

endlicher Metallatomketten ist bei Verbindungen des Typs  $MFe(CO)_4$  ( $M = Zn, Cd, Hg$ ) kontrovers diskutiert worden. Neuerdings nimmt man – ausgehend von einer Strukturanalyse an  $[CdFe(CO)_4]_4[(CH_3)_2CO]_2$  – oligomere Baueinheiten für diese Verbindungsklasse an<sup>[3]</sup>.

Die Cu–Co-Ketten in **1a** sind aus einem schwach gewinkelten Rückgrat aus Kupferatomen aufgebaut, in dem jeweils zwei Cu-Atome unter Bildung von Cu–Co-Bindungen von einer  $Co(CO)_4$ -Gruppe überbrückt sind. Es resultiert eine in [010] gewellte Metallatom-Zickzackkette entlang [001] (Abb. 1 und 2). Der Schwerpunkt eines jeden

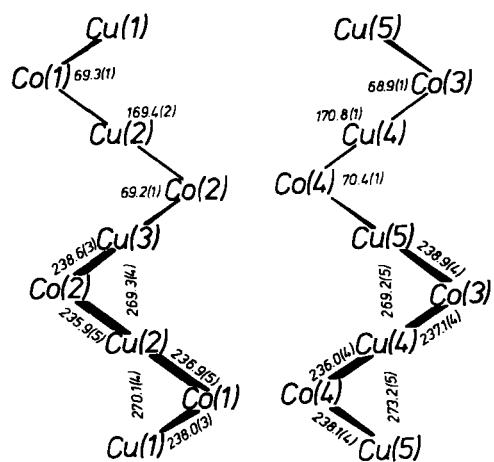


Abb. 1. Abstände [pm] (unten) und Winkel [°] (oben) in den beiden symmetrisch unabhängigen Metallatomketten in **1a**. Projektion entlang [010]. Links: Kette bei  $y \approx 0$ ; Cu(1) und Cu(3) in zentrosymmetrischer Lage. Rechts:  $y \approx 1/4$ , alle Atome in allgemeiner Lage. Winkel Cu–Cu–Cu an Cu(2) 147.6(1), Cu(4) 145.7(1), Cu(5) 176.1(1).

Kupferatopaires der Kette liegt annähernd auf einer zweizähligen Achse eines  $Co(CO)_4$ -Tetraeders. Die Tetraederkante, die dem  $Cu_2$ -Fragment zugewendet ist, ist stark

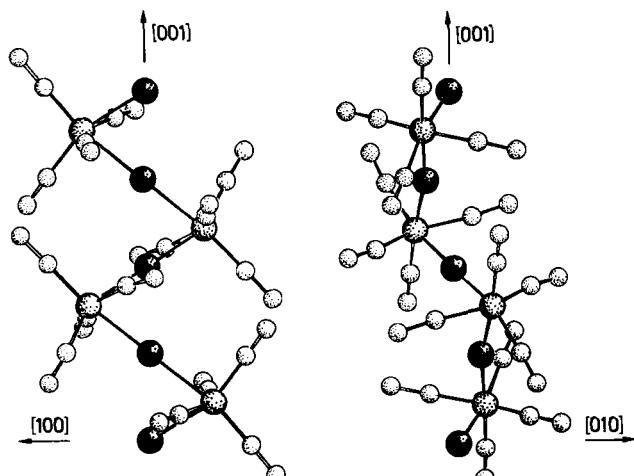


Abb. 2. Struktur der  $[CuCo(CO)_4]$ -Ketten bei  $y \approx 0$  im Kristall. Die Geometrie der Ketten bei  $y \approx 1/4$  ist nur wenig anders. Links: Projektion entlang [010] wie in Abbildung 1 – Zickzackketten entlang [001]. Rechts: Kette um 90° gedreht – Wellung der Zickzackketten in [010].

Tabelle 1. Mittlere Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **1a** und **1b**;  $V/Z$  = Volumen einer  $CuCo(CO)_4$ -Einheit [ $10^6 \text{ pm}^3$ ].

