

vgl. auch Tabelle 1)^[11]. Insofern könnten sie eine willkommene Ergänzung sein. Wichtig für künftige Anwendungen (z. B. Verkapselung von labilen Substanzen, Topochemie) erscheint auch, daß bei einfacher Zugänglichkeit der neuen Wirtverbindungen zahlreiche Strukturvariationen möglich sind (vgl. 3–6)^[12].

Eingegangen am 26. Februar,
veränderte Fassung am 9. Mai 1986 [Z 1682]

CAS-Registry-Nummern:

1- $\frac{1}{2}$ Cyclopentan: 103149-12-8 / 1- $\frac{1}{2}$ Cyclohexan: 103149-14-0 / 1-x Cycloheptan: 103149-16-2 / 1- $\frac{1}{2}$ Cyclohexen: 103149-18-4 / 1-x Cyclohepten: 103149-49-1 / 1-x Cycloocten: 103149-50-4 / 1-Benzol: 103149-25-3 / 1-Cycloheptatrien: 103149-29-7 / 1-Toluol: 103149-29-7 / 1-o-Xylol: 103149-30-0 / 1-x m-Xylol: 103149-48-0 / 1-p-Xylol: 103149-31-1 / 1-x Cyclopentanon: 103149-33-3 / 1-Cyclohexanon: 103149-35-5 / 1-Cyclohexenoxid: 103149-37-7 / 1-Tetrahydrofuran: 103191-45-3 / 1-Dioxan: 103149-40-2 / 1-Morpholin: 103149-42-4 / 1-Piperidin: 103149-44-6 / 1-Pyridin: 103149-46-8.

- [1] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds, Vol. 1–III*, Academic Press, London 1984; H. Hart, L. T. W. Lin, D. L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4043.
- [2] Darstellung von 1: F. Bell, D. H. Waring, *J. Chem. Soc.* 1949, 267, 1579; Darstellung von 2: R. G. Clarkson, M. Gomberg, *ibid.* 52 (1930) 2881; G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1202.
- [3] E. Weber, I. Csöreg, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3297; M. Czugler, E. Weber, J. Ahrendt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1632.
- [4] J. Dale (Hrsg.): *Stereochemie und Konformationsanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [5] 1-C₆H₆: Monoklin, $P2_1/n$, $a = 11.704(3)$, $b = 8.790(5)$, $c = 22.658$ Å, $\beta = 95.80^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.239$ g cm⁻³. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α (Graphitmonochromator) für $\lambda = 0.71069$ Å; 1179 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Direkte Methoden; $R = 0.045$. – Detaillierte Angaben: M. Czugler, I. Csöreg, E. Weber, noch unveröffentlicht.
- [6] I. Csöreg, A. Sjögren, M. Czugler, M. Cserző, E. Weber, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 507.
- [7] S. Oikawa, M. Tsuda, H. Kato, T. Urabe, *Acta Crystallogr. B* 41 (1985) 437.
- [8] Aufbau von Kronenethern mit 1,1'-Binaphthyl: D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 43; mit 9,9'-Spirobifluoren: M. Dobler, M. Dumić, M. Egli, V. Prelog, *Angew. Chem.* 97 (1985) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 792.
- [9] W. Schlenk, Jr., *Chem. Unserer Zeit* 3 (1969) 120.
- [10] L. C. Fetterly in L. Mandelcorn (Hrsg.): *Non-Stoichiometric Compounds*, Academic Press, New York 1964, S. 491.
- [11] Weitere wichtige Trennergebnisse (Zweikomponenten-Solvensgemische, eingeschlossene Komponente kursiv) mit 1: *Cyclohexan/Toluol*, *Cyclohexan/Xylol*, *Cyclohexan/Pyridin*, *Pyridin/Toluol*, *Pyridin/THF*, *Dioxan/Toluol*; mit 2: *Cyclohexan/p-Xylol*, *p-Xylol/Benzol*. Zwischen Cyclohexan und Benzol sowie Cyclohexan und Cyclohexen differenzieren 1 und 2 nur partiell.
- [12] Beispiele: 4: Selektive Einschlussbildung mit Benzol, THF; 5: mit Cyclohexan, Benzol, Pyridin, THF, Dioxan, Morpholin, Piperidin (kein Einschluss von Toluol oder Methylcyclohexan).

