

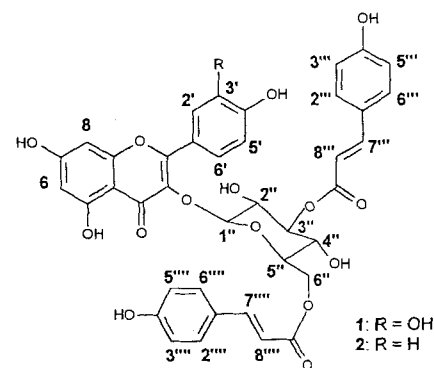
- zunehmender Reaktivität hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird intensiv gemischt und bis zum Gelieren ca. 1 min geschwenkt. Die erhaltenen Gele werden 24 h verschlossen stehen gelassen, 3 d bei 37 °C getrocknet, mit Wasser, Aceton und Pentan gewaschen, getrocknet und gemahlen.
- [12] Wir danken Novo Nordisk A/S (Dänemark) für eine Probe von SP 523 (Novo) und Amano Enzyme Europe Ltd. (England) für eine Charge von PS Lipase.
- [13] Während sich das kommerzielle Enzympulver bei der Testreaktion mit dem entstehenden Reaktionswasser zu einem schleimigen, schwer abtrennbaren Rückstand verband, ließ sich das Sol-Gel-Immobilisat problemlos recyclieren.
- [14] Wir danken Herrn Dr. B. Tesche (Fritz Haber Institut, Berlin) für die REM-Aufnahmen.
- [15] D. Bianchi, P. Cesti, E. Battistel, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5531.
- [16] Nach Cesti et al. [15] liefert die untersuchte Reaktion 95% ee. Es ist jedoch bekannt, daß die Enantioselektivität von enzymatisch katalysierten Reaktionen von Enzym-Charge zu Enzym-Charge variieren kann.
- [17] Der Einfluß weiterer Parameter, z.B. des Zusatzes von Additiven, der Stöchiometrie Wasser/Silan, der Katalysatormenge, sowie der Einsatz weiterer Silanomonomere werden derzeit von uns intensiv untersucht.

Die Strukturen UV-B-induzierter Sonnenschutzpigmente der Kiefer (*Pinus sylvestris* L.)**

Tim P. Jungblut, Jörg-P. Schnitzler, Werner Heller*, Norbert Hertkorn, Jörg W. Metzger, Wilfried Szymczak und Heinrich Sandermann, Jr.

Eine Zunahme der globalen UV-B-Strahlung als Folge des Ozonabbaus in der Stratosphäre^[1] fordert für das sichere Überleben von Lebewesen effektive Schutzmechanismen^[2, 3]. Die meisten Experimente zur Wirkung von UV-B-Strahlung auf Pflanzen wurden an Nutzpflanzen^[4], nur wenige mit Bäumen durchgeführt^[5]. Wir berichten nun über die Struktur von Schutzpigmenten, die spezifisch als Reaktion auf UV-B-Strahlung, die der natürlichen entspricht, in Kiefernkeimlingen (*Pinus sylvestris* L.) gebildet wurden^[6, 7].

Die RP-HPLC-Analyse (RP-HPLC = Umkehrphasen-Hochdruckflüssigkeitschromatographie) methanolischer Extrakte von Nadeln UV-B-behandelter Kiefernkeimlinge zeigte, daß insbesondere Verbindung **1** in Keimnadeln und Verbindung **2** in Primärnadeln stark induziert worden waren (**1** von kleiner 0.1 auf ca. 0.9 µmol pro g Frischgewicht und **2** von 0.8 auf 2.4 µmol pro g Frischgewicht)^[6]. Abbildung 1 zeigt das typische HPLC-Elutionsprofil eines methanolischen Extraktes aus Keimnadeln nach vier Tagen UV-B-Bestrahlung.



