

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 ($M - R_2P$)⁺ 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 rühren, gibt ca. 2.5 mL wasserfreies Dioxan zu und filtriert ausgefallenes $MgCl_2 \cdot Dioxan$ ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum 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 Grüttner, Reinhard Nesper und
Hans Georg von Schnering*

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 $[Ge_{12}^{7-}]$ charakterisiert ist^[5]. Eines der Li-Atome befindet sich in einem Ge-Käfig des Polyanions, die anderen sechs sind zwischen die Ge-Schichten eingelagert [$Pmn2_1$ (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 Solventen 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 Radikalanionen 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 packungsgeordneten Struktur [$Pmc2_1$ (Nr. 26); $a = n \cdot 23.887(9)$, $b = 7.787(3)$, $c = 16.304(5)$ 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

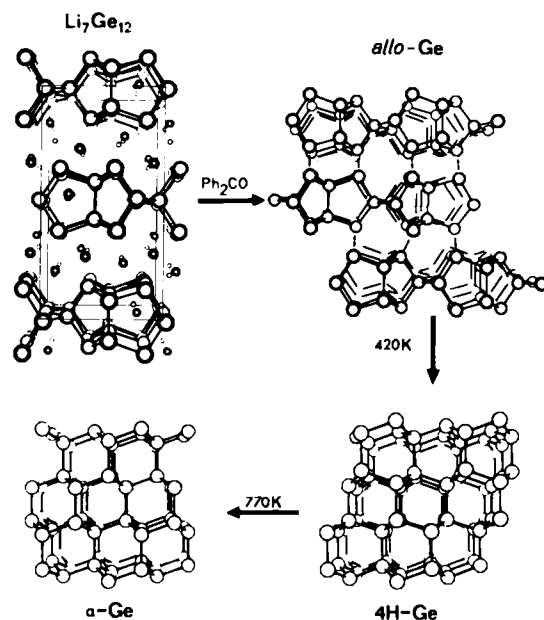


Fig. 1. Bildung der neuen metastabilen Ge-Modifikationen allo-Ge und 4H-Ge. allo-Ge (schematisch) wird in streng topotaktischer Reaktion aus Li_7Ge_{12} gebildet; es wandelt sich nicht direkt in α -Ge, sondern zuerst in 4H-Ge um, welches bisher nur auf diesem Wege erhalten wurde. Bei 770 K beginnt die 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 [$P6_3mc$ (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 Schnering, R. Nesper, K. F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 357.
 [2] A. Grüttner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Int. Union Crystallogr.*, 12. Int. Congr., Ottawa, Canada; *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) C 161.
 [3] A. Grüttner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1982.
 [4] A. Grüttner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Dtsch. Pat.-Anm.* 3 109 229.2.
 [5] A. Grüttner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

Synthese eines Octasaccharids der Basissequenz von N-Glycoproteinen**

Von Hans Paulsen* und Rolf Lebuhr

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

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

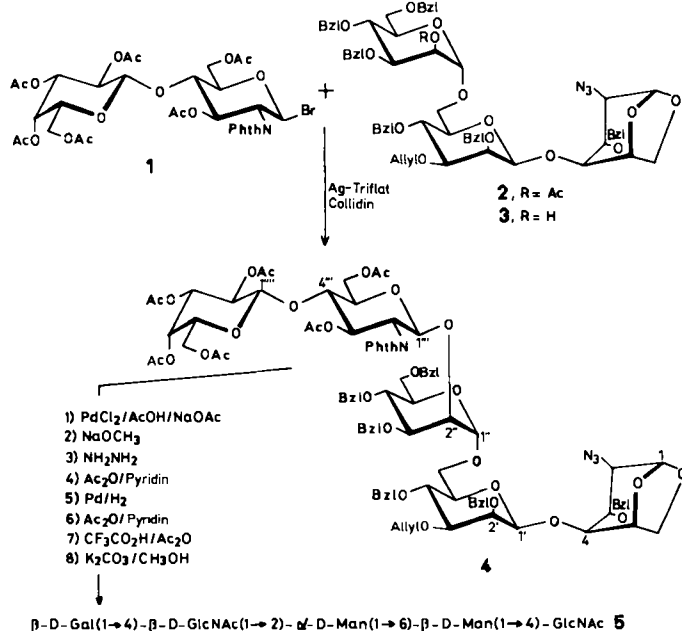
[**] Bausteine von Oligosacchariden, 42. Mitteilung. - 41. Mitteilung: H. Paulsen, M. Paal, *Carbohydr. Res.*, im Druck.

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. A. Grüttner, 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].

