

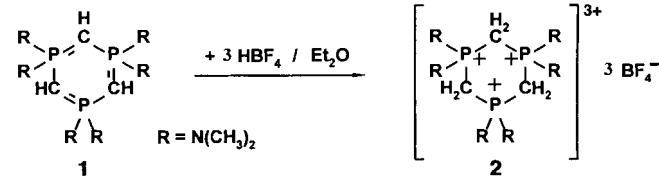
- [5] 5 wurde hergestellt nach: L. M. Lerner, *Carbohydr. Res.* **1993**, *41*, 291–294.  
[6] 7 wurde hergestellt nach: B. Erbing, B. Lindberg, *Acta Chem. Scand. B* **1976**, *30*, 611–612.  
[7] Das Verfahren ist analog zur Herstellung von Methyl-3-O-(4-methoxybenzyl)-1-thio(L-rhamnopyranosid): P. Kovac, *Carbohydr. Res.* **1993**, *245*, 219–231.  
[8] Zur Synthese von 11(s)-Jalapinolat siehe: a) N. Nodo, M. Ono, K. Miyahara, T. Kawasaki, M. Okabe, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1889–3902; b) H. Shibaya, I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 260–262; c) M. Ono, K. Kubo, K. Miyahara, T. Kawasaki, *ibid.* **1989**, *37*, 241–244.  
[9] 10 wurde hergestellt nach: J. Barry, H. B. Kagan, *Synthesis* **1981**, 453.  
[10] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 201–202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 731–732.  
[11] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5614–5616.  
[12] 2: weiße Nadeln;  $R_f = 0.47$  (Petrolether/EtOAc, 7/3); Schmp. = 209–211 °C;  $[\alpha]_D^{20} = -59.09$  ( $c = 0.07$  in CHCl<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3484 (OH), 1742 und 1722 (CO<sub>2</sub>), 1458, 1372, 1243, 1184, 1094, 1075, 1038, 1005, 867, 800, 748, 697 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 7.45–7.35 (m, 5H, Ph), 5.52 (s, 1H, PhCH), 5.22 (t,  $J(3',2') = J(3',4') = 8.82$  Hz, 1H, H-3'), 5.06 (d,  $J = 7.43$  Hz, 1H, H-1'), 4.30–4.23 (m, 2H, H-6'<sub>aq</sub>-H-1'), 4.16 (t,  $J(3',4') = J(3',2') = 6.03$  Hz, 1H, H-3'), 3.97–3.73 (m, 5H, 5.30–3.54 (m, 2H), 3.42 (m, 1H), 2.79 (br. s, 1H, 2'-OH), 2.51 und 2.31 (je m, 2H, CH<sub>2</sub>-2), 1.67–1.25 (m, 22H, 11CH<sub>2</sub>), 1.49 und 1.34 (je s, 6H, Me<sub>2</sub>C), 1.38 (d,  $J(6',5') = 6.72$  Hz, 3H, H-6'); 0.88 (t,  $J = 6.92$  Hz, 3H, H-16); <sup>13</sup>C-NMR (75.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 174.9 (CO<sub>2</sub>), 137.2, 129.2, 128.3, 109.9 (Me<sub>2</sub>C), 102.5 (PhCH), 101.8 (C-1'), 98.9 (C-1'), 83.2, 79.5, 78.4, 75.2, 74.8, 68.9, 66.3, 36.0, 35.7, 34.8, 32.0, 30.6, 29.8, 29.4, 28.5, 28.4, 27.9, 27.0, 26.6, 25.9, 22.7, 16.8, 14.2; ESI-MS:  $m/z$ : 713 (M + Na<sup>+</sup>), 729 (M + K<sup>+</sup>); C.H-Analyse [%]: ber. für C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>11</sub>: C 66.07, H 8.46; gef.: C 65.88, H 8.59, –19: amorph fest;  $R_f = 0.71$  (Petrolether/EtOAc, 7/3);  $[\alpha]_D^{20} = -38.60$  ( $c = 0.27$  in CHCl<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3484 (OH), 1751 (CO<sub>2</sub>), 1458, 1382, 1182, 1133, 1099, 1076, 869, 699 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 7.50–7.36 (m, 5H, Ph), 5.55 (s, 1H, PhCH), 5.23 (d,  $J = 7.43$  Hz, 1H, H-1'), 4.91 (t,  $J = 0.05$  Hz, 1H, H-2'), 4.28 (dd,  $J = 4.77$ , 10.43 Hz, 1H, H-6'<sub>aq</sub>), 4.16 (d,  $J = 8.29$  Hz, 1H, H-1'), 4.07 (m, 1H), 4.00 (m, 1H), 3.92–3.67 (m, 5H), 3.50 (m, 2H), 3.07 (br. s, 1H, OH-3'), 2.45 (m, 2H), 1.53 und 1.36 (je s, 6H, Me<sub>2</sub>C), 1.75–1.26 (m, 25H, 22CH<sub>2</sub>, Me-5'); 0.88 (t,  $J = 6.16$  Hz, 3H, H-16); <sup>13</sup>C-NMR (75.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.8 (CO<sub>2</sub>), 137.1, 129.2, 128.3, 126.3, 110.0, 101.8, 100.4, 97.3, 80.0, 79.4, 75.2, 75.1, 73.0, 68.8, 68.7, 66.1, 35.1, 33.7, 31.9, 27.9, 26.8, 26.5, 26.33, 26.27, 26.1, 25.2, 23.8, 23.6, 22.6, 16.6; FAB-MS:  $m/z$ : 690 (M<sup>+</sup>); C.H-Analyse [%]: ber. für C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>11</sub>: C 66.07, H 8.46; gef.: C 66.22, H 8.76.  
