

AcOH, 1 h, 80°C) der Benzylidengruppe ergibt den gewünschten Glycosylacceptor **3** (67%). Dieser kann unter erprobten Bedingungen<sup>[6]</sup> mit dem Chlorid der *N*-Acetylneuraminsäure **4** umgesetzt werden. In Gegenwart von  $Hg(CN)_2/HgBr_2(CH_2Cl_2)$  reagiert **3** mit **4** in über 60% Ausbeute zum Anomerengemisch der Trisaccharide **5** und **11**, die chromatographisch getrennt werden können; die Ausbeute an **5** beträgt 37%, die an **11** 25% (Zuordnung durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie<sup>[6]</sup>). Beide Verbindungen sind kupplungsfähig und für eine Glycosidsynthese geeignet.

Zur Stabilisierung von **5** werden die Benzylgruppen durch Hydrogenolyse und Acetylierung gegen Acetylgruppen ausgetauscht (**5** → **6**, 88%). Mit **6** war trotz der Komplexität des Moleküls eine Glycosidierung nach dem Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat(triflat)-Verfahren<sup>[5]</sup> möglich, bei dem die  $\beta$ -*O*-Acetylgruppe an C-1 als Abgangsgruppe fungiert (Nachbargruppenunterstützung). Voraussetzung ist, daß Glycosyldonor und -acceptor keine säurelabilen Gruppen enthalten. Als Glycosylacceptor wird deshalb das 6-*O*-Acetat der Mannose **7** verwendet, denn 6-*O*-Benzyl-Derivate sind säureempfindlich. Durch Umsetzung von **6** mit **7** in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat und Molekularsieb 4 Å ( $CH_2Cl_2$ ) erhält man in 76% Ausbeute das Tetrasaccharid **9**  $[\alpha]_D^{20} - 18.3$  ( $c = 3.6$ ,  $CHCl_3$ ); 400MHz- $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS):  $\delta = 5.46$  (1'-H), 4.91 (1-H), 4.43 (1''-H), 2.58 (3'''-H<sub>e</sub>), 1.74 (3''''-H<sub>a</sub>).

Zur Entblockierung von **9** werden in einem Schritt mit wässriger 1 N NaOH die *O*-Acetylgruppen abgespalten und der Methylester hydrolysiert; dabei wird die Phthalimidogruppe partiell geöffnet. Durch Behandlung mit Hydrazin wird dann die Phthalimidogruppe vollständig abgespalten; das Produkt wird an Sephadex LH-20 mit Methanol gereinigt und mit Acetanhydrid in Methanol *N*-acetyliert. Schließlich werden die Benzylgruppen hydrogenatisch in Methanol abgespalten. Die vierstufige Umwandlung von **9** zum entblockierten Tetrasaccharid **10** gelingt mit 48% Ausbeute  $[\alpha]_D^{20} - 25.2$  ( $c = 0.8$ ,  $H_2O$ ); 400MHz- $^1H$ -NMR ( $D_2O$ , bezogen auf HDO,  $\delta = 4.75$ ):  $\delta = 5.20$  (1-H), 4.61 (1'-H), 4.47 (1''-H), 2.40 (3'''-H<sub>e</sub>), 2.06 (2 NAc), 1.65 (3''''-H<sub>a</sub>).

Das  $\alpha$ -Produkt **11** wird gleichfalls in das Acetat **12** übergeführt und unter ähnlichen Bedingungen als Glycosyldonor eingesetzt. Als Glycosylacceptor wird das Benzoat **8** verwendet, da dann das Produkt besser zu reinigen ist. Das Acetat **12** ist überraschenderweise weniger reaktiv als **6**, so daß mehr Trimethylsilyltriflat und längere Reaktionszeiten erforderlich sind. Das Tetrasaccharid **13** entsteht in einer Ausbeute von 47%  $[\alpha]_D^{20} - 16.3$  ( $c = 1.6$ ,  $CHCl_3$ ); 400MHz- $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS):  $\delta = 5.56$  (1'-H), 5.05 (1-H), 4.66 (1''-H), 2.64 (3'''-H<sub>e</sub>), 2.00 (3''''-H<sub>a</sub>).

**13** kann wie **9** entblockiert werden, wobei das  $\alpha$ -glycosidisch verknüpfte Tetrasaccharid **14** gleichfalls in 48% Ausbeute gebildet wird  $[\alpha]_D^{20} - 21.0$  ( $c = 1.0$ ,  $H_2O$ ); 400MHz- $^1H$ -NMR ( $D_2O$ , HDO):  $\delta = 5.20$  (1-H), 4.62 (1'-H), 4.44 (1''-H), 2.67 (3'''-H<sub>e</sub>), 2.05, 2.02 (2 NAc), 1.72 (3''''-H<sub>a</sub>). Diese Werte stimmen mit den Daten des auf anderem Wege erhaltenen Oligosaccharids<sup>[7]</sup> und mit denen von den Naturprodukten, die diese Sequenz enthalten<sup>[8]</sup>, überein.

