

($M = \text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}_2$ etc.)^[1]. Wir berichten hier über Synthese, Kristallstruktur und thermische Eigenschaften von „Dodecasil-3C“, einem Clathrasil, das mit den Clathrathydraten vom Typ II^[2] isotyp ist^[3].

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ wird in wässriger Lösung mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$ hydrolysiert, die homogene Lösung unter Zusatz von Ar, Kr, Xe, CH_4 , N_2 , CO_2 , N_2O , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ oder Mischungen solcher Komponenten in SiO_2 -Ampullen eingeschmolzen und mehrere Tage auf 200°C erhitzt.

Die allgemeine Strukturformel für das Produkt Dodecasil-3C ist $136\text{SiO}_2 \cdot 16\text{X} \cdot 8\text{Y}$; $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind über Ecken zu Pentagondodekaedern (Fig. 1) und diese über gemeinsame Flächen zu Schichten von angenähert sechszähliger Symmetrie verknüpft (Fig. 2). Benachbarte Schichten sind im Abstand $(\bar{a}_0 + \bar{b}_0 + \bar{c}_0)/3$ parallel zueinander verschoben und zu einer kubischen 3-Schichtstruktur miteinander verknüpft^[4].

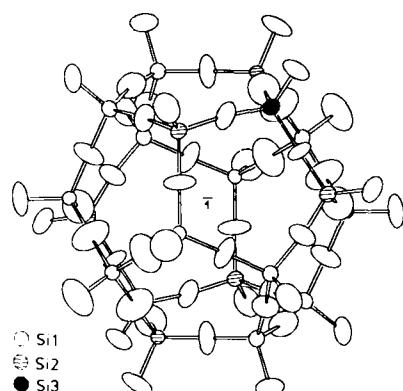


Fig. 1. Pentagondodekaeder in Dodecasil-3C [$X = \text{CH}_4, \text{N}_2; Y = \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{HN}(\text{CH}_3)_2$]. Strukturbestimmung an einem unter $(\text{CH}_4 + \text{N}_2)$ gezüchteten Einkristall mit Direktmethoden (SHELX-System): T_h^3 -Fd3, $a_0 = 19.402(1)\text{\AA}$; 637 unabhängige Reflexe, $R_w = 0.064$, Verfeinerung mit anisotropen Si- und O-Parametern; Käfige mit Gästen gefüllt, Wasserstoffatome nicht berücksichtigt.

Je 16 Pentagondodekaeder sind zu einem „Supertetraeder“ verknüpft. Die neun obersten Pentagondodekaeder von Fig. 2 stellen eine Fläche eines derartigen Supertetraeders dar. Bei dieser Anordnung entstehen 8 weitere, von 16 Flächen begrenzte Hohlräume (Hexadekaeder). Durch Raumtemperatur-Massenspektrometrie wurde nachgewiesen, daß die Gastmoleküle im SiO_2 -Gerüst eingebaut sind. Differenz-Elektronendichtebestimmung ($\rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{cal}(\text{Si}, \text{O})}$) einiger unter $(\text{CH}_4 + \text{N}_2)$ -Atmosphäre kristallisierten Dodecasile.

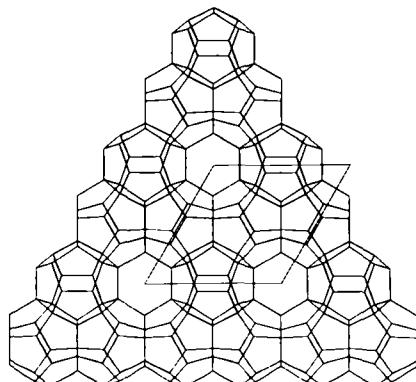


Fig. 2. Ausschnitt aus einer Schicht verknüpfter Pentagondodekaeder parallel (111) von Dodecasil-3C. Die Elementarmasche der Schicht ist eingezeichnet.