Die Verbindungen **1** und **2** wurden durch Gegenstromchromatographie (MLCCC), Gelchromatographie an Sephadex LH-20 und präparative RP-HPLC gereinigt und isoliert. Die Strukturauflösung erfolgte mittels UV- und ¹H-NMR-Spektroskopie (2D-¹H-¹H-COSY und NOESY), moderner massenspektrometrischer Techniken (TOF-SIMS, Elektrospray-MS in Kombination mit MS/MS) sowie selektiver chemischer Abbaureaktionen. Danach handelt es sich bei **1** um 3'',6''-Di-O-(para-cumaroyl)isoquercitrin und bei **2** um 3'',6''-Di-O-(para-cumaroyl)astragalin.

Die beiden Metabolite gehören zu einer Gruppe bisher selten erwähnter diacylierter Flavonolmonoglycoside. Verbindung **1** wurde bereits beschrieben, allerdings mit Unsicherheiten im Substitutionsmuster am Zucker^[8]. Verbindung **2** konnte hier zum ersten Mal isoliert und charakterisiert werden.

Die Ergebnisse der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Verbindungen **1** und **2** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Molekülgerüste wurden durch ¹H-NMR- und 2D-¹H-¹H-COSY-NMR-Spektroskopie etabliert. Die zweifelsfreie Zuordnung der aromatischen Protonen wurde durch NOESY-Experimente und den Vergleich mit den Spektren der durch Solvolyse erhaltenen einfach acylierten Verbindungen bestätigt. Selektive Entkopplungsexperimente ermöglichten eine eindeutige Zuordnung der Zuckerprotonen und zeigten die Acylierung in den Positionen 3'' und 6'' an.

Die aus den ¹H-NMR-Spektren gewonnenen Strukturdaten wurden durch massenspektrometrische Messungen bestätigt. Eine erste Molmassenbestimmung mit Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS), die hier erstmals für die Analytik sekundärer Pflanzenstoffe eingesetzt wurde, war in Einklang mit den postulierten Strukturen^[9]. Im Negativ-Ionen-Modus zeigten sich für **1** und **2**, neben den jeweiligen Quasimolekülonen [M - H]⁻ bei m/z 755 bzw. 739, Fragment-Ionen bei m/z 301 bzw. 285, entsprechend dem jeweiligen [Aglycon]⁻-Ion, als Basissignale. Weitere wichtige Strukturinformationen wurden mit Elektrospray(ES)-MS- und MS/MS-Untersuchungen nach kollisionsinduzierter Dissoziation der protonierten Molekülonen in einem Tripelquadrupol-Massenspektrometer erhalten.

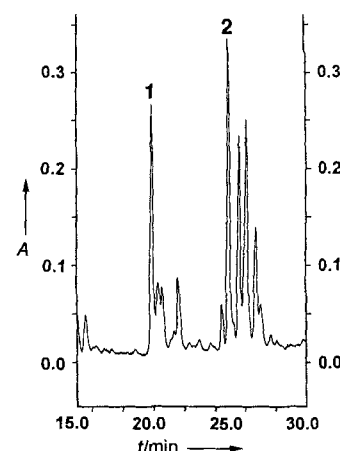


Abb. 1. RP-HPLC-Chromatogramm eines methanolischen Extraktes aus Keimnadeln (Verbindung **1** induziert) von Kiefernkeimlingen nach viertägiger UV-B-Bestrahlung; detektiert bei 280 nm. *t* = Retentionszeit, *A* = Absorption in beliebiger Einheit.

