

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  $\mu_3$ -Ligand. Die P-C-Bindung zum Alkinfragment wird gelöst, und die  $\text{Ph}_2\text{C}_2$ -Einheit überbrückt eine Kante des Eisendreiecks. Die durch die Decarbonylierung freigewordene Koordinationsstelle wird durch  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem brückenständigen Alkin abgesättigt (Abb. 2).

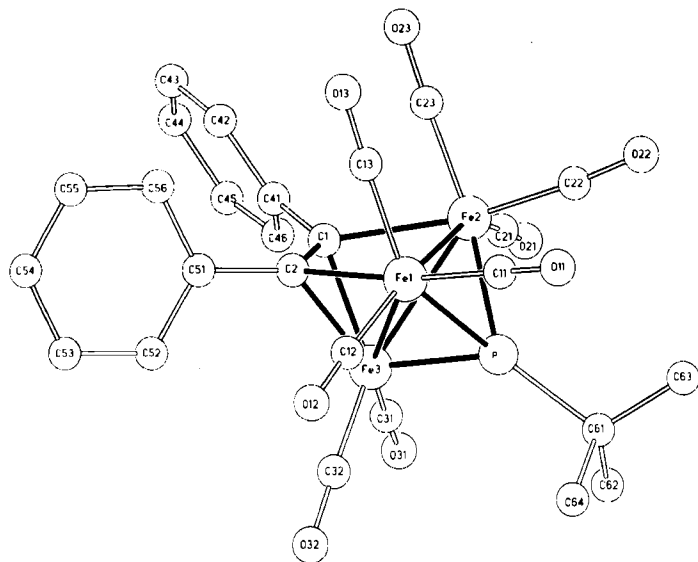


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall [8]. Ausgewählte Abstände [pm]: Fe1-Fe2 260.5(3), Fe1-Fe3 255.4(3), Fe2-Fe3 257.7(3), Fe1-P 220.1(4), Fe2-P 218.9(4), Fe3-P 204.6(5), C61-P 184(1), Fe1-C1 213(1), Fe2-C1 216(1), Fe3-C1 196(1), Fe3-C2 197(1), C1-C2 136(2).

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<sup>[11]</sup>, 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<sup>[9]</sup>.

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<sup>[10]</sup>.

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

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<sup>[10]</sup> 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<sup>[12]</sup>.

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:  $\text{C}_{27}\text{H}_{10}\text{Fe}_3\text{O}_3\text{P}$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a=1416(1)$ ,  $b=1107.2(8)$ ,  $c=1710(1)$  pm,  $\beta=97.50(8)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $V=2658 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, 2614 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $R_1=0.048$ ,  $\omega$ -Scan ( $\Delta\omega=1^\circ$ ,  $2.0 \leq \omega \leq 29.3^\circ$  min<sup>-1</sup>,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ ),  $T=198$  K. Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXTL). - 3:  $\text{C}_{28}\text{H}_{10}\text{Fe}_3\text{O}_3\text{P}$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a=827.4(5)$ ,  $b=1619(1)$ ,  $c=2019(1)$  pm,  $\beta=111.15(5)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $V=2521 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, 2115 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $R_1=0.067$ ,  $\omega$ -Scan ( $\Delta\omega=1^\circ$ ,  $1.6 \leq \omega \leq 29.0^\circ$  min<sup>-1</sup>,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ ),  $T=233$  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): <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int., 25°C); <sup>31</sup>P-NMR (Toluol, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext., 0°C). - 2: IR:  $\tilde{\nu}=2068$  s, 2027 vs, 2017 s, 2002 s, 1989 w, 1971 m, 1953 vw cm<sup>-1</sup> (CO); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta=1.43$  (d, 9H,  $J(\text{PH})=18.0$  Hz), 7.10-7.48 (m, 10H); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta=155.3$ . - 3: IR:  $\tilde{\nu}=2066$  w, 2033 vs, 2012 s, 2003 m, 1990 vw, 1982 vw, 1957 w cm<sup>-1</sup> (CO); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta=2.18$  (d, 9H,  $J(\text{PH})=19.0$  Hz), 7.05-7.29 (m, 10H); <sup>31</sup>P-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<sup>-1</sup> (CO). - 5: IR:  $\tilde{\nu}=2065$  s, 2025 vs, 2024 sh, 1998 s, 1983 s, 1978 s, 1965 w cm<sup>-1</sup> (CO); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta=1.39$  (d, 9H,  $J(\text{PH})=19.0$  Hz), 7.02-7.17 (m, 10H); <sup>31</sup>P-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<sup>-1</sup> (CO); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta=1.09$  (d, 9H,  $J(\text{PH})=19.0$  Hz), 6.28-6.39 (m, 4H), 6.77-6.94 (m, 6H); <sup>31</sup>P-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.

