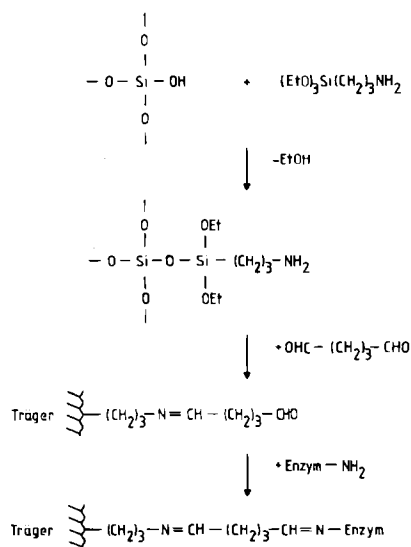


Schema 1.

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*-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.^[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 Wheattall^[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 Cytidintriphosphat (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 \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^[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. 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] ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, D₂O): δ =5.22 (d, 1H, $J_{1,2}$ =1.2 Hz; 1-H-GlcNAc, β -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).

(Me₄N)₃[Mo₄O₁₂F₃]·0.8 H₂O, 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

eder über gemeinsame Ecken oder Kanten verknüpft; einzige Ausnahme ist das $[\text{Mo}_2\text{O}_6\text{F}_3]^{3-}$ -Ion, bei dem zwei Oktaeder eine gemeinsame Fläche haben und sich die (formal) hochgeladenen Metallatome auf 320.4 pm nähern^[2]. Die Stabilität dieses Anions und der analog gebauten $\text{V}_2\text{O}_4\text{F}_3^{3-}$ - und $\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_7^{3-}$ -Ionen haben wir bisher der starren Gitterstruktur des $\text{Cs}_3[\text{Fe}_2\text{F}_9]$ -Typs zugeschrieben, in der die Übergangsmetallatome Oktaederlücken in einer dichtesten Packung aus Alkalimetall- und Sauerstoff- bzw. Fluoratom besetzen^[2]. Aus nichtwässrigen Lösungsmitteln konnten aber kürzlich die zweikernigen Ionen $\text{V}_2\text{O}_4\text{F}_3^{3-}$ und $\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_7^{3-}$ mit ähnlich kurzen Vanadium-Vanadium-Abständen (298 bis 314 pm) auch als Tetramethylammoniumsalze erhalten werden^[3]. Dagegen führten die analogen Reaktionen mit Molybdänverbindungen nicht zu $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Mo}_2\text{O}_6\text{F}_3]$, sondern zu $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{F}_3] \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ 1.

Das Anion von 1 ist ein neuartiges Fluorooxo-Polyanion (Abb. 1)^[4]. Es hat mm-Symmetrie. Jedes Molybdänatom ist verzerrt oktaedrisch von vier Sauerstoff- und zwei Fluoratom umgeben. Je zwei Koordinationspolyeder bilden über eine gemeinsame Fläche, die ein Sauerstoffatom und zwei Fluoratome enthält, Doppeloktaeder. Zwei Doppeloktaeder sind über drei Ecken, die zu zwei Kanten gehören und von zwei Sauerstoffatomen und einem Fluoratom besetzt sind, zum tetrameren Anion verknüpft. Diese beiden Sauerstoffatome gehören also jeweils zu zwei Molybdänatomen, das Fluoratom gehört sogar zu vier. Die Oktaederverknüpfung im Anion von 1, für die es unseres Wissens kein weiteres Beispiel gibt, läßt sich auch durch die Formel $[\text{MoO}_2\text{O}_{2/2}\text{F}_{1/2}\text{F}_{1/4}]_4^{3-}$ beschreiben. Das einzige bisher bekannte Fluorooxo-Polyanion $[\text{Ta}_4\text{O}_6\text{F}_{12}]^{4-}$ weist ein Ta_4O_6 -Adamantanskelett auf; alle Fluoratome sind endständig gebunden^[5].

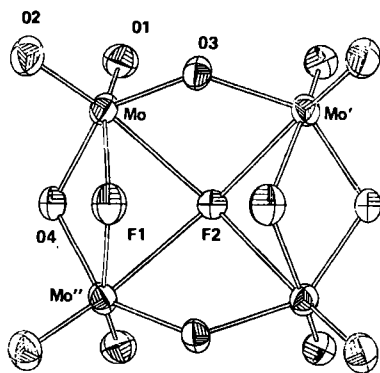


Abb. 1. Struktur des Anions von 1 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo-O1 170.0(7), Mo-O2 169.3(7), Mo-O3 193.2(6), Mo-O4 192.3(6), Mo-F1 220.3(6), Mo-F2 244.6(6); O1-Mo-O2 104.3(1), F1-Mo-F2 69.4(1), Mo-O3-Mo' 109.5(1) und Mo-O4-Mo'' 122.9(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52162, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Metall-Ligand-Abstände von 1 sind – wie in vergleichbaren Fluorooxo-Anionen^[1] – entsprechend der Bindigkeit der Liganden abgestuft: Die terminalen Mo–O-Bindungen sind 169.3(7) und 170.0(7) pm, die verbrückenden 192.3(6) und 193.2(6) pm lang. Der Abstand des zweifach koordinierten Fluoratoms vom Molybdänatom ist 220.3(6) pm. Mit 244.6(6) pm am längsten sind die Mo–F-Bindungen des ungewöhnlich vierfach koordinierten Fluoratoms, das sich 80 pm außerhalb der Ebene durch die vier Metallatome befindet.

