

den bleibt. Es könnte sich dabei um einen Austausch der *O*-gebundenen Liganden von Ag1 und Ag2 handeln.

Es ist bemerkenswert, daß die hier beschriebene Reaktion, anders als andere Umsetzungen von Hydridoübergangsmetall-Komplexen mit Kationen der 1B-Metalle^[7], ohne H⁺-Eliminierung aus dem Hydrido-Komplex 1 abläuft. Darüber hinaus ist sie das erste Beispiel für die dop-

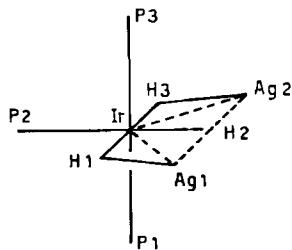


Abb. 2. Idealisierte Positionen der drei Hydrido-Liganden in 2: Zwei haben Kontakt zu jeweils zwei Metallatomen, der dritte verknüpft etwa T-förmig das Ir-Atom und die beiden Ag-Atome.

pelte Ag⁺-Addition an ein Metallzentrum. Kürzlich wurden zwar Ag-Ir-Komplexe beschrieben^[8], doch konnten wir erstmals Ag-Ir-Bindungslängen genau bestimmen.

Eingegangen am 6. März,
veränderte Fassung am 23. Mai 1986 [Z 1693]

[1] Siehe beispielsweise a) B. T. Heaton, L. Strona, S. Martinengo, D. Strumolo, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2175; b) N. G. Connelly, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, P. K. Woodley, *ibid.* 1984, 2003; c) R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, B. R. Manzano, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *ibid.* 1984, 285; d) J. A. Ladd, H. Hope, A. L. Balch, *Organometallics* 3 (1984) 1838; e) G. Bruno, S. Lo Schiavo, P. Piraino, F. Farone, *ibid.* 4 (1985) 1098; f) F. Bachechi, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1760, zit. Lit.

[2] Arbeitsvorschrift: Alle Arbeiten wurden unter N₂ durchgeführt. Eine Lösung von 0.110 g (0.43 mmol) CF₃SO₂Ag in 3 mL Aceton wurde zu einer Suspension von 0.210 g (0.21 mmol) 1 in 5 mL Aceton gegeben. Nach 20 min Röhren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand ergab nach Umkristallisation aus 5 mL CH₂Cl₂ bei -20°C farblose Einkristalle von 2. Ausbeute 0.261 g (83%); Fp = 145°C (Zers.); korrekte Elementaranalyse. Das stets zu große Integral über das H₂O-Resonanzsignal im ¹H-NMR-Spektrum (δ = 1.63, durch D₂O-Zugabe identifiziert) dürfte auf Spuren von Wasser (sehr ähnliche chemische Verschiebung) zurückzuführen sein. Die Verbreiterung der Hydrid- und Phosphor-NMR-Signale beruht auf nicht aufgelösten Kopplungen zu ^{107/109}Ag. ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 84.67 MHz, 25°C, externes CFCl₃): δ = -76.2.

[3] Siemens-AED-Diffraktometer, Mo_{Kα}: monokline Raumgruppe P2₁/n, Z=4, a = 14.073(7), b = 32.510(15), c = 13.391(7) Å, β = 93.32(3)°, V = 6116(5) Å³, $3 \leq 2\theta \leq 23^\circ$; 8549 unabhängige Reflexe, 3461 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$, R_F = 0.083, R_w = 0.113. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51929, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] G. R. Clark, B. W. Skelton, T. N. Waters, *Inorg. Chim. Acta* 12 (1975) 235.

[5] Die Abstände zwischen O7 und den Sauerstoffatomen O3 und O6 der beiden Anionen sind so kurz, daß Wasserstoffbrücken wahrscheinlich sind (O3-O7 = 2.56(5) und O7-O6(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z) = 2.80(5) Å).

[6] Es sind nur wenige Strukturen mit Ag⁺-OH₂-Bindungen bekannt, und die hier beschriebene dürfte die erste sein, in der ein H₂O-Molekül Ligand eines annähernd linear koordinierten Ag-Atoms ist.