Beide Beispiele demonstrieren, daß Glycosidverknüpfungen mit den Trisacchariden **6** und **12** möglich sind und daß hierbei sogar das Trimethylsilyltriflat-Verfahren angewendet werden kann. Die Methode hat den Vorteil, daß der *N*-Acetylneuraminsäure-haltige Block an beliebige Saccharide angeknüpft werden kann.

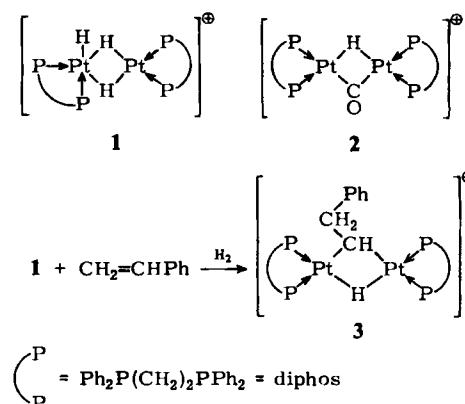
Eingegangen am 1. Oktober,  
ergänzt am 23. November 1984 [Z 1020]

- [1] H. Paulsen, W. Rauwald, R. Lebuhn, *Carbohydr. Res.*, im Druck.
- [2] J. Montreuil, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 37 (1980) 155.
- [3] R. U. Lemieux, R. M. Ratcliffe, US-Pat. 4 195 174 (25. März 1980).
- [4] H. Paulsen, J.-P. Hölick, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1121.
- [5] H. Paulsen, M. Paal, *Carbohydr. Res.*, im Druck.
- [6] H. Paulsen, H. Tietz, *Carbohydr. Res.* 125 (1984) 47.
- [7] T. Kitajima, M. Sugimoto, T. Nukada, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* 127 (1984) C1-C4.
- [8] J. F. G. Vliegenthart, L. Dorland, H. van Halbeek, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 41 (1983) 209.

## Synthese und Struktur von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CHCH}_2\text{Ph})(\text{diphos})_2]\text{[BF}_4\text{]}^{**}$

Von Giovanni Minghetti\*, Alberto Albinati,  
Anna Laura Bandini und Guido Banditelli

Einige zweikernige Platinhydride vom Typ  $[\text{Pt}_2\text{H}_3(\text{L-L})_2]^{+}$ , in denen L-L ein chelatbildendes Bisphosphan ist, wurden bereits beschrieben<sup>[1]</sup>. Der Komplex **1** enthält laut Röntgen-Strukturanalyse einen terminalen und zwei verbrückende Hydridliganden; das  $\text{Pt}(\mu\text{-H})_2\text{Pt}$ -Fragment ist unsymmetrisch (Neutronenbeugungsanalyse)<sup>[2]</sup>. Die Hydride  $[\text{Pt}_2\text{H}_3(\text{L-L})_2]^{+}$  reagieren mit Zweielektronenliganden wie CO oder CNR zu zweikernigen Pt<sup>1</sup>-Derivaten; in Verbindung **2** nehmen sowohl das Wasserstoffatom als auch die Carbonylgruppe Brückenpositionen ein<sup>[3]</sup>.



Wir berichten hier über die Reaktion des Komplexes **1** mit Styrol in Gegenwart von Wasserstoff. Dabei entsteht die Zweikernspezies **3**, die unseres Wissens<sup>[4]</sup> erste Verbindung, in der ein Hydrid- und ein Alkylidenligand zwei Pt-Atome verbrücken.

Der Komplex **3** (blaßgelbe Kristalle) ist im festen Zustand und in  $CHCl_3$ -Lösung beständig. **3** wurde durch NMR-Spektroskopie ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ,  $^{195}Pt$ )<sup>[5]</sup> und Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.

Die chemische Verschiebung des Brücken-C-Atoms liegt im Erwartungsbereich für eine  $\mu$ -Alkyliden(oder  $\mu$ -Car-

[\*] Prof. Dr. G. Minghetti

Istituto di Chimica Analitica e Spettroscopia, Università di Sassari  
Via Vienna 2, I-07100 Sassari (Italien)

Dr. A. Albinati

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica, Università di Milano  
Viale Abruzzi 42, I-20100 Milano (Italien)

Dr. A. L. Bandini, Dr. G. Banditelli

Dipartimento di Chimica Inorganica e Metallorganica

Università di Milano

Via Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero Pubblica Istruzione (Rom) unterstützt.

ben)-Gruppe<sup>[6]</sup>: Das C-Atom von Alkylidin(oder  $\mu$ -Carbin)-Gruppen absorbiert bei viel tieferem Feld<sup>[4,7]</sup>. Die NMR-Spektren sind mit der Existenz einer Zweikernverbindung in Einklang, bei der jeder Bisphosphanligand (diphos) ein Chelat mit einem Pt-Atom bildet und die beiden (diphos)Pt-Fragmente durch eine Hydrid- und eine Alkylidengruppe verbunden sind.

