

Die zitronengelben prismatischen Kristalle von $2^{[3]}$ (Zersetzung bei 265°C unter Rotbraunfärbung und Zusammensintern) sind nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich, werden jedoch in Lösung (Toluol, Tetrahydrofuran) rasch hydrolytisch angegriffen. Ihre Zusammensetzung ist durch korrekte Elementaranalyse und das Massenspektrum (Feldionisation, 200°C), in dem nur M^{+} (m/z 760–762) auftritt, gesichert. Die Konstitution ergibt sich aus den NMR-Daten, vor allem den ^{31}P -NMR-Parametern^[4]. Das Molekül hat demnach C_1 -Symmetrie, und die Phosphoratome bilden zwei Zweierbrücken und eine Viererbrücke, die Teile von Dreiring-, Vierring- und Fünfring-Strukturelementen sind. Die Hochfeldlage des ^{29}Si -NMR-Signals für das Siliciumatom im Dreiring ist ähnlich der in $1^{[1a]}$.

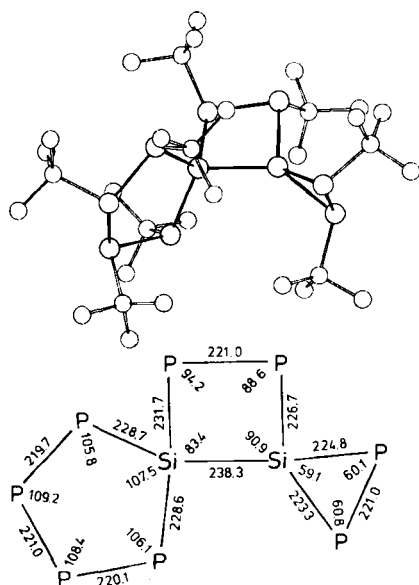


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall [5]; oben: ORTEP-Zeichnung; unten: P_3Si_2 -Gerüst mit Bindungslängen in pm ($\sigma \leq 0.2$ pm) und Ringinnenwinkeln in Grad ($\sigma \leq 0.1^\circ$).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigt das Vorliegen von 2 mit der aus Figur 1 ersichtlichen Konfiguration. Der stark verzerrte Vierring ist erwartungsgemäß gefaltet ($\tau = 13.1^\circ$); der Fünfring hat die Konformation eines flachen verdrehten Briefumschlags (Folge der Torsionswinkel ab Si: 4.6, -13.9, 18.4, -14.8, 6.2°). Auffallend sind die ungleichen Si-P-Bindungslängen im Vierring, die vor allem auf die unterschiedliche Größe der Substituenten an den beiden Siliciumatomen zurückzuführen sein dürften.

Eingegangen am 13. Juni 1983 [Z 419]

¹³C{¹H, ³¹P}-NMR ([D₆]Toluol, gesättigt, 24°C): δ = 36.52, 36.41, 36.27, 34.22, 32.92, 32.52, 32.30, 31.94 (jeweils s, 1C, PC), 34.94, 33.57, 32.97, 32.90, 32.01, 31.68 (jeweils s, 3C, PCC), 31.35 (s, 6C, PCC). – [¹H]³¹P-NMR ([D₆]Benzol, 50proz., 24°C): δ = 1.75, 1.74, 1.64, 1.56, 1.50, 1.45, 1.38, 1.33 (jeweils s, 9H, rBu).

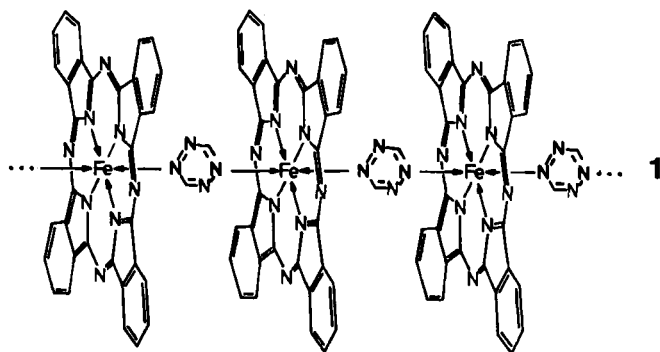
[5] Monoklin, $C2/c$, $a=3529.6(10)$, $b=1444.2(3)$, $c=1850.1(6)$ pm, $\beta=105.37(2)^\circ$, $Z=8$, 6716 Reflexe, davon 3863 mit $I \geq 1.96 \cdot \sigma(I)$, $R=0.047$, $R_w=0.044$ (anisotrop, geometrisch fixierte H-Lagen). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung siehe: M. Fehér, K.-F. Tebbe, *Acta Crystallogr. C*, im Druck.