Die längeren Mo–F-Bindungen stehen erwartungsgemäß den kürzeren terminalen Mo–O-Bindungen gegenüber (z. B. Mo-F2 und Mo-O2). Der Mo-Mo-Abstand innerhalb der Doppeloktaeder (315.2(2) pm) ist noch kürzer als in $\text{Cs}_3[\text{Mo}_2\text{O}_6\text{F}_3]$ ^[2]. Die Molybdänatome sind wie in allen Polymolybdaten^[6] aus dem Polyederzentrum in Richtung der terminalen Sauerstoffatome verschoben. Dementsprechend variieren die O/F-Mo-O/F-Bindungswinkel von 69 bis 104°. Wie in den anderen polymeren Fluorooxomolybdaten(vi) bevorzugt Sauerstoff die terminalen, Fluor die verbrückenden Positionen.

Im IR- und Raman-Spektrum absorbieren die Mo-O-Valenzschwingungen bei 955 (ν_s) und 915 cm^{-1} (ν_{as}) (terminale Sauerstoffatome) sowie bei 842, 798, 713 und 686 cm^{-1} (verbrückende Sauerstoffatome). Die Mo-F-Valenzschwingungen lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Sie werden unterhalb von 550 cm^{-1} erwartet.

Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung in ähnlicher Vielfalt wie bei Iso- und Heteropolyoxometallaten sind jedoch bei Fluorooxo-Polymetallaten vermutlich nicht zu erwarten, denn die im Innern der Polyanionen durch die hochgeladenen Metallatome aufgebaute positive Ladung kann durch die Fluoratome nur unzureichend kompensiert werden.

Arbeitsvorschrift

In *N,N*-Dimethylformamid suspendiertes MoO_3 wird mit einer 25proz. methanolischen Lösung von *n*Bu₄NOH (Molverhältnis 4:3) unter Rückfluß erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wird eine stöchiometrische Menge HF als 20proz. ethanolische Lösung zugegeben und noch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Methanol, Ethanol und das entstandene Wasser werden abdestilliert. Durch Zugabe von Me_4NCl wird 1 ausgefällt. Einkristalle wurden nach dem Diffusionsverfahren erhalten. Ausbeute: 67%.

Eingegangen am 9. Juli,
veränderte Fassung am 15. August 1986 [Z 1852]

- [1] R. Mattes, H. Förster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 109.
- [2] Vgl. R. Mattes, K. Mennemann, H. Rieskamp, H. Jäckel, H.-J. Brockmeyer, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 199, zit. Lit.
- [3] N. Buchholz, M. Leimkühler, R. Mattes, *9th European Crystallographic Meeting* (Turin 1985), Abstracts S. 134.
- [4] 1 kristallisiert in der Raumgruppe *Cmcm*, $a = 1040.9(3)$, $b = 1501.2(7)$, $c = 1854.0(7)$ pm, $Z = 4$; Syntex-P2₁-Diffraktometer, 140 K, 1144 unabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 3.92 \sigma(F_0)$, 114 Parameter, $R = 0.051$, $R_w = 0.048$. Vier der zwölf Me_4N^+ -Ionen pro Zelle sind auf einer Spiegelebene fehlgeordnet; das Kristallwasser ist ebenfalls fehlgeordnet (Besetzungsfaktor 0.8(1)).
- [5] J. Sala-Pala, J.-E. Guerschais, A. J. Edwards, *Angew. Chem.* 94 (1982) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 870.
- [6] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer, Berlin 1983.

Dyotrope Wasserstoffverschiebung in $\text{Pentacyclo}[7.6.0.0^{2,13}.0^{3,8}.0^{10,14}]\text{pentadeca-4,6,11-trien}$

Von Tahsin J. Chow* und Mei-Fang Ding

Nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den beiden eng benachbarten Ethenbrücken sind in Verbindungen mit Isodringerüst (vgl. 11) eingehend untersucht worden; besonders bemerkenswert ist dabei die dyotrope Verschie-

[*] Prof. Dr. T. J. Chow
Institute of Chemistry, Academia Sinica
Nankang, Taipei (Taiwan)
und Chemistry Department, National Taiwan University
Taipei (Taiwan)
M.-F. Ding
Department of Chemistry, The Providence College
Taichung (Taiwan)