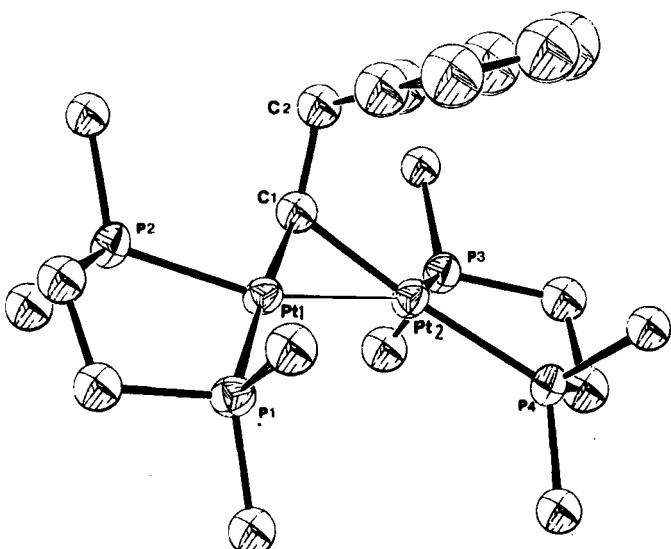


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Kations 3 von  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})(\text{diphos})_2]^2+[\text{BF}_4]^-$  im Kristall. Brücken-H nicht lokalisierbar; von den  $P$ -Phenylgruppen ist nur ein C-Atom gezeichnet. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pt1-Pt2 2.735(1), Pt1-C1 2.02(2), Pt2-C1 2.07(2), Pt1-P1 2.316(4), Pt1-P2 2.277(4), Pt2-P3 2.217(4), Pt2-P4 2.286(4), C1-C2 1.52(2); Pt1-C1-Pt2 84.1(6), Pt1-Pt1-C1 172.8(2), P4-Pt2-C1 176.5(2), Pt1-Pt1-P2 84.5(1), P3-Pt2-P4 87.2(1).

Abbildung 1 zeigt die Struktur von 3 im Kristall<sup>[8]</sup>. Die Koordination der beiden Platinatome kann als verzerrt quadratisch-planar beschrieben werden; die durch Pt- und P-Atome definierten Koordinationsebenen bilden einen Winkel von  $23.9^\circ$ . Der Abstand Pt1-Pt2 (2.735(1)  $\text{\AA}$ ) ähnelt dem in anderen Zweikernkomplexen mit zwei Brücken<sup>[9]</sup> (z. B. 1: 2.728(1)<sup>[11]</sup>, 2: 2.716(1)  $\text{\AA}$ <sup>[3]</sup>) und ist mit einer bindenden Metall-Metall-Wechselwirkung in Einklang.

Der  $\mu$ -Alkylidengrupp ist symmetrisch an die beiden Metallzentren gebunden (Mittelwert Pt-C 2.04(3)  $\text{\AA}$ ): Der Winkel Pt1-C1-Pt2 (84.1(6)  $^\circ$ ) stimmt fast mit dem im Komplex 2 überein (84.6(2)  $^\circ$ <sup>[3]</sup>). Der brückenbildende Hydridligand konnte nicht mit Sicherheit lokalisiert werden; seine Anwesenheit geht jedoch aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum hervor. Es ist jedoch bemerkenswert, daß die Pt-P-Abstände *trans* zur Hydridobrücke (2.277(4) und 2.217(6)  $\text{\AA}$  für Pt1-P2 bzw. Pt2-P3) sich signifikant unterscheiden. So- mit ist das H-Atom wahrscheinlich selbst in diesem Fall unsymmetrisch angeordnet.

Eingegangen am 14. September,  
in veränderter Fassung am 28. November 1984 [Z 997]

