

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: 103149-27-5 / 1 · Toluol: 103149-29-7 / 1 · α -Xylo: 103149-30-0 / 1 · x m -Xylo: 103149-48-0 / 1 · p Xylo: 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. I-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. Csöregi, 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 · C_6H_6 : Monoklin, $P2_1/n$, $a = 11.704(3)$, $b = 8.790(5)$, $c = 22.658$ Å, $\beta = 95.80^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.239$ g cm $^{-3}$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ (Graphitmonochromator) für $\lambda = 0.71069$ Å; 1179 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Direkte Methoden; $R = 0.045$. – Detaillierte Angaben: M. Czugler, I. Csöregi, E. Weber, noch unveröffentlicht.
- [6] I. Csöregi, A. Sjögren, M. Czugler, M. Cserzö, E. Weber, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 507.
- [7] S. Oikawa, M. Tsuda, H. Kato, T. Urabe, *Acta Crystallogr. B41* (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. Döbler, 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-Solvengemische, eingeschlossene Komponente kursiv) mit 1: Cyclohexan/Toluol, Cyclohexan/Xylo, Cyclohexan/Pyridin, Pyridin/Toluol, Pyridin/THF, Dioxan/Toluol; mit 2: Cyclohexan/p-Xylo, p-Xylo/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 $[(Ph_3P)_3Ir(\mu_3-H)(\mu-H)_2Ag_2(OSO_2CF_3)(H_2O)] \cdot (CF_3SO_3)$, 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 Cedex (Frankreich)
Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma,
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica 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.

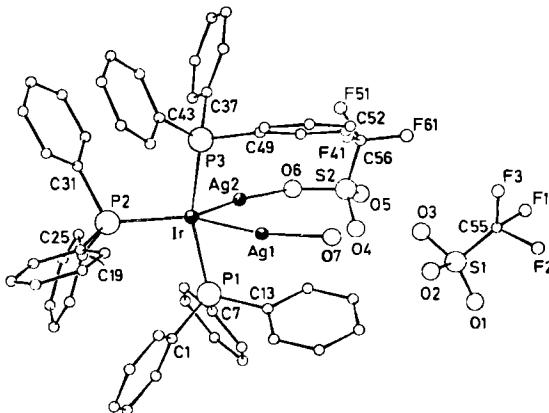


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall (ohne Hydrido-Liganden). Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ir-Ag1 2.808(4), Ir-Ag2 2.764(4), Ag1 ... Ag2 4.424(4), Ir-P1 2.357(10), Ir-P2 2.387(10), Ir-P3 2.329(9), Ag1-O7 2.23(3), Ag2-O6 2.14(4); Ag1-Ir-Ag2 105.1(1), P1-Ir-P2 99.2(3), P1-Ir-P3 161.0(4), P2-Ir-P3 99.0(3), P1-Ir-Ag1 80.8(3), P1-Ir-Ag2 82.6(3), P2-Ir-Ag1 130.9(2), P2-Ir-Ag2 123.7(3), P3-Ir-Ag1 83.3(2), P3-Ir-Ag2 91.7(3), Ir-Ag1-O7 162.6(9), Ir-Ag2-O6 164.7(9).

Die Struktur von 2 (Abb. 1)^[3] zeichnet sich durch eine gewinkelte Ag1-Ir-Ag2-Kette aus; das Ir-Atom ist von drei PPh₃-Liganden koordiniert, und die Ag1-Ir-Ag2-Ebene steht fast senkrecht auf der durch Ir, P1, P2 und P3 definierten. Aus Struktur- und NMR-Daten (siehe unten) folgt, daß das Ir-Atom achtfach koordiniert ist, wobei die beiden Ag-Atome in der H₃IrP2-Ebene zwischen die Hydrido-Liganden eingeschoben sind. Dies führt dazu, daß die Ir-P-Abstände in 2 größer sind als in 1^[4]. Auffällig an der Struktur von 2 sind auch das als einzähniger Ligand an Ag2 koordinierte CF₃SO₃⁻-Ion und das an Ag1 koordinierte H₂O-Molekül (nach ¹H-NMR- und röntgenographischen^[5] Befunden vermutlich über Wasserstoffbrücken an O3 und O6 gebunden)^[6].

