

15 min wird eine Lösung von 0.4 g (0.72 mmol) **6** in 20 mL wasserfreiem THF auf einmal zugegeben; die Temperatur wird innerhalb von 2.5 h auf -30°C erhöht; dann wird die Lösung mit etwas Wasser versetzt und die Kühlung entfernt; die Lösung wird ca. 12 h gerührt (Abspalten der Trimethylsilylgruppen), die organische Phase abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Wasser gewaschen; durch Flash-Chromatographie [12] (Kieselgel 40–63 μm [Merck 9385], $50 \times 80 \text{ mm}$ /Dichlormethan) werden Phenole (aus **7**) entfernt; Rohausbeute: 1.47 g; durch HPLC bestimmte Reinheit: 94.5%; ein Teil wird durch HPLC gereinigt (7 μm Polyosil 60 KN, $32 \times 250 \text{ mm}$ /Dichlormethan).

Eingegangen am 7. Juli,
veränderte Fassung am 11. September 1986 [Z 1845]

- [1] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173.
[2] B. Kirste, W. Harrer, H. Kurreck, *Angew. Chem.* 93 (1981) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 873.
[3] K. Schubert, B. Kirste, H. Kurreck, *Angew. Chem.* 95 (1983) 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 150; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 128.
[4] F. Ullmann, A. Münzhuber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36 (1903) 404.
[5] N. Kornblum, *Org. React.* 2 (1944) 262.
[6] K. Takagi, T. Okamoto, Y. Sakakibara, A. Ohno, S. Oka, N. Hayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 3298.
[7] W. Gierke, W. Harrer, H. Kurreck, J. Reusch, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3681; W. Harrer, H. Kurreck, J. Reusch, W. Gierke, *Tetrahedron* 31 (1975) 625.
[8] Die EPR-Spektren des ebenfalls durch Oxidation zugänglichen Di- und Triradikals sind vergleichsweise schlecht aufgelöst, u.a. wegen der aufgrund von Redoxgleichgewichten unvermeidlichen Gegenwart anderer Radikalstufen. Durch entsprechende Positionierung im EPR-Spektrum können auch in diesen Fällen ENDOR-Spektren der reinen Spezies erhalten werden [9].
[9] Hyperfeinkopplungskonstanten in Toluol [MHz]: Monoradikal: $a_{\text{H}}^{\text{H}} = 3.78$, $a_{\text{H}}^{\text{C}} = -27.85$ (320 K); Diradikal: $a_{\text{H}}^{\text{H}} = 1.88$, $a_{\text{H}}^{\text{C}} = -13.92$ (310 K); Triradikal: $a_{\text{H}}^{\text{H}} = 1.25$, $a_{\text{H}}^{\text{C}} = -9.31$ (300 K); Tettraradikal: $a_{\text{H}}^{\text{H}} = 0.93$, $a_{\text{H}}^{\text{C}} = -6.97$ (300 K).
[10] B. Kirste, A. Krüger, H. Kurreck, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3850.
[11] Die Schmelzpunkte $^{\circ}\text{C}$ der unmarkierten Verbindungen sind: **4**: 311–312, **5**: > 360 , **6**: 211.5–212.5, **9**: > 360 ; die vorgeschlagenen Strukturen werden durch spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalysen bestätigt. Die Synthese von **6** aus **3** wurde ohne Reinigung der Zwischenstufen durchgeführt; die Ausbeute betrug bei den **4**, **5** und **6** entsprechenden unmarkierten Verbindungen nach Reinigung 96.5, 98.8 bzw. 99.6%.
[12] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2923.

Gerüstumlagerungen an Clustern: Zur Reaktion von $(t\text{BuP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ mit Diphenylacetylen**

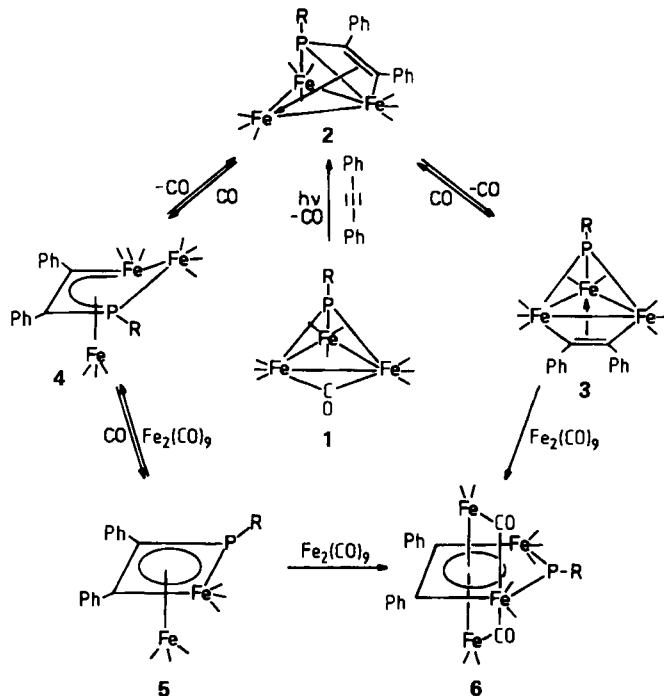
Von Konrad Knoll, Gottfried Huttner*, Laszlo Zsolnai und Olli Orama

