

von 74.4–88.4° in den  $\text{TiS}_3$ -Gruppen, die auf abstoßende  $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Wechselwirkungen innerhalb der Käfige und auf eine große Raumbeanspruchung durch die inerten Elektronenpaare an den  $\text{Ti}$ -Atomen hindeuten. Wie die kürzesten intramolekularen  $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Abstände von 4.235(3) Å ( $\text{Ti}4 \cdots \text{Ti}5$ ) in **1a**, 4.293(2) Å ( $\text{Ti}2 \cdots \text{Ti}6$ ) in **1b** und 3.720(1) Å ( $\text{Ti}2 \cdots \text{Ti}3$ ) sowie 4.101(1) Å ( $\text{Ti}1 \cdots \text{Ti}3a$ ) in **2** zeigen, liegen keine bindenden  $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Wechselwirkungen vor. Spezifische intermolekulare (schwach bindende)  $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Wechselwirkungen scheinen sich jedoch in  $\text{TiS}_2\text{Bu}$  anzudeuten. Hier sind die stereochemisch aktiven inerten Elektronenpaare von  $\text{Ti}2$  und  $\text{Ti}4$  (Abb. 2) in Kanälen der Kristallstruktur eng benachbart, wobei jedes  $[\text{Ti}_8(\text{StBu})_8]$ -Molekül mit vier weiteren über  $\text{Ti}2 \cdots \text{Ti}2'$ - und  $\text{Ti}4 \cdots \text{Ti}4'$ -Abständen von 3.864(3) bzw. 3.749(2) Å in Kontakt steht.

Die  $[\text{Ti}_5(\text{SPh})_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ti}_7(\text{SPh})_6]^{2-}$  und  $[\text{Ti}_8(\text{StBu})_8]^-$ -Käfige haben kein Vorbild in der Chemie von Mehrkernkomplexen. In der Reihe chemisch verwandter  $\text{Ti}^l$ -Chalkogenkomplexe sind bisher nur zwei- und vierkernige Spezies bekannt. So hat Thallium(I)-methanolat  $\text{TiOMe}$  ein cubanartiges  $[\text{Ti}_4\text{O}_4]$ -Gerüst<sup>[16]</sup>; Thallium(I)-dithiocarbamate  $\text{TiS}_2\text{CNR}_2$  enthalten zweikernige bipyramidal  $[\text{TiS}_4\text{Ti}]$ -Käfige mit quadratisch-pyramidaler  $\text{Ti}$ -Koordination, die je nach Rest R variabel über schwache  $\text{Ti}-\text{S}$ -Bindungen zu polymeren Strukturen assoziiert sind<sup>[17]</sup>; ähnlich liegen in den Strukturen des Thallium(I)-DL-cysteinats  $[\text{Ti}(\text{D,L-CysH})]$ <sup>[18]</sup> und des Thallium(I)-tri-tert-butoxysilanthiolats  $[\text{TiSi}(\text{O}i\text{Bu})_3]$ <sup>[19]</sup> zweikernige  $[\text{TiO}_2\text{S}_2\text{Ti}]$ -Käfige vor.

Bemerkenswerte strukturelle Parallelen bestehen zwischen den hepta- und pentanuclaren Thallium(I)-thiolat-Käfigen und einigen Käfig-Anionen der homoleptischen Thiolate von  $\text{Cu}^I$  und  $\text{Ag}^I$ , z.B.  $[\text{M}_4(\text{SR})_6]^{2-}$ ,  $[\text{M}_5(\text{SR})_6]^-$  und  $[\text{M}_5(\text{SR})_7]^{2-}$ <sup>[10]</sup>, in denen die Metallatome jedoch im Gegensatz zur trigonal-pyramidalen oder pseudo-trigonal-bipyramidalen Koordination des Thalliums linear von zwei oder trigonal-planar von drei Schwefel-Liganden umgeben sind.

