

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).

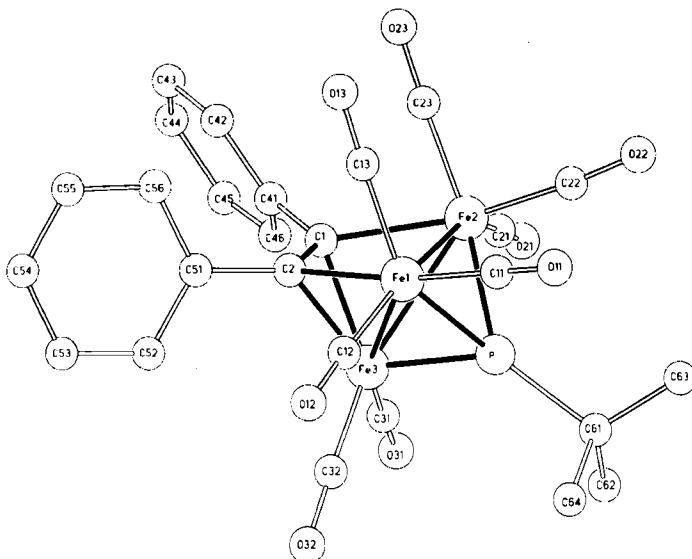


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall [8]. Ausgewählte Abstände [pm]: Fe1-Fe2 260.5(3), Fe1-Fe3 255.4(3), Fe2-Fe3 257.7(3), Fe1-P 220.1(4), Fe2-P 218.9(4), Fe3-P 204.6(5), C61-P 184(1), Fe1-C2 213(1), Fe2-C1 216(1), Fe3-C1 196(1), Fe3-C2 197(1), C1-C2 136(2).

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 5¹¹¹, 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 decarboxyliert 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

ganzem 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:

- C. I. Registry: ChemInform. 10: 97913-15-0 / 2: 104779-83-1 / 3: 104779-84-2 / 4: 104779-85-3 / 5: 104779-86-4 / 6: 104779-87-5 / PhC≡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. Cart, *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: $C_{27}H_{19}Fe_2O_4P$, 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 3 , 2614 unabhängige Reflexe ($>2\sigma$), $R_1 = 0.048$, w -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: $C_{26}H_{19}Fe_2O_4P$, 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 3 , 2115 unabhängige Reflexe ($>2\sigma$), $R_1 = 0.067$, w -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: 1R (*n*-Pentan); 1H -NMR (CDCl $_3$, TMS int., 25°C); ^{31}P -NMR (Toluol, 85proz. H $_3$ PO $_4$ ext., 0°C). - 2: 1R: $\bar{\nu} = 2068$ s, 2027 vs, 2017 s, 2002 s, 1989 w, 1971 m, 1953 vw cm $^{-1}$ (CO); 1H -NMR: $\delta = 1.43$ (d, 9 H, J(PH) = 18.0 Hz), 7.10–7.48 (m, 10 H); ^{31}P -NMR: $\delta = 155.3$. - 3: 1R: $\bar{\nu} = 2066$ w, 2033 vs, 2012 s, 2003 m, 1990 vw, 1982 vw, 1957 w cm $^{-1}$ (CO); 1H -NMR: $\delta = 2.18$ (d, 9 H, J(PH) = 19.0 Hz), 7.05–7.29 (m, 10 H); ^{31}P -NMR: $\delta = 409.2$. - 4: 1R: $\bar{\nu} = 2087$ m, 2047 vs, 2044 sh, 2022 vs, 2014 s, 1992 w, 1978 w, 1965 vw, 1956 vw cm $^{-1}$ (CO). - 5: 1R: $\bar{\nu} = 2065$ s, 2025 vs, 2024 sh, 1998 s, 1983 s, 1978 s, 1965 w cm $^{-1}$ (CO); 1H -NMR: $\delta = 1.39$ (d, 9 H, J(PH) = 19.0 Hz), 7.02–7.17 (m, 10 H); ^{31}P -NMR: $\delta = 129.7$. - 6: 1R: $\bar{\nu} = 2069$ 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, 9 H, J(PH) = 19.0 Hz), 6.28–6.39 (m, 4 H), 6.77–6.94 (m, 6 H); ^{31}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- α (2 \rightarrow 6)Gal- β (1 \rightarrow 4)GlcNAc mit immobilisierten Enzymen**