[*] Dr. W. Heller, Dipl.-Chem. T. P. Jungblut, Dr. J.-P. Schnitzler, Prof. Dr. H. Sandermann, Jr.
GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH
Institut für Biochemische Pflanzenpathologie
Postfach 11 29, D-85758 Oberschleißheim
Telefax: Int. + 89/3187-3383; E-mail: heller@gsf.de

Dr. N. Hertkorn
GSF-Institut für Ökologische Chemie

Dr. W. Szymczak
GSF-Institut für Strahlenschutz

Dr. J. W. Metzger
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 323, C-3 Metzger) gefördert. Den Herren Dipl.-Phys. M. Köfeler und Dr. H. Seidlitz (GSF-Arbeitsgruppe Expositionskammern) danken wir für das Aufzeichnen der UV-B-Strahlung während der Experimente, Dr. A. Marston und Prof. Dr. K. Hostettmann (Universität de Lausanne, Schweiz) für die Einführung in die fortgeschrittene Handhabung der Gegenstromchromatographie.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ - [a] sowie ES-MS- und MS/MS-Daten [b].

1: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD ($\delta = 3.30$), 310 K): $\delta = 8.55$ (H, s; OH-7), 7.68 (H, d, $^3J = 15.9$ Hz; H-7''), 7.58 (2H, m; H-2', H-6'), 7.47 (2H, AA', $^3J = 8.6$ Hz; H-2'', H-6''), 7.43 (H, d, $^3J = 15.9$ Hz; H-7'''), 7.33 (2H, AA', $^3J = 8.6$ Hz; H-2'', H-6''), 6.85 (5H, m (d und 2 BB'); H-5', H-3'', H-5'', H-3''', H-5'''), 6.41 (H, d, $^3J = 15.9$ Hz; H-8''), 6.20 (H, d, $^4J = 2.0$ Hz; H-8), 6.12 (H, d, $^3J = 15.9$ Hz; H-8'''), 6.06 (H, d, $^4J = 2.0$ Hz; H-6), 5.31 (H, d, $^3J = 7.6$ Hz; H-1''), 5.13 (H, t, $^3J = 7.9$ Hz; H-3''), 4.33 (H, dd, $^2J = 11.8$, $^3J = 1.5$ Hz; H-6''A), 4.22 (H, dd, $^2J = 11.8$, $^3J = 5.9$ Hz; H-6''B), 3.73 (H, dd, $^3J = 7.9$, $^3J = 9.4$ Hz; H-2''), 3.55 (2H, m; H-4'', H-5''); ES-MS: m/z : 757 [$M + H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$, 303 [$\text{Agl} + 2H$] $^+$, 165 [$\text{pCOH} + H$] $^+$, 147 [pC] $^+$; ES-MS/MS: Tochter-Ionen von m/z 757 [$M + H$] $^+$: m/z : 611 [$M - \text{pC} + 2H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$, 303 [$\text{Agl} + 2H$] $^+$, 291 [$\text{Gl} - \text{pCOH}$] $^+$, 165 [$\text{pCOH} + H$] $^+$, 147 [pC] $^+$; Tochter-Ionen von m/z 455 [Gl] $^+$: m/z : 291 [$\text{Gl} - \text{pCOH}$] $^+$, 165 [$\text{pCOH} + H$] $^+$, 147 [pC] $^+$; Mutter-Ionen von m/z 303 [$\text{Agl} + 2H$] $^+$: m/z : 757 [$M + H$] $^+$, 611 [$M - \text{pC} + 2H$] $^+$; Mutter-Ionen von m/z 291 [$\text{Gl} - \text{pCOH}$] $^+$: m/z : 757 [$M + H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$; Mutter-Ionen von m/z 147 [pC] $^+$: m/z : 757 [$M + H$] $^+$, 611 [$M - \text{pC} + 2H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$, 291 [$\text{Gl} - \text{pCOH}$] $^+$; neutraler Verlust von 308 u [$\text{Gl} - \text{pC}$]: m/z : 611 [$M - \text{pC} + 2H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$.