Eingegangen am 11. August 1989 [Z 3493]

- [1] H. Gilman, R. K. Abbott, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 659.
- [2] R. Kumar, H. E. Mabrouk, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 1045.
- [3] J. H. Green, R. Kumar, N. Seudecal, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 123.
- [4] *Arbeitsvorschriften:* Alle präparativen Arbeiten wurden in geschlossenen Apparaturen unter  $\text{N}_2$  oder Ar durchgeführt. – **TiSPh 1:** Eine Lösung von 665 mg (5 mmol) NaSPh in 50 mL MeCN wird unter Röhren zu einer Suspension von 1.17 g (2.5 mmol)  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  in 30 mL absolutem MeCN getropft. Nach mehrätigem Röhren bei 20 °C und Abfiltrieren von einem gelben Rückstand wird TiSPh bei 5 °C in Form orangefarbener quaderförmiger Kristalle isoliert. Ausbeute 32%; korrekte Elementaranalyse. Raman-Spektrum:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 421(s), 320(m), 152(sh), 105(vs); IR-Spektrum:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 419(s), 410(m), 403(sh), 398(sh), 315(s), 291(m), 160(vs), 125(sh), 102(w). – **TiS<sub>2</sub>Bu 2:** Zu einer Suspension von 468 mg (1 mmol)  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  in 30 mL MeOH wird eine Lösung von 4 mmol NaStBu (dargestellt aus 2.6 mL iBuSH und 96 mg Na) in 30 mL MeOH gegeben. Weiterverarbeitung wie TiSPh. TiS<sub>2</sub>Bu wird bei –20 °C in Form gelber nadelförmiger Kristalle erhalten. Ausbeute 40%; korrekte Elementaranalyse. Raman-Spektrum:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 410(w), 391(w), 323(m) 169(sh), 120(s); IR-Spektrum:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 362(m), 340(m), 324(w), 288(s), 260(w), 241(m), 180(vs), 132(vs), 120(vs), 104(w).
- [5] *Kristalldaten:* Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszählern,  $2\theta - \theta$ -Scan,  $T = 143$  K, empirische Absorptionskorrekturen. TiSPh 1: kubisch, Raumgruppe P<sub>2</sub>3,  $a = 19.943(3)$  Å,  $V = 7931.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 48$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 248$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen 0.23 × 0.27 × 0.12 mm<sup>3</sup>,  $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$ , 2298 unabhängige Reflexe,  $R(F_w) = 0.060$  (0.055) für 1659 Reflexe mit  $F_w \geq 3.92\sigma(F_w)$ . TiS<sub>2</sub>Bu 2: triklin, Raumgruppe P<sub>1</sub>,  $a = 11.490(3)$ ,  $b = 11.490(3)$ ,  $c = 12.698(4)$  Å,  $\alpha = 108.31(3)$ ,  $\beta = 91.23(2)$ ,  $\gamma = 116.99(3)$ °,  $V = 1391.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.80$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 235.4$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen 0.13 × 0.21 × 0.10 mm<sup>3</sup>,  $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$ , 4403 unabhängige Reflexe,  $R(F_w) = 0.060$  (0.056) für 3496 Reflexe mit  $F_w \geq 3.92\sigma(F_w)$ . EXTL- und SHELXTL-Programme. Strukturlösung mit direkten Methoden. Kleinstc-Quadrat-Anpassung (anisotrop, C bei TiSPh isotrop, H-