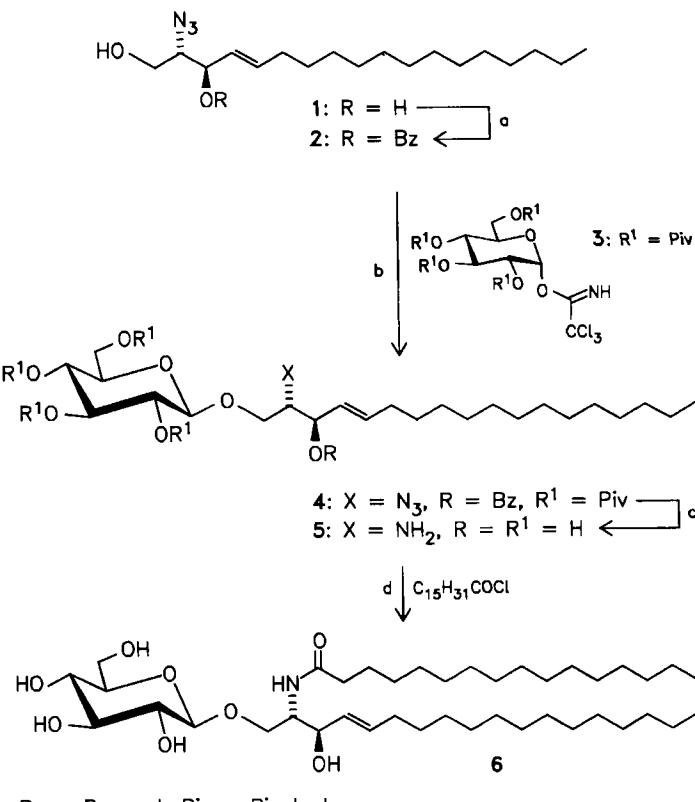
[7] P. Braunstein, H. Lehner, D. Matt, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* 96 (1984) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 304.

[8] a) A. T. Hutton, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *Organometallics* 2 (1983) 1889; b) L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6874; c) H. Lehner, D. Matt, L. Venanzi, *Congrès National de la Société Française de Chimie* (Nancy 1984) Abstract 5A29.

Synthese von Glycosphingolipiden und Psychosinen**

Von Richard R. Schmidt* und Peter Zimmermann

Glycosphingolipide haben als Membranbestandteile große Bedeutung^[1]. Zum Verständnis ihrer Rolle und Funktion in biologischen Membranen sind Synthesen einheitlicher Verbindungen erforderlich, die aus biologischem Material oft nur schwer erhältlich sind^[1]. Bei der Synthese hat sich die Umsetzung von *O*-Glycosyltrichloracetimidaten (siehe 3 und 7) als Glycosyldonoren mit 3-*O*-geschützten oder 3-*O*-ungeschützten Ceramiden als Aczeptoren am besten bewährt^[2-4], aber auch bei diesem Verfahren wurden keine besonders hohen Ausbeuten erzielt^[2,3]. Wir haben deshalb auf der Basis unserer Sphingosinsynthese^[5] einen neuen, ergiebigen Zugang zu dieser Verbindungsklasse entwickelt, bei dem die Glycosylierung auf der Sphingosinstufe und nicht wie bisher auf der Ceramidstufe stattfindet^[6] (siehe Schema 1).



Bz = Benzoyl, Piv = Pivaloyl

Schema 1. Synthese von O- β -D-Glucopyranosylceramid 5 und D-Glucocerebroside 6. a) TrCl (1.5 Äq.), Pyridin/CHCl₃/Tetrahydrofuran (THF) (1:1:1), RT, 48 h (90%); BzCl (2 Äq.), Pyridin/Toluol (1:4), RT, 12 h (91%); $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.3 Äq.), MeOH/Toluol (1:3), RT, 5 h (90%). b) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.1 Äq.), CH₂Cl₂, RT (94%). c) NaOMe (0.1 Äq.), MeOH/CH₂Cl₂ (2:1), RT, 72 h (78%); H_2S , Pyridin/H₂O (1:1), RT, 24 h (94%). d) 8 M NaOAc, THF/H₂O (1:1), RT, 1 h (81%).

