{gef.}} = 260$.

6: Blaue Kristalle; ${}^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.29 - 2.36$ (m, 4 H, CH_2), 3.10 (t, 2 H, SCH_2), 6.31 (t, 1 H, bpy), 6.34 (t, 1 H, bpy), 6.63 (d, 2 H, bpy), 6.72 (t, 1 H, bpy), 6.84 (t, 1 H, bpy), 8.42 (d, 1 H, bpy), 9.40 (d, 1 H, bpy); ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 29.4, 32.2, 42.3, 119.5, 120.5, 125.0, 125.7, 133.5, 135.4, 147.6, 150.6$; korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SNi}$; $M_{\text{ber.}} = 289$, $M_{\text{gef.}} = 313$.

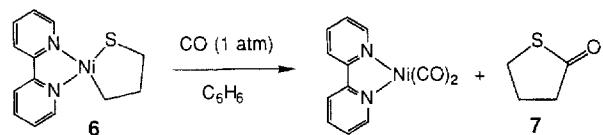
[a] Die ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 500 MHz, die ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei 125.8 MHz in C_6D_6 -Lösungen bei 20°C aufgenommen. Die Molekulargewichte wurden in THF mit der Signer-Methode bestimmt [14].

Aus dem cyclischen Thioether Thietan und **3** bildet sich das Thiamettallacyclopantan **6** in 47 % Ausbeute. Tetrahydrothiophen reagiert dagegen nicht mit **3**, wahrscheinlich weil die Ring-



spannung im Fünfring nicht ausreicht, um die C-S-Bindung zu spalten. Darüber hinaus finden keine Umsetzungen von **3** mit den analogen Sauerstoffverbindungen Propylenoxid, Oxetan und Tetrahydrofuran statt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die C-O-Bindungsstärke in cyclischen Ethern größer als die der C-S-Bindung in cyclischen Thioethern ist. Bei reaktiveren cyclischen Substraten wie cyclischen Anhydriden wird die C-O-Bindung gespalten^[11].

Es ist bekannt, daß bei der Carbonylierung von $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{R})(\text{OR})]\text{-Komplexen}$ $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{CO})_2]$ und Ester gebildet werden^[3, 12]. Analog haben wir **6** mit CO zu $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{CO})_2]$ und γ -Thiobutyrolacton **7** umgesetzt^[13], wobei keine Zwischenprodukte spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Somit



gibt es keine mechanistischen Anhaltspunkte, ob CO vor der reduktiven Eliminierung des Thiobutyrolactons in die Ni-S- oder die Ni-C-Bindung inseriert. Nach der Isolierung erhält man **7** in der relativ geringen Ausbeute von 28 %. Dies hängt möglicherweise mit der Tendenz der Thiobutyrolactone zusammen, besonders jener mit geringer Ringgröße, leicht zu polymerisieren. Die Reaktion von **2** mit CO ergibt unter ähnlichen Bedingungen, wahrscheinlich wegen der extrem hohen Ringspannung im erwarteten Thioester, kein einheitliches Produkt.

Wir werden die Reaktionen dieser Thiamettallacyclen weiter untersuchen und andere cyclische Substrate einsetzen, um abschätzen zu können, wie groß die Substratkompabilität dieser Ringöffnungsreaktionen ist.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon mit den üblichen Schlenk- und Hochvakuum-Techniken sowie mit wasserfreien und luftfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

2: (Methode A): Zu einer Lösung von **1** (0.250 g, 0.916 mmol) in 10 mL THF wurde mit einer Spritze tropfenweise Ethylensulfid (54.5 μ L, 0.916 mmol) gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 7 h gerührt, wobei eine Farbänderung von Grün nach Blau auftrat. Anschließend filtriert man ab, wasch den Rückstand mit THF (3×5 mL), engte das Filtrat auf 5 mL ein und füllte das Produkt durch Zugabe von 5 mL Pentan aus. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen (3×5 mL) und das verbleibende Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Man erhielt 0.076 g (0.28 mmol, 30%) von **2** als dunkelblaue Mikrokristalle.

Methode B: **2** wurde in einer Ausbeute von 21 % aus **3** nach dem oben beschriebenen Verfahren bei 0°C und 30 min Reaktionszeit hergestellt.

4, 5, 6: Alle Verbindungen wurden analog **2** hergestellt. Reaktionsbedingungen sind in den Reaktionsgleichungen, Ausbeuten im Text angegeben.

7: Eine Lösung von **6** (0.050 g, 0.17 mmol) in 1 mL C_6D_6 wurde Kohlenmonoxid (1 atm) ausgesetzt. Nach 30 min wurde der CO-Überschuß entfernt und die flüchtigen Bestandteile von $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{CO})_2]$ durch Vakuum-Transfer abgetrennt. Die mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (mit Ferrocen als internem Standard) ermittelte Ausbeute von **7** betrug 0.047 mmol (28%). Das Produkt wurde durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

Eingegangen am 22. März,
veränderte Fassung am 13. Mai 1994 [Z 6785]