Die in Abbildung 2 dargestellten idealisierten Positionen der Hydrido-Liganden wurden aus ¹H- und ³¹P-NMR-Befunden gefolgt: Bei 25°C sind im ¹H-NMR-Spektrum von 2 in CD₂Cl₂ zwei für Hydrido-Liganden typische Signale bei $\delta = -9.11$ (br. s, H1 und H3) und -10.28 (br. d, $^2J_{PH} = 88$ Hz, H2) zu sehen; das ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum von 2 in CH₂Cl₂/CD₂Cl₂ enthält zwei breite Signale bei $\delta = 4.6$ (kompliziertes m, $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Hz, P2) und 2.6 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Hz, P1 und P3)^[2]. Diese Befunde sind in Einklang mit einer *mer*-[IrH₃(PPh₃)₃]-Einheit in 2 als Überrest von 1^[4]. Beim Abkühlen der Probe werden die Spektren immer komplizierter, und bei -50°C spalten die Signale für H1,3 bzw. P1,3 auf. Daher resultiert die Äquivalenz von H1 und H3 bzw. P1 und P3 bei 25°C aus dynamischen Prozessen in Lösung, während derer H2 *trans* zu P2 gebun-

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 H⁰-Eliminierung aus dem Hydrido-Komplex 1 abläuft. Darüber hinaus ist sie das erste Beispiel für die dop-

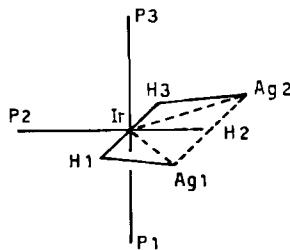


Abb. 2. Idealisierte Positionen der drei Hydrido-Liganden in 2: Zwei haben Kontakt zu jeweils zwei Metallatomen, der dritte verknüpft etwa T-förmig das Ir-Atom und die beiden Ag-Atome.

pelte Ag⁰-Addition an ein Metallzentrum. Kürzlich wurden zwar Ag-Ir-Komplexe beschrieben^[8], doch konnten wir erstmals Ag-Ir-Bindungslängen genau bestimmen.

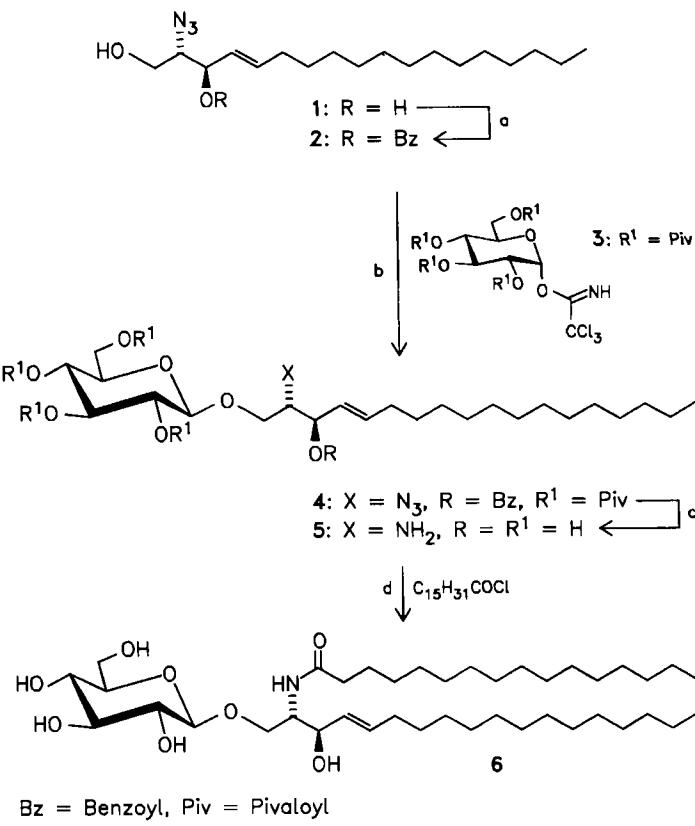
Eingegangen am 6. März,
veränderte Fassung am 23. Mai 1986 [Z 1693]

- [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. Farone, *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) CF₃SO₂Ag in 3 mL Aceton wurde zu einer Suspension von 0.210 g (0.21 mmol) 1 in 5 mL Aceton gegeben. Nach 20 min Röhren 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, Mo_{Kα}: 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, $3 \leq 2\theta \leq 23^\circ$; 8549 unabhängige Reflexe, 3461 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$, 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- \cdots 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 Aczeptoren 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- β -D-Glucosylpsychosin 5 und D-Glucocerebroside 6. a) TrCl (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%); $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.3 Äq.), MeOH/Toluol (1:3), RT, 5 h (90%). b) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (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) 8 M 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*-Glucosylierung hat

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

[**] Glycosyliamidate, 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.