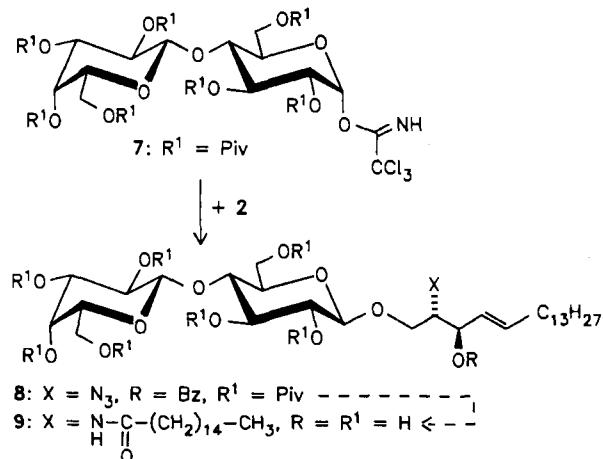
Dazu wurde das aus D-Galactose bequem erhältliche Azidoderivat 1 des D-*erythro*-C₁₈-Sphingosins^[6] via 1-O-Tritylierung, 3-*O*-Benzoylierung und Detritylierung in hoher Ausbeute in das 3-*O*-Benzoylderivat 2 übergeführt^[7]. Für die nun folgende β -spezifische 1-*O*-Glucosylierung hat

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

[**] Glycosyliamidate, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: R. R. Schmidt, G. Effenberger, *Carbohydr. Res.*, im Druck.

sich am besten *O*-pivaloyliertes *O*- α -D-Glucosyl-trichloracetimidat 3 bewährt, das mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Katalysator in Dichlormethan das Glucosid 4^[7] in 94% Ausbeute lieferte. Abspaltung der *O*-Acylschutzgruppen mit Natriummethanolat/Methanol und Reduktion der Azidogruppe mit Schwefelwasserstoff in Pyridin/Wasser ergab als Zwischenstufe das Glucopsychosin 5, das als Stoffwechselprodukt bei der Gaucher-Krankheit eine große Bedeutung hat^[8].

Das Glucopsychosin 5 ist eine bequeme Ausgangsverbindung für die Synthese von D-Glucocerebrosiden mit



verschiedenen Fettsäureresten an der Aminogruppe, wie sie in der Natur vorkommen^[1]. Beispielsweise wurde durch Umsetzen mit Palmitinsäurechlorid/Natriumacetat das von uns früher hergestellte D-Glucocerebrosid 6 aufgebaut^[2]. In gleicher Weise und in vergleichbaren Ausbeuten konnte aus per-*O*-pivaloyliertem *O*-Lactosyltrichloracetimidat 7 und Azidosphingosin 2 über das Glycosid 8^[7] und das entsprechende „Lactopsychosin“ das Lactosylceramid 9 als Glycosphingolipid hergestellt werden; diese Verbindung, die ebenfalls bereits nach dem „Ceramidverfahren“ aufgebaut worden war, wurde durch Vergleich strukturell gesichert^[9].

Eingegangen am 23. März,
veränderte Fassung am 15. Mai 1986 [Z 1717]