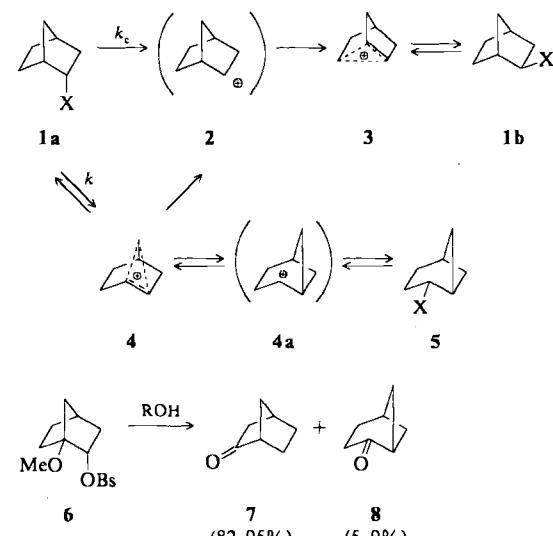
Atom auf idealisierten Positionen isotrop mit  $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq.}}(\text{C})$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54032, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 357.
- [7] a) L. Nilson, R. Hesse, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1951; b) P. Jennische, A. Olin, R. Hesse, *ibid.* **26** (1972) 2799; c) P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* **27** (1973) 3531; d) H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* **A 29** (1975) 51; e) H. Pritzlow, P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* **A 29** (1975) 60; f) E. Elswig, H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* **A 30** (1976) 335.
- [8] H. C. Freeman, C. J. Moore, *Acta Crystallogr.* **B 33** (1977) 2690.
- [9] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531** (1985) 147.
- [10] Beispieleweise: a) G. Henkel, B. Krebs, P. Betz, H. Fietz, K. H. Saatkamp, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1326; b) B. Krebs, G. Henkel, *Adv. Inorg. Chem.*, im Druck; c) G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadow, I. G. Dance, *Polyhedron* **3** (1984) 535; d) I. G. Dance, *ibid.* **5** (1986) 1037.

## Si-induzierte Norbornyl-Norpiny-Umlagerungen

Von Wolfgang Kirmse\* und Frank Söllenböhmer

Die Ionisierung von *exo*-2-Norbornylderivaten (**1b**) verläuft unter Beteiligung der C-1–C-6-Bindung (**1b** → **3**)<sup>[1]</sup>. Bei *endo*-2-Norbornylderivaten (**1a**) sollte entsprechend eine Beteiligung der C-1–C-7-Bindung (**1a** → **4**) möglich sein. Dabei erhöht sich jedoch die Ringspannung<sup>[2]</sup>, so daß der  $k_c$ -Prozeß **1** → **2** → **3** oft der Bildung des verbrückten Ions **4** vorgezogen wird (Schema 1). Vielen Norpiny-Norbornyl-Umlagerungen (**5** → **1**) stehen daher nur wenige Beispiele



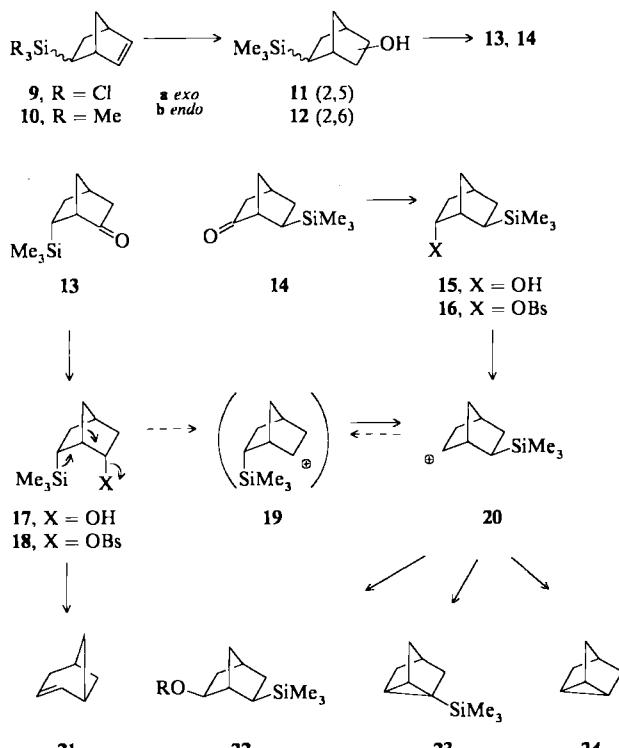
Schema 1.