**Polymeres, elektrisch leitfähiges
Phthalocyaninato(μ -s-tetrazin)eisen****

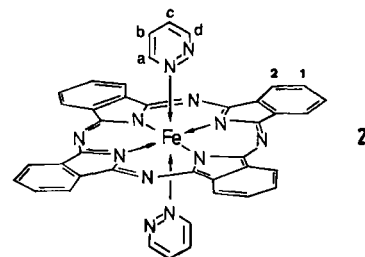
Von *Otto Schneider* und *Michael Hanack**

Über Synthese und Eigenschaften von eindimensional über π -Elektronen enthaltende Brückenliganden L polymerisierte Phthalocyaninato(Pc)-Metall-Verbindungen $[\text{PcML}]_n$ haben wir bereits mehrfach berichtet^[1]. In allen Fällen weisen die Polymere $[\text{PcML}]_n$ eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit auf als die entsprechenden Monomere PcML oder PcML_2 . Durch systematische Variation der drei Komponenten des Polymers (Makrocyclus, Zentralmetallatom, Brückenligand) sollten sich deren Einflüsse auf die spezifische Leitfähigkeit σ bestimmen lassen.

Analog zur Synthese des Pyrazin(py_z)-Polymers [PcFe(py_z)]_n^[1a, b] kann mit 1,2,4,5-Tetrazin (tz)^[2] als Brückenligand das polymere [PcFe(tz)]_n 1 als blaues, unlösliches Pulver hergestellt werden. Das Produkt 1 wurde durch Elementaranalyse sowie simultane TG/DTA- und IR-Messungen charakterisiert^[3].



Mit Pyridazin (pdz) als Ligand ist hingegen aus sterischen Gründen keine Polymerbildung möglich. Der monomere Komplex $\text{PcFe}(\text{pdz})_2$ 2 ist in CDCl_3 so weit löslich,



[1] a) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 27; b) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.

[2] a) K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1320; b) M. Baudler, C. Gruner, H. Tschäbunin, J. Hahn, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1739.

[3] **Arbeitsvorschrift:** 2.74 g (7.2 mmol) **1a**, **b** wird 1 h bei 135–140 °C und dann 20 min bei 155 °C thermolysiert. Nach dem Abkühlen nimmt man den hell-orangefarbenen Feststoff in 10 mL *n*-Pentan auf, wobei 2 entweder als zitronengelbes Kristallpulver zurückbleibt oder nach Einengen der übersättigten Lösung auf 5 mL ausfällt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, 4mal mit je 2 mL Pentan gewaschen und 3mal aus Toluol umkristallisiert (Waschen der letzten Fraktion mit wenig Pentan bei –78 °C); Ausbeute 143 mg (3%). **Reinheit** > 99.9% (³¹P-, ¹H-NMR).

[4] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O /Toluol, gesättigt, 24°C , geschätzte Parameter nach Regeln 1. Ordnung aus 121.497 MHz-Spektrum: $\delta = 52.1$ (t, $^1J = -306$, -311 Hz), 37.9 (t, $^1J = -306$, -317 Hz), 15.9 (d, $^1J = -317$ Hz), 12.6 (d, $^1J = -311$ Hz) (Fünfring), -11.7 (d, $^1J = -206$ Hz), -30.7 (d, $^1J = -206$ Hz) (Vierring), -72.0 (d, $^1J = -146$ Hz), -102.9 (d, $^1J = -146$ Hz) (Dreiring). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O /Toluol, gesättigt, 0.1M $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 24°C): $\delta = 43.0$ (m, Vierring/Fünfring), -62.4 (m, Dreiring/Vierring). –

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dr. O. Schneider
Institut für Organische Chemie (Lehrstuhl II) der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) unterstützt.

