

Entsprechend gelingt aus **5** und **7** die Synthese der isomeren α (1 \rightarrow 4)- und β (1 \rightarrow 4)-Disaccharide **10a** bzw. **10b** in 54% Ausbeute (**10a** : **10b** = 2 : 1). Das kristalline **10a**^[4c] ergibt nach Zemplén-Umesterung die unblockierte Verbindung **11a**^[4f]; aus **10b**^[4g] erhält man **11b**^[4h].

Bei unseren spektroskopischen Untersuchungen^[1b] von Mithramycin **1**^[5] konnte zwischen einer interglycosidischen β (1 \rightarrow 3)- und β (1 \rightarrow 4)-Verknüpfung im B-A-Fragment von **1** nicht unterschieden werden, so daß zum Vergleich die ungeschützten β (1 \rightarrow 3)- und β (1 \rightarrow 4)-Disaccharid-Derivate **9b** bzw. **11b** heranzuziehen waren. Eine Gegeüberstellung der $^1\text{H-NMR}$ -Daten ermöglicht unerwarteterweise keine Zuordnung. Daher wurde **1** in sein Decaacetat **2** umgewandelt, dessen spektroskopische Daten im entscheidenden B-A-Teil mit denen der Tetradesoxydisaccharid-triacetate **8b** sowie **10b** verglichen wurden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2**^[4i] beobachtet man 3A-H (δ = 3.92) bei höherem und 4A-H (δ = 5.13) bei tieferem Feld. Im Spektrum von **10b** tritt aber 3-H (δ = 5.18) bei tieferem und 4-H (δ = 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 (δ = 4.16) und 4-H (δ = 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 β (1 \rightarrow 3)-Bindung vom D-*arabino*- (B) zum D-*lyxo*-Baustein (A) vor.

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

- [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) $F_p = 157^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} 175$ (Eissigester); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): 1-H δ = 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%, $F_p = 140^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} 200$ (Aceton); c) Sirup, $[\alpha]_D^{20} 19$ (Eissigester); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1-H δ = 4.84 dd, 3-H 4.16ddd, 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); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_2]\text{Aceton}$, 270 MHz): 1-H δ = 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) $F_p = 145^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} 169$ (Eissigester); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1-H δ = 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) $F_p = 134^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} 64$ (Aceton); g) $F_p = 92^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} 72$ (Eissigester); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1-H δ = 4.84 dd, 3-H 5.18ddd, 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); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_2]\text{Aceton}$, 270 MHz): 1-H δ = 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) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 3A-H δ = 3.92ddd, 4A-H 5.13 dd; $J(2a,3A)$ = 12.1, $J(2e,3A)$ = 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 ($\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+$

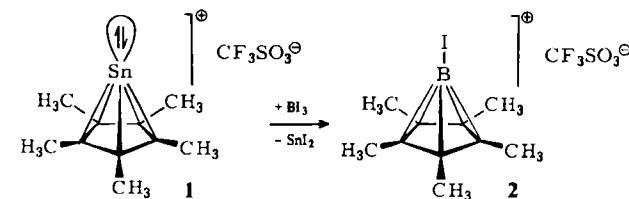
Von Franz Kohl und Peter Jutzi*

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 Nu = Pyridin^[2a],$

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

$2,2'$ -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] P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem.* 91 (1979) 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 59; P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.
- [2] a) P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann, P. Stauffert, *Angew. Chem.* 94 (1982) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 70; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 25; b) F. Kohl, P. Jutzi, E. Schlüter, unveröffentlicht.
- [3] Arbeitsvorschrift: Zur Lösung von 2.49 g (6.36 mmol) frisch sublimiertem Bi_3 in 125 mL CH_2Cl_2 werden 2.50 g (6.20 mmol) **1** in 25 mL CH_2Cl_2 getropft, wobei ein gelber Niederschlag entsteht, während die Lösung hellrot wird. Wiederholtes Filtrieren und Einengen der Lösung führt zu einem roten Kristallbrei, von dem leichterflüchtige Komponenten unter Verwendung eines Kühlfingers abgezogen werden (0.15 Torr, 80 °C). Umkristallisation des Rückstandes aus 2 mL CH_2Cl_2 ergibt 0.40 g (15%) **2**.
- [4] P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem.* 89 (1977) 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 330; *Chem. Ber.* 112 (1979) 2481.
- [5] F. Kohl, P. Jutzi, unveröffentlicht.

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