[13] D. R. Mootoo, P. Konradsson, U. Udodong, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5583–5584.  
[14] a) R. U. Lemieux, A. R. Morgan, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 2190–2198; b) G. H. Veeneman, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 275–278; c) H. M. Zuurmond, P. H. van der Meer, P. A. M. van der Klein, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *J. Carbohydr. Chem.* **1993**, *12*, 1091–1103; d) K. Zegelaar-Jaarsveld, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10133–10148.  
[15] a) P. Konradsson, U. E. Udodong, B. Fraser-Reid, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4313–4316; b) K. Takeo, K. Nagayoshi, K. Nishimura, S. Kitamura, *J. Carbohydr. Chem.* **1994**, *13*, 1159–1177.  
[16] Für die Entfernung des Acetals oder Ketals durch DDQ siehe: a) J. M. G. Fernández, C. D. Mellet, A. M. Marin, J. Fuentes, *Carbohydr. Res.* **1995**, *274*, 263–268; b) A. Oku, M. Kinugasa, T. Kamada, *Chem. Lett.* **1993**, 165–168; c) K. Tanemura, T. Suzuki, T. Horaguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 979–980.  
[17] Tricolorin A 1: amorpher Feststoff;  $R_f = 0.56$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 17/3);  $[\alpha]_D^{20} = -27.27$  ( $c = 0.89$  in CH<sub>3</sub>OH);  $[\alpha]_D = -30.32$  ( $c = 1.5$  in CH<sub>3</sub>OH)[1]); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3429 (OH), 2934, 1739, 1463, 1384, 1249, 1137, 1070 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta$  = 5.82–5.76 (m, 3H), 5.69 (t,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 5.55 (br. s, 1H), 5.50 (br. s, 1H), 4.77 (m, 1H), 4.71 (m, 1H), 4.65 (m, 1H), 4.50 (br. s, 1H), 4.40 (m, 1H), 4.34 (m, 1H), 4.23 (m, 3H), 4.12 (m, 2H), 4.01 (br. s, 1H), 3.89 (m, 1H), 3.82 (m, 2H), 3.47 (m, 1H), 2.98 (m, 1H), 2.45 (m, 1H), 2.38 (m, 1H), 2.31 (m, 1H), 1.70 (d,  $J = 5.4$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (d,  $J = 5.4$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.57 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.16 (d,  $J = 7.8$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (d,  $J = 7.2$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.82 (m, 6H, 2CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75.6 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta$  = 175.6, 175.5, 172.1, 104.5, 102.9, 99.7, 98.2, 80.8, 80.5, 78.8, 76.2, 76.1, 75.8, 74.5, 73.23, 73.18, 73.0, 72.6, 72.4, 72.2, 71.1, 70.4, 69.4, 67.1, 61.1, 41.7, 41.4, 41.3, 35.0, 34.3, 31.9, 31.6, 29.8, 29.4, 28.1, 27.8, 26.9, 26.7, 26.5, 25.5, 24.6, 23.5, 22.7, 18.4, 18.2, 17.2, 16.83, 16.78, 14.1, 11.7; ESI-MS:  $m/z$ : 1046 (M + Na<sup>+</sup>), 1069 (M + 2Na<sup>+</sup>).