	<b>1a</b>	<b>1b</b>
$V/Z$	168.4	169.3
Cu–Co	237.4	236.5
Cu–Cu	270.5	271.7
$(C-Co-C)_{\max}$	138.0	136.7
Cu–Co–Cu	69.5	70.1
Co–Cu–Co	174.9	162.8

aufgeweitet (Tabelle 1, Abb. 2). Die Geometrie der  $Cu_{2/2}Co(CO)_4$ -Bausteine ist – abgesehen von einer weitgehend linearen Umgebung der Cu-Atome in **1a** – annähernd dieselbe wie in **1b**; darüber hinaus haben beide Modifikationen ungefähr die gleiche Raumerfüllung (Tabelle 1).

Die Ausrichtung der Metallatomketten prägt die mechanischen Eigenschaften von **1a**: Die stark gestörten Kristalle – Nadeln sind oft gebogen – sind senkrecht zu [001] nicht spaltbar, sie zerfasern. Das Aussehen der zitronengelben, wasserklaren Kristalle gibt keinen Hinweis auf eine Ladungsdelokalisierung entlang der Metallatomketten. Es zeigt sich hier die Nützlichkeit der vereinfachenden Vorstellung, in Carbonylmetallat(1-)Ionen große, nucleophile Pseudoohalogenid-Ionen zu sehen<sup>[4]</sup>.

**1a** ist nach  $[AgCo(CO)_4]$ <sup>[5]</sup> (isotyp mit  $WO_4^{[6a]}$ ) ein weiteres Beispiel für eine strukturelle Verwandtschaft zwischen Carbonylmetall-Verbindungen und Fluoriden: Polymerer Aufbau mit ähnlicher Geometrie wird für  $MoOF_4$  beschrieben<sup>[6b]</sup> ( $a_{1a} = c_2$ ,  $b_{1a} = b_2$ ,  $c_{1a} = 2a_2$ ).

Eingegangen am 26. September 1984 [Z 1012]

- [1] P. Klüfers, *Angew. Chem.* 96 (1984) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 307.
- [2] **1a**:  $P2_1/c$ ,  $Z = 16$   $CuCo(CO)_4$ ,  $a = 936.9(3)$ ,  $b = 2775.2(7)$ ,  $c = 1036.0(5)$  pm,  $\beta = 90.40(5)$ °,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.313 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; Kristallplättchen aus Toluol/Pentan,  $M_{\text{Co}}(\omega - 2/3)\text{-Scan}$  (Enraf-Nonius CAD4),  $\pm h + k \pm l$ ,  $1^\circ < \theta < 27^\circ$ , 11563 Reflexe, 5861 symmetriuneabhangig,  $R_i = 0.033$  nach Absorptionskorrektur (Kristall durch 8 Flächen beschrieben); 2139 Reflexe mit  $|F| > 6\sigma(F)$ , SHELLX, Schweratome anisotrop, C und O isotrop, 205 Parameter,  $R = 0.099$ ,  $R_w = 0.050$ ; maximale Restelektronendichte  $1.18 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51111, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2090, zit. Lit.; R. D. Ernst, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1477. Vgl. auch die analog aufgebauten Struktur von  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]$ : W. G  de, E. Weiss, *Angew. Chem.* 93 (1981) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 803.
- [4] J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* 86 (1975) 1.
- [5] P. Klüfers, *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem.* 166 (1984) 143.
- [6] a) A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2074; b) A. J. Edwards, B. R. Steventon, *ibid.* 1968, 2503.

## Kurze Synthese von Cerebrosiden\*\*

Von Richard R. Schmidt\* und Rudolf Kläger

Cerebroside sind Hauptbestandteile der Membranen von Gehirnzellen. Sie sind die einfachsten Glycosphingolipide und dienen als Modellsubstanzen für komplexere Li-

\* Prof. Dr. R. R. Schmidt, R. Kläger  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 55 60, D-7750 Konstanz

\*\* Glycosyliumate, 15. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 14. Mitteilung: G. Grundler, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.*, im Druck.