- [1] S. W. Ragsdale, H. G. Wood, T. A. Morton, L. G. Ijungdahl, D. V. DerVartanian in *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster), VCH, Weinheim, 1988, Kap. 14.
- [2] P. Stavropoulos, M. Carrie, M. C. Muetterties, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5385; P. Stavropoulos, M. C. Muetterties, M. Carrie, R. H. Holm, *ibid.* **1991**, *113*, 8485.
- [3] P. T. Matsunaga, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2075.
- [4] R. D. Adams, J. E. Babin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3418; R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *ibid.* **1986**, *25*, 4514.
- [5] R. D. Adams, M. P. Pompeo, *Organometallics* **1990**, *9*, 1718; *ibid.* **1992**, *11*, 2281; R. D. Adams, M. P. Pompeo, W. Wu, J. H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8207.
- [6] T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morisaki, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5198.
- [7] **2** entsteht auch bei der Reaktion von $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Bu})_2]$ mit Ethylensulfid, was darauf hinweist, daß die Ethylenheit im Metallacyclus nicht einer der Ethylgruppen von **1** entspricht.
- [8] L. Sacconi, I. Mani, A. Bencini in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1987, Kap. 50; B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769.
- [9] K. I. Han, A. M. Piotrowski, J. J. Eisch in *Organometallic Syntheses*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, Amsterdam, 1986, S. 112.
- [10] J. J. Eisch, L. E. Hallenbeck, K. I. Han, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2963.
- [11] E. Uhlig, G. Fehske, B. Nestler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *465*, 141; K. Sano, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1983**, *115*; R. Fischer, B. Nestler, H. Schütz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 111; R. Fischer, D. Walther, G. Braunlich, B. Deutscher, W. Ludwig, H. Bandmann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 395.
- [12] S. Komiya, Y. Akai, K. Tanaka, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Organometallics* **1985**, *4*, 1130.
- [13] Eine Mischung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ katalysiert die Carbonylierung von Thietan zu γ -Thiobutyrolacton (60 atm CO, 125°C , 2 d): M.-D. Wang, S. Calet, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 20.
- [14] R. Signer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1930**, *478*, 246; E. P. Clark, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1941**, *13*, 820.

Ein neuer Ansatz zur stereoselektiven Synthese von β -Mannosiden

Yukishige Ito und Tomoya Ogawa *

Von den bei der Synthese von Oligosacchariden zu lösenden Problemen gilt der Aufbau von β -Mannosiden als besondere Herausforderung. Ein β -Mannoserest, der an die C-4-Position von *N*-Acetylglucosamin (GlcNAc) gebunden ist, bildet die Grundstruktur von Asparagin(Asn)-verknüpften Oligosacchariden^[1]. Die Bildung einer solchen glycosidischen Verknüpfung ist daher von allgemeiner Bedeutung für die Synthese von Glykokonjugaten. Wegen der 1,2-*cis*-Anordnung und der stereochemisch ungünstigen äquatorialen C-O-Verknüpfung am anomeren Zentrum lassen sich β -Mannoside mit konventionellen Methoden nur schwer aufbauen^[2]. Obgleich die Methode mit unlöslichen Silberkatalysatoren (Ag-Silikat oder -zeolith) einen Zugang zu den gewünschten Verbindungen ermöglicht^[3], hängt das Ausmaß der β -Selektivität dabei stark von der Reaktivität des Substrats ab. Infolgedessen ist die Wahl der Schutzgruppen sowohl für den Glycosyldonor als auch für den Acceptor (Agllycon) der bestimmende Faktor für einen selektiven Reaktionsverlauf^[4]. Darüber hinaus ist bei diesem Verfahren ein sehr instabiles Bromid als Donor erforderlich, so daß die Anwendung moderner Glycosidierungsverfahren^[5], die an komplexe Oligosaccharidsynthesen besser angepaßt sind als an die konventionelle, auf Halogeniden basierende Methode, im wesentlichen ausgeschlossen ist.

Ein neuartiges Konzept, die sogenannte Aglycon-Abspaltung (aglycon delivery), wurde von Barresi und Hindsgaul^[6], später von Stork und Kim^[7, 8] beschrieben. Zwar kann in beiden Arbeiten die Stereochemie vollständig kontrolliert werden, aber es müssen jeweils auch recht empfindliche Zwischenprodukte (Isopropenylether oder Alkoxychlorosilane) gehandhabt werden. Darüber hinaus kann die gesamte Reaktionsfolge nur mit wenigen Schutzgruppen durchgeführt werden.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wollten wir *p*-Methoxybenzylether (PMB-Ether) als stereokontrollierende Elemente einsetzen. Die PMB-Gruppe wird in der organischen Synthese im allgemeinen als Schutzgruppe für Alkoholfunktionen eingesetzt. Sie kann oxidativ mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ)^[9] oder Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN)^[10] abgespalten werden, sehr wahrscheinlich über ein Oxacarbenium-Ion **I** als Zwischenstufe (Schema 1). Nach unserer Strategie sollte der Mannosyldonor **II**, an dessen C-2-Position eine PMB-Gruppe gebunden ist, mit einem Alkohol in Gegenwart von DDQ und unter Wasserausschluß das gemischte Acetal **III** liefern^[11]. Nach anschließender Aktivierung der anomeren Position sollte das β -Mannosid **IV** entstehen. Um diesen Ansatz zu erproben, wurde das Mannosylfluorid **1**^[12], wie in Schema 2 dargestellt, in sechs Stufen und einer Gesamt ausbeute von 65 % aus dem bekannten Orthoester **2** synthetisiert.

Für die β -Mannosidierung wurde **1** als Glycosyldonor eingesetzt, wobei dessen Reaktion mit den Alkoholen **3a–c** in CH_2Cl_2 in Gegenwart von DDQ und Molekularsieb (4 Å) glatt verlief. Das entsprechende gemischte Acetal wurde ohne Reinigung mit $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3(\text{AgOTf})$ und SnCl_2 in Gegenwart von

[*] Prof. Dr. T. Ogawa^[1+1], Dr. Y. Ito
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)
Wako-shi, Saitama 351-01 (Japan)
Telefax: Int. + 48/462-4680

[+] 2. Adresse: Department of Cellular Biochemistry
Faculty of Agriculture, The University of Tokyo
Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)