

(M=CH₄, N₂, CO₂ 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].

Si(OCH₃)₄ wird in wäßriger Lösung mit [N(CH₃)₄]OH hydrolysiert, die homogene Lösung unter Zusatz von Ar, Kr, Xe, CH₄, N₂, CO₂, N₂O, N(CH₃)₃, HN(CH₃)₂ oder Mischungen solcher Komponenten in SiO₂-Ampullen eingeschmolzen und mehrere Tage auf 200 °C erhitzt.

Die allgemeine Strukturformel für das Produkt Dodecasil-3C ist 136SiO₂ · 16X · 8Y; [SiO₄]-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].

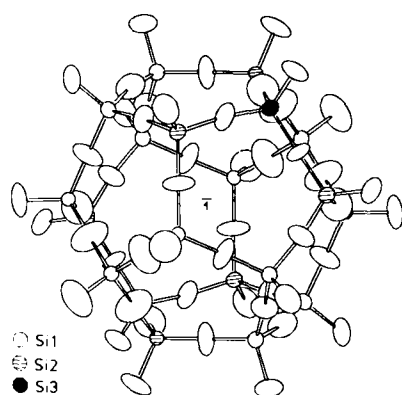


Fig. 1. Pentagondodekaeder in Dodecasil-3C [X=CH₄, N₂; Y=N(CH₃)₃, HN(CH₃)₂]. Strukturbestimmung an einem unter (CH₄+N₂) gezüchteten Einkristall mit Direktmethoden (SHELX-System): T_h³-Fd3, $a_0 = 19.402(1)$ Å; 637 unabhängige Reflexe, $R_w = 0.064$, Verfeinerung mit anisotropen Si- und O-Parametern; 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 SiO₂-Gerüst eingebaut sind. Differenz-Elektronendichtebestimmung ($\rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{cal}}(\text{Si, O})$) eines unter (CH₄+N₂)-Atmosphäre kristallisierten Dodeca-

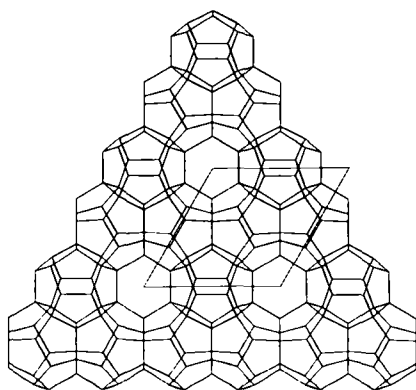


Fig. 2. Ausschnitt aus einer Schicht verknüpfter Pentagondodekaeder parallel (111) von Dodecasil-3C. Die Elementarmasche der Schicht ist eingezeichnet.

sils-3C zeigte, daß die kleinen Moleküle CH₄ und N₂ den Pentagondodekaeder-Käfigen, N(CH₃)₃ und HN(CH₃)₂ den Hexadekaeder-Käfigen zugeordnet werden können. TGA-Untersuchungen von Dodecasil-3C [X=Kr; Y=N(CH₃)₃, HN(CH₃)₂] und Dodecasil-3C [X=N₂; Y=N(CH₃)₃, HN(CH₃)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 N₂, Kr, N(CH₃)₃ und HN(CH₃)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 Strukturanalogie zu den Clathrathydraten vom Typ II anhand von Röntgen-Pulverdaten: F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, US-Pat. 4287 166 (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 Gerüsts (Cubic).

[5] R.-D. Penzhorn, P. Schuster, DBP 2948 515 (1981).

