

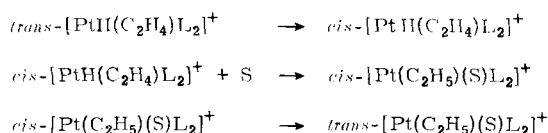
- [2] M. Steinfatt, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1975.
 [3] C. Dufrasse u. S. Ecury, C. R. Acad. Sci. 223, 735 (1946).
 [4] H. H. Wasserman u. J. R. Scheffer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3073 (1967).
 [5] W. Adam, Chem.-Ztg. 99, 142 (1975).

Äthylen-Einschiebung in einen Platin(II)-Hydrid-Komplex eines *trans*-überbrückenden Liganden^[**]

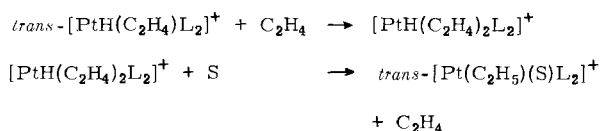
Von G. Bracher, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi^[*]

Die Äthylen-Einschiebung in eine Pt—H-Bindung wurde kürzlich mehrfach diskutiert^[1]. Für Reaktionen dieser Art sind zwei Mechanismen vorgeschlagen worden:

Schema 1



Schema 2

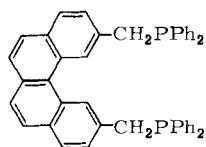


(L = tertiäres Phosphan; S = Lösungsmittel)

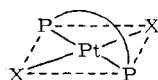
Wie erwähnt^[1], sind die Daten der kinetischen Messungen mit beiden Mechanismen vereinbar.

Wir beschreiben im folgenden eine Äthylen-Einschiebung, die nicht nach Schema 1 verlaufen kann:

Wie bereits gezeigt wurde^[2], bildet 2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[*c*]phenanthren (1) quadratisch-planare Komplexe vom Typ (2), in denen dieser zweizählige Ligand *trans*-ständig koordiniert ist. Da der Ligand (1) keine einkernigen Komplexe *cis*-[PtX₂(1)] bilden kann^[2], weil die Phenylringe sich dabei überlappen würden, haben wir die Reaktion von *trans*-[PtH(Aceton)(1)][BF₄] (3) mit Äthylen in Aceton untersucht.



(1)



(2)

trans-[PtHCl(1)] (4), hergestellt durch Zugabe von Ligand (1) zu einer Benzollösung von *trans*-[PtHCl(PPh₃)₂]^[3], wurde in Aceton aufgeschlämmt und mit einem Äquivalent Ag[BF₄] umgesetzt. Das ausgefallene AgCl wurde abfiltriert und die Lösung, welche den Komplex (3) enthält, während 12 h unter einem Äthylendruck von 1.2 atm gerührt.

Zum Nachweis der Äthylgruppe in der so erhaltenen Organometallverbindung benutzten wir ein bei den entsprechenden Komplexen einzähliger Phosphane bewährtes Verfahren^[1]: Die Verbindung *trans*-[Pt(C₂H₅)Cl(1)] (5) wurde durch Zugeben von Chlorid, die Verbindung *trans*-

[Pt(C₂H₅)(CO)(1)][BF₄] (6) durch Einleiten von Kohlenmonoxid isoliert. Die Elementaranalysen der Komplexe (4) bis (6) wie auch die ¹H- und ³¹P-NMR- und IR-Spektren der Komplexe (3) bis (6) stimmen mit den angegebenen Formeln überein. Somit zeigen diese Experimente, daß die Einschiebungsreaktion von Äthylen unter relativ milden Bedingungen auch beim Komplex (3) stattfindet.

Aus unseren Befunden geht nicht hervor, ob Schema 1 oder Schema 2 die Äthylen-Einschiebungsreaktion für Komplexe *trans*-[PtH(Aceton)(R₃P)₂]⁺ (7) besser beschreibt. Einerseits mögen die vorliegenden Resultate eher auf Schema 2 hindeuten. Da andererseits jedoch die Geschwindigkeit der Äthylen-Einschiebung in (3) und (7) sehr verschieden ist, könnte man annehmen, daß Schema 1 den energetisch günstigeren Weg wiedergibt und die Reaktion nur dann nach Schema 2 verläuft, wenn keine *cis*-Zwischenprodukte entstehen können^[4].