Synthese und Struktur von [(Ph₃P)₃Ir(μ_3 -H)(μ -H)₂Ag₂(OSO₂CF₃)(H₂O)- (CF₃SO₃), einem Komplex mit einer gewinkelten Ag-Ir-Ag-Einheit**

Von Pierre Braunstein*, Tania Mara Gomes Carneiro,
Dominique Matt, Antonio Tiripicchio und
Marisa Tiripicchio Camellini

Das Ag⁺-Ion wird oft zur Einelektronen-Oxidation von Übergangsmetallkomplexen eingesetzt, kann darüber hin-

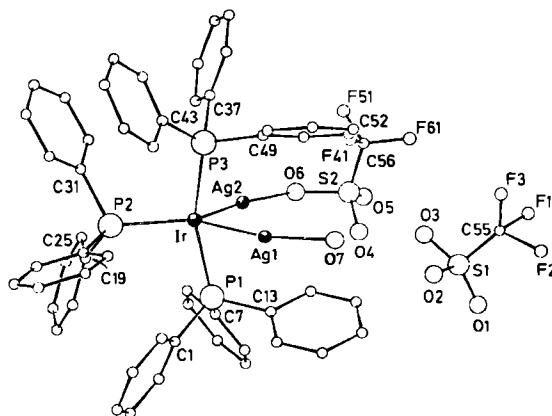
* Dr. P. Braunstein, T. M. Gomes Carneiro, Dr. D. Matt
Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma,
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del CNR
Via M. D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)

** Diese Arbeit wurde vom CNRS (Paris) und CNR (Rom) sowie von der NATO (P. B. und A. T.) gefördert. T. M. G. C. dankt dem CNPq (Brasilien) für ein Stipendium.

aus aber auch stabile Addukte mit Fragmenten von Übergangsmetallkomplexen bilden^[1], wobei bisher nur Verbindungen mit Ag:M ≤ 1 beschrieben wurden. Dieses Verhältnis sollte durch die Stabilität des als Lewis-Base fungierenden Übergangsmetall-Ions gegen Oxidation bestimmt sein. Wir berichten nun über eine Reaktion, in der ein Ir-Komplex zwei Ag⁺-Ionen unter Bildung von Metall-Metall-Bindungen addiert.

Bei der Reaktion von *mer*-[IrH₃(PPh₃)₃] 1 mit zwei Äquivalenten CF₃SO₃Ag in Aceton entsteht quantitativ ein neuer Komplex^[2], der nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂ als der Aqua-Komplex [(Ph₃P)₃IrH₃Ag₂(OH₂)](CF₃SO₃)₂ 2 identifiziert wurde. Kristalle aus einem völlig wasserfreien Medium zu erhalten gelang nicht.



den bleibt. Es könnte sich dabei um einen Austausch der O-gebundenen Liganden von Ag1 und Ag2 handeln.

Es ist bemerkenswert, daß die hier beschriebene Reaktion, anders als andere Umsetzungen von Hydridoübergangsmetall-Komplexen mit Kationen der 1B-Metalle^[7], ohne H⁺-Eliminierung aus dem Hydrido-Komplex 1 abläuft. Darüber hinaus ist sie das erste Beispiel für die dop-

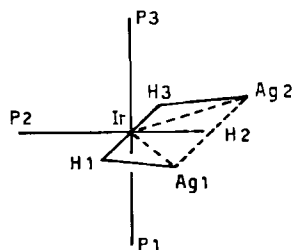


Abb. 2. Idealisierte Positionen der drei Hydrido-Liganden in 2: Zwei haben Kontakt zu jeweils zwei Metallatomen, der dritte verknüpft etwa T-förmig das Ir-Atom und die beiden Ag-Atome.

pelte Ag⁺-Addition an ein Metallzentrum. Kürzlich wurden zwar Ag-Ir-Komplexe beschrieben^[8], doch konnten wir erstmals Ag-Ir-Bindungslängen genau bestimmen.