- [1] N. Sharon, H. Lis, *Chem. Eng. News* 58, Heft 13 (1981) 21; S. Hakamori, *Annu. Rev. Biochem.* 50 (1981) 733; Y.-T. Li, S.-C. Li, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 40 (1982) 235; H. Paulsen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 155; S. Hakamori in J. N. Kaufer, S. Hakamori (Hrsg.): *Handbook of Lipid Research*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1983, S. 1–150; F. Sarmientos, G. Schwarzmann, K. Sandhoff, *Eur. J. Biochem.* 146 (1985) 59; R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 212.
- [2] R. R. Schmidt, R. Kläger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 65.
- [3] M. Sugimoto, T. Ogawa, *Glycoconjugate J.* 2 (1985) 5; K. Koike, M. Sugimoto, Y. Nakahara, T. Ogawa, *ibid.* 2 (1985) 105; M. Sugimoto, T. Horisaki, T. Ogawa, *ibid.* 2 (1985) 11.
- [4] Das Trichloracetimidat-Verfahren lieferte bessere Ausbeuten als das Koenigs-Knorr- oder das Helferich-Weis-Verfahren; siehe dazu [2, 3].
- [5] R. R. Schmidt, P. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 481.
- [6] R. R. Schmidt, P. Zimmermann, unveröffentlicht.
- [7] ¹H-NMR-Daten (250 MHz, CDCl₃, TMS int.): 2: 8.14 (m, 2 H, Bz), 7.58 (m, 1 H, Bz), 7.47 (m, 2 H, Bz), 5.87–6.05 (m, 1 H, CH₂–CH=), 5.53–5.69 (m, 2 H, =CH–CH–OBz), 3.57–3.86 (m, 3 H, CH₂–O, CH–N₃), 1.95–2.15 (m, 3 H, OH, =CH–CH₂), 1.13–1.47 (m, 22 H, aliphat.), 0.86 (t, 3 H, CH₃). – 4: 8.05 (m, 2 H, Bz), 7.58 (m, 1 H, Bz), 7.45 (m, 2 H, Bz), 5.83–5.99 (m, 1 H, CH₂–CH=), 5.45–5.65 (m, 2 H, =CH–CH–OBz), 5.02–5.37 (m, 3 H, H-2, H-3, H-4), 4.58 (d, 1 H, H-1, J = 7.9 Hz), 3.58–4.25 (m, 6 H, H-6, H-6', H-5, CH–N₃, CH₂–O), 2.06 (m, 2 H, =CH–CH₂), 1.04–1.45 (m, 58 H, Piv, aliphat.), 0.89 (t, 3 H, CH₃). – 8: 8.05 (m, 2 H, Bz), 7.58 (m, 1 H, Bz), 7.47 (m, 2 H, Bz), 5.82–5.98 (m, 1 H, CH₂–CH=), 5.43–5.59 (m, 2 H, =CH–CH–OBz), 5.40 (d, 1 H, H-4 oder H-4', J = 7.6 Hz), 5.08–5.27 (m, 2 H), 4.82–5.03 (m, 2 H), 4.50–4.63 (m, 3 H, H-1, H-1', H-4 oder H-4'), 3.71–4.26 (m, 7 H), 3.50–3.63 (m, 2 H), 2.06 (m, 2 H, =CH–CH₂), 1.03–1.45 (m, 85 H, Piv, aliphat.), 0.89 (t, 3 H, CH₃).
- [8] O. Nilsson, J.-E. Månnson, G. Häkansson, L. Svennerholm, *Biochim. Biophys. Acta* 712 (1982) 453; O. Nilsson, L. Svennerholm, *J. Neurochem.* 39 (1982) 709; H. Igisu, K. Suzuki, *J. Lipid Res.* 25 (1984) 1000; M. Vaccaro, M. Muscillo, K. Suzuki, *Eur. J. Biochem.* 146 (1985) 315.
- [9] R. Kläger, *Dissertation*, Universität Konstanz 1985.

(m, 2 H, =CH–CH–OBz), 3.57–3.86 (m, 3 H, CH₂–O, CH–N₃), 1.95–2.15 (m, 3 H, OH, =CH–CH₂), 1.13–1.47 (m, 22 H, aliphat.), 0.86 (t, 3 H, CH₃). – 4: 8.05 (m, 2 H, Bz), 7.58 (m, 1 H, Bz), 7.45 (m, 2 H, Bz), 5.83–5.99 (m, 1 H, CH₂–CH=), 5.45–5.65 (m, 2 H, =CH–CH–OBz), 5.02–5.37 (m, 3 H, H-2, H-3, H-4), 4.58 (d, 1 H, H-1, J = 7.9 Hz), 3.58–4.25 (m, 6 H, H-6, H-6', H-5, CH–N₃, CH₂–O), 2.06 (m, 2 H, =CH–CH₂), 1.04–1.45 (m, 58 H, Piv, aliphat.), 0.89 (t, 3 H, CH₃). – 8: 8.05 (m, 2 H, Bz), 7.58 (m, 1 H, Bz), 7.47 (m, 2 H, Bz), 5.82–5.98 (m, 1 H, CH₂–CH=), 5.43–5.59 (m, 2 H, =CH–CH–OBz), 5.40 (d, 1 H, H-4 oder H-4', J = 7.6 Hz), 5.08–5.27 (m, 2 H), 4.82–5.03 (m, 2 H), 4.50–4.63 (m, 3 H, H-1, H-1', H-4 oder H-4'), 3.71–4.26 (m, 7 H), 3.50–3.63 (m, 2 H), 2.06 (m, 2 H, =CH–CH₂), 1.03–1.45 (m, 85 H, Piv, aliphat.), 0.89 (t, 3 H, CH₃).

