

phoratome unterschiedlich substituiert sind und so ein AB-System ergeben. Die Kopplungskonstanten J_{PP} und die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 aufgeführt; dabei ist der Unterschied zwischen den beiden diastereomeren Menthylverbindungen bemerkenswert. Im Massenspektrum der meisten Verbindungen 3 ergeben die Fragment-Ionen bei $m/z (M - R_2P)^{\pm}$ die Basislinie.

Eingegangen am 4. August 1982 [Z 119]

- [1] W. J. Richter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 292; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 739.
- [2] A. Bond, M. Green, S. C. Pearson, *J. Chem. Soc. B* 1968, 929.
- [3] Arbeitsvorschrift: Zu 7.8 g Magnesium-Butadien 2 [4] (35 mmol) in 60 mL wasserfreiem Toluol werden bei 0 °C während 2 h 8.7 g Chlordiisopropylphosphan 1b (57 mmol) in 20 mL Toluol getropft. Man läßt 16 h röhren, gibt ca. 2.5 mL wasserfreies Dioxan zu und filtriert ausgefallenes $MgCl_2$ -Dioxan ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum wird der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Man erhält bei 96 °C eine farblose Fraktion von 4.7 g (58%) 3b.
- [4] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201.

Neue metastabile Germanium-Modifikationen *allo*-Ge und 4H-Ge aus Li_7Ge_{12}

Von Andreas Grüttnner, Reinhard Nesper und
Hans Georg von Schnerring*

Professor Albrecht Rabenau zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine erneute Untersuchung der binären Systeme $Li-Si^{[1]}$ und $Li-Ge^{[2,3]}$ führte zur Entdeckung der Phase Li_7Ge_{12} ; sie entsteht aus den Elementen beim Abkühlen einer stöchiometrischen Schmelze in Form blättchenförmiger, metallisch grauer Kristalle (Ta-Tiegel; Ø bis zu 3 cm; $T_{max} = 1025$ K). Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit einer Struktur (Fig. 1), die durch ein komplex aufgebautes zweidimensional unendliches Polyanion $2[Ge_{12}^{7-}]$ charakterisiert ist^[5]. Eines der Li-Atome befindet sich in einem Ge-Käfig des Polyanions, die anderen sechs sind zwischen die Ge-Schichten eingelagert [Pmn2₁ (Nr. 31); $a = 11.541(3)$, $b = 8.073(2)$, $c = 15.359(4)$ Å; $Z = 4$; 1788 hkl ; $R = 0.07$]. Die herausragende chemische Eigenschaft von Li_7Ge_{12} ist die spontane H_2 -Entwicklung bei der Reaktion mit protischen Solventien unter topotaktischer Bildung von *allo*-Germanium^[5], einer neuen metastabilen Ge-Modifikation^[4]. H_2 tritt dabei streng parallel zu den Schichten des zweidimensionalen Anions aus; gleichzeitig findet eine Verknüpfung benachbarter Schichten unter Bildung einer dreidimensionalen Struktur statt (Fig. 1). *allo*-Ge entsteht bei diesen Reaktionen als graue metallisch glänzende Flitter oder Blättchen, die sich graphitartig verreiben lassen. Einkristalle von *allo*-Ge bilden sich bei der Umsetzung von Li_7Ge_{12} -Einkristallen mit Benzophenon in Tetrahydrofuran, wobei die streng topotaktische Entmetallierung von Li_7Ge_{12} zu Li^+ und den Radikalionen von Ph_2CO führt. Unter diesen milden Bedingungen werden mechanische Spannungen in *allo*-Ge-Kristallen weitgehend vermieden.

allo-Germanium ist ein diamagnetischer Halbleiter. Es kristallisiert orthorhombisch mit einer stark packungsgebrühten Struktur [Pmc₂₁ (Nr. 26); $a = n * 23.887(9)$, $b = 7.787(3)$, $c = 16.304(5)$ Å; $Z = 128$]. Das wesentliche Bauelement ist das ursprünglich zweidimensionale Polyanion von Li_7Ge_{12} , welches durch homonuclear verknüpfte vier-, drei- und zweibindige Atome vom Typ (4b)Ge⁰, (3b)Ge⁻ und (2b)Ge²⁻ aufgebaut war. Die bei der Entmetallierung frei gewordenen Valenzen sind durch Knüpfung