sils-3C zeigte, daß die kleinen Moleküle CH_4 und N_2 den Pentagondodekaeder-Käfigen, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ den Hexadekaeder-Käfigen zugeordnet werden können. TGA-Untersuchungen von Dodecasil-3C [$X = \text{Kr}$; $Y = \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ und Dodecasil-3C [$X = \text{N}_2$; $Y = \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{HN}(\text{CH}_3)_2$] bei 950°C ergaben, daß diese Clathrasile bis mindestens 950°C stabil sind und nach 3 h bei dieser Temperatur keine merklichen Mengen Gastmoleküle verlieren. Nach dieser thermischen Behandlung ließen sich noch immer N_2 , Kr, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ im Massenspektrum nachweisen. Analoge Versuche^[5] an Zeolith 5A ergaben, daß eingebaute Gastmoleküle wie Kr bei 910°C nach 30 min vollständig freigesetzt wurden.

Außer der hier beschriebenen kubischen 3-Schichtstruktur von Dodecasil-3C sind weitere Dodecasile mit anderen Schichtfolgen denkbar. In Analogie zu der Nomenklatur von Polytypen werden für Dodecasil-Polytype die folgenden Bezeichnungen gewählt:

Bezeichnung	Schichtfolge	Symmetrie	Gitterkonstanten [Å]	
			a_0	c_0
Dodecasil-1H	$A A$	hexagonal	13.8	11.2
Dodecasil-2H	$A B A B$	hexagonal	13.8	22.4
Dodecasil-3H	$A A B A A B$	hexagonal	13.8	33.6
Dodecasil-3C	$A B C A B C$	kubisch	19.4	—
...
Dodecasil-D	ungeordnet	„hexagonal“	13.8	nicht periodisch

Davon haben wir bisher Dodecasil-1H als Einkristall erhalten. – Clathrasile kommen als thermisch stabile, wasser- und säurebeständige Speicher für die bei der Kernenergieerzeugung gebildeten radioaktiven Edelgase in Frage.

Eingegangen am 23. September 1981 [Z 31]

[1] H. Gies, F. Liebau, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) S 187.

[2] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 25.

[3] Unabhängig von uns gelang einer Arbeitsgruppe der Mobil Oil Corp. die Synthese einer solchen Phase und der Nachweis der Struktur analogie zu den Clathrathydraten vom Typ II anhand von Röntgen-Pulverdaten: F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, US-Pat. 4287166 (1981); J. L. Schlenker, F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, W. J. Rohrbaugh, G. T. Kokotailo, W. M. Meier, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) S 377.

[4] Die vorgeschlagene Bezeichnung „Dodecasil-3C“ setzt sich zusammen aus den Namen des das Wirtsgitter aufbauenden Käfigs (*Dodecahedron*) und der das Wirtsgitter bildenden Verbindung (*Silica*), der Anzahl Schichten in der Elementarzelle (3) und dem Kristallsystem des idealen Gerüstes (*Cubic*).

[5] R.-D. Penzhorn, P. Schuster, DBP 2948515 (1981).

Diastereoselektive Synthese von D,L-Sphingosin**

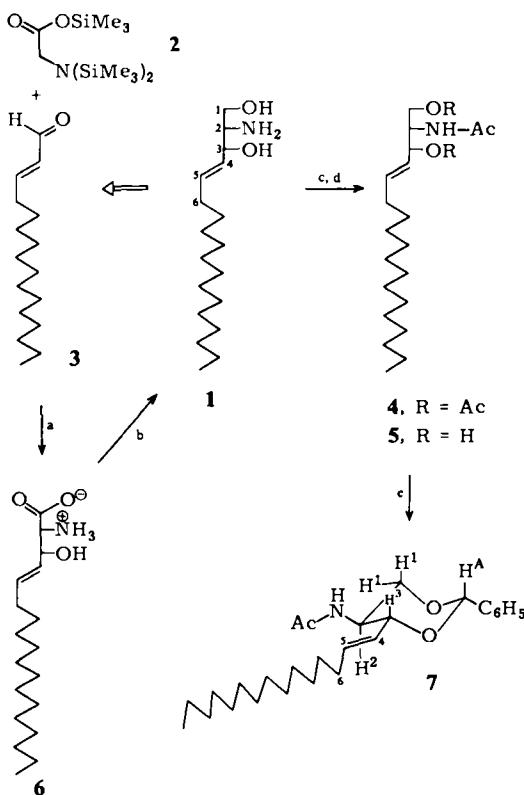
Von Richard R. Schmidt* und Rudolf Kläger