daß seine Struktur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt werden kann. Durch den Ringstrom des aromatischen Pc-Makrocyclus werden die pdz-Protonensignale von **2** gegenüber denen des freien Liganden signifikant zu höherem Feld verschoben (vgl. ^[1b]); eine gleichzeitige Koordination beider Stickstoffatome des Liganden an das Eisenatom in PcFe ist nach den NMR-Daten^[3] auszuschließen. Auch unser Strukturvorschlag für **1** stützt sich auf diesen Befund.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an Pulverpreßlingen (Durchmesser 13 mm, Dicke ca. 1 mm) nach der 4-Kontakt-Methode beim Druck von $1 \cdot 10^8$ Pa (1 kbar) gemessen. Das Tetraderivat **1** weist ohne zusätzliche Dotierung mit $\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-1}$ S/cm die bisher höchste Leitfähigkeit (vgl. ^[1]) eines Koordinationspolymers auf; aus ihrer Temperaturabhängigkeit werden nach $\sigma_T = \sigma_0 \cdot (\exp - E_a/kT)$ Aktivierungsenergien E_a von 95 meV (Bereich 155–330 K) und 120 meV (Bereich 80–155 K) berechnet. Die Verbindung **1** zeigt somit Halbleiterverhalten.

Hohe Leitfähigkeiten bei nicht-dotierten Koordinationspolymeren haben wir auch mit Cyanid als Brückenligand z. B. bei $[\text{HPcFe}(\text{CN})]_n$ oder $[\text{PcFe}(\text{CN})]_n$ sowie $[\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ ^[1c] gefunden, während bei einer Vielzahl anderer eindimensional polymerisierter Phthalocyaninatometallsysteme Leitfähigkeitswerte $\sigma_{\text{RT}} > 10^{-3}$ S/cm erst nach Dotierung (z. B. mit Iod) erreicht werden^[4].

Sowohl **1** als auch die genannten Cyanidderivate sind luft- und feuchtigkeitsbeständig und thermisch stabiler als die Iod-dotierten Polymere $[(\text{PcMO})\text{I}]_n$ (M = Si, Ge) sowie $[(\text{PcMF})\text{I}]_n$ (M = Al, Ga, Cr)^[5a]. Eine zufällige Dotierung von **1** mit Sauerstoff kann zwar nicht ausgeschlossen werden, jedoch ist bekannt, daß „Dotierung“ von PcFe mit O_2 zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führt^[5b].

Eingegangen am 20. Juni 1983 [Z 424]

- [1] a) O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 79; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 41; b) *Chem. Ber.* 116 (1983) 2088 und zit. Lit.; c) vgl. J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 828.
- [2] G. H. Spencer, P. C. Cross, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1939.
- [3] Thermoanalytisch bestimmte Abspaltung der Liganden, Heizgeschwindigkeit 2 K/min: **1**: TG 220–310°C, Masseverlust 13.0% (ber. 12.6%); DTA exotherm. **2**: TG 205–285°C, Masseverlust 23.1% (ber. 22.0%); DTA endotherm. – $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **2** (in CDCl_3): $\delta = 7.93$ (H-1, m, 8 H), 9.31 (H-2, m, 8 H), 2.80 (H^a, m, 2 H), 5.5, 6.35, 6.68 (H^b, H^c, H^d, m, je 2 H).
- [4] T. J. Marks, D. W. Kalina in B. Miller: *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1, Plenum Press, New York 1982, S. 197.
- [5] a) C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch Jr., T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1539; K. J. Wynne, R. S. Nohr, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 81 (1982) 243; b) K. J. Beales, D. D. Eley, D. J. Hazeldine, T. F. Palmer in H. Kropf, F. Steinbach: *Katalyse an Phthalocyaninen*, Thieme, Stuttgart 1973, S. 1.