Eingegangen am 6. März,
veränderte Fassung am 23. Mai 1986 [Z 1693]

[1] Siehe beispielsweise a) B. T. Heaton, L. Strona, S. Martinengo, D. Strumolo, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2175; b) N. G. Connelly, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, P. K. Woodley, *ibid.* 1984, 2003; c) R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, B. R. Manzano, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *ibid.* 1984, 285; d) J. A. Ladd, H. Hope, A. L. Balch, *Organometallics* 3 (1984) 1838; e) G. Bruno, S. Lo Schiavo, P. Piraino, F. Faraone, *ibid.* 4 (1985) 1098; f) F. Bachechi, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1760, zit. Lit.

[2] **Arbeitsvorschrift:** Alle Arbeiten wurden unter N₂ durchgeführt. Eine Lösung von 0.110 g (0.43 mmol) CF₃SO₃Ag in 3 mL Aceton wurde zu einer Suspension von 0.210 g (0.21 mmol) 1 in 5 mL Aceton gegeben. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand ergab nach Umkristallisation aus 5 mL CH₂Cl₂ bei -20°C farblose Einkristalle von 2. Ausbeute 0.261 g (83%); Fp = 145°C (Zers.); korrekte Elementaranalyse. Das stets zu große Integral über das H₂O-Resonanzsignal im ¹H-NMR-Spektrum (δ = 1.63, durch D₂O-Zugabe identifiziert) dürfte auf Spuren von Wasser (sehr ähnliche chemische Verschiebung) zurückzuführen sein. Die Verbreiterung der Hydrid- und Phosphor-NMR-Signale beruht auf nicht aufgelösten Kopplungen zu ^{107/109}Ag. ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 84.67 MHz, 25°C, externes CFCl₃): δ = -76.2.

[3] Siemens-AED-Diffraktometer, MoKα: monokline Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, a = 14.073(7), b = 32.510(15), c = 13.391(7) Å, β = 93.32(3)°, V = 6116(5) Å³, 3 ≤ 2θ ≤ 23°; 8549 unabhängige Reflexe, 3461 beobachtet mit I ≥ 2σ(I), R = 0.083, R_w = 0.113. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51929, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] G. R. Clark, B. W. Skelton, T. N. Waters, *Inorg. Chim. Acta* 12 (1975) 235.

[5] Die Abstände zwischen O7 und den Sauerstoffatomen O3 und O6 der beiden Anionen sind so kurz, daß Wasserstoffbrücken wahrscheinlich sind (O3-O7 = 2.56(5) und O7-O6(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z) = 2.80(5) Å).

[6] Es sind nur wenige Strukturen mit Ag...OH₂-Bindungen bekannt, und die hier beschriebene dürfte die erste sein, in der ein H₂O-Molekül Ligand eines annähernd linear koordinierten Ag-Atoms ist.