## Ein 1,3,5-Triphosphinantriium-Ion \*\*

Ekaterina Gorbunowa, Gernot Heckmann, Ekkehard Fluck,\* Matthias Westerhausen und Rudolf Janoschek

*Professor Hans Georg von Schnerring gewidmet*

1976 gelang es uns, durch Umsetzung von  $P_4S_{10}$  mit Kaliumcyanat das kugelförmige, sechsfach negativ geladene  $[P_{12}S_{12}N_{14}]^{6-}$  herzustellen.<sup>[1]</sup> Trotz der räumlichen Nähe der Ladungsträger ist das Anion sowohl thermisch als auch hydrolysestabil. Als thermisch stabil erweist sich auch das 1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ ,5 $\lambda^5$ -triposphinantrrium-Kation **2**. Im sechsgliedrigen Ring sind die Ladungsträger jeweils nur durch eine  $CH_2$ -Gruppe voneinander getrennt. Cyclische Phosphoniumsalze mit zwei positiv geladenen Phosphoratomen und symmetrisch angeordneten Phosphor-Kohlenstoff-Einheiten wurden bereits früher beschrieben.<sup>[2-7]</sup> In den bislang bekannten, vierfach positiv geladenen P-C-Heterocyclen liegen allerdings drei oder vier Methylengruppen zwischen den einzelnen Phosphoratomen, so daß 16- bzw. 20gliedrige Ringe vorliegen.<sup>[4]</sup> Ein von Karsch<sup>[8]</sup> synthetisiertes cyclisches Dikation mit zwei Phosphoniumzentren und einem Phosphanzentrum in 1,3,5-Position konnte nicht zum 1,3,5-Trikation quaternisiert werden, vielmehr traten Ringöffnungen ein. **2** entsteht dagegen einfach bei der Reaktion von 1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)-1,3,5-triphosphinin **1** mit  $HBF_4 \cdot Et_2O$  in Diethylether in einer Ausbeute von 79.3 %. Die kristalline, farblose Verbindung schmilzt bei 211–212 °C und ist in Acetonitril löslich.



Das Singulett im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** bei  $\delta = 45.21$  deutet auf einen auf der NMR-Zeitskala planaren Ring hin. Es ist gegenüber dem Signal der ylidischen PCP-Triade des Eduktes **1** um 20.2 ppm zu höherem Feld in den Bereich der  $\lambda^5$ -1,3-Diphosphete verschoben.<sup>[9]</sup> Der schmale Liniensuß des Singuletts wird von zwei  $^{13}\text{C}$ -Satellitenpaaren flankiert.<sup>[10]</sup> Gemeinsam mit dem im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 18.26$  beobachteten Triplet, das unterschiedlich strukturierte Einzellen aufweist, ermöglichen diese vier  $^{13}\text{C}$ -Satelliten, das  $\text{A}_2\text{BX}$ -Spinsystem des [ $^{13}\text{C}_1$ ]-Isotopomers von **2** vollständig auszuwerten. Ein  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Experiment belegt zweifelsfrei die endocyclischen  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Charakteristisch für eine  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$ -Gruppierung ist die kleine geminale P-P-Kopplungskonstante

[\*] Prof. Dr. E. Fluck

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft  
Varrentrappstraße 40/42, D-60486 Frankfurt am Main

Telefax: Int. + 69/7917-391

E-mail: fluck.gmelin-institut.Ffm.[@T-online.de](mailto:@T-online.de)

Dr. E. Gorbunowa, Dr. G. Heckmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität

Pfaffenwaldring 55, D-7056

Prof. Dr. M. Westerhausen  
Institut für Anorganische Chemie der Universität

Meiserstraße 1, D-80331

Prof. Dr. R. Janoschek  
Institut für Theoretische Chemie der Universität  
Sankt Peter-24, D-8010 G

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

von 4.0 Hz.<sup>[11]</sup> Im Edukt **1** wurde  $^2J(P,P)$  der P=C-P-Triade zu 73 Hz ermittelt; wie bei **1** findet man im Ring eine kleine vicinale PC-Kopplungskonstante mit negativem Vorzeichen ( $-1.8$  Hz).<sup>[12]</sup>

Die Kristallstrukturanalyse von **2** ergibt im Festkörper einen sechsgliedrigen Heterocyclus, dessen Atome P1, P3, C2 und C3 (siehe Abb. 1) nahezu in einer Ebene liegen; P2 und C1 befinden