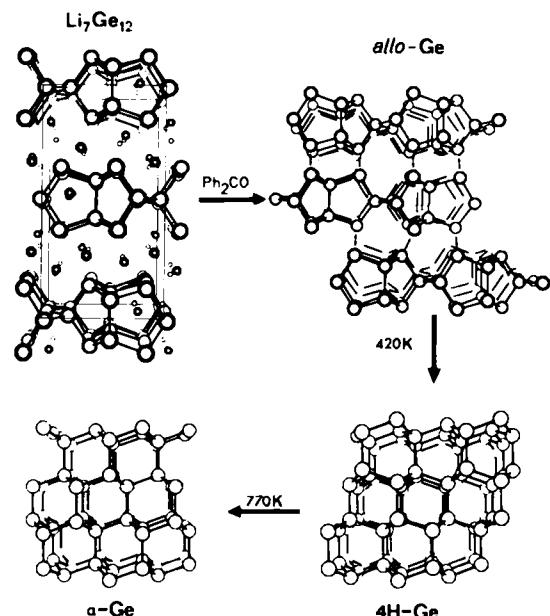


Fig. 1. Bildung der neuen metastabilen Ge-Modifikationen *allo*-Ge und 4H-Ge. *allo*-Ge (schematisch) wird in streng topotaktischer Reaktion aus Li_7Ge_{12} gebildet; es wandelt sich nicht direkt in α -Ge, sondern zuerst in 4H-Ge um, welches bisher nur auf diesem Wege erhalten wurde. Bei 770 K beginnt die langsame Phasentransformation von 4H-Ge nach α -Ge.

neuer Ge-Ge-Bindungen innerhalb der Schichten und zwischen benachbarten Schichten abgesättigt, so daß nur noch Atome vom Typ (4b)Ge⁰ vorliegen (Fig. 1).

Beim Erhitzen unter inerten Bedingungen wandelt sich *allo*-Ge bei 420 K exotherm und irreversibel in eine weitere metastabile Ge-Modifikation um. In dieser Form kristallisiert Germanium hexagonal mit der von der polymorphen Stapelvariante 4H-SiC bekannten Struktur. Die neue Modifikation 4H-Ge^[5] konnte bisher nur in Pulverform erhalten werden [P6₃mc (Nr. 186); $a = 3.989$, $c = 13.107$ Å; $Z = 8$; $c/a = 3.286$]. Beim weiteren langsamen Aufheizen beginnt bei 770 K die ebenfalls exotherm verlaufende Umwandlung von 4H-Ge in das stabile α -Ge. Bei schnellem Aufheizen schmilzt 4H-Ge bei 1198 K, also 10 K unterhalb von α -Ge. Die Bildung von *allo*-Ge aus Li_7Ge_{12} ermutigt zu verstärkten Aktivitäten bei der Suche nach metastabilen Formen der Elemente.

Eingegangen am 5. Juli 1982 [Z 82]

CAS-Registry-Nummern:
 Li_7Ge_{12} : 80188-08-5

- [1] H. G. von Schnerring, R. Nesper, K. F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 357.
- [2] A. Grüttnner, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Int. Union Crystallogr., 12. Int. Congr.*, Ottawa, Canada; *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) C 161.
- [3] A. Grüttnner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1982.
- [4] A. Grüttnner, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Dtsch. Pat.-Anm.* 3 109 229.2.
- [5] A. Grüttnner, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

Synthese eines Octasaccharids der Basissequenz von N-Glycoproteinen**

Von Hans Paulsen* und Rolf Lebuhn

Die Oligosaccharid-Kette **9** ist eine Basissequenz, die in vielen N-Glycoproteinen als Bauelement vorkommt^[1] und

[*] Prof. Dr. H. Paulsen, R. Lebuhn
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