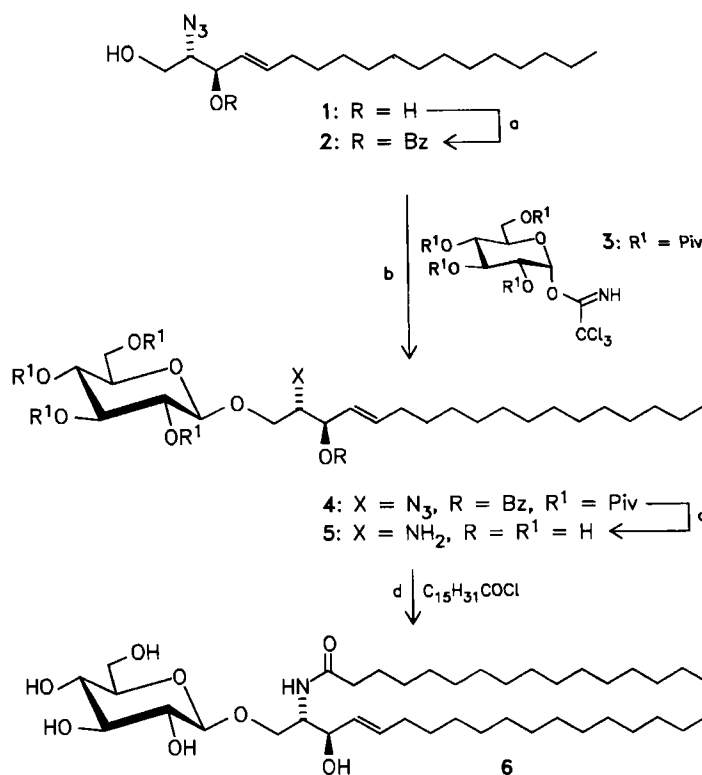
[7] P. Braunstein, H. Lehner, D. Matt, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* 96 (1984) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 304.

[8] a) A. T. Hutton, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *Organometallics* 2 (1983) 1889; b) L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6874; c) H. Lehner, D. Matt, L. Venanzi, *Congrès National de la Société Française de Chimie* (Nancy 1984) Abstract 5A29.

Synthese von Glycosphingolipiden und Psychosinen**

Von Richard R. Schmidt* und Peter Zimmermann

Glycosphingolipide haben als Membranbestandteile große Bedeutung^[1]. Zum Verständnis ihrer Rolle und Funktion in biologischen Membranen sind Synthesen einheitlicher Verbindungen erforderlich, die aus biologischem Material oft nur schwer erhältlich sind^[1]. Bei der Synthese hat sich die Umsetzung von O-Glycosyltrichloracetimidaten (siehe 3 und 7) als Glycosyldonoren mit 3-O-geschützten oder 3-O-ungeschützten Ceramiden als Acceptoren am besten bewährt^[2-4], aber auch bei diesem Verfahren wurden keine besonders hohen Ausbeuten erzielt^[2,3]. Wir haben deshalb auf der Basis unserer Sphingosinsynthese^[5] einen neuen, ergiebigen Zugang zu dieser Verbindungsklasse entwickelt, bei dem die Glycosylierung auf der Sphingosinstufe und nicht wie bisher auf der Ceramidstufe stattfindet^[6] (siehe Schema 1).



Bz = Benzoyl, Piv = Pivaloyl

Schema 1. Synthese von O-D-Glucopsychosin 5 und D-Glucocerebrosid 6. a) TrtCl (1.5 Äq.), Pyridin/CHCl₃/Tetrahydrofuran (THF) (1:1:1), RT, 48 h (90%); BzCl (2 Äq.), Pyridin/Toluol (1:4), RT, 12 h (91%); BF₃·OEt₂ (1.3 Äq.), MeOH/Toluol (1:3), RT, 5 h (90%). b) BF₃·OEt₂ (0.1 Äq.), CH₂Cl₂, RT (94%). c) NaOMe (0.1 Äq.), MeOH/CH₂Cl₂ (2:1), RT, 72 h (78%); H₂S, Pyridin/H₂O (1:1), RT, 24 h (94%). d) 8M NaOAc, THF/H₂O (1:1), RT, 1 h (81%).

Dazu wurde das aus D-Galactose bequem erhältliche Azidoderivat 1 des D-erythro-C₁₈-Sphingosins^[6] via 1-O-Tritylierung, 3-O-Benzoylierung und Detritylierung in hoher Ausbeute in das 3-O-Benzoylderivat 2 übergeführt^[7]. Für die nun folgende β-spezifische 1-O-Glycosylierung hat

* Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. P. Zimmermann
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

** Glycosylimide, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 22. Mitteilung: R. R. Schmidt, G. Effenberger, *Carbohydr. Res.*, im Druck.