2: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN ($\delta = 1.93$), 310 K): $\delta = 12.26$ (H, s; OH-5), 8.40 (H, s; OH-7), 8.04 (2H, AA', $^3J = 9.0$ Hz; H-2', H-6'), 7.71 (H, d, $^3J = 16.0$ Hz; H-7''), 7.53 (2H, AA', $^3J = 8.6$ Hz; H-2'', H-6''), 7.46 (H, d, $^3J = 16.0$ Hz; H-7'''), 7.39 (2H, AA', $^3J = 8.9$ Hz; H-2'', H-6''), 6.86 (6H, m (3 BB'); H-3', H-5', H-3'', H-5'', H-3'''), 6.41 (H, d, $^4J = 2.1$ Hz; H-8), 6.40 (H, d, $^3J = 16.0$ Hz; H-8''), 6.21 (H, d, $^4J = 2.1$ Hz; H-6), 6.14 (H, d, $^3J = 16.0$ Hz; H-8'''), 5.28 (H, d, $^3J = 7.9$ Hz; H-1''), 5.08 (H, t, $^3J = 9.4$ Hz; H-3''), 4.24 (H, dd, $^2J = 11.9$, $^3J = 1.6$ Hz; H-6''A), 4.19 (H, dd, $^2J = 11.9$, $^3J = 5.9$ Hz; H-6''B), 3.65 (H, dd, $^3J = 7.9$, $^3J = 9.4$ Hz; H-2''), 3.58 (2H, m; H-4'', H-5''); ES-MS: m/z : 741 [$M + H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$, 287 [$\text{Agl} + 2H$] $^+$, 165 [$\text{pCOH} + H$] $^+$, 147 [pC] $^+$; ES-MS/MS: Tochter-Ionen von m/z 741 [$M + H$] $^+$: m/z : 595 [$M - \text{pC} + 2H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$, 291 [$\text{Gl} - \text{pCOH}$] $^+$, 287 [$\text{Agl} + 2H$] $^+$, 165 [$\text{pCOH} + H$] $^+$, 147 [pC] $^+$; Tochter-Ionen von m/z 455 [Gl] $^+$: m/z : 291 [$\text{Gl} - \text{pCOH}$] $^+$, 165 [$\text{pCOH} + H$] $^+$, 147 [pC] $^+$; Mutter-Ionen von m/z 287 [$\text{Agl} + 2H$] $^+$: m/z : 741 [$M + H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$; Mutter-Ionen von m/z 291 [$\text{Gl} - \text{pCOH}$] $^+$: m/z : 741 [$M + H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$; Mutter-Ionen von m/z 147 [pC] $^+$: m/z : 741 [$M + H$] $^+$, 455 [Gl] $^+$, 291 [$\text{Gl} - \text{pCOH}$] $^+$; neutraler Verlust von 308 u [$\text{Gl} - \text{pC}$]: m/z : 455 [Gl] $^+$.

[a] Zur Numerierung siehe Formel. [b] Abkürzungen: M = Molekül = $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ [756] (**1**), $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$ [740] (**2**); pC = *para*-Cumaroylrest, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$ [147]; pCOH = *para*-Cumarsäure, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ [164]; Gl = Glycosylrest = $M - \text{Agl}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_9$ [455]; Agl = Aglyconrest, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7$ [301] (bei **1**), $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6$ [285] (bei **2**).

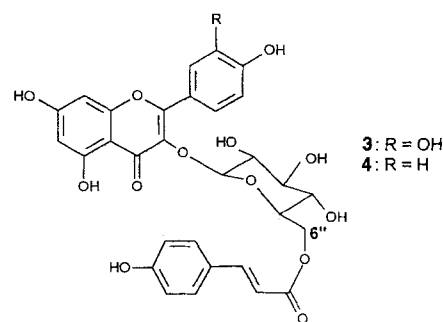
ten (siehe Tabelle 1). Diese Technik wurde kürzlich erfolgreich für die Analytik von Anthocyanen und Betacyanen^[10] herangezogen.