μ_3 -RP-Gruppen haben sich als Clusterbausteine bewährt, welche die durch sie verbrückten Metallatome im Verlauf einer Reaktion so zusammenhalten, daß der Mechanismus von Reaktionen, in deren Verlauf Metall-Metall-Bindungen brechen, im Detail untersucht werden kann^[1–3]. Diese Anwendung von μ_3 -RP-Gruppen in der Clusterchemie beruht darauf, daß die von Phosphor ausgehenden Bindungen während der Reaktion unverändert bestehen bleiben. Wir hatten kürzlich aber auch zeigen können, daß unter geeigneten Bedingungen die Phosphor-Metall-Bindungen angegriffen werden können^[4–6].

In der Umsetzung von $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}]$ mit Alkinen^[5a] haben wir nun ein System gefunden, in dem die offenbar sehr ähnlichen Enthalpien von P–Fe-, C–Fe- und P–C-Bindungen vielfältige Gerüstumlagerungen zulassen. Wir

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. K. Knoll, Dr. L. Zsolnai, Doz. Dr. O. Orama
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 55 60, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. O. O. dankt der Finnischen Akademie der Wissenschaften für ein Stipendium.



Schema 1. Terminale CO-Gruppen sind durch Striche angedeutet. R = *t*Bu.

berichten hier über die photochemische Reaktion des Clusters **1**^[2,7] mit Diphenylacetylen zu **2** sowie über die unter Gerüstumlagerung verlaufenden Folgereaktionen von **2**. Da **2** unter Bestrahlung zu **3** weiterreagiert, werden bereits aus **1** neben 47% **2** auch 11% **3** erhalten (Schema 1).

In **2** ist eine der P–Fe-Bindungen des Ausgangsclusters **1** geöffnet. Die freigewordene Koordinationsstelle wird durch Wechselwirkung mit dem π -System des Alkins abgesättigt, das eine der beiden verbleibenden P–Fe-Bindungen überbrückt. Die Länge der P–Fe-Bindungen überbrückt. Die Länge der P–Fe-Bindungen ist normal (Abb. 1)^[8], der Abstand zwischen Phosphor- und nicht gebundenem Eisenatom beträgt 272.8(3) pm. Die P–C-Bindung im Ring ist deutlich kürzer als die Bindung zur *tert*-Butylgruppe. Das Gerüst von **2** entspricht somit idealisiert einem trigonalen Prisma, dessen eine viereckige Sei-

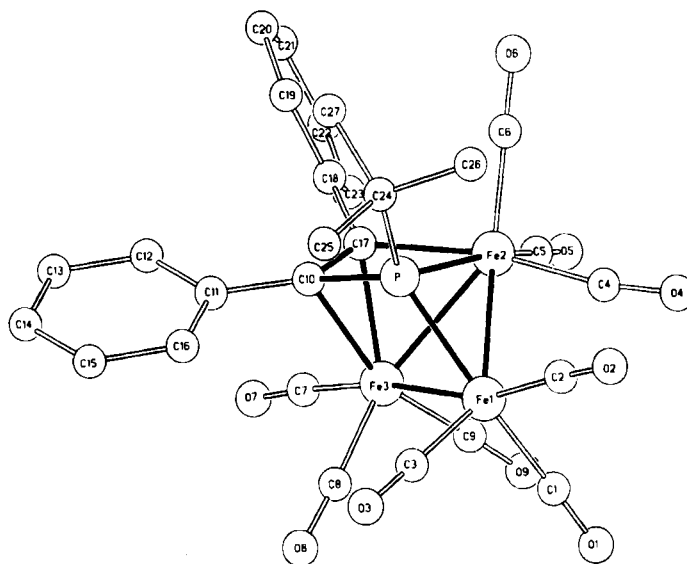


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall [8]. Ausgewählte Abstände [pm]: Fe1–Fe2 267.5(3), Fe1–Fe3 267.4(3), Fe1–P 212.6(3), Fe2–Fe3 252.2(3), Fe2–P 222.8(3), Fe2–C17 203.3(8), Fe3–C17 201.5(7), Fe3–C10 212.2(7), C10–C17 142(1), C10–P 178.1(7), C24–P 185.5(7).

tenfläche eine zusätzliche diagonale Bindung (Fe2-Fe3) aufweist (Abb. 1).