von Norbornyl-Norpiny-Umlagerungen (**1** → **5**) gegenüber. Letztere nutzen a) die gute Abgangsgruppe Stickstoff ( $X = \text{N}_2^+$ ), b) ladungsdestabilisierende Gruppen an C-3<sup>[4]</sup> und/oder ladungsstabilisierende Gruppen an C-1<sup>[5]</sup>. Sulfonate als Abgangsgruppen erwiesen sich auch in Kombination mit b) als wenig effektiv; das bisher erreichte Optimum ist

[\*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. F. Söllenböhmer  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

die Bildung von 5–9% 2-Norpinanonen **8** aus **6**<sup>[6]</sup>. Wir fanden nun überwiegende Norbornyl-Norpinsky-Umlagerung bei *endo*-2-Norbornylbrosylaten, die eine *endo*-6-MeSi<sub>3</sub>-Gruppe tragen.

Zur Darstellung der Ausgangsmaterialien trennten wir die Diels-Alder-Addukte **9a, b** von Trichlorvinylsilan an Cyclopentadien durch Spaltrohr-Destillation<sup>[7]</sup>. Methylierung mit Methylmagnesiumbromid<sup>[8]</sup>, Hydroborierung, säulenchromatographische Trennung der Regioisomere **11/12** und Oxidation mit Chromtrioxid/Pyridin lieferte die Ketone **13**<sup>[9]</sup> und **14**. Reduktion der Ketone mit LiAlH<sub>4</sub> ergab vorwiegend (**13**, 95:5; **14**, 96:4) die *endo*-Alkohole **17** bzw. **15**, die säulenchromatographisch gereinigt und mit Brosylchlorid/Pyridin in ihre Brosylate **18** bzw. **16** übergeführt wurden (Schema 2).



Schema 2.

Bei Solvolyse von **18** in Trifluorethan (TFE) erhielten wir vorwiegend (86%) Norpinen **21**<sup>[10]</sup>. Die Nebenprodukte **22–24** traten in ähnlichem Verhältnis auf wie bei Solvolyse von **16** (Tabelle 1). Sie entstehen aus den Ionen **19** und **20**

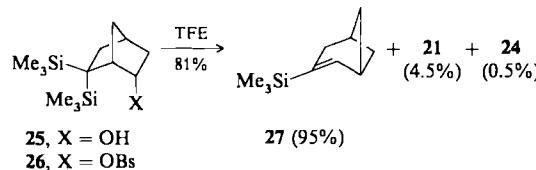
Tabelle 1. Solvolyseprodukte der Brosylate **16** und **18** (TFE, 2,6-Dimethylpyridin, 75 °C, 16 h).

Ausb. [%]	Produktverteilung [%]			
	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
<b>16</b>	70	—	13	37
<b>18</b>	83	86	1.5	6

(Wagner-Meerwein-Umlagerung) durch Substitution, Deprotonierung und Desilylierung. Ein Substitutionsprodukt mit *endo*-SiMe<sub>3</sub> fanden wir nicht; offenbar wird aus sterischen Gründen die *exo*-Stellung der Trimethylsilylgruppe stark bevorzugt<sup>[11]</sup>. Norpinen kann aus **18** konzertiert (vgl. Pfeile in Schema 2) oder über eine Zwischenstufe des Typs **4**

gebildet werden. Bei einem konzertierten Mechanismus erwartet man eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit von **18** im Vergleich zu *endo*-2-Norbornylbrosylat. Tatsächlich reagiert **18** jedoch 30mal langsamer (TFE, 25 °C)<sup>[12]</sup>. Da sich der spezielle Effekt der *endo*-6-SiMe<sub>3</sub>-Gruppe nicht im geschwindigkeitsbestimmenden, sondern im produktbestimmenden Schritt bemerkbar macht, ist eine kationische Zwischenstufe wahrscheinlich.