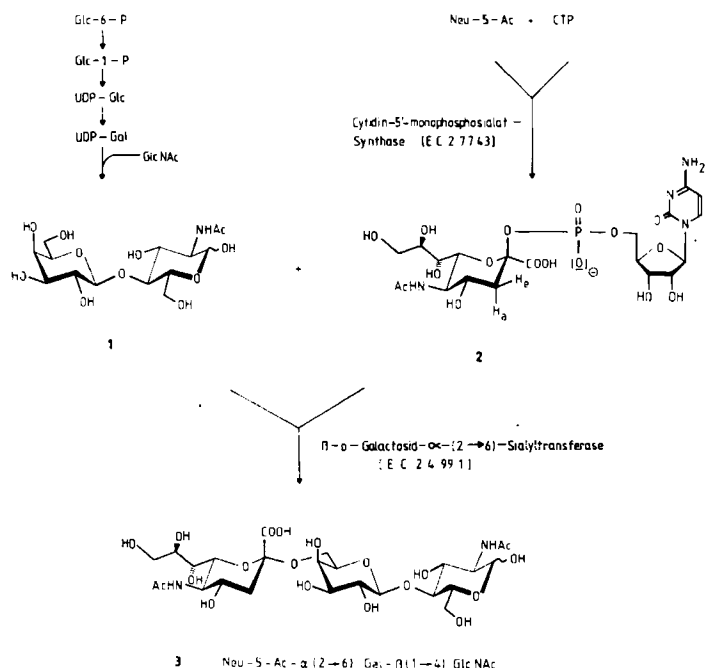
## Synthese des Trisaccharids Neu-5-Ac- $\alpha$ (2 $\rightarrow$ 6)Gal- $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)GlcNAc mit immobilisierten Enzymen\*\*

Von Joachim Thiem\* und Wolfgang Treder

Das Trisaccharid 5-Acetamido-3,5-didesoxy- $\alpha$ -D-glycero-D-galacto-2-nonulopyranolonsäure-(2 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-desoxy-D-glucopyranose [Neu-5-Ac- $\alpha$ (2 $\rightarrow$ 6)Gal- $\beta$ (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

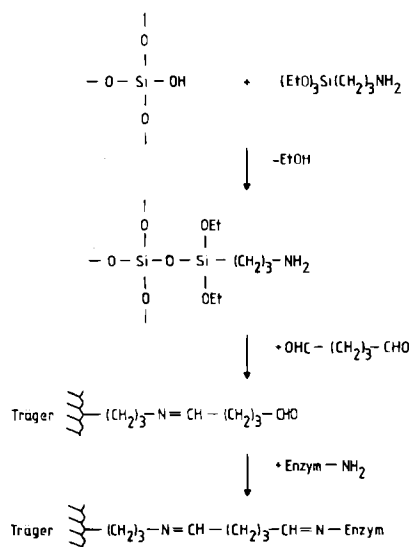
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1.

Von besonderem Interesse wäre dieses Trisaccharid – an eine feste Matrix gebunden – als Rezeptor für Proteine sowie als Immunabsorbens. Die vielstufige chemische Synthese<sup>[1]</sup> ist sehr aufwendig und wenig ergiebig. Eine Alternative ist eine enzymatische Synthese<sup>[2]</sup> mit immobilisierten Enzymen, bei der man dem Weg der Biosynthese in präparativem Maßstab folgt. Dazu wird die *N*-Acetylneuraminsäure (Neu-5-Ac) über das Nucleotid Cytidin-5'-monophosphosialat 2 mit Hilfe von Sialyltransferase auf *N*-Acetyl-lactosamin 1 übertragen (Schema 1).

1 läßt sich in Anlehnung an den von Wong et al.<sup>[3]</sup> erstmals in präparativem Maßstab eingesetzten enzymatischen Synthesecyclus mit Cofaktorregenerierung herstellen. Dabei geht man von Glucose-6-phosphat (1.43 g, 4 mmol) aus, das über Glucose-1-phosphat und UDP-Glucose zu UDP-Galactose umgesetzt und mit Galactosyltransferase auf *N*-Acetyl-glucosamin (0.88 g, 4 mmol) übertragen wird. Die dazu erforderlichen sechs Enzyme werden über Glutardialdehyd entsprechend der Methode von Wheattall<sup>[4]</sup> an funktionalisiertem Kieselgel immobilisiert (Schema 2)<sup>[5]</sup>.



Schema 2.

Nicht zuletzt aus Kostengründen ist dieses Verfahren der üblichen Anwendung organischer Träger überlegen (Ausbeute an 1: 405 mg, 30%).