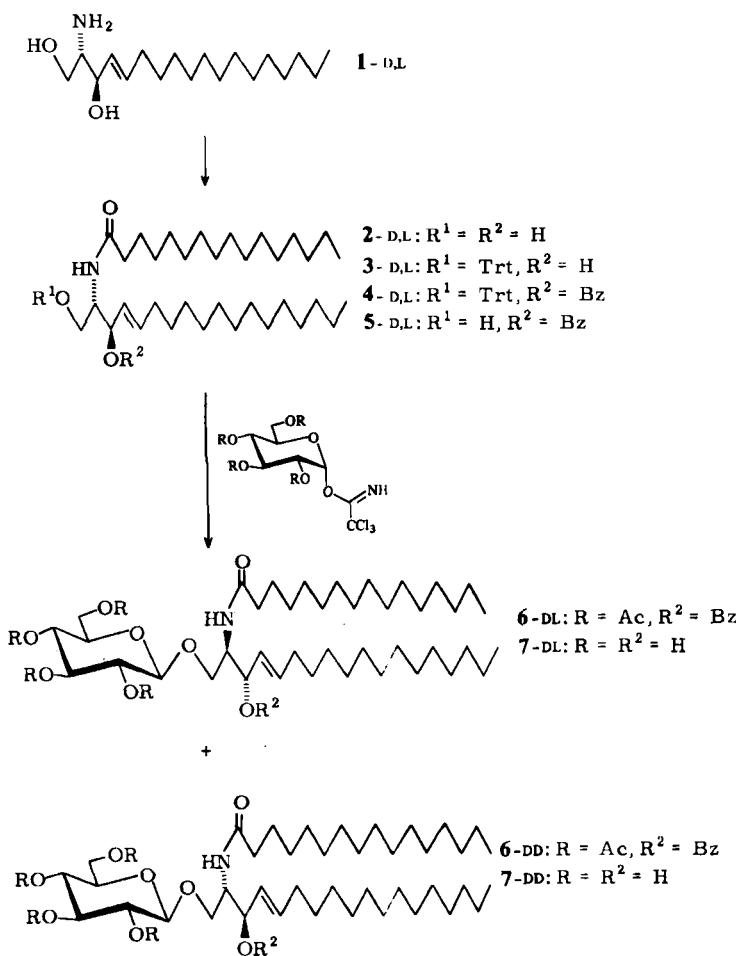
pide dieser Art. Außerdem werden ihnen wichtige Eigenchaften als Rezeptoren für Hormone, Interferone und Toxine zugeschrieben<sup>[1]</sup>. Hier wird über eine kurze Synthese von natürlichem D-*erythro*-konfigurierten D-Glucosylcerbrosid berichtet<sup>[2]</sup>.

Nach der von uns entwickelten zweistufigen Synthese für *erythro*-Sphingosine<sup>[3]</sup> haben wir D,L-C<sub>18</sub>-Sphingosin 1-D,L hergestellt. In Anlehnung an bekannte Verfahren<sup>[4]</sup> wurde daraus mit Palmitoylchlorid das D,L-Ceramid 2-D,L<sup>[5]</sup> (77%) und durch nachfolgende Tritylierung die 1-O-tritylierte Verbindung 3-D,L (60%) erhalten. 3-O-Benzoylierung mit Benzoylchlorid/Pyridin (zu 4-D,L, 92%) und Detritylierung mit BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> lieferte dann das 1-O-ungeschützte Ceramid 5-D,L (69%)<sup>[4,6]</sup>.

halten säulenchromatographisch<sup>[9]</sup>. Durch Behandlung von 6-DD und 6-DL mit Natriummethanolat/Methanol wurden die O-ungeschützten Cerebroside 7-DD<sup>[6]</sup> bzw. 7-DL<sup>[6]</sup> quantitativ gebildet; beide Verbindungen sind für biologische Untersuchungen von Interesse<sup>[2]</sup>.

Zur Struktursicherung und zur direkten Synthese des natürlichen Cerebrosids 7-DD wurde das Racemat 3-D,L mit L-O-Acetylmandelsäurechlorid in Anwesenheit von Pyridin an der 3-Hydroxygruppe acyliert. Die erhaltenen Diastereomere wurden chromatographisch getrennt und durch Behandlung mit Natriummethanolat/Methanol in die enantiomeren Ceramide 3-D und 3-L überführt (Gesamtausbeute 70%). Diese Verbindungen lieferten wie oben beschrieben die bekannten Ceramide 5-D bzw. 5-L, die durch Drehwertvergleich zugeordnet werden konnten<sup>[10]</sup>. Außerdem wurde das natürliche Isomer 5-D über Verbindung 6-DD zum Cerebrosid 7-DD umgesetzt.

Eingegangen am 4. Oktober 1984 [Z 1026]



Schema 1. Bei 1-D,L, 2-D,L, 3-D,L, 4-D,L und 5-D,L sind nur die D-Isomere abgebildet. Katalysator für die Umsetzung von 5-D,L siehe Text. Bz = Benzoyl, Trt = Trityl.

Für die Glycosylierung von 5-D,L bewährte sich das von uns entwickelte Trichloracetimidat-Verfahren<sup>[7]</sup>, das ohne besondere Optimierung bessere Ausbeuten lieferte als Cerebrosidsynthesen nach dem Koenigs-Knorr- oder dem Helferich-Weis-Verfahren<sup>[1,4,8]</sup>. So wurden mit O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-trichloracetimidat in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> oder Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester als Katalysator die diastereomeren D-Glucocerebroside 6-DD<sup>[6]</sup> und 6-DL<sup>[6]</sup> in 50–70% Ausbeute erhalten. Die Trennung der Diastereomere gelang trotz geringer Unterschiede im Laufver-