[8] O. Nilsson, J.-E. Månnson, G. Häkansson, L. Svennerholm, *Biochim. Biophys. Acta* 712 (1982) 453; O. Nilsson, L. Svennerholm, *J. Neurochem.* 39 (1982) 709; H. Igisu, K. Suzuki, *J. Lipid Res.* 25 (1984) 1000; M. Vaccaro, M. Muscillo, K. Suzuki, *Eur. J. Biochem.* 146 (1985) 315.

[9] R. Kläger, *Dissertation*, Universität Konstanz 1985.

Filme aus immobilisierten Doppelschichten mit mesogenen Azobenzol-Amphiphilen – elektrisch steuerbare Permeabilität**

Von Yoshio Okahata*, Shinsuke Fujita und Naomi Iizuka

Die Immobilisierung synthetischer und natürlicher Doppelschichten ermöglicht vielseitige Verwendungen dieser neuen Materialien, z. B. als Membranen, deren Permeabilität steuerbar ist^[1]. Kürzlich gelang uns die Herstellung einer „verkorkten“ Hüllmembran^[2] und eines Films aus immobilisierten Doppelschichten aus Dialkylammoniumamphiphilen und Polyanionen^[3], wobei die Permeabilität der Membran durch ein elektrisches Feld senkrecht zu ihr (Abb. 1, Methode B) steuerbar ist. Das elektrische Feld erzeugt kurzlebige Poren in der Doppelschicht der Hüllmembran oder des Films, so daß die Permeabilität der Membran stark ansteigt. Wir berichten hier über die Herstellung von Filmen aus immobilisierten Doppelschichten aus den flüssigkristallinen Amphiphilen 1a–c, die einen Azobenzol-Chromophor enthalten. Die Permeabilität der Filme wurde durch ein elektrisches Feld parallel zur Membran (Abb. 1, Methode A) gesteuert; es verursacht eine Orientierungsänderung der Chromophore im Doppelschichtfilm.

Die Synthese der Azobenzol-Amphiphile 1a–c beschrieben wir kürzlich^[4], und die Filme wurden nach erprobtem Verfahren^[3] hergestellt. Eine wässrige Dispersion (2 mL) der Azobenzol-Amphiphile 1a–c ($3 \cdot 10^{-5}$ mol) und eine wässrige Lösung (2 mL) von Natriumpolystyrolsulfonat (NaPSS) ($M_r = 2 \cdot 10^6, 3 \cdot 10^{-5}$ mol) wurden bei 70°C gemischt. Der Niederschlag wurde gewaschen, in Chloroform gelöst und mit Ethanol erneut ausgefällt. Das getrocknete gelbe Pulver (Rückgewinnung: 80%) wurde in Chloroform gelöst und auf ein Minipolyesternetz (270 mesh, 38 mm²) aufgebracht. Die Dicke des Films wurde aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu 100 µm abgeschätzt. Der polionische Film war transparent, mechanisch stabil und wasserunlöslich.

Der Doppelschichtcharakter der polionischen Filme wurde an dem von 1a durch Röntgenbeugung bewiesen:

[*] Dr. Y. Okahata, S. Fujita, N. Iizuka

Department of Polymer Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)

[**] Permeability-controllable membranes, 6. Mitteilung. Wir danken Prof. M. Shimomura, Tokyo University of Agriculture and Technology, für Diskussionsbeiträge. – 5. Mitteilung: Y. Okahata, K. Ariga, O. Shimizu, Langmuir, im Druck.