Die Bedeutung unserer Experimente liegt darin, daß die Äthylen-Einschiebungsreaktion auch mit Komplexen abläuft, wo die Hydrid- und Olefin-Liganden in einem quadratisch-planaren Komplex nicht *cis*-ständig sein können.

Eingegangen am 13. Mai 1975 [Z 256]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 55758-62-8 / (4): 55758-63-9 / (5): 55758-64-0 /
 (6): 55758-66-2 / C₂H₄: 74-85-1 / *trans*-[PtHCl(PPh₃)₂]: 16841-99-9.

- [1] H. C. Clark, C. Jablonski, J. Halpern, A. Mantovani u. T. A. Weil, Inorg. Chem. 13, 1541 (1974); H. C. Clark u. C. R. Jablonski, ibid. 13, 2213 (1974).
 [2] N. J. DeStefano, D. K. Johnson u. L. M. Venanzi, Angew. Chem. 86, 133 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 133 (1974).
 [3] J. C. Bailar u. H. Itatani, Inorg. Chem. 4, 1618 (1965).
 [4] Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Äthylen-Einschiebung in (3) und (7) ist kaum sinnvoll, da man für Reaktionen mit Komplexen vom Typ (2) größere Aktivierungsenergien erwartet als mit solchen vom Typ *trans*-[PtX₂(R₃P)₂].

Bausteine von Oligosacchariden. Synthese α-glykosidisch verknüpfter 2-Aminozucker-Oligosaccharide

Von Hans Paulsen und Wolfgang Stenzel^[*]

Das Problem der direkten selektiven Synthese α-glykosidisch verknüpfter 2-Aminozucker-Oligosaccharide ist bisher ungelöst. Eine indirekte Darstellung, die bevorzugt ein α-Glykosid liefert, ist nach der Lemieux-Methode^[1, 2] durch Addition an Nitrosoglykale möglich, wobei dann die Schwierigkeit der selektiven Hydrierung des gebildeten 2-Ketoxims zu überwinden ist.