Neben den genannten physikalisch-chemischen Methoden wurden zur Strukturaufklärung solvolytische Abbaureaktionen eingesetzt:

a) Alkalische Hydrolyse mit NaOH: Die Produkte wurden direkt aus dem Reaktionsgemisch durch RP-HPLC analysiert und als *para*-Cumarsäure und Isoquercitrin (bei **1**) bzw. Astragalin (bei **2**) (Molverhältnis jeweils 2:1) durch Chromatographie sowie Vergleich der Dioden-Array-UV-Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert. Dies bestätigte die spektroskopischen Daten, da unter alkalischen Bedingungen vornehmlich Esterbindungen gespalten werden.

b) Methanolyse: Während der Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CD_3OD wurde ein kontinuierlicher Abbau von **1** und **2** beobachtet, wobei neue Signale auf Kosten der ursprünglichen registriert wurden. Die Analyse durch RP-HPLC zeigte, daß in beiden Proben zwei neue Produkte entstanden waren. Sie wurden isoliert und UV- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie ES-massenspektrometrisch charakterisiert: Aus den diacylierten Verbindungen **1** und **2** waren offenbar durch Umerstellung mit dem Lösungsmittel (Methanol oder Perdeuteromethanol) die entsprechenden 6''-Monoacylverbindungen 6''-O-(*para*-Cumaroyl)isoquercitrin **3** und 6''-O-(*para*-Cumaroyl)astragalin (Tiliosid) **4** sowie Cumarsäuremethylester bzw. -perdeuteromethylester in beiden Proben entstanden.

Die Verbindungen **1** und **2** zeigen sehr ähnliche UV-Spektren: Das Hauptabsorptionsmaximum liegt mit 315 nm mitten in dem für eine effektive UV-B-Absorption erwarteten Bereich von



290–320 nm. Der Extinktionskoeffizient wurde zu jeweils $\epsilon_{\text{max}} = 50\,300$ bestimmt. Damit bieten diese Verbindungen einen optimalen physiologischen Schutz gegen UV-B-Strahlung. Abbildung 2 zeigt die UV-Spektren der Verbindungen **1**, **3** und **5** (= **3** mit H statt *para*-Cumaroyl an 6''-O).

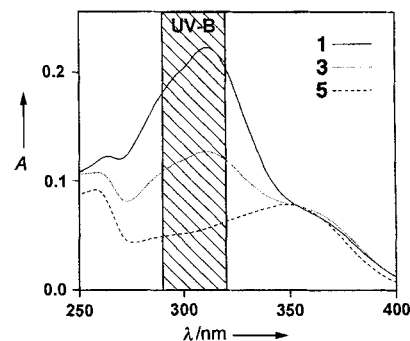


Abb. 2. UV-Spektren der Quercetinderivate Dicumaroyl-**1**, Monocumaroyl-**3** und nichtacyliertes Quercetin-3-glucosid **5** in Acetonitril (normiert auf das Absorptionsmaximum des nichtacylierten Flavonolglucosids bei 350 nm). Die UV-Spektren der jeweiligen Kämpferolderivate (**2**, **4** und **4** mit H statt *para*-Cumaroyl an 6''-O) waren sehr ähnlich; aus diesem Grund wurde auf deren Abbildung verzichtet.

Das Absorptionsverhalten der monoacylierten und diacylierten Metabolite ist erwartungsgemäß qualitativ ähnlich, unterscheidet sich aber quantitativ: Das Verhältnis der Extinktionen bei 315 nm, dem Absorptionsmaximum mit Cumarsäure acylierter Flavonolglucoside, und 350 nm, dem Maximum nichtacylierter Flavonolglucoside, liegt für die diacylierten Verbindungen bei 2.44 (**1**) bzw. 2.33 (**2**) und für die monoacylierten bei 1.57 (**3**) bzw. 1.61 (**4**). Diese Werte weisen darauf hin, daß die strahlungsinduzierten diacylierten Metabolite bei gleicher Molarität einen besseren Schutz gegen UV-B-Strahlung bieten als monoacylierte Verbindungen.