Das an anderer Stelle<sup>[13]</sup> beschriebene 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-ol **25** konnten wir nur mit mäßiger Ausbeute (39%) zu **26** brosylieren. Die Solvolyse von **26** in TFE ergab 3-Trimethylsilyl-norpinen **27** als Hauptprodukt (Schema 3, Tabelle 2). Die Nebenprodukte **21** und



Schema 3.

**24** könnten durch Acidolyse von **27** entstanden sein. Die Norbornyl-Norpinsky-Umlagerung ist bei **26** praktisch vollständig. Das Brosylat **26** ordnet sich in seinem Verhalten nicht zwischen **16** und **18** ein, sondern der bei **18** beobachtete Einfluß der *endo*-6-SiMe<sub>3</sub>-Gruppe wird durch die zusätzliche *exo*-6-SiMe<sub>3</sub>-Gruppe noch verstärkt. Die oben diskutierte Reaktionsverzweigung (Schema 1) macht dies verständlich: die *exo*-6-SiMe<sub>3</sub>-Gruppe kann zwar die Bildung von **4** oder **4a** nicht induzieren (vgl. **16**), erhöht aber die Stabilität ( $\beta$ -Si-

Tabelle 2. Schmelzpunkte und <sup>1</sup>H-NMR-Daten (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **12–15**, **17** und **27**.

