

Entsprechend gelingt aus **5** und **7** die Synthese der isomeren $\alpha(1\rightarrow4)$ - und $\beta(1\rightarrow4)$ -Disaccharide **10a** bzw. **10b** in 54% Ausbeute (**10a** : **10b** = 2 : 1). Das kristalline **10a**^[4c] ergibt nach Zemlén-Umesterung die unblockierte Verbindung **11a**^[4d]; aus **10b**^[4d] erhält man **11b**^[4h].

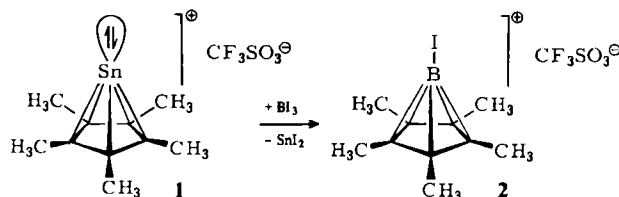
Bei unseren spektroskopischen Untersuchungen^[1b] von Mithramycin **1**^[5] konnte zwischen einer interglycosidischen $\beta(1\rightarrow3)$ - und $\beta(1\rightarrow4)$ -Verknüpfung im B-A-Fragment von **1** nicht unterschieden werden, so daß zum Vergleich die ungeschützten $\beta(1\rightarrow3)$ - und $\beta(1\rightarrow4)$ -Disaccharid-Derivate **9b** bzw. **11b** heranzuziehen waren. Eine Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Daten ermöglicht unerwarteterweise keine Zuordnung. Daher wurde **1** in sein Decaacetat **2** umgewandelt, dessen spektroskopische Daten im entscheidenden B-A-Teil mit denen der Tetraedoxydisaccharid-triacetate **8b** sowie **10b** verglichen wurden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2**^[4i] beobachtet man 3A-H ($\delta=3.92$) bei höherem und 4A-H ($\delta=5.13$) bei tieferem Feld. Im Spektrum von **10b** tritt aber 3-H ($\delta=5.18$) bei tieferem und 4-H ($\delta=3.87$) bei höherem Feld auf, d. h. an C-3 im *lyxo*-Baustein befindet sich eine Acetylgruppe, und die interglycosidische Bindung ist anders als im B-A-Teil von **2**. Dagegen zeigen 3-H ($\delta=4.16$) und 4-H ($\delta=5.21$) in **8b** nur geringe Abweichungen in den chemischen Verschiebungen gegenüber denen des B-A-Fragments von **2**. Somit liegt in Mithramycin **1** eine $\beta(1\rightarrow3)$ -Bindung vom *D-arabino*- (B) zum *D-lyxo*-Baustein (A) vor.

Eingegangen am 20. Juli,
in veränderter Fassung am 2. November 1982 [Z 99]

2,2'-Bipyridyl^[2b]) gebildet werden. Aus ersten Untersuchungen mit Elektrophilen geht hervor, daß diese den Cluster nicht am einsamen Elektronenpaar des Sn-Atoms, sondern an der pentagonalen Basis angreifen. Wir berichten hier über eine Reaktion, die unter Cyclopentadienyl-Transfer zum Austausch des apicalen Atoms im *nido*-Cluster führt.

Bei der Umsetzung von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-trifluormethansulfonat **1** mit Bortriiodid in Dichlormethan fällt gelbes Zinn(II)-iodid aus; das in Lösung verbleibende, als blaßrosa Nadeln isolierbare^[3] Produkt wurde spektroskopisch (NMR, MS) als (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)iodobor-trifluormethansulfonat **2** identifiziert^[4].



Mechanistisch liegt dieser Reaktion ein elektrophiler Angriff am Cyclopentadienylring zugrunde, wie er auch für die Bildung von $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{H}$ oder $(\text{CH}_3)_6\text{C}_5$ bei der Protonierung (mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) bzw. Alkylierung (mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$) von **1** beobachtet wurde^[5]. Zusammen mit der Halogenidübertragung ergibt sich jedoch eine komplexe Reaktionsfolge, deren Resultat ein Austausch des apicalen Bestandteils im *nido*-Cluster ist. Für diesen neuartigen Reaktionstyp zeichnen sich Verallgemeinerungsmöglichkeiten ab.