2 wird sowohl photochemisch als auch thermisch unter Gerüstumlagerung zu 3 decarbonyliert. In 3 fungiert die RP-Gruppe wieder als μ_3 -Ligand. Die P-C-Bindung zum Alkinfragment wird gelöst, und die Ph_2C_2 -Einheit überbrückt eine Kante des Eisendreiecks. Die durch die Decarbonylierung freigewordene Koordinationsstelle wird durch π -Wechselwirkung mit dem brückenständigen Alkin abgesättigt (Abb. 2).

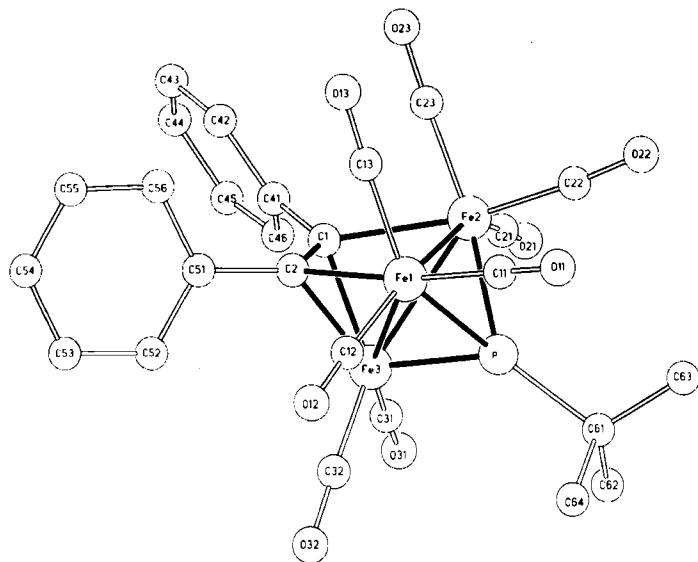


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall [8]. Ausgewählte Abstände [pm]: Fe1-Fe2 260.5(3), Fe1-Fe3 255.4(3), Fe2-Fe3 257.7(3), Fe1-P 220.1(4), Fe2-P 218.9(4), Fe3-P 204.6(5), C61-P 184(1), Fe1-C2 213(1), Fe2-C1 216(1), Fe3-C1 196(1), Fe3-C2 197(1), C1-C2 136(2).

In Umkehrung seiner photochemischen Bildung reagiert 3 bei 20°C und 1 bar CO zu 2 zurück. Die Reaktion bleibt jedoch nicht auf dieser Stufe stehen, da 2 unter diesen Bedingungen CO addiert und 4 bildet. 4 reagiert (unter Carbonylierung eines Eisenzentrums zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$) zum zweikernigen Komplex 5^[11], dem stabilen Endprodukt der Reaktion von 3 oder 2 mit CO. Daß bei der Umsetzung von 3 zu 5 die Zwischenprodukte 2 und 4 auftreten, läßt sich einerseits am Farbwechsel (3: rot, 2: grün, 4: rot, 5: gelb), andererseits aus den IR-Spektren der Reaktionslösungen im Vergleich mit Spektren authentischer Verbindungen vom Typ 2 bzw. 4 erkennen^[9].

Ein weiterer Nachweis für die Bildung von 4 aus 2 ist die quantitative Umwandlung von 3 über die Zwischenstufe 2 in ein stabiles, strukturanalytisch gesichertes Substitutionsprodukt von 4, wenn man anstelle von CO Trimethylphosphit als Ligand einsetzt. Je ein Trimethylphosphit-Ligand ist in dem so erhaltenen Produkt von Typ 4 an die beiden ringständigen Eisenatome gebunden^[10].

In 5 ist durch Eliminierung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe von 4 ein konjugiertes cyclisches 4π -System entstanden, das durch die Koordination an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe stabilisiert ist^[11].

Mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Überschuß reagiert 5 bei 25°C unter formaler Einschiebung eines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmentes in die ringständige P-Fe-Bindung zu 4 zurück; dieses decarbonyliert rasch zu 2. Bei 60°C setzen sich sowohl 5 als auch 3 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zum Tripeldeckerkomplex 6^[10] um.

Die hier beschriebene geschlossene Reaktionsfolge, in der Öffnung und Bildung von Fe-Fe-, P-Fe-, C-Fe- und P-C-Bindungen einander abwechseln und ergänzen, impliziert sehr ähnliche Enthalpien für diese Bindungen. Im

ganzen erinnert das beobachtete Reaktionsmuster sehr stark an die Chemie von Carboranen^[12].

Eingegangen am 25. Juni,
ergänzte Fassung am 11. August 1986 [Z 1829]

CAS-Registry-Nummern:

1: 97913-15-0 / 2: 104779-83-1 / 3: 104779-84-2 / 4: 104779-85-3 / 5: 104779-86-4 / 6: 104779-87-5 / $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$: 501-65-5 / Fe: 7439-89-6.