Sphingosin 1, ein wichtiger Membranbestandteil, war bisher aus achiralen Edukten nur über mehrere Stufen und unter Bildung von *threo*- und *erythro*-Produkten zugänglich^[1,2]. Das natürliche Produkt konnte – allerdings nur in geringer Ausbeute – in mehr als zehn Stufen aus D-Glucose hergestellt werden^[3]. Die Fortschritte bei der diastereoselektiven Synthese acyclischer Systeme^[4] sollten die

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Herstellung von *erythro*-konfiguriertem D,L-Sphingosin ermöglichen.



Schema 1. a: LDA in THF, -80°C , 1.5 h; Ausb. 59–75% 6, $\text{Fp} = 192\text{--}193^{\circ}\text{C}$ (Zers.) aus DMF. – b: 7 Äquiv. LiAlH_4 in THF, Rückfluß, 36 h; Ausb. 90% 1; $R_f = 0.2$ (DC, Silicagel, CHCl_3 ; Methanol = 1:1). – c: Pyridin/ Ac_2O , RT, 15 h; Ausb. 50% 4; $\text{Fp} = 90\text{--}91^{\circ}\text{C}$ (Lit. [1]: 91–92°C). – d: NaOMe in MeOH , RT, 1 h; Ausb. 91% 5; $\text{Fp} = 85\text{--}87^{\circ}\text{C}$. – e: 3 Äquiv. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ und 1 Äquiv. ZnCl_2 in Toluol, RT, 16 h; Ausb. 89% 7, $\text{Fp} = 114\text{--}115^{\circ}\text{C}$ aus Petrolether ($40\text{--}60^{\circ}\text{C}$)/Eissigester = 50:1.

Wir setzten den α,β -ungesättigten C_{16} -Aldehyd 3 mit dem α -Carbanion des geschützten Glycins 2 um (Schema 1), da bei dieser Reaktion mit einfachen Aldehyden bereits gute Ergebnisse erzielt wurden^[6]. Es entstand ausschließlich die *erythro*-konfigurierte, ungesättigte β -Hydroxy- α -aminoäure 6. Die Struktur wurde durch Reduktion mit LiAlH_4 zum D,L-Sphingosin 1 (90%) und dessen Umwandlung in das Triacetyl-Derivat 4^[11] gesichert. Außerdem wurde durch Abspaltung der *O*-Acetylgruppen zu 5 und Umsetzung mit Benzaldehyd ein 1,3-Dioxan-Derivat 7 hergestellt; die *trans*-Stellung von H^2 und H^3 , wie sie für die *erythro*-Konfiguration erwartet wird, zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die für derartige Protonen typische Kopplungskonstante von 8.9 Hz. Da ein Verfahren zur Racemattrennung von D,L-Sphingosin 1 bereits zur Verfügung steht, ist die Synthese von natürlichem Sphingosin auf diesem Wege in insgesamt drei Stufen möglich.

Eingegangen am 20. Juli 1981 [Z 28]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 393–397

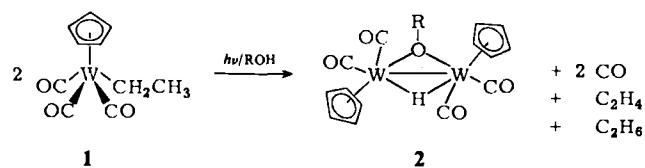
- [1] C. A. Grob, F. Gadiot, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1145.
- [2] H. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4098.
- [3] E. J. Reist, P. H. Christie, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 3521, 4127.
- [4] P. A. Bartlett, *Tetrahedron* 36 (1980) 2, zit. Lit.
- [6] A. Schanzer, L. Somekh, D. Butina, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3967.