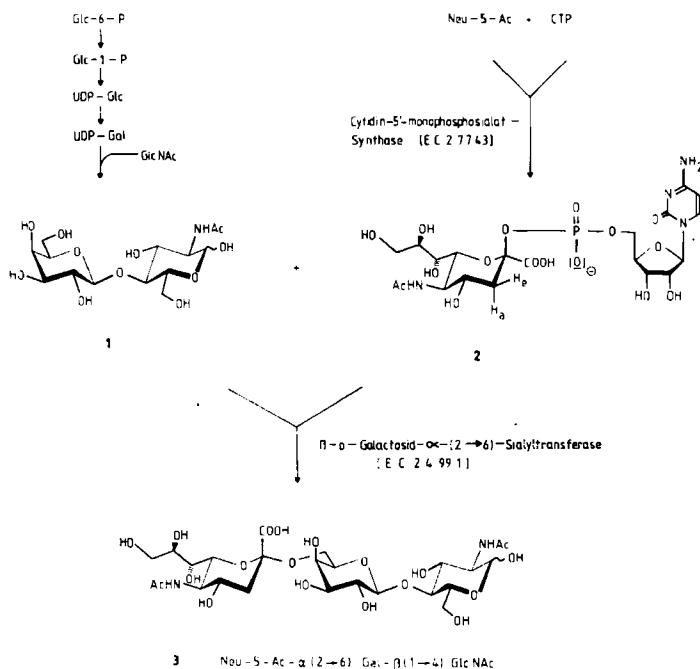
Von Joachim Thiem* und Wolfgang Treder

By Triangulars of Arts

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 Erythrozyten.

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

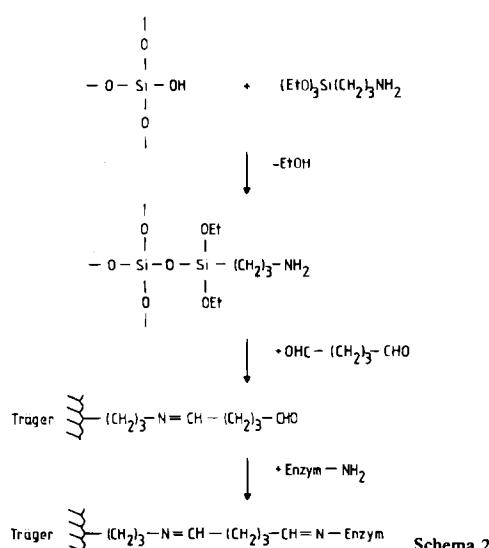
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1.

Von besonderem Interesse wäre dieses Trisaccharid – an eine feste Matrix gebunden – als Rezeptor für Proteine sowie als Immunabsorbens. Die vielstufige chemische Synthese^[1] ist sehr aufwendig und wenig ergiebig. Eine Alternative ist eine enzymatische Synthese^[2] mit immobilisierten Enzymen, bei der man dem Weg der Biosynthese in präparativem Maßstab folgt. Dazu wird die *N*-Acetyl-neuraminsäure (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.^[3] 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 Wheatall^[4] an funktionalisiertem Kieselgel immobilisiert (Schema 2)^[5].



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 µmol) mit Cytidintriphospat (CTP, 600 mg, 123 µmol) hergestellt^[6]. 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 β-D-Galactosid-α(2→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^[7]. 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 ¹H-NMR-spektroskopisch belegt ist^[8], fällt bisher im 50 µmol-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. Wheatall, *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] ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, D₂O): δ = 5.22 (d, 1 H, J_{1,2} = 1.2 Hz; 1-H-GlcNAc, β-Form), 4.48 (d, 1 H, J_{1,2} = 7.6 Hz; 1-H-Gal), 1.71 (dd, 1 H, J_{3a,3e} = 13.3, J_{3a,4} = 11.8 Hz; 3a-H-Neu-5-Ac), 2.68 (dd, 1 H, J_{3a,3e} = 13.3, J_{3a,4} = 4.7 Hz; 3e-H-Neu-5-Ac), 2.03 (s, 3 H; NAc von Neu-5-Ac), 2.05 (s, 3 H; NAc von GlcNAc).

(Me₄N)₃[Mo₄O₁₂F₃]·0.8H₂O, 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^[1]. 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