Die vergleichende Analyse von enzymatisch präpariertem Epidermalgewebe^[11] und der Gesamtnadel zeigte, daß bis zu 94% der diacylierten Verbindungen in der Epidermis der Kiefernadel vorlagen. Daraus kann geschlossen werden, daß die untersuchten Verbindungen in der Epidermis kompartimentiert sind. Der Vergleich des Absorptionsvermögens der löslichen und der zellwandgebundenen Inhaltsstoffe bei 300 nm zeigte, daß etwa 80% der Absorption auf die löslichen Inhaltsstoffe und lediglich 20% auf die zellwandgebundenen Inhaltsstoffe zurückgeführt werden können^[12]. Somit bieten die hier untersuchten löslichen diacylierten Flavonolglucoside der Pflanze einen optimalen Schutz für tieferliegendes Gewebe vor potentiell gefährlicher UV-B-Strahlung.

Experimentelles

Nadeln der Kiefernkeimlinge wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in einem Mikrodismembrator II (Braun, Melsungen, Deutschland) homogenisiert und in 1.0 mL Methanol pro 100 mg Homogenisat bei Raumtemperatur eine Stunde im Dunklen extrahiert. Nach 10 min Zentrifugieren bei 16000 g und 4 °C wurde der Überstand abgenommen und bei -80 °C gelagert oder durch RP-HPLC unter Verwendung einer Beckman-HPLC-System-Gold-Anlage (Beckman, München, Deutschland) analysiert (Nova-Pak (4 µm), 3.9 mm × 300 mm, Waters, Eschborn, Deutschland). Eluiert wurde mit einem Gradienten von 30–45% Acetonitril in Wasser mit 0.1% (w/v) Ammoniumformiat in 2% (v/v) Ameisensäure in 25 min bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 mL min⁻¹. Die Elution wurde UV/VIS-spektral-photometrisch (Dioden-Array-Detektor 136, Beckman) verfolgt.

Die ES-MS-Messungen erfolgten mit einem Sciex-API-III-Tripelquadrupol-Massenspektrometer, ausgerüstet mit einer Ionenspray-Ionenquelle (Sciex, Thornhill, Ontario, Kanada). Die ES-Spannung betrug 4.9 kV, die Orifice-Spannung zwischen 80 und 100 V. Kollisionsinduzierte (CID) Spektren (Tochter-, Mutter- und Neutralverlust-Ionen-Scans) wurden mit Argon als Kollisionsgas bei einer Dichte von 2×10^{14} – 5×10^{14} Atomen pro cm² und Kollisionsenergien von 30–50 eV erhalten. Für die ES-MS-Experimente wurden die gereinigten, in Acetonitril gelösten Substanzen direkt in das Elektrospray-Interface injiziert und im Positiv-Ionen-Modus vermessen. Ammoniumacetat-Zugabe förderte die Bildung von $[M + H]^+$ -Ionen und unterdrückte zugleich die Entstehung anderer Addukt-Ionen $[M + X]^+$ (X = Na, K). Die Probenlösungen (1 µg µL⁻¹) wurden bei einem konstanten Fluß von 5 µL min⁻¹ mit einer medizinischen Spritzen-Infusionspumpe (Model 22, Harvard Apparatus, South Natick, USA) in Kombination mit einer 100 µL-Mikrospritze (Hamilton, Reno, Nevada, USA) in das ES-Interface injiziert.

Zur Probenvorbereitung für die TOF-SIMS-Messungen [9] (im Negativ-Ionen-Modus) wurden auf einen polierten Edelstahltafel 35 µg cm⁻² Nitrocellulose (gelöst in Aceton) mittels einer Elektrosprühvorrichtung aufgetragen. Die Probe wurde in *tert*-Butylalkohol gelöst (1 µg µL⁻¹) und 1 µL davon auf die Nitrocellulose getropft. Zur Ionisierung wurden die Proben mit einem gepulsten 30 keV-SF₆⁺-Strahl (3 nA, Pulsdauer 5 ns) unter einem effektiven Einfallswinkel von 42° bombardiert. Die Flugstrecke betrug 60 cm. Ein Transientenrecorder [13] zeichnete für jeden Primärpuls (<10 Primärteilchen pro Puls) das gesamte Flugzeitspektrum auf.