Diastereoselektive Synthese von D,L-Sphingosin**

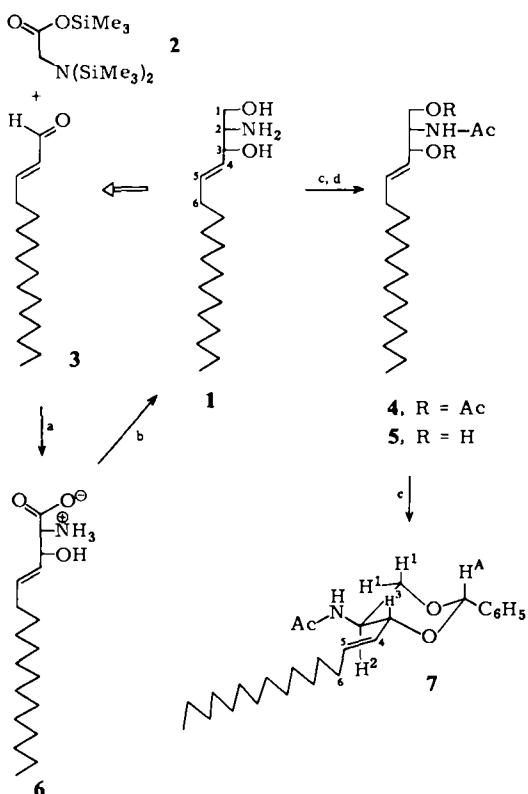
Von Richard R. Schmidt* und Rudolf Kläger

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**, 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**; Fp = $90\text{--}91^{\circ}\text{C}$ (Lit. [1]: $91\text{--}92^{\circ}\text{C}$). – d: NaOMe in MeOH, RT, 1 h; Ausb. 91% **5**; 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**, Fp = $114\text{--}115^{\circ}\text{C}$ aus Petrolether ($40\text{--}60^{\circ}\text{C}$)/Essigester = 50:1.

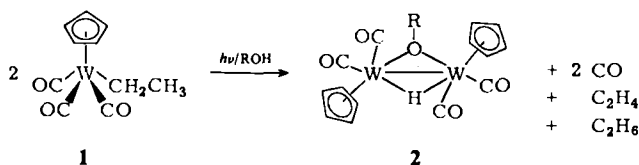
Wir setzten den α,β -ungesättigten C_{16} -Aldehyd **3** mit dem α -Carbanion des geschützten Glycins **2** um (Schema 1), da bei dieser Reaktion mit einfachen Aldehyden bereits gute Ergebnisse erzielt wurden^[6]. Es entstand ausschließlich die *erythro*-konfigurierte, ungesättigte β -Hydroxy- α -aminosäure **6**. Die Struktur wurde durch Reduktion mit LiAlH_4 zum D,L-Sphingosin **1** (90%) und dessen Umwandlung in das Triacetyl-Derivat **4**^[1] 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 ^1H -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.

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: $\text{R} = \text{Me}$, Et, *i*Pr) isolieren. Der Strukturvorschlag für diesen Verbindungstyp stützt sich auf die kombinierte Auswertung von Elementaranalyse, Massenspektrum, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum.



Das Methoxo-Derivat **2a** zeigt im Massenspektrum das Molekölion (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 Komplex $(\mu\text{-alkin})[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[2] zwei terminalen und zwei „semiverbrückenden“ CO-Liganden zuordnen. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt auch bei tiefen Temperaturen (-80°C , $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$) nur ein einziges Cyclopentadienyl-Resonanzsignal ($\delta_{\text{C,H}} = 5.86$) auf, was für eine symmetrische Anordnung des Methoxo- ($\delta_{\text{OCH}_3} = 4.32$) und des Hydrido-Brückenliganden [$\delta_{\text{WHW}} = -10.56$; $J_{\text{W,H}} = 57.4\text{ Hz}$] spricht. Dies wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** bei -80°C ($\delta_{\text{C,H}} = 93.7$, $\delta_{\text{OCH}_3} = 83.6$, $\delta_{\text{CO}} = 248.1, 246.0$) gestützt. Darüber hinaus zeigt das protonen-gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum eine Spin-Spin-Wechselwirkung des $\mu\text{-H}$ -Liganden mit nur einer „Sorte“ CO-Liganden [$\delta_{\text{CO}} = 246.0$; $J_{\text{C,H}} = 8\text{ Hz}$].

Bei Einwirkung von Brom oder Iod (X_2) werden die Zweikernkomplexe **2** quantitativ in die bekannten^[3] Derivate $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{X}_3$ umgewandelt.

^1H -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 Etylen(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 $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{ROH})\text{H}$, 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 20. Juli 1981 [Z 28]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 393–397

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] C. A. Grob, F. Gadiant, *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.

[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*