<b>12a:</b> Fp = 66 °C. δ = -0.05 (s; Me <sub>3</sub> Si), 0.23 (ddd, J = 9.4, 7.5, 1.5 Hz; 6-H), 1.05 (ddq, J = 10.0, 2.3, 1.5 Hz; syn-7-H), 1.18 (dddd, J = 12.2, 9.0, 2.3, 1.0 Hz; endo-5-H), 1.27 (m; exo-5- und exo-3-H), 1.48 (dquint, J = 10.0, 1.7 Hz; anti-7-H), 1.52 (s, br; OH), 1.65 (ddd, J = 13.4, 6.7, 2.2 Hz; endo-3-H), 2.03 (s, br; 1-H), 2.27 (tm, J = 4 Hz; 4-H), 3.71 (dm; J = 6.7 Hz, 2-H)
<b>12b:</b> Fp = 68.5 °C. δ = -0.02 (s; Me <sub>3</sub> Si), 0.89 (ddd, J = 13.5, 6.0, 4.2 Hz; 6-H), 0.91 (ddd, J = 14.5, 6.0, 1.8 Hz; endo-5-H), 1.12 (ddq, J = 9.5, 2.5, 1.3 Hz; anti-7-H), 1.25 (dm, J = 13 Hz; exo-3-H), 1.35 (s, br; OH), 1.57 (ddd, J = 13.0, 6.7, 2.5 Hz; endo-3-H), 1.61 (ddd, J = 14.5, 13.5, 4.5, 3.0 Hz; exo-5-H), 1.67 (dq, J = 9.5, 1.5 Hz; syn-7-H), 2.22 (dt, J = 4.2, 1.5 Hz; 1-H), 2.28 (tm, J = 4.5 Hz; 4-H), 3.90 (d, br, J = 6.7 Hz; 2-H)
<b>13:</b> δ = -0.05 (s; Me <sub>3</sub> Si), 1.20 (ddd, J = 12.0, 6.5, 4.0 Hz; 6-H), 1.28 (ddd, J = 12.0, 6.5, 1.5 Hz; endo-5-H), 1.51 (ddt, J = 10.0, 4.5, 1.5 Hz; anti-7-H), 1.65 (dd, J = 17.8, 4.5 Hz; endo-3-H), 1.70 (dq, J = 10.0, 1.5 Hz; syn-7-H), 1.95 (tdd, J = 12.0, 4.5, 2.8 Hz; exo-5-H), 1.98 (ddd, J = 17.8, 4.5, 2.8 Hz; exo-3-H), 2.55 (dm, J = 4.0 Hz; 1-H), 2.63 (tm, J = 4.5 Hz; 4-H)
<b>14:</b> δ = -0.02 (s; Me <sub>3</sub> Si), 0.82 (ddm, J = 9.5, 7.8 Hz; 6-H), 1.45 (ddt, J = 10.0, 4.0, 1.5 Hz; anti-7-H), 1.58 (m, 3 H), 1.87 (dd, J = 17.8, 4.0 Hz; endo-3-H), 2.00 (dd, J = 17.8, 4.5 Hz; exo-3-H), 2.43 (s, br; 1-H), 2.60 (m; 4-H)
<b>15:</b> δ = -0.05 (s; Me <sub>3</sub> Si), 0.78 (ddd, J = 13.0, 4.0, 3.0 Hz; endo-3-H), 1.19 (ddt, J = 10.0, 3.0, 1.9 Hz; anti-7-H), 1.23 (dquint, J = 10.0, 1.5 Hz; syn-7-H), 1.28 (ddd, J = 9.3, 7.5, 1.5 Hz; 6-H), 1.40 (s, br; OH), 1.41 (ddm, J = 12.5, 7.5 Hz; endo-5-H), 1.90 (ddm, J = 12.5, 9.3 Hz; exo-5-H), 1.90 (ddm, J = 13.0, 10.0 Hz; exo-3-H), 2.07 (dt, J = 4.0, 1.5 Hz; 1-H), 2.15 (m; 4-H), 4.16 (dt, J = 10.0, 4.0 Hz; 2-H)
<b>17:</b> Fp = 37 °C. δ = 0.04 (s; Me <sub>3</sub> Si), 0.75 (dt, J = 12.5, 3.8 Hz; endo-3-H), 0.97 (dddd, J = 12.7, 6.7, 3.5, 1.2 Hz; endo-5-H), 1.23 (ddd, J = 11.5, 6.7, 1.7 Hz; 6-H), 1.25 (ddt, J = 9.7, 3.5, 1.7 Hz; 7-H), 1.32 (s, br; OH), 1.43 (dq, J = 9.7, 1.5 Hz; 7-H), 1.79 (dddd, J = 12.7, 11.5, 4.7, 3.0 Hz; exo-5-H), 1.94 (dddd, J = 12.5, 10.5, 5.0, 3.0 Hz; exo-3-H), 2.20 (ddm, J = 5.0, 4.7 Hz; 4-H), 2.32 (m; 1-H), 4.20 (dtm, J = 10.5, 3.8, 2-H)
<b>27:</b> δ = 0.05 (s; Me <sub>3</sub> Si), 1.32 (AA'-Teil von AA'XX', J = 8.1, 7.8, 0.2 Hz; endo-6-H), 2.11 ( zum Triplet aufgespaltener XX'-Teil von AA'XX', J = 8.1, 5.5, 0.7 Hz; exo-7-H), 2.41 (dd, J = 2.9, 2.0 Hz; 4-H), 2.47 (dq, J = 6.2, 5.5 Hz; 1-H), 2.64 (qt, J = 5.5, 2.9 Hz; 5-H), 6.61 (dt, J = 6.2, 2.0, 0.7 Hz; 2-H)

Effekt)<sup>[14]</sup> und fördert die Desilylierung dieser kationischen Zwischenstufe.