- [1] G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl, L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 76; J. Schneider, G. Huttner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 917.
- [2] K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril, M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 91.
- [3] J. Schneider, M. Minelli, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 75.
- [4] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 739; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) 225; vgl. G. D. Williams, G. L. Geoffroy, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 729.
- [5] a) K. Knoll, O. Orama, G. Huttner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 976; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 312 (1986) C57; b) vgl. J. Lunness, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* 4 (1985) 2066; T. Jaeger, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 789; J. S. Field, R. J. Haines, E. Minshall, D. N. Smit, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) C69.
- [6] K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) 237.
- [7] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 23.
- [8] 2: $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Fe}_3\text{O}_3\text{P}$, monoklin, $P2_1/c$, $a=1416(1)$, $b=1107.2(8)$, $c=1710(1)$ pm, $\beta=97.50(8)^\circ$, $Z=4$, $V=2658 \cdot 10^6$ pm³, 2614 unabhängige Reflexe ($I>2\sigma$), $R_1=0.048$, ω -Scan ($\Delta\omega=1^\circ$, $2.0 \leq \omega \leq 29.3^\circ$ min⁻¹, $2^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$), $T=198$ K. Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXTL). - 3: $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{Fe}_3\text{O}_3\text{P}$, monoklin, $P2_1/c$, $a=827.4(5)$, $b=1619(1)$, $c=2019(1)$ pm, $\beta=111.15(5)^\circ$, $Z=4$, $V=2521 \cdot 10^6$ pm³, 2115 unabhängige Reflexe ($I>2\sigma$), $R_1=0.067$, ω -Scan ($\Delta\omega=1^\circ$, $1.6 \leq \omega \leq 29.0^\circ$ min⁻¹, $2^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$), $T=233$ K. Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXTL). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52085, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] 2-6: IR (*n*-Pentan): ¹H-NMR (CDCl_3 , TMS int., 25°C); ³¹P-NMR (Toluol, 85proz. H_3PO_4 ext., 0°C). - 2: IR: $\tilde{\nu}=2068$ s, 2027 vs, 2017 s, 2002 s, 1989 w, 1971 m, 1953 vw cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR: $\delta=1.43$ (d, 9H, $J(\text{PH})=18.0$ Hz), 7.10-7.48 (m, 10H); ³¹P-NMR: $\delta=155.3$. - 3: IR: $\tilde{\nu}=2066$ w, 2033 vs, 2012 s, 2003 m, 1990 vw, 1982 vw, 1957 w cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR: $\delta=2.18$ (d, 9H, $J(\text{PH})=19.0$ Hz), 7.05-7.29 (m, 10H); ³¹P-NMR: $\delta=409.2$. - 4: IR: $\tilde{\nu}=2087$ m, 2047 vs, 2044 sh, 2022 vs, 2014 s, 1992 w, 1978 w, 1965 vw, 1956 vw cm⁻¹ (CO). - 5: IR: $\tilde{\nu}=2065$ s, 2025 vs, 2024 sh, 1998 s, 1983 s, 1978 s, 1965 w cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR: $\delta=1.39$ (d, 9H, $J(\text{PH})=19.0$ Hz), 7.02-7.17 (m, 10H); ³¹P-NMR: $\delta=129.7$. - 6: IR: $\tilde{\nu}=2069$ w, 2050 vw, 2037 s, 2016 vs, 2012 sh, 2004 m, 1995 w, 1986 m, 1975 w, 1970 w, 1883 vw, 1843 m cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR: $\delta=1.09$ (d, 9H, $J(\text{PH})=19.0$ Hz), 6.28-6.39 (m, 4H), 6.77-6.94 (m, 6H); ³¹P-NMR: $\delta=362.2$.
- [10] K. Knoll, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [11] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4426.
- [12] Übersicht: R. N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 26 (1983) 55.

Synthese des Trisaccharids

Neu-5-Ac- α (2 \rightarrow 6)Gal- β (1 \rightarrow 4)GlcNAc mit immobilisierten Enzymen**

Von Joachim Thiem* und Wolfgang Treder

Das Trisaccharid 5-Acetamido-3,5-didesoxy- α -D-glycero-D-galacto-2-nonulopyranolonsäure-(2 \rightarrow 6)- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy-D-glucopyranose [Neu-5-Ac- α (2 \rightarrow 6)Gal- β (1 \rightarrow 4)GlcNAc] 3 ist häufig endständig an Glycoproteine gebunden, z.B. in Glycophorin A, einem Glycoprotein der Oberfläche von Erythrocyten.

* Prof. Dr. J. Thiem, Dipl.-Chem. W. Treder
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.