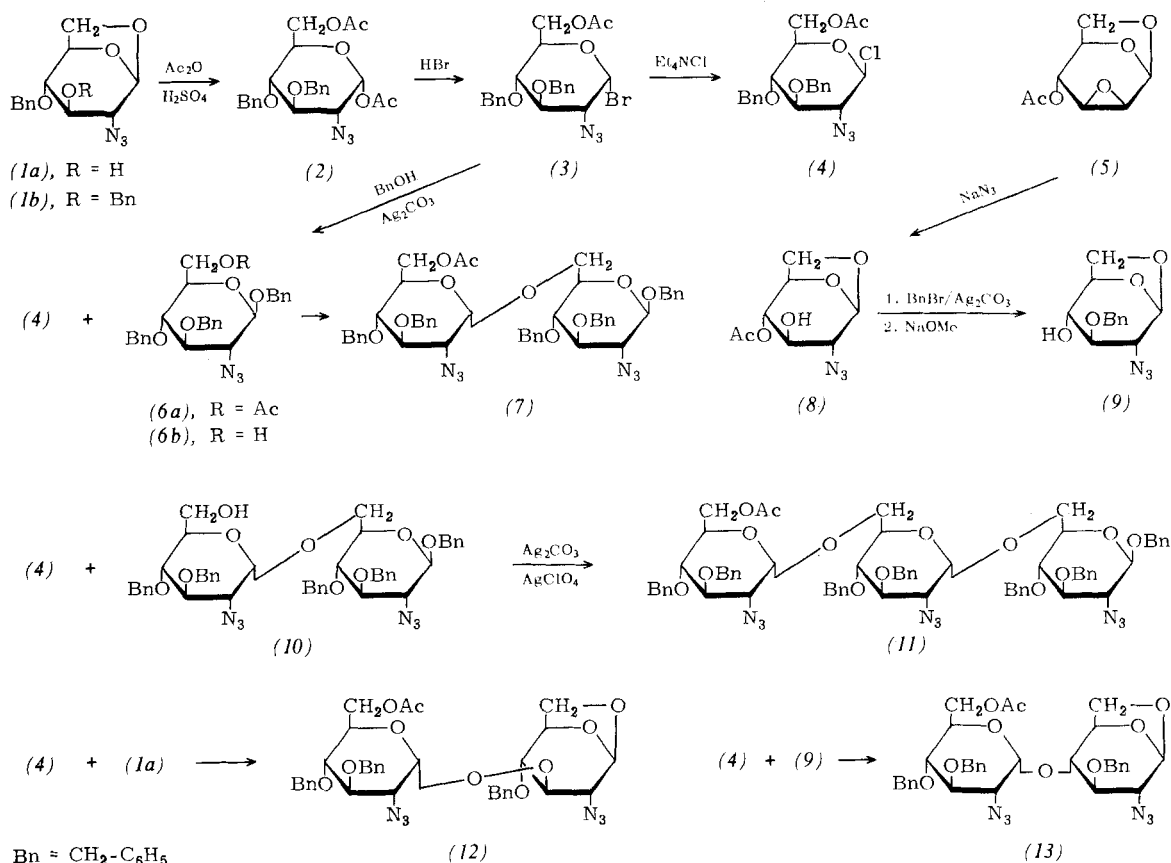
Eine ausgezeichnete, nicht nachbargruppenaktive „Blockierungsgruppe“ für Aminogruppen ist die Azidogruppe. Nachdem wir einen einfachen Darstellungsweg für die 2-Azido-2-desoxy-D-glucose fanden^[3], können wir jetzt zeigen, daß Halogen-Derivate dieser Verbindung sich für Glykosidsynthesen einsetzen lassen, die mit guter Ausbeute und hoher Selektivität ablaufen.

Aus dem 2-Azidozucker (1a) ist die 3,4-Di-O-benzyl-Verbindung (1b) erhältlich, deren 1,6-Anhydroring durch Acetolyse zum Diacetat (2) (64%; Fp=97°C; [α]_D²⁰=+62°) geöffnet werden kann. Mit HBr in Dichlormethan ist aus (2) das α-Bromid (3) (82%; Fp=84°C; [α]_D²⁰=+101°) erhältlich. Diese Verbindung kann zur selektiven β-Glykosidsynthese eingesetzt werden. So reagiert (3) z. B. mit Benzylalkohol in Gegenwart von Ag₂CO₃ in 72% Ausbeute zu einem Produkt, das zu 80% aus dem β-Glykosid (6a) (Fp=83°C; [α]_D²⁰=-4°) besteht.

[*] Prof. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. W. Stenzel
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 2 Hamburg 13, Papendamm 6

[*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dr. P. S. Pregosin und G. Bracher
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 CH-8006 Zürich, Universitätstraße 6 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.



Die angestrebte α -Glykosidsynthese gelingt auf folgendem Wege: Das α -Bromid (3) läßt sich mit Tetraäthylammoniumchlorid^[4] in Acetonitril zum β -Chlorid (4) umlagern. Die Umlagerung ist polarimetrisch zu verfolgen und muß exakt beim maximalen negativen Drehwert gestoppt werden. Das äußerst reaktive β -Chlorid (4) (80%; Sirup) ist direkt zur Glykosidsynthese einzusetzen, da es bei längerem Stehen zum α -Chlorid anomerisiert.