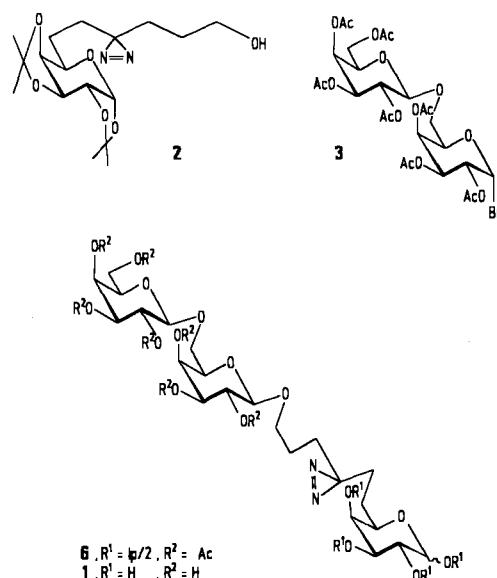
Mit zunehmender Zahl Si-kontrollierter Umlagerungen<sup>[15]</sup> mehren sich die Beispiele ungewöhnlicher Reaktionen. Kürzlich wurde über 1,3-Arylverschiebungen berichtet<sup>[16]</sup>. Unsere Befunde zeigen, wie durch den  $\beta$ -Si-Effekt Gerüstumlagerungen in Richtung zunehmender Ringspannung ermöglicht werden.

Eingegangen am 10. August 1989 [Z 3491]

- [1] Zusammenfassungen: G. D. Sargent in G. A. Olah, P. von R. Schleyer (Hrsg.): *Carbenium Ions, Vol. III*, Wiley, New York 1972, S. 1099; H. C. Brown: *The Nonclassical Ion Problem* (with comments by P. von R. Schleyer), Plenum, New York 1977; W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* 80 (1979) 125; V. A. Barkhash, *ibid.* 116 (1984) 1; P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985; D. Lenoir, Y. Apeloig, D. Arad, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 661.
- [2] Nach Kraftfeldrechnungen beträgt die Spannungsenergie von Bicyclo-[3.1.1]-heptan (Norpinan, 5, X=H) 143.8 kJ mol<sup>-1</sup>, die von Bicyclo-[2.2.1]-heptan (Norbornan, 1, X=H) 63.2 kJ mol<sup>-1</sup>: W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891.
- [3] Zusammenfassung: W. Kirmse, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 36.
- [4] P. Yates, R. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1561; R. A. Blattel, P. Yates, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1069, 1071; C. J. Collins, I. T. Glover, M. D. Eckart, V. F. Raen, B. M. Benjamin, B. S. Bemjaminov, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 899; R. Siegfried, *Chem. Ber.* 107 (1974) 1472.
- [5] W. Kirmse, G. Arend, R. Siegfried, *Angew. Chem.* 82 (1970) 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 165; W. Kirmse, G. Arend, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2738, 2746; W. Kirmse, R. Siegfried, *ibid.* 105 (1972) 2754; W. Kirmse, K. Loosen, *ibid.* 114 (1981) 400; W. Kirmse, N. Knöpfel, K. Loosen, R. Siegfried, H. J. Wroblowsky, *ibid.* 114 (1981) 1187; K. Banert, W. Kirmse, H. J. Wroblowsky, *ibid.* 116 (1983) 3591.
- [6] Y. Lin, A. Nickon, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3496.
- [7] GC-Trennung und Spektren: R. F. Cunico, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 929.
- [8] H. G. Kuivila, C. R. Warner, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2845.
- [9] H. G. Kuivila, G. L. Grady, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 303.
- [10] K. Grychtol, H. Musso, J. M. F. Oth, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1789; C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer, M. Christl, *ibid.* 119 (1986) 3027.
- [11] Ähnliche Ergebnisse erhielten wir mit 6-Methyl-2-norbornyl-Kationen: W. Kirmse, M. Hartmann, R. Siegfried, H.-J. Wroblowsky, B. Zang, V. Zellmer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1793.
- [12] T. W. Bentley, unveröffentlicht.
- [13] W. Kirmse, F. Söllenböhmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 774.
- [14] J. B. Lambert, G. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7838, zit. Lit.
- [15] I. Fleming, S. K. Patel, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1989, 115, zit. Lit.
- [16] C. Eaborn, P. D. Lickiss, S. T. Najim, W. A. Stanczyk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1461; C. Eaborn, K. L. Jones, P. D. Lickiss, *ibid.* 1989, 595.