Abbaureaktionen: a) Alkalische Hydrolyse mit NaOH: Etwa 20 µg **1** oder **2**, gelöst in 200 µL Methanol, wurden mit 100 µL 0.5proz. wäßriger NaOH-Lösung 20 min in einem Heizblock (Liebisch, Bielefeld, Deutschland) auf 45 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 1 N HCl neutralisiert (pH-Meter, pH 521, WTW, Weilheim, Deutschland) und die entstandenen Reaktionsprodukte direkt durch RP-HPLC analysiert. – b) Methanolyse: Die Verbindungen **1** und **2** wurden in reinem Methanol vier Wochen stehen gelassen, wobei jeweils zwei neue Produkte entstanden; die Reaktion wurde RP-HPL-chromatographisch verfolgt.

Eingegangen am 12. Juli 1994 [Z 7120]

Stichworte: Naturstoffe · Sonnenschutzpigmente · Strukturaufklärung

- [1] J. B. Kerr, C. T. McElroy, *Science* **1993**, 262, 1032–1034.
- [2] B. Langer, E. Wellmann, *Photochem. Photobiol.* **1990**, 52, 861–863.
- [3] C. J. Beggs, E. Wellmann, H. Grisebach in *Morphogenesis in Plants* (Hrsg.: R. E. Kendrick, G. H. M. Kronenberg), Martinus Nijhoff, Dordrecht, **1986**, S. 467–499.
- [4] M. Tevini, A. H. Teramura, *Photochem. Photobiol.* **1989**, 50, 479–487.
- [5] a) J. H. Sullivan, A. H. Teramura, *Trees* **1992**, 6, 115–120; b) E. H. DeLucia, T. A. Day, T. C. Vogelmann, *Plant Cell Environ.* **1992**, 15, 921–929.
- [6] J. P. Schnitzler, T. P. Jungblut, M. Köfferlein, C. Langebartels, W. Heller, H. Sandermann, Jr., *Plant Cell Environ.*, eingereicht.
- [7] G. Seckmeyer, H. D. Payer, *J. Photochem. Photobiol. B* **1993**, 21, 175–181.
- [8] S. Z. Ivanova, G. G. Zapesochay, N. A. Tyukavkina, S. A. Medvedeva, *Chem. Nat. Compd. (Engl. Trans.)* **1978**, 14, 335–336.
- [9] W. Szymczak, K. Wittmaack, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1994**, 88, 149–153.
- [10] a) W. E. Gläbgen, H. U. Seitz, J. W. Metzger, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **1992**, 21, 271–277; b) W. E. Gläbgen, V. Wray, D. Strack, J. W. Metzger, H. U. Seitz, *Phytochemistry* **1992**, 31, 1593–1601; c) W. E. Gläbgen, J. W. Metzger, S. Heuer, D. Strack, *ibid.* **1993**, 32, 1525–1527; d) S. Heuer, V. Wray, J. W. Metzger, D. Strack, *ibid.* **1992**, 31, 1801–1807; S. Heuer, S. Richter, J. W. Metzger, V. Wray, M. Nimtz, D. Strack, *ibid.* **1994**, 37, 761–767.
- [11] K. J. Lenzian, A. Nakajima, H. Ziegler, *Trees* **1986**, 1, 47–53.
- [12] J.-P. Schnitzler, T. P. Jungblut, W. Heller, P. Hutzler, U. Heinzmann, E. Schmelzer, D. Ernst, C. Langebartels, H. Sandermann, Jr., *Plant J.*, eingereicht.
- [13] W. Szymczak (GSF-Forschungszentrum), DE-B 3904308, **1993**; US-A 4970390, **1990**.