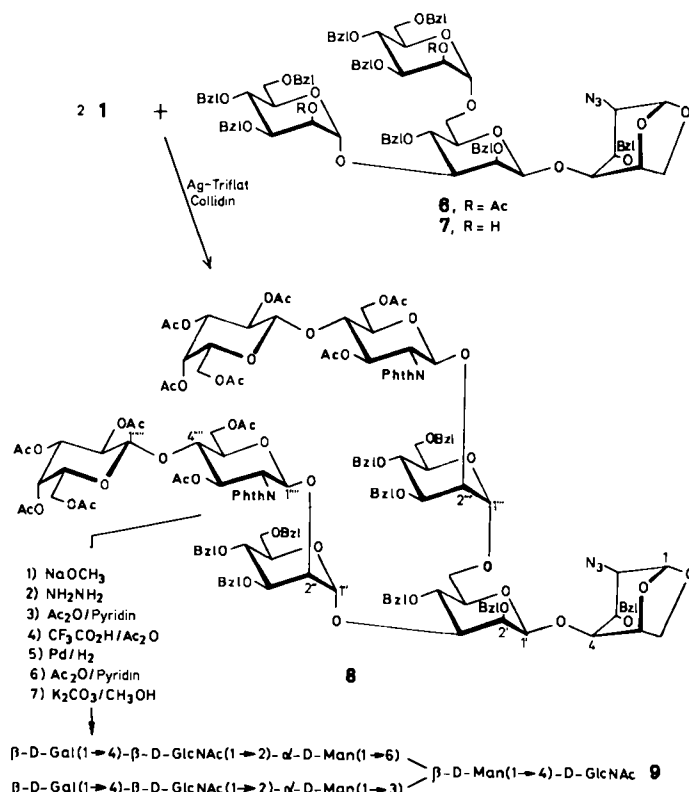
Die β -D-(1 \rightarrow 4)-mannosidische Bindung zum Glucosamin in **9** war bis vor kurzem nicht direkt zu synthetisieren. Erst kürzlich gelang uns unter Verwendung eines Silbersilicat-Katalysators^[2] die Herstellung der Saccharide **2** und **6**^[3], die als Edukte für die Oligosaccharide **5** und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

Das aus **2** erhaltliche **3** (Schema 1) läßt sich mit dem Lactosaminbromid **1**^[4] in Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat (Ag-Triflat, CH₂Cl₂, Collidin, -40 °C) selektiv β -D-glycosidisch zum Pentasaccharid **4** (75%, $[\alpha]_D^{20}$ -9.7, c =1.2 in CHCl₃) verknüpfen. Entblockierung von **4** gelingt wie folgt: Zunächst wird mit PdCl₂/AcOH/NaOAc desallyliert (70%). Entacetylierung, Hydrazinspaltung der Phthalimidogruppe, Acetylierung und anschließende hydrogenolytische Spaltung der Benzylgruppen sowie Nachacetylierung führten zu einer vollständig acetylierten Verbindung (56%), die nur noch den 1,6-Anhydroring an der reduzierenden Einheit enthält. Dieser kann mit CF₃CO₂H/Ac₂O geöffnet werden (65%), so daß dann die Entacetylierung mit K₂CO₃/CH₃OH bei 0 °C das freie Saccharid **5**^[5] (90%, $[\alpha]_D^{20}$ +6.0, c =0.5 in H₂O) liefert.



Schema 1. Phth = Phthaloyl.

Unter den Bedingungen der Reaktion von **1** mit **3** ist auch das aus **6** erhaltliche **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 CHCl₃), dessen Entblockierung in drei Schritten gelingt: Nach Entacetylierung, Hydrazinspaltung der Phthalimidogruppe und Nachacetylierung (77%) erfolgten im zweiten Schritt die 1,6-Anhydringöffnung, die Hydrierung zur Abspaltung der Benzylethergruppen und zur Reduktion der Azidogruppe sowie die Nachacetylierung (40%). Schließlich wird mit K₂CO₃ in Methanol bei 0 °C zum Glycoprotein-Baustein **9**^[5] entacetyliert (90%, $[\alpha]_D^{20}$ +1.8, c =1.0 in H₂O). Unter diesen Bedingungen wandelt sich die reduzierende Glucosamin-Einheit nicht in das *manno*-Isomer um, was sonst bei alkalischer Desacetylierung ähnlicher Gruppierungen



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. Leubhn, O. Lockhoff, *Carbohydr. Res.* 103 (1982) C7.
- [4] M. M. Ponpipom, R. L. Bugianesi, T. Y. Shen, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1717; J. Arnarp, J. Lönngren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1000; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 2070.
- [5] 400MHz-¹H-NMR-Daten (ausgewählt, bezogen auf HOD, δ =4.64, Solvens: D₂O): **5** (α -D-Anomer): δ =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): δ =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*-Acetyllactosamin**

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. Leubhn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 12.