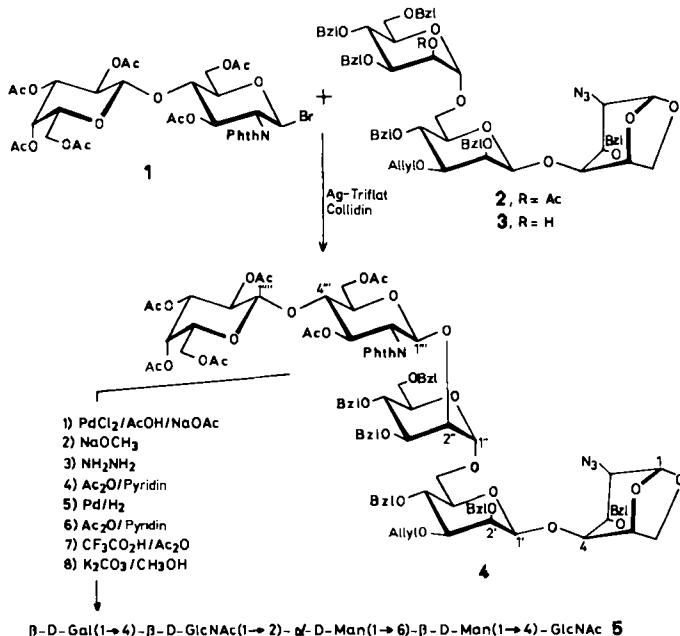
[**] Bausteine von Oligosacchariden, 42. Mitteilung. - 41. Mitteilung: H. Paulsen, M. Paal, *Carbohydr. Res.*, im Druck.

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. A. Grüttnner, Dr. R. Nesper
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

dort über eine Glucosamin-Einheit am reduzierenden Ende an L-Asparagin gebunden ist. Die beiden Lactosamin-Antennen mit den nicht reduzierenden Endgruppen sind in der Regel mit *N*-Acetyl-neuraminsäure besetzt^[1].

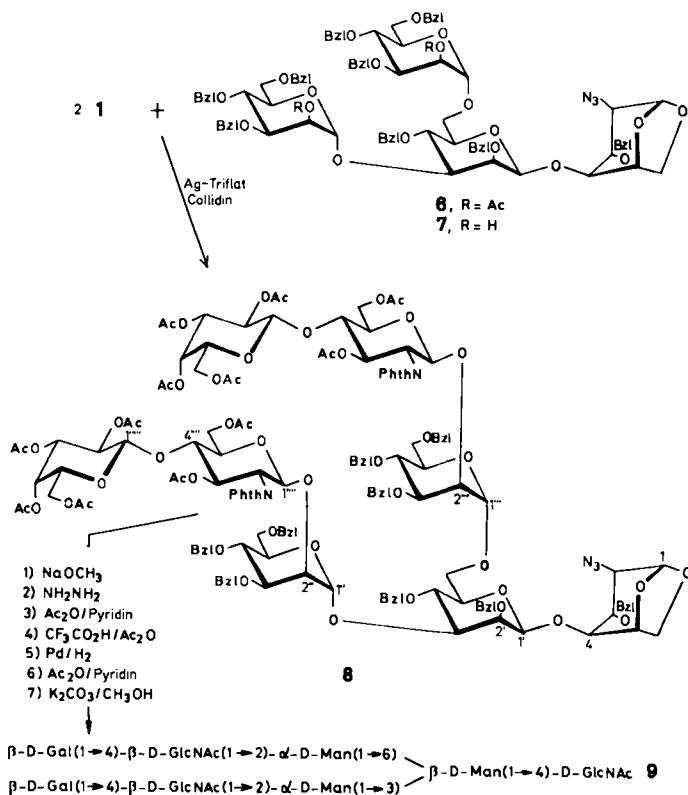
Die β -D-(1 \rightarrow 4)-mannosidische Bindung zum Glucosamin in **9** war bis vor kurzem nicht direkt zu synthetisieren. Erst kürzlich gelang uns unter Verwendung eines Silbersilikat-Katalysators^[2] die Herstellung der Saccharide **2** und **6**^[3], die als Edukte für die Oligosaccharide **5** und **9** benötigt wurden.

Das aus **2** erhältliche **3** (Schema 1) lässt sich mit dem Lactosaminbromid **1**^[4] in Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat (Ag-Triflat, CH_2Cl_2 , Collidin, -40°C) selektiv β -D-glycosidisch zum Pentasaccharid **4** (75%, $[\alpha]_D^{20} - 9.7$, $c = 1.2$ in CHCl_3) verknüpfen. Entblockierung von **4** gelingt wie folgt: Zunächst wird mit $\text{PdCl}_2/\text{AcOH}/\text{NaOAc}$ desalyliert (70%). Entacetylierung, Hydrazinspaltung der Phthalimidogruppe, Acetylierung und anschließende hydrogenolytische Spaltung der Benzylgruppen sowie Nachacetylierung führen zu einer vollständig acetylierten Verbindung (56%), die nur noch den 1,6-Anhydroring an der reduzierenden Einheit enthält. Dieser kann mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{Ac}_2\text{O}$ geöffnet werden (65%), so daß dann die Entacetylierung mit $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ bei 0°C das freie Saccharid **5**^[5] (90%, $[\alpha]_D^{20} + 6.0$, $c = 0.5$ in H_2O) liefert.