Synthese eines Tetrasaccharids der Core-Region von O-Glycoproteinen**

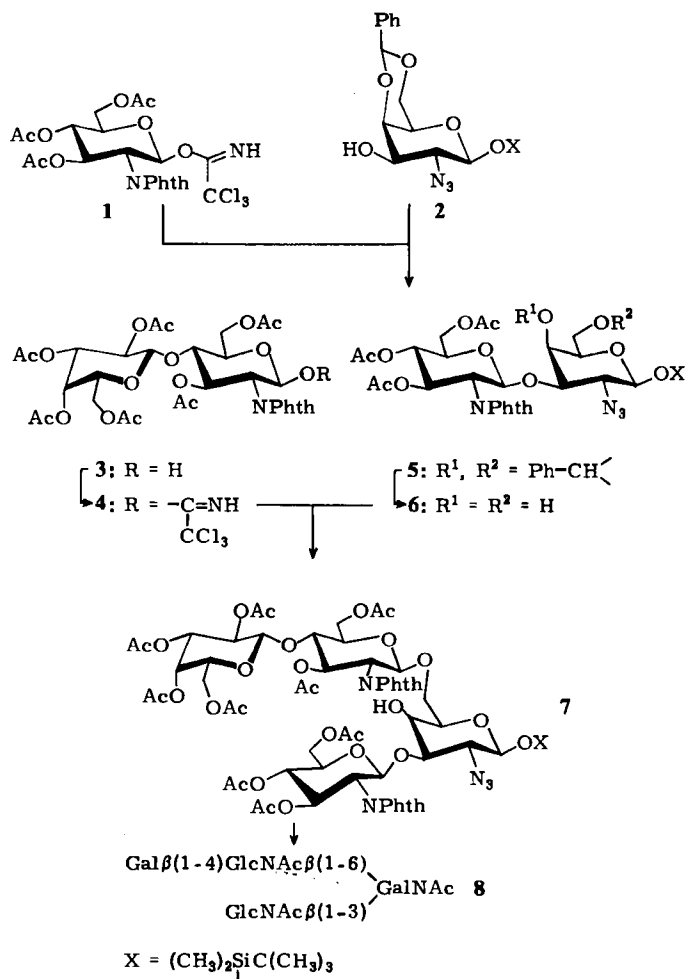
Von Richard R. Schmidt* und Gerhard Grundler

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Oligosaccharide, die über N-Acetylgalactosamin O-glycosidisch an Serin- oder Threonin-Seitenketten von Proteinen geknüpft sind, kommen z. B. in Glycoproteinen aus

epithelialen Schleimabsonderungen, aber auch in den klassischen Blutgruppensubstanzen vor^[1]. Diese Glycoproteine werden als Mucin-Typ bezeichnet. Dabei dient unter anderem das Tetrasaccharid **8** als Core-Region. An Serin α -glycosidisch gebunden ist es Bestandteil der Bronchialschleim-Glycoproteine von Patienten, die an cystischer Fibrose leiden^[1]. Wir synthetisierten **8** nun halogenose- und schwermetallsalzfrei nach der von uns entwickelten Trichloracetimidat-Methode^[2] aus den Disaccharidbausteinen **4** und **6**^[3].

N-Phthaloyl-3,4,6-tri-O-acetylglucosamin^[4] ergab mit Trichloracetimidat und Natriumhydrid das O-(β -Glycosyl)trichloracetimidat **1** (76%, Fp = 146°C); aus 3,4,6-Tri-O-acetylgalactal wurde durch Azidonitrierung, Silylierung der freien (anomeren) 1-OH-Gruppe mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (X-Cl)/Imidazol (69%), Entacetylierung mit Natriummethanolat (88%) und Benzylidenierung mit Benzaldehyddimethylacetal/*p*-Toluolsulfonsäure das Galactosederivat **2** mit ungeschützter 3-OH-Gruppe erhalten (78%, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 10$, $c = 1.0$ in CHCl_3). Die beiden Verbindungen bildeten unter Bortrifluorid-Ether-Katalyse in Dichlormethan bei –20°C das $\beta(1-3)$ -verknüpfte Disaccharid **5**^[5] (69%, Fp = 238°C (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 22$, $c = 1.0$ in CHCl_3), das sich mit Trifluoressigsäure in das 4,6-ungeschützte Disaccharid **6** (88%, Fp = 203°C) umwandeln ließ.



Der Lactosaminbaustein **3** wurde aus peracyliertem Lactal durch Azidonitrierung, Silylierung der (anomeren) 1-OH-Gruppe mit X-Cl/Imidazol (63%), Hydrierung der Azidogruppe mit Wasserstoff, Phthaloylierung der Aminogruppe mit Phthalsäureanhydrid, Behandlung mit Acetan-

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, G. Grundler
Fakultät Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Glycosylimidate, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. G. dankt für ein Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie. – 8. Mitteilung: R. R. Schmidt, M. Stumpp, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1249.