2 wird durch enzymatische Reaktion von Neu-5-Ac (60 mg, 19.5  $\mu$ mol) mit Cytidintriphosphat (CTP, 600 mg, 123  $\mu$ mol) hergestellt<sup>[6]</sup>. Erstmals kann das für diese Synthese benötigte Enzym Cytidin-5'-monophosphosialat-Synthase (E.C. 2.7.7.43, 600 U) aus *Glandula submandibularis* vom Rind an dem in Schema 2 beschriebenen Träger fixiert verwendet werden. Dadurch vereinfacht sich die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wesentlich: Statt durch Ionenaustauschchromatographie mit Gradientenentwicklung und nachfolgender Gelfiltration des Reaktionsgemisches kann 2 jetzt durch einfache Trennung auf Sephadex G-15 rein erhalten werden (Ausbeute an 2: 87 mg, 72%).

Die Umsetzung zum Trisaccharid 3 gelingt durch Inkubation von 2 (60 mg, 0.1 mmol) mit 1 (32 mg, 0.1 mmol) in Gegenwart des Enzyms  $\beta$ -D-Galactosid- $\alpha$ -(2 $\rightarrow$ 6)-Sialyltransferase (E.C. 2.4.99.1, ca. 2.5 U) im Überschuß, das durch Affinitätschromatographie mit Cytidindiphosphat-Agarose aus *Colostrum* (Biestmilch) isoliert werden kann<sup>[7]</sup>. Die Reaktionslösung mit Albumin und Magnesiumchlorid wird 24 h bei 37°C und pH=6.5 gehalten und durch Elution mit 5 mM Natriumphosphatpuffer an einer Phosphatbeladenen Dowex-1-X2-Säule aufgearbeitet. Das freie Trisaccharid 3, dessen interglycosidische Verknüpfung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch belegt ist<sup>[8]</sup>, fällt bisher im 50  $\mu$ mol-Maßstab direkt an (Ausbeute: 31 mg, 52%).

Eingegangen am 30. Juni,  
ergänzte Fassung am 2. September 1986 [Z 1841]

CAS-Registry-Nummern:

1: 32181-59-2 / 2: 3063-71-6 / 3: 78969-47-8 / Neu-5-Ac: 131-48-6 / CTP: 65-47-4 / GlcNAc: 7512-17-6 / UDP-Gal: 58-98-0 / E.C.2.4.99.1: 9075-81-4 / E.C.2.7.7.43: 9067-82-7.

- [1] H. Paulsen, H. Tietz, *Carbohydr. Res.* 125 (1984) 47; *Angew. Chem.* 97 (1985) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 128.
- [2] G. M. Whitesides, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* 97 (1985) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 617.
- [3] C.-H. Wong, S. Haynie, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 5416.
- [4] H. H. Wheattall, *Methods Enzymol.* 44 (1976) 134.
- [5] Galactosyltransferase [E.C. 2.4.1.22]: 2.5 U, 7.0 g Träger; UDP-Galactose-Epimerase [E.C. 5.1.3.2]: 10 U, 3.0 g Träger; UDP-Glucose-Pyrophosphorylase [E.C. 2.7.7.9]: 10 U, 1.0 g Träger; Phosphoglucomutase [E.C. 2.7.5.1]: 50 U, 1.0 g Träger; Anorganische Pyrophosphatase [E.C. 3.6.1.1]: 100 U, 1.0 g Träger; Pyruvat-Kinase [E.C. 2.7.1.40]: 100 U, 1.0 g Träger. Außerdem benötigt man für die Cofaktorregenerierung Phosphoenolpyruvat (0.87 g, 4.2 mmol) und Uridindiphosphat (27.7 mg, 0.05 mmol).
- [6] R. Schauer, M. Wember, C. Ferreira do Amaral, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 353 (1972) 883.
- [7] J. C. Paulson, J. E. Rearick, R. L. Hill, *J. Biol. Chem.* 252 (1977) 2356.
- [8] <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$ =5.22 (d, 1H,  $J_{1,2}$ =1.2 Hz; 1-H-GlcNAc,  $\beta$ -Form), 4.48 (d, 1H,  $J_{1,2}$ =7.6 Hz; 1-H-Gal), 1.71 (dd, 1H,  $J_{3a,3e}$ =13.3,  $J_{3a,4}$ =11.8 Hz; 3a-H-Neu-5-Ac), 2.68 (dd, 1H,  $J_{3a,3e}$ =13.3,  $J_{3e,4}$ =4.7 Hz; 3e-H-Neu-5-Ac), 2.03 (s, 3H; NAc von Neu-5-Ac), 2.05 (s, 3H; NAc von GlcNAc).

## (Me<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>F<sub>3</sub>]·0.8 H<sub>2</sub>O, ein Salz mit einem neuartigen Fluorooxo-Polyanion

Von Norbert Buchholz und Rainer Mattes\*

Von Molybdän(VI) sind eine Reihe ein- und zweikerniger, sowie polymerer Fluorooxo-Anionen bekannt<sup>[1]</sup>. In den mehrkernigen Anionen sind die Koordinationspoly-

[\*] Prof. Dr. R. Mattes, Dipl.-Chem. N. Buchholz  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster