

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 $[CdFe(CO)_4]_n[(CH_3)_2CO]_2$ – oligomere Baueinheiten für diese Verbindungsklasse an^[3].

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

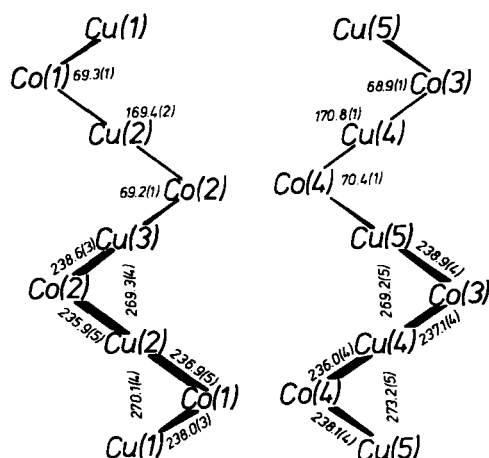


Abb. 1. Abstände [pm] (unten) und Winkel [°] (oben) in den beiden symmetrisch unabhängigen Metallatomketten in **1a**. Projektion entlang [010]. Links: Kette bei $y \approx 0$; Cu(1) und Cu(3) in zentrosymmetrischer Lage. Rechts: $y \approx 1/4$, alle Atome in allgemeiner Lage. Winkel Cu–Cu–Cu an Cu(2)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

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

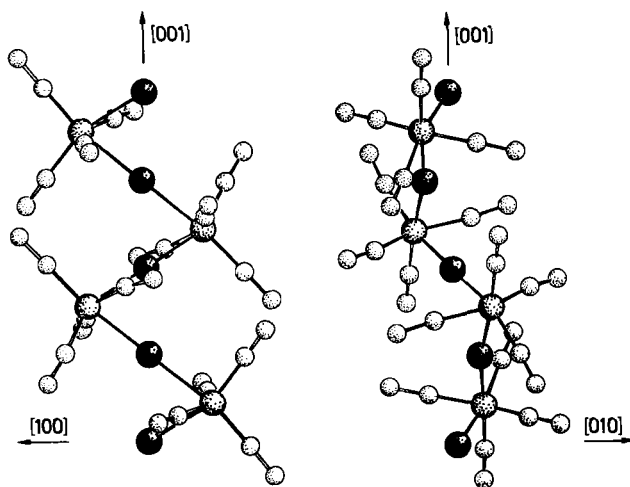


Abb. 2. Struktur der $[CuCo(CO)_4]_n$ -Ketten bei $y \approx 0$ im Kristall. Die Geometrie der Ketten bei $y \approx 1/4$ ist nur wenig anders. Links: Projektion entlang [010] wie in Abbildung 1 – Zickzackketten entlang [001]. Rechts: Kette um 90° gegen den Uhrzeigersinn gedreht – Wellung der Zickzackketten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

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

	1a	1b
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 vereinfachten Vorstellung, in Carbonylmetallat(1–)-Ionen große, nucleophile Pseudohalogenid-Ionen zu sehen^[4].

1a ist nach $[AgCo(CO)_4]_n$ ^[5] (isotyp mit WOF_4 ^[6a]) ein weiteres Beispiel für eine strukturelle Verwandtschaft zwischen Carbonylmetall-Verbindungen und Fluoriden: Polymerer Aufbau mit ähnlicher Geometrie wird für $MoOF_4$ **2** beschrieben^[6b] ($a_{1a} = c_2$, $b_{1a} = b_2$, $c_{1a} = 2a_2$).

Eingegangen am 26. September 1984 [Z 1012]

- [1] P. Klöfers, *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, $\beta = 90.40(5)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.313 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Kristallplättchen aus Toluol/Pentan, $Mo_{K\alpha}(\omega - 2/3.9)$ -Scan (Enraf-Nonius CAD4), $\pm h + k \pm l$, $1^\circ \leq \theta \leq 27^\circ$, 11 563 Reflexe, 5861 symmetrieeinzigartig, $R_1 = 0.033$ nach Absorptionskorrektur (Kristall durch 8 Flächen beschrieben); 2139 Reflexe mit $|F| > 6\sigma(F)$, SHELX, 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 aufgebaute Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_n$: W. Gäde, 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. Klöfers, *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

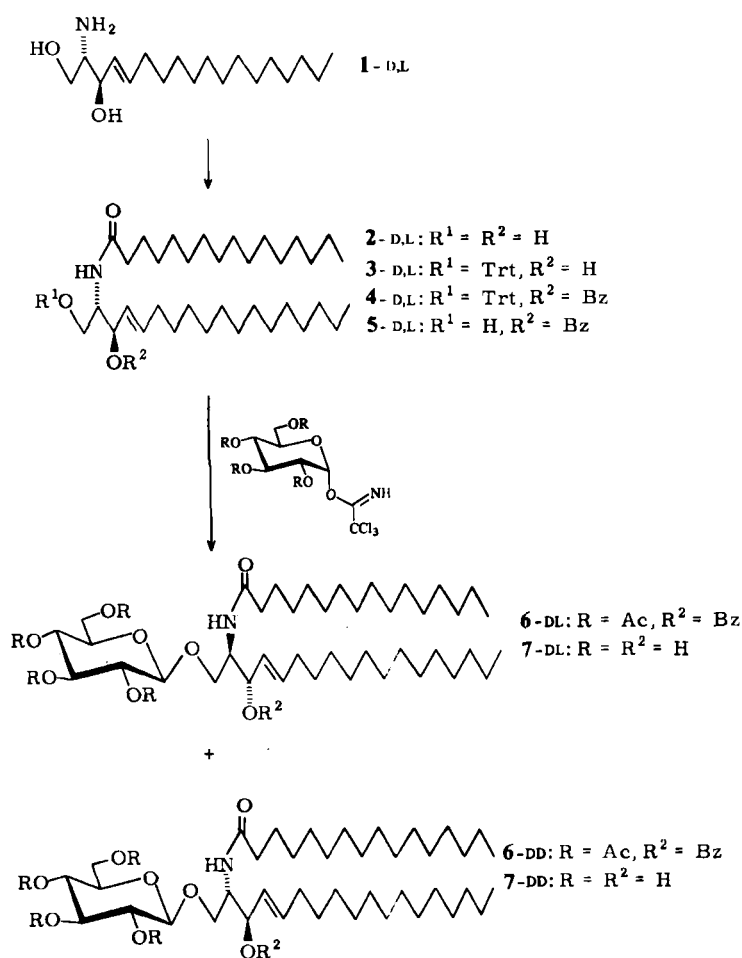
Cerebroside sind Hauptbestandteile der Membranen von Gehirnzellen. Sie sind die einfachsten Glycosphingolipide und dienen als Modellsustanzen für komplexere Li-

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

[**] Glycosylimidate, 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 Eigenschaften als Rezeptoren für Hormone, Interferone und Toxine zugeschrieben^[1]. Hier wird über eine kurze Synthese von natürlichem D-erythro-konfigurierten D-Glucosylcerbrosid berichtet^[2].

Nach der von uns entwickelten zweistufigen Synthese für erythro-Sphingosine^[3] haben wir D,L-C₁₈-Sphingosin 1-D,L hergestellt. In Anlehnung an bekannte Verfahren^[4] wurde daraus mit Palmitoylchlorid das D,L-Ceramid 2-D,L^[5] (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 BF₃·OEt₂ lieferte dann das 1-O-ungeschützte Ceramid 5-D,L (69%)^[4,6].



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^[7], das ohne besondere Optimierung bessere Ausbeuten lieferte als Cerebrosidsynthesen nach dem Koenigs-Knorr- oder dem Helferich-Weis-Verfahren^[1,4,8]. So wurden mit O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-α-D-glucopyranosyl)-trichloracetimidat in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit BF₃·OEt₂ oder Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester als Katalysator die diastereomeren D-Glucocerebroside 6-DD^[6] und 6-DL^[6] in 50–70% Ausbeute erhalten. Die Trennung der Diastereomere gelang trotz geringer Unterschiede im Laufver-

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

Zur Struktursicherung und zur direkten Synthese des natürlichen Cerebroside 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^[10]. Außerdem wurde das natürliche Isomer 5-D über Verbindung 6-DD zum Cerebroside 7-DD umgesetzt.

Eingegangen am 4. Oktober 1984 [Z 1026]

- [1] P. Tkaczuk, E. R. Thornton, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4393, zit. Lit.
- [2] Synthesen von D-Glucocerebroside mit C₁₈-Sphingosin aus natürlichem Material, das noch Verunreinigungen anderer Sphingosine enthält, oder mit D,L-erythro-C₁₈-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] ¹H-NMR-Daten (250 MHz, CDCl₃, TMS int.): 5-D,L: 8.04 (m, 2H, Benzoyl), 7.6 (m, 1H, Benzoyl), 7.47 (m, 2H, Benzoyl), 6.05 (d, 1H, NH, J = 8.8 Hz), 5.86 (td, 1H, –CH₂–CH=C, J = 14.7, J = 6.7 Hz), 5.61 (dd, 1H, –C=CH–CH, J = 14.7, J = 7.6 Hz), 5.53 (m, 1H, –CH–OBz), 4.29 (m, 1H, –CH–N), 3.72 (m, 2H, –CH₂–O), 2.9 (br. s, 1H, OH), 2.2 (m, 2H, CO–CH₂–), 2.05 (m, 2H, –CH₂–), 1.7–1.15 (m, 48H, –CH₂–), 0.88 (m, 6H, –CH₃). – 6-DD: 8.0 (m, 2H, Benzoyl), 7.57 (m, 1H, Benzoyl), 7.44 (m, 2H, Benzoyl), 5.81 (m, 2H, NH, CH₂–CH=C), 5.42 (m, 2H, C=CH–CH–OBz), 5.15 (dd, 1H, H-4, J = 7.5, J = 7.5 Hz), 5.01 (m, 2H, H-3, H-2), 4.47 (m, 1H, CH–N), 3.39 (d, 1H, H-1, J = 7.9 Hz), 4.23 (dd, 1H, H-6, J = 12.2, J = 4.9 Hz), 4.04 (dd, 1H, H-6', J = 12.2, J = 2.1 Hz), 3.9 (dd, 1H, –CH₂–O, J = 9.8, J = 3.05 Hz), 3.68 (m, 2H, –CH₂–O, H-5), 2.2–1.9 (m, 16H, –CO–CH₃, –CO–CH₂–, –CH₂–), 1.7–1.1 (m, 48H, –CH₂–), 0.86 (m, 6H, –CH₃). – 6-DL: 8.04 (m, 2H, Benzoyl), 7.57 (m, 1H, Benzoyl), 7.46 (m, 2H, Benzoyl), 5.85 (m, 1H, CH₂–CH=C), 5.75 (d, 1H, NH, J = 8.2 Hz), 5.6–5.4 (m, 2H, C=CH–CH–O–Bz), 5.19 (dd, 1H, H-4, J = 9.5, J = 9.5 Hz), 5.05 (dd, 1H, H-3, J = 9.5, J = 9.5 Hz), 4.97 (dd, 1H, H-2, J = 9, J = 9 Hz), 4.47 (m, 2H, –CH–N, H-1, J = 7.3 Hz), 4.2–3.9 (m, 3H), 3.65 (m, 2H), 2.2–1.95 (m, 16H, CO–CH₃, CO–CH₂–, –CH₂–), 1.7–1.2 (m, 48H, –CH₂–), 0.88 (m, 6H, –CH₃). – 7-DD: 7.51 (d, 1H, NH, J = 8.7 Hz), 5.52 (m, 1H, –CH₂–CH=C), 5.35 (dd, 1H, C=CH–, J = 15.2, J = 6.5 Hz), 5.03 (d, 1H, OH, J = 4.3 Hz), 4.92 (m, 3H, OH), 4.5 (t, 1H, OH, J = 4.9 Hz), 4.09 (d, 1H, H-1, J = 8.2 Hz), 4.0–3.55 (m, 4H), 3.45 (m, 2H), 3.15–2.9 (m, 4H), 2.1–1.9 (m, 4H), 1.45 (m, 2H), 1.22 (m, 46H, –CH₂–), 0.85 (m, 6H, CH₃). – 7-DL: 7.49 (d, 1H, NH, J = 7.9 Hz), 5.51 (td, 1H, –CH₂–CH=C, J = 13.4, J = 6.1 Hz), 5.34 (dd, 1H, C=CH–, J = 13.4, J = 6.1 Hz), 4.93 (m, 4H, OH), 4.6 (1H, OH), 4.13 (d, 1H, H-1, J = 7.3 Hz), 3.98–3.29 (m, 6H), 3.2–2.88 (m, 4H), 2.12–1.88 (m, 4H, CO–CH₂–, –CH₂–), 1.44 (m, 2H, –CH₂–), 1.24 (m, 46H, –CH₂–), 0.88 (m, 6H, –CH₃).
- [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] DC (Silicagel, Toluol/Aceton = 4:1) R_F, 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.