- [1] P. Tkaczuk, E. R. Thornton, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4393, zit. Lit.
- [2] Synthesen von D-Glucocerebrosid mit C<sub>18</sub>-Sphingosin aus natürlichem Material, das noch Verunreinigungen anderer Sphingosine enthält, oder mit D,L-*erythro*-C<sub>18</sub>-Sphingosin sind bekannt: E. Freire, *Biochemistry* 19 (1980) 3662; T. Ariga, T. Murata, M. Oshima, M. Maezawa, T. Miyatake, *J. Lipid. Res.* 21 (1980) 879; R. Skarjune, E. Oldfield, *Biochemistry* 21 (1982) 3154; A. E. Gal, P. G. Pentchov, J. M. Massey, R. O. Brady, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76 (1979) 3083.
- [3] R. R. Schmidt, R. Kläger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 210; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 393; P. Zimmermann, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1984. – Alle enantioselektiven D-*erythro*-Sphingosin-Synthesen erfordern sechs und mehr Reaktionsschritte: B. Bernet, A. Vasella, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5491.
- [4] D. Shapiro, H. M. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3327; D. Shapiro: *Chemistry of Sphingolipids*, Hermann, Paris 1969.
- [5] D. E. Ong, R. N. Brady, *J. Lipid. Res.* 13 (1972) 819.
- [6] <sup>1</sup>H-NMR-Daten (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): 5-D,L: 8.04 (m, 2 H, Benzoyl), 7.6 (m, 1 H, Benzoyl), 7.47 (m, 2 H, Benzoyl), 6.05 (d, 1 H, NH, J = 8.8 Hz), 5.86 (td, 1 H, -CH<sub>2</sub>-CH=C, J = 14.7, J = 6.7 Hz), 5.61 (dd, 1 H, -C=CH-CH=J, J = 14.7, J = 7.6 Hz), 5.53 (m, 1 H, -CH-OBz), 4.29 (m, 1 H, -CH-N), 3.72 (m, 2 H, -CH<sub>2</sub>O), 2.9 (br. s, 1 H, OH), 2.2 (m, 2 H, CO-CH<sub>2</sub>), 2.05 (m, 2 H, -CH<sub>2</sub>), 1.7–1.15 (m, 48 H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 6 H, -CH<sub>3</sub>). – 6-DD: 8.0 (m, 2 H, Benzoyl), 7.57 (m, 1 H, Benzoyl), 7.44 (m, 2 H, Benzoyl), 5.81 (m, 2 H, NH, CH<sub>2</sub>-CH=C), 5.42 (m, 2 H, C=CH-CH-OBz), 5.15 (dd, 1 H, H-4, J = 7.5, J = 7.5 Hz), 5.01 (m, 2 H, H-3, H-2), 4.47 (m, 1 H, CH-N), 3.39 (d, 1 H, H-1, J = 7.9 Hz), 4.23 (dd, 1 H, H-6, J = 12.2, J = 4.9 Hz), 4.04 (dd, 1 H, H-6', J = 12.2, J = 2.1 Hz), 3.9 (dd, 1 H, -CH<sub>2</sub>O-, J = 9.8, J = 3.05 Hz), 3.68 (m, 2 H, -CH<sub>2</sub>O, H-5), 2.2–1.9 (m, 16 H, -CO-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>), 1.7–1.1 (m, 48 H, -CH<sub>2</sub>), 0.86 (m, 6 H, -CH<sub>3</sub>). – 6-DL: 8.04 (m, 2 H, Benzoyl), 7.57 (m, 1 H, Benzoyl), 7.46 (m, 2 H, Benzoyl), 5.85 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>-CH=C), 5.75 (d, 1 H, NH, J = 8.2 Hz), 5.6–5.4 (m, 2 H, C=CH-CH-O-Bz), 5.19 (dd, 1 H, H-4, J = 9.5, J = 9.5 Hz), 5.05 (dd, 1 H, H-3, J = 9.5, J = 9.5 Hz), 4.97 (dd, 1 H, H-2, J = 9, J = 9 Hz), 4.47 (m, 2 H, -CH-N, H-1, J = 7.3 Hz), 4.2–3.9 (m, 3 H), 3.65 (m, 2 H), 2.2–1.95 (m, 16 H, CO-CH<sub>3</sub>, CO-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>), 1.7–1.2 (m, 48 H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 6 H, -CH<sub>3</sub>). – 7-DD: 7.51 (d, 1 H, NH, J = 8.7 Hz), 5.52 (m, 1 H, -CH<sub>2</sub>-CH=C), 5.35 (dd, 1 H, C=CH-, J = 15.2, J = 6.5 Hz), 5.03 (d, 1 H, OH, J = 4.3 Hz), 4.92 (m, 3 H, OH), 4.5 (t, 1 H, OH, J = 4.9 Hz), 4.09 (d, 1 H, H-1, J = 8.2 Hz), 4.0–3.55 (m, 4 H), 3.45 (m, 2 H), 3.15–2.9 (m, 4 H), 2.1–1.9 (m, 4 H), 1.45 (m, 2 H), 1.22 (m, 46 H, -CH<sub>2</sub>), 0.85 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>). – 7-DL: 7.49 (d, 1 H, NH, J = 7.9 Hz), 5.51 (td, 1 H, -CH<sub>2</sub>-CH=C, J = 13.4, J = 6.1 Hz), 5.34 (dd, 1 H, C=CH-, J = 13.4, J = 6.1 Hz), 4.93 (m, 4 H, OH), 4.6 (1 H, OH), 4.13 (d, 1 H, H-1, J = 7.3 Hz), 3.98–3.29 (m, 6 H), 3.2–2.88 (m, 4 H), 2.12–1.88 (m, 4 H, CO-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>), 1.44 (m, 2 H, -CH<sub>2</sub>), 1.24 (m, 46 H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 6 H, -CH<sub>3</sub>).
- [7] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 731; R. R. Schmidt, J. Michel, M. Roos, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 1343.
- [8] D. Shapiro, A. J. Acher, *Chem. Phys. Lipids* 22 (1978) 197; R. Gigg, *ibid.* 26 (1980) 287, zit. Lit.
- [9] (D) (Silicagel, Toluol/Aceton = 4 : 1) R<sub>F</sub>, 6-DD: 0.55, 6-DL: 0.54; die säulenchromatographische Trennung gelang mit Silicagel „LiChroprep“ Si 60, Korngröße 40–60 µm der Firma Merck, Laufmittel Toluol/Aceton 9 : 1.
- [10] D. Shapiro, H. M. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1047.