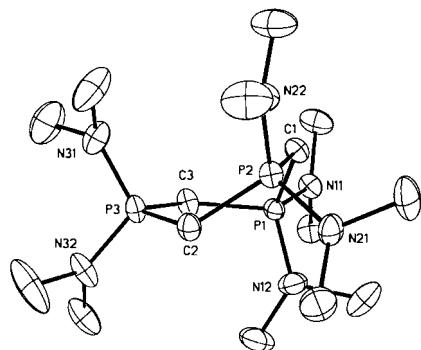


Abb. 1. Struktur des Kations **2** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: P1-C1 178.9(3), P1-C3 180.6(3), P2-C1 180.2(3), P2-C2 181.2(3), P3-C2 180.7(3), P3-C3 181.7(3), P1-C1-P2 114.3(2), P1-C3-P3 117.4(2), C1-P2-C2 108.32(13), P2-C2-P3 119.9(2), C2-P3-C3 108.90(14), C3-P1-C1 103.8(2).

sich beide über dieser Ebene; ihre Position im Ring zeichnet sich durch gravierend unterschiedliche Bindungswinkel sowie durch die für P-C-Einfachbindungen typischen Abstände zwischen 178.9 und 181.2 pm aus.<sup>[13]</sup> Die Stickstoffatome der  $(\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten sind nahezu planar umgeben. Die P-N-Bindungen (160.7 bis 162.0 pm) sind gegenüber denen beim Edukt **1** und bei  $\text{La}^5\text{Cl}^5$ -Diphosphininen um etwa 7 pm verkürzt.<sup>[14, 15]</sup> Wechselwirkungen zwischen dem dreifach positiv geladenen Sechsring und den Tetrafluoroborat-Ionen treten nicht auf. Ebenso gibt es keine  $\text{H} \cdots \text{F}$ -Brückenbindungen. Dem Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum von **2** ist der Peak des einfach und zweifach positiv geladenen Kations mit den entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Peaks zu entnehmen. Das Signal des dreifach positiv geladenen Kations konnte nicht detektiert werden. Dichtefunktional-Rechnungen (B3LYP/6-31G\*) am einfacheren Ion  $\{\text{P}(\text{NH}_2)_3\{\text{CH}_2\}_3\}^{3+}$  ergaben bei  $C_1$ -Symmetrie im Energienminimum einen gewellten Ring mit einer mittleren P-C-Bindungslänge von 185 pm.<sup>[16]</sup>

#### Experimentelles

Zu einer auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.67 g (1.69 mmol) **1** in 10 mL Diethylether wird langsam eine Lösung von 1.12 mL (8.4 mmol,  $\rho = 1.19 \text{ g mL}^{-1}$ )  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in 10 mL Diethylether gegeben, wobei sofort **2** auszufallen beginnt. Nach Erwärmen der hellrosa Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird 12 h geführt. Der abfiltrierte, kristalline Niederschlag von **2** ist analysenrein. **2** wird bei Raumtemperatur aus einer Acetonitril/Diethylether-Lösung umkristallisiert. Man erhält klare, farblose Kristalle. Ausbeute: 0.91 g (79.3%).  $M = 659.8 \text{ g mol}^{-1}$ . MS (Positiv-Ionen-FAB, NBA):  $m/z$  (%): 398 (16) [ $M^*-\text{2H}^+$ ,  $^{13}\text{C}$ ], 397 (100) [ $M^*-\text{2H}^+$ ], 199.6 (2) [ $M^*-\text{H}^+$ ,  $^{13}\text{C}$ ], 199.1 (18) [ $M^*-\text{H}^+$ ];  $M^* = M - 3\text{BF}_4^-$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 K, TMS):  $\delta = 4.06$  (t,  $^2J(\text{H},\text{P}) = 17.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{P}) < 0.3 \text{ Hz}$ , 6H;  $\text{CH}_2$ ), 2.97 (d,  $^3J(\text{H},\text{P}) = 12.2 \text{ Hz}$ , 36H;  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (161.978 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 305 K, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 45.21$  (s,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 4.0 \text{ Hz}$  nach  $\text{A}_2\text{BX}$ -Simulation);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.614 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 305 K, TMS):  $\delta = 18.26$  ( $\text{A}_2\text{BX}$ -Simulation:  $^1J(\text{P},\text{C}) = 80.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{P},\text{C}) = -1.8 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 130.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 38.45 (s;  $\text{CH}_3$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (235.360 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 K,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -149.31$  (s); IR (Nujol, CsBr):  $\nu = 1301$  (s), 1213 (m), 1168 (m), 1061 (vs), 1053 (sh), 998 (m), 991 (sh), 838 (m), 722 (vw), 521 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 14. April 1997 [Z 10347]