- [1] G. Minghetti, G. Banditelli, A. L. Bandini, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) C 80; C. B. Knobler, H. D. Kaesz, G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2324.
- [2] M. Y. Chiang, R. Bau, G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, T. F. Koetzle, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 122.
- [3] G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, *J. Organomet. Chem.* **179** (1979) C 13; G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, R. Szostak, C. E. Strouse, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2332.
- [4] J. Holton, M. F. Lappert, R. Pierce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **83** (1983) 135.
- [5] a) Experimentelles: Eine Lösung von 600 mg (0.47 mmol) 1 in 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit 3 mL Styrol versetzt. Nach 2 d Reaktion bei Raumtem-

peratur unter  $\text{H}_2$  (1 atm) wurde das Rohprodukt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gefällt. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  ergab 510 mg 3 (78% Ausbeute), Zers.  $> 195^\circ\text{C}$ , korrekte Elementaranalyse (C, H, F, Pt). Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse wurden durch langsame Abdampfen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  erhalten. 3 kann auch unter  $\text{N}_2$  hergestellt werden. - b) NMR-Daten:  $^1\text{H}$ : Hydridregion:  $\delta = -0.35$ , Triplets ( $^2J(\text{P}_{\text{trans}}, \text{H}) = 76$  Hz) von Triplets ( $^2J(\text{P}_{\text{cis}}, \text{H}) = 7.8$  Hz) mit zwei Serien von Satelliten (ca. 1:8:18:8:1), ( $^3J(\text{Pt}-\text{H}) = 578$  Hz).  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ : Zwei Sätze von Resonanzen bei  $\delta = 48.2$  ( $^1J(\text{Pt}-\text{P}) = 4350$ ,  $^3J(\text{Pt}-\text{P}) = 173$  Hz) und 39.8 ( $^1J(\text{Pt}-\text{P}) = 2082$  Hz) (Standard:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.),  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ :  $\mu\text{-CH}$ -Resonanz bei  $\delta = 124.5$  ( $^1J(\text{Pt}-\text{C}) = 518$ ,  $^2J(\text{P}-\text{C}) = 133$  Hz).  $^{195}\text{Pt}[\text{H}]$ :  $\delta = -5580$  (Standard:  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  ext.).

[6] Übersichten: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **90** (1984) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 800; *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 159.

[7] T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1609; M. J. Chetcuti, K. Marsden, I. Moore, F. G. A. Stone, P. Woodward, *ibid.* **1982**, 1749.

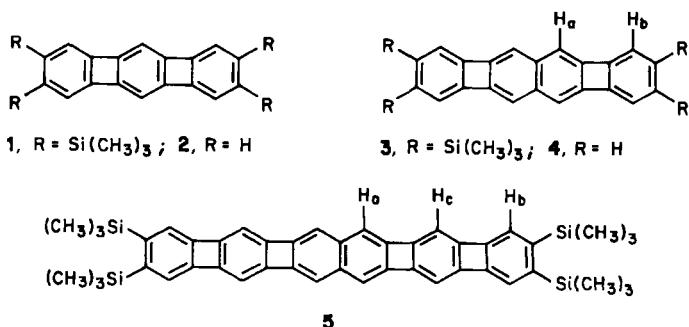
[8] 3, Raumgruppe  $C_{\bar{2}}$ ,  $Z=4$ ,  $a = 13.960(1)$ ,  $b = 22.010(2)$ ,  $c = 17.870(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 85.19(1)^\circ$ ,  $V = 5471.4$   $\text{\AA}^3$ . Datensammlung bei Raumtemperatur, automatisches CAD4-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $2\theta < 50.0^\circ$ ). 3100 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe ( $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ), Bestimmung der Atomlagen mit Patterson- und Fourier-Methoden, Verfeinerung mit Kleinstquadratmethoden (anisotrope Temperaturfaktoren für Pt, P, B, isotrope für die übrigen Atome) bis  $R = 0.041$ .

[9] F. Bachechi, G. Bracher, D. M. Grove, B. Kellenberger, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, L. Zambonelli, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1031.

### Synthese der ersten linearen (*o*-Phenyl)naphthaline; eine neue Klasse benzoider Arene\*\*

Von Harold E. Helson, K. Peter C. Vollhardt\* und Zhen-Yu Yang

Kürzlich entwickelten wir eine Strategie zum iterativen Aufbau von Multiphenylgerüsten, einer Anordnung, in der abwechselnd ein Benzolring und eine Cyclobutadieneinheit linear anelliert sind<sup>[1]</sup>. Wir erhielten dadurch als erste Glieder der Reihe die Terphenylene 1 und 2. Wir berichten hier über die Herstellung der (*o*-Phenyl)naphthaline 3, 4 und 5, die per se als neue benzoide Kohlenwas-



serstoffe interessieren, darüber hinaus aber auch Schlüsselverbindungen für die Synthese potentiell leitfähiger organischer Stoffe sind<sup>[2]</sup>. All diese Verbindungen enthalten ein  $[4n+2]\pi$ -System; jedoch können nur 3 und 4 formal cyclobutadienoide<sup>[3]</sup>  $\pi$ -Elektronenstruktur<sup>[4]</sup> vermeiden. Da-

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, H. E. Helson, Dr. Z.-Y. Yang  
Department of Chemistry, University of California, Berkeley  
Materials and Molecular Research Division,  
Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (CA 20713) unterstützt. H. E. H. war ein Undergraduate Research Participant (1982 und 1983), K. P. C. V. war ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978-1983).