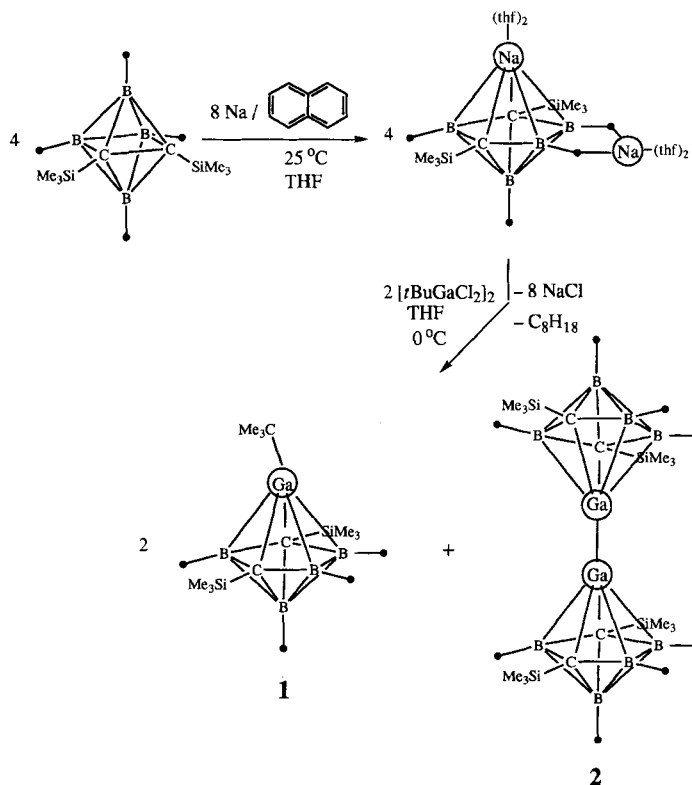
Überraschende Bildung eines Carboran-substituierten Digallans**

Anil K. Saxena, Hongming Zhang, John A. Maguire, Narayan S. Hosmane* und Alan H. Cowley*

Professor M. Frederick Hawthorne
zum 65. Geburtstag gewidmet

Klassische anorganische Verbindungen mit Ga-Ga-Bindungen wie Ga₂Br₃^[1] sind seit einigen Jahren, metallorganische Derivate mit Ga-Ga-Bindungen erst seit kurzem bekannt^[2]. Bislang konnten nur die Strukturen der Ga^I- und Ga^{II}-Verbindungen [GaC(SiMe₃)₃]₄^[3] und Ga₂R₄ (R = (Me₃Si)₂CH^[4], 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂^[5], 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂^[6]) ermittelt werden. Wir berichten nun über eine neue Verbindungsklasse, bei der die Ga-Ga-Bindung durch 2,4-Dicarba-*nido*-hexaborat(2-)-Liganden stabilisiert wird.

Die Reaktion von 1 Äquiv. [Ga(*t*Bu)Cl₂]₂ mit 2 Äquiv. des Dinatriumsalzes *closo-exo*-5,6-Na(thf)₂-1-Na(thf)₂-2,4-(SiMe₃)₂-2,4-C₂B₄H₄^[7] ergab ein Gemisch der beiden Produkte **1** und **2** (Schema 1), die durch fraktionierende Destillation und Sublimation getrennt wurden. Die Verbindung **1** ist ein luft- und



Schema 1. ● = H.

[*] Prof. Dr. N. S. Hosmane, Dr. A. K. Saxena, Dr. H. Zhang, Prof. Dr. J. A. Maguire
Department of Chemistry, Southern Methodist University
Dallas, TX 75275 (USA)
Telefax: Int. + 214/768-4089

Prof. Dr. A. H. Cowley
Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-6822

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9400672 für N. S. H. und CHE-9108228 für A. H. C.), der Robert A. Welch Foundation (N-1016 für N. S. H. und F-135 für A. H. C.) und dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.