Mit der an C-6 unsubstituierten Verbindung (6b), die aus (6a) leicht erhältlich ist, reagiert (4) in Dichlormethan bei Gegenwart von Ag₂CO₃, Drierite und katalytischen Mengen AgClO₄^[5, 6] in 5 min bei -5°C in 75% Ausbeute zu einem Disaccharid, das zu 90% aus dem gut kristallisierenden α -Glykosid (7) (Fp=91°C; $[\alpha]_D^{20} = +49^\circ$) besteht. Der Verknüpfungsschritt läßt sich ohne Schwierigkeiten fortsetzen. Wird das aus (7) durch partielle Entblockierung erhältliche Disaccharid (10) unter gleichen Bedingungen wiederum mit (4) umgesetzt, so erhält man in 71% Ausbeute ein Trisaccharid, wobei gleichfalls zu 90% das α -Glykosid (11) (Fp=80 bis 82°C; $[\alpha]_D^{20} = +72^\circ$) entsteht.

Auch die weniger reaktiven sekundären Hydroxygruppen lassen sich mit (4) zur Reaktion bringen. Die an C-3 unsubstituierte Verbindung (1a) ergibt mit (4) in 36% Ausbeute ein Produkt, das zu 80% das α -Glykosid (12) (Fp=110 bis 111°C; $[\alpha]_D^{20} = +90^\circ$) enthält. Ein geeigneter, an C-4 unsubstituierter Reaktionspartner konnte aus dem 1,6-Anhydrozucker (5) gewonnen werden. Mit NaN₃ läßt sich der Epoxidring in (5) zum Azidozucker (8) öffnen. Der durch Benzylierung von (8) erhältliche 3-O-Benzyläther kann selektiv zu (9) gespalten werden. Mit (9) reagiert das β -Chlorid (4) in 55% Ausbeute zu einem Disaccharidgemisch, das zu 80% die α -Form (13) enthält.

Von allen dargestellten Oligosacchariden wurden 270-MHz-¹H-NMR-Spektren aufgenommen, die sich weitgehend analysieren ließen und durch die die α -Verknüpfung in jedem Fall sichergestellt wurde. Die Azidoglykoside sind nach bekannten Verfahren durch Hydrierung leicht in Aminoglykoside zu über-

führen. Die O-Benzylgruppen sind gleichfalls in bekannter Weise leicht durch Hydrierung zu entfernen. Die Demonstration der Darstellung der drei wichtigsten Verknüpfungsarten zeigt die Leistungsfähigkeit der neuen Methode. Es ist offenbar, daß sie in vielfältiger Form ausbaufähig ist.

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 242]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 55682-47-8 / (1b): 55682-48-9 / (2): 55682-49-0 / (3): 55682-50-3 / (4): 55682-51-4 / (5): 55682-52-5 / (6a): 55682-53-6 / (6b): 55682-54-7 / (7): 55682-55-8 / (8): 55682-56-9 / (9): 55682-57-0 / (10): 55682-58-1 / (11): 55682-59-2 / (12): 55723-08-5 / (13): 55723-09-6.

- [1] R. U. Lemieux, K. James u. T. L. Nagabushan, Can. J. Chem. 51, 48 (1973).
- [2] Vgl. allerdings K. Migai u. R. W. Jeanloz, Carbohydr. Res. 21, 45 (1972).
- [3] H. Paulsen, H. Koebernick, W. Stenzel u. P. Köll, Tetrahedron Lett. 1975, 1493.
- [4] R. U. Lemieux u. J. Havami, Can. J. Chem. 43, 2162 (1965).
- [5] B. Helferich, M. Müller u. S. Karbach, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1514.
- [6] K. Igarashi, J. Irisawa u. T. Honma, Carbohydr. Res. 39, 341 (1975).

Polyene als vierstufige Redoxsysteme^[**]

Von Siegfried Hünig, Michael Horner und Peter Schilling^[*]

Die stufenweise Übertragung von zwei Elektronen tritt bei geeigneten Strukturvoraussetzungen^[1] häufig auf, wie die Stabilität der lange bekannten (Wursterschen Radikalkationen und Semichinon-Radikalanionen) zeigt. Dagegen sind vierstufige Redoxsysteme kaum bekannt, in denen die

[*] Prof. S. Hünig [*], Dipl.-Chem. M. Horner und Dr. P. Schilling
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[*] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Dechema Frankfurt sowie von der BASF, Ludwigshafen, unterstützt.