Monosaccharide sondern ganze Oligosaccharid-Sequenzen. Eingehend untersuchte Beispiele solcher kohlenhydratbindenden Proteine sind Amylasen aus verschiedenen Quellen. J. F. Robyt und D. French<sup>[11]</sup> formulierten 1970 aufgrund kinetischer Untersuchungen ein sogenanntes „subsite“-Modell für den Bindebereich der  $\alpha$ -Amylase aus Schweinepankreas, eines Enzyms, das Maltotriose als kleinste Struktureinheit der Stärke bindet und spezifisch an der Maltosylbindung hydrolysiert.

In Anlehnung an diese Vorstellung wurde als Maltotriose-Analogon das erste „Spacer“-modifizierte Disaccharid, zwei mit einem sechsgliedrigen acyclischen Zwischenstück verbundene  $\alpha$ -Glucosereste, synthetisiert und festgestellt, daß die Verbindung ein kompetitiver Inhibitor des Enzyms ist<sup>[12]</sup>. Spacer-modifizierte Oligosaccharide wurden zur Verwendung als reaktive Sonden für Rezeptorproteine konzipiert. Der Spacer ersetzt als flexible Einheit einen oder mehrere starre und raumbeanspruchende Monosaccharidreste. Er kann eine für die chemische Modifikation des Bindebereichs geeignete reaktive oder aktivierbare Gruppe tragen. Die Affinität des ganzen Moleküls sollte dadurch wenig beeinträchtigt werden. Affinitätsmarkierung ist bei Proteinen, deren Struktur wie im Falle des verwendeten Antikörpers bekannt ist, geeignet, den Bindebereich auszuloten.



Die Verwendbarkeit dieses Prinzips wird hier anhand der Bindefähigkeit des Spacer-modifizierten Trisaccharids 8-Azi-6,7,8,9,10-pentadesoxy-11-O-[ $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1  $\rightarrow$  6)- $\beta$ -D-galactopyranosyl]-D-galacto-undecaose **1** an monoklonales Anti-Galactan IgA X24<sup>[3, 4]</sup> bestätigt. Das Immunoglobulin hat optimale Affinität zu einem tetrameren Segment aus (1  $\rightarrow$  6)- $\beta$ -D-Galactopyranan (Tabelle 1), wobei die vier Bindezentrren A, B, C und D (siehe Schema 1) in dieser Reihenfolge abnehmende Affinität zu den Monosaccharidresten aufweisen<sup>[4]</sup>. Photoaffinitätsmarkierung des IgA X24 wurde bisher mit zwei  $\beta$ -D-Galactosiden mäßiger Affinität durchgeführt<sup>[5, 6]</sup>. In beiden Fällen erfolgte relativ unspezifische Markierung, das heißt sowohl die L-Kette als auch die H-Kette wurden chemisch modifiziert, was entweder für die Bindung in verschiedenen Subzentren, das heißt für die Bildung verschiedener Ligand-Rezeptorkomplexe spricht oder auf zu große Beweglichkeit der aglykonisch gebundenen, reaktiven Gruppen zurückzuführen ist.

## Ein „Spacer“-modifiziertes Trisaccharid als photolabiler Ligand für die Affinitätsmarkierung von Antagalactan IgA X24\*\*

Von Cornelis P. J. Glaudemans, Jochen Lehmann\* und Markus Scheuring

Viele kohlenhydratbindende Proteine, z. B. Endoglycanasen, Lectine, Transportproteine für Oligosaccharide sowie Antikörper, die gegen Polysaccharide oder Glycokonjugate gerichtet sind, erkennen und binden nicht nur einzelne

[\*] Prof. Dr. J. Lehmann, Dipl.-Chem. M. Scheuring  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. C. P. J. Glaudemans  
National Institutes of Health  
Bethesda, MD 20892 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.