Schema 1. Phth = Phthaloyl.

Unter den Bedingungen der Reaktion von **1** mit **3** ist auch das aus **6** erhältliche **7** mit **1** (Molverhältnis 1:2) umzusetzen (Schema 2); unter stereoselektiver Knüpfung zweier β -D-glycosidischer Bindungen entsteht das Octasaccharid **8** (70%, $[\alpha]_D^{20} - 8.0$, $c = 1.1$ in CHCl_3), dessen Entblockierung in drei Schritten gelingt: Nach Entacetylierung, Hydrazinspaltung der Phthalimidogruppe und Nachacetylierung (77%) erfolgten im zweiten Schritt die 1,6-Anhydroringöffnung, die Hydrierung zur Abspaltung der Benzylethergruppen und zur Reduktion der Azidogruppe sowie die Nachacetylierung (40%). Schließlich wird mit K_2CO_3 in Methanol bei 0°C zum Glycoprotein-Baustein **9**^[5] entacetyliert (90%, $[\alpha]_D^{20} + 1.8$, $c = 1.0$ in H_2O). Unter diesen Bedingungen wandelt sich die reduzierende Glucosamin-Einheit nicht in das *manno*-Isomer um, was sonst bei alkalischem Desacetylierungen ähnlicher Gruppierun-



Schema 2. Phth = Phthaloyl.

gen leicht eintritt. Struktur und Verknüpfung aller hergestellten Oligosaccharide wurden durch Analyse der 400 MHz- ^1H -NMR-Spektren (zum Teil 2D-Spektren) ermittelt.

Eingegangen am 26. Juli,
ergänzt am 6. Oktober 1982 [Z 108]

- [1] J. Montreuil, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **37** (1980) 157.
- [2] H. Paulsen, O. Lockhoff, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3102.
- [3] H. Paulsen, R. Lebuhn, O. Lockhoff, *Carbohydr. Res.* **103** (1982) C 7.
- [4] M. M. Ponpipom, R. L. Bugianesi, T. Y. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1717; J. Arnarp, J. Lönngrén, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1000; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1981**, 2070.
- [5] 400MHz- ^1H -NMR-Daten (ausgewählt, bezogen auf HOD, $\delta = 4.64$, Solvens: D_2O): **5** (α -D-Anomer): $\delta = 5.07$ (1-H), 4.6 (1'-H), 4.78 (1''-H), 4.43 (1'''-H), 4.32 (1''''-H), 3.94 (2'-H), 3.96 (2''-H). **9** (α -D-Anomer): $\delta = 5.08$ (1-H), 4.6 (1'-H), 4.98 (1''-H), 4.80 (1'''-H), 4.44 (1''''-H), 4.33 (1'''''-H) (die zweite Lactosamin-Einheit zeigt die gleiche chemische Verschiebung für die beiden entsprechenden anomeren Protonen), 4.12 (2'-H), 4.05 (2''-H), 3.98 (2'''-H).

Synthese von Trisaccharid-Einheiten aus *N*-Acetylneuraminsäure und *N*-Acetyl-lactosamin**

Von Hans Paulsen* und Holger Tietz

Die *N*-glycosidisch an L-Asparagin gebundenen Glycoproteine enthalten ein Pentasaccharid-Kernstück mit einem verzweigten Endglied aus drei Mannosen. Beim Lactosamin-Typ sind hieran Lactosamin-Antennen gebunden, die endständig α -D-(2 \rightarrow 6)-glycosidisch *N*-Acetyl-D-neuraminsäure (NANA) tragen. Das Trisaccharid α -D-

[*] Prof. Dr. H. Paulsen, H. Tietz

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Bausteine von Oligosacchariden, 43. Mitteilung. – 42. Mitteilung: H. Paulsen, R. Lebuhn, *Angew. Chem.* **94** (1982) 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) Nr. 12.