Photoinduzierte Reaktion von Alkoholen mit Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ethylwolfram**

Von Helmut Guido Alt* und Manfred Erwin Eichner

Die Umwandlung von Alkoholen zu μ -Alkoxo- μ -hydrido-Übergangsmetallkomplexen durch Aktivierung der OH-Bindung an Metallzentren gelang bisher nur bei der thermischen Umsetzung von Alkoholen mit mehrkernigen Koordinationsverbindungen in Lösung^[1].

Wir konnten bei der photoinduzierten ($\lambda = 300 \text{ nm}$, 2 h) Umsetzung der Ethylverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Et}$ 1 mit Alkoholen – z. B. Methanol, Ethanol und Isopropylalkohol – in Pentanlösung als Hauptprodukte (75–85%) zweikernige Spezies der Zusammensetzung $(\mu\text{-OR})(\mu\text{-H})[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ 2 (a-c : R = Me, Et, iPr) isolieren. Der Strukturvorschlag für diesen Verbindungstyp stützt sich auf die kombinierte Auswertung von Elementaranalyse, Massenspektrum, IR-, ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum.



Das Methoxo-Derivat 2a zeigt im Massenspektrum das Molekülion (m/z 642, bezogen auf ^{184}W). Die vier Carbonylbanden im IR-Spektrum (1932, 1903, 1830 und 1810 cm^{-1} in Nujol) lassen sich in Analogie zum Komplextyp $(\mu\text{-alkin})[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]^2$ ^[2] zwei terminalen und zwei „seiverbrückenden“ CO-Liganden zuordnen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt auch bei tiefen Temperaturen (-80°C , $[\text{D}_6]$ -Aceton) nur ein einziges Cyclopentadienyl-Resonanzsignal ($\delta_{\text{C},\text{H}} = 5.86$) auf, was für eine symmetrische Anordnung des Methoxo- ($\delta_{\text{OCH}_3} = 4.32$) und des Hydrido-Brückenliganden [$\delta_{\text{WHW}} = -10.56$; $J_{\text{W},\text{H}} = 57.4 \text{ Hz}$] spricht. Dies wird durch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 2a bei -80°C ($\delta_{\text{C},\text{H}} = 93.7$, $\delta_{\text{OCH}_3} = 83.6$, $\delta_{\text{CO}} = 248.1$, 246.0) gestützt. Darüber hinaus zeigt das protonen-gekoppelte $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eine Spin-Spin-Wechselwirkung des $\mu\text{-H-Ligan-$

den mit nur einer „Sorte“ CO-Liganden [$\delta_{\text{CO}} = 246.0$; $J_{\text{C},\text{H}} = 8 \text{ Hz}$].

Bei Einwirkung von Brom oder Iod (X_2) werden die Zweikernkomplexe 2 quantitativ in die bekannten^[3] Derivate $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{X}_3$ umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß bei der photoinduzierten Reaktion von 1 mit Alkoholen sowohl der Hydrido-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ als auch der Ethylen(hydrido)-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$, die bei der Photolyse von 1 durch β -Eliminierung entstehen^[4], eine wichtige Rolle spielen. Diese Verbindungen bilden offenbar reaktive, monomere Alkoholkomplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3(\text{ROH})\text{H}$, die sich mit 1 unter Ethan-Abspaltung zum zweikernigen 2 umsetzen. Erwartungsgemäß liefert das Methyl-Derivat $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ bei der analogen Photoreaktion mit Methanol kein 2a.

Eingegangen am 9. November 1981 [Z 17]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, M. E. Eichner
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

[1] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. A. Kilty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 180; E. G. Bryan, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*