Eingegangen am 20. August 1982 [Z 136]

- [1] a) G. P. Bakhaeva, Yu. A. Berlin, E. F. Boldyreva, O. A. Chupronova, M. N. Kolosov, V. S. Soifer, T. E. Vasiljeva, I. V. Yartseva, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3595; b) J. Thiem, B. Meyer, *Tetrahedron* 37 (1981) 551.
[2] a) G. Descotes, J.-C. Martin, Tachi-Dung, *Carbohydr. Res.* 62 (1978) 61; b) F. Micheel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63 (1930) 347.
[3] a) H. S. El Khadem, D. S. Swartz, J. K. Nelson, L. A. Berry, *Carbohydr. Res.* 58 (1977) 230; b) M. Gerken, Universität Hamburg 1980; c) J. Thiem, B. Meyer, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3058.
[4] a) Fp = 157 °C, $[\alpha]_D^{20}$ 175 (Essigester); ¹H-NMR (C_6D_6 , 400 MHz): 1-H $\delta=4.57$ dd, 1'-H 5.19 dd; $J(1,2a)=3.5$, $J(1,2e)=1.0$, $J(1',2a')=3.3$, $J(1',2e')=1.2$ Hz; b) 72%, Fp = 140 °C, $[\alpha]_D^{20}$ 200 (Aceton); c) Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ 19 (Essigester); ¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 1-H $\delta=4.84$ dd, 3-H 4.16 ddd, 4-H 5.21 dd, 1'-H 4.62 dd; $J(1,2a)=3.4$, $J(1,2e)=1.2$, $J(2a,3)=12.0$, $J(2e,3)=5.1$, $J(3,4)=3.1$, $J(4,5)=1.0$, $J(1',2a')=9.7$, $J(1',2e')=2.0$ Hz; d) Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ 38 (Aceton); ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 270 MHz): 1-H $\delta=4.70$ dd, 1'-H 4.72 dd; $J(1,2a)=3.5$, $J(1,2e)=1.2$, $J(1',2a')=9.7$, $J(1',2e')=2.0$ Hz; e) Fp = 145 °C, $[\alpha]_D^{20}$ 169 (Essigester); ¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 1-H $\delta=4.82$ dd, 1'-H 4.95 dd; $J(1,2a)=3.2$, $J(1,2e)=1.1$, $J(1',2a')=3.3$, $J(1',2e')=1.1$ Hz; f) Fp = 134 °C, $[\alpha]_D^{20}$ 64 (Aceton); g) Fp = 92 °C, $[\alpha]_D^{20}$ 72 (Essigester); ¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 1-H $\delta=4.84$ dd, 3-H 5.18 ddd, 4-H 3.87 dd, 1'-H 4.55 dd; $J(1,2a)=3.2$, $J(1,2e)=1.1$, $J(2a,3)=12.2$, $J(2e,3)=5.0$, $J(3,4)=2.8$, $J(4,5)=1.2$, $J(1',2a')=9.7$, $J(1',2e')=2.0$ Hz; h) Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ 37 (Aceton); ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 270 MHz): 1-H $\delta=4.67$ dd, 1'-H 4.82 dd; $J(1,2a)=3.4$, $J(1,2e)=1.0$, $J(1',2a')=9.7$, $J(1',2e')=2.0$ Hz; i) ¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 3A-H $\delta=3.92$ ddd, 4A-H 5.13 dd; $J(2aA,3A)=12.1$, $J(2eA,3A)=4.6$, $J(3A,4A)=3.2$, $J(4A,5A)=0.9$ Hz.
[5] Für Mithramycin danken wir Dr. H. Krisch, Pfizer GmbH, Karlsruhe.

Austausch des apicalen Zinnatoms im *nido*-Cluster $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+$

Von Franz Kohl und Peter Jutzi*

Nucleophile greifen den pentagonal-pyramidalen Cluster $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+$ ^[1] am apicalen Sn-Atom an, wobei unter Schwächung der η^5 -Cyclopentadienyl-Zinn-Bindung die Addukte $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn} \leftarrow \text{Nu}]^+$ (z. B. mit $\text{Nu} = \text{Pyridin}$ ^[2a],

NMR-Untersuchungen an Hefen, die auf Substraten mit „Null“-Radioaktivität kultiviert wurden

Von Riccardo Basosi, Claudio Rossi, Enzo Tiezzi* und Gianni Valensin

Schon oft wurde vorgeschlagen^[3], proteinreiche Mikroorganismen zu züchten, die nur Kohlenwasserstoffe (Petrochemikalien) als Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen. Es bleiben jedoch der Nährwert und die biologische Relevanz sowie der Gehalt an toxischen Substanzen zu untersuchen; auch gilt zu prüfen, welche Auswirkungen es hat, wenn die Mikroorganismen längere Zeit auf Substraten

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dr. F. Kohl
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[*] Prof. Dr. E. Tiezzi, R. Basosi, C. Rossi, G. Valensin
Institute of General Chemistry, University of Siena
Pian dei Mantellini 44, I-53100 Siena (Italien)