**Stichwörter:** Kationen · Phosphorheterocyclen · Ylide

- [1] E. Fluck, M. Lang, F. Horn, E. Hädicke, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 419–426.
- [2] S. O. Grim, R. Schaaf, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 486.
- [3] A. M. Aguiar, H. Aguiar, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4090–4091.
- [4] L. Horner, P. Walach, H. Kunz, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1978**, *5*, 171–184.
- [5] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrila, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 557–558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 555–556.
- [6] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3063–3069.
- [7] H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybill, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3559–3566.
- [8] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 284–291.
- [9] E. Fluck, G. Heckmann in *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis* (Hrsg.: L. D. Quin, J. G. Verkade), VCH, New York, **1994**, S. 69–80.
- [10] Linienbreite auf Höhe der  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale: 14 Hz.
- [11] G. Heckmann, F. Rosche, F. Weller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *115*, 3–18.
- [12] G. Heckmann, E. Fluck, *Rev. Heteroat. Chem.* **1994**, *11*, 65–87.
- [13] Kristallstrukturanalyse: Einkristalle durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether.  $\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{B}_3\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_3$ , Diffraktometer Siemens-P2,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $-90^\circ\text{C}$ , Programme SHELXTL PLUS und SHELXL-93, monoklin,  $P_2_1/n$ ;  $a = 984.3(2)$ ,  $b = 2748.1(3)$ ,  $c = 1105.2(2)$  pm,  $\beta = 97.97(2)^\circ$ ,  $V = 2.9605(7)$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.480 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallabmessungen:  $0.2 \times 0.4 \times 0.4$  mm,  $\omega$ -Scan, Meßbereich:  $4 < 2\theta < 54^\circ$ , 6425 unabhängige Reflexe, 4870 Reflexe mit  $I < 2\sigma(I)$ , 520 Parameter,  $R_1 = 0.0816$  und  $wR_2 = 0.1617$  (alle Meßdaten),  $R = 0.0580$  und  $wR_2 = 0.1442$  ( $2\sigma$ -Daten), max. Restelektronendichte: 930 enm $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktureruntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406834 angefordert werden.
- [14] E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, M. Spahn, H. Borrmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 1223–1224; W. Plass, Dissertation, Universität Stuttgart, **1989**.
- [15] E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, W. Plass, P. G. Jones, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 383–388; E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, H. Bögge, A. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 202–208.
- [16] E. Fluck, G. Heckmann, R. Janoschek, E. Gorbunowa, M. Westerhausen, unveröffentlichte Ergebnisse.

#### Eine effiziente enzymatische Synthese des Core-Trisaccharids von N-Glycanen mit einer rekombinanten $\beta$ -Mannosyltransferase\*\*

Gregory M. Watt, Leigh Revers, Matthew C. Webberley, Iain B. H. Wilson und Sabine L. Flitsch\*

Die meisten der an Asparagin gebundenen Oligosaccharide (N-Glycane) von Glycoproteinen enthalten in ihrer Pentasaccharid-Core-Struktur eine  $\beta$ -1,4-mannosidische Bindung. Wegen ihrer großen Bedeutung einerseits und den Schwierigkeiten bei der Synthese andererseits ist die selektive Knüpfung von Glycosidbindungen für Chemiker seit jeher eine große Herausforderung. Heute gibt es eine Reihe sehr eleganter Synthesestrategien.<sup>[1–10]</sup>

Die Knüpfung von  $\beta$ -mannosidischen Bindungen gelingt mit enzymatischen Methoden gut. Es können ungeschützte Chitosanols-Acceptorsubstrate eingesetzt werden, da durch das En-

[\*] Dr. S. L. Flitsch, Dr. G. M. Watt, Dr. L. Revers, Dr. M. C. Webberley, Dr. I. B. H. Wilson  
The Edinburgh Centre for Protein Technology  
Department of Chemistry, King's Buildings  
The University of Edinburgh  
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. +131/6504737  
E-mail: s.flitsch@ed.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom BBSRC, dem British Council und der Firma Zeneca Pharmaceuticals unterstützt. Wir danken Dr. Tony Merry (Oxford Glycosciences, Oxford) für das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{Man}\beta 1-4\text{GlcAc}\beta 1-4\text{GlcNAc}$  aus natürlicher Quelle sowie Dr. Chandral Hewage (University of Edinburgh) für die Messung der NMR-Spektren.