

Arbeitsvorschrift

4: Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 361 mg (1.29 mmol) ($-$)-**2** in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man 0.72 mL (5 Äquiv.) TiCl_4 und 15 min später zu der nunmehr roten Lösung 470 mg (2.6 mmol) des Allens **3**. Man röhrt 130 min bei -70°C und gießt dann die dunkelrote Lösung in eine kräftig gerührte Mischung von 50 mL Ether und 50 mL 1 N wäßriger Bicarbonat-Lösung. Nach üblichem Aufarbeiten und Einengen bleibt ein orangefarbenes Öl zurück, das durch Flash-Chromatographie an 20 g Kieselgel gereinigt wird. Zur Entfernung unpolarer Produkte eluiert man mit Ether/Petrolether (1:9); dann wird der Alkohol **4** (orangefarbenes Öl) mit Ether/Petrolether (1:4) eluiert (326 mg; 65% Ausbeute). Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial **2** (15 mg; 4%) gewinnt man durch Elution mit Ether/Petrolether (1:1) zurück.

Tabelle 1. Physikalische Daten der wichtigsten Produkte.

4: IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3480 (w), 2070 (s), 1995 (s), 1715 (m), 1695 (m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (pseudo t, 3 H, J = 7.1 Hz), 0.97 (dd, 1 H, J = 8.1, 0.9 Hz), 1.24–1.43 (m, 5 H), 1.50 (pseudo tt, 2 H, J = 7, 7 Hz), 2.14 (d, 1 H, J = 3.6 Hz), 2.17 (tt, 2 H, J = 7.0, 2.3 Hz), 2.43 (ddt, 1 H, J = 16.4, 7.3, 2.3 Hz), 2.50 (ddt, 1 H, J = 16.4, 5.1, 2.3 Hz), 3.67 (s, 3 H), 3.75 (ddd, 1 H, J = 7.3, 6.2, 5.1, 3.6 Hz), 5.46 (ddd, 1 H, J = 8.8, 5.0, 0.9 Hz), 5.83 (ddd, 1 H, J = 8.1, 5.0, 1.0 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, CDCl_3): δ = 13.97 (CH_3), 18.77 (CH_2), 22.27 (CH_2), 28.67 (CH_2), 30.63 (CH_2), 31.19 (CH_2), 45.78 (CH), 51.63 (CH_3), 67.71 (CH), 71.51 (CH), 75.24 (C), 83.17 (CH), 84.30 (CH), 172.65 (C); $[\alpha]_D^{25}$ = -280 (c = 0.1, MeOH)
5: IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3470 (w), 2065 (s), 1975 (s), 1700 (m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (pseudo t, 3 H, J = 6.8 Hz), 0.97 (dd, 1 H, J = 8.1, 0.9 Hz), 1.20–1.48 (m, 7 H), 1.73 (d, 1 H, J = 3.0 Hz), 2.05 (br. dtd, 2 H, J = 7.4, 6.5, 1 Hz), 2.33 (br. dddd, 1 H, J = 14, 6.4, 5, 1.2 Hz), 2.39 (br. dddd, 1 H, J = 14, 8.4, 8, 1.2 Hz), 3.66 (m, 1 H), 3.67 (s, 3 H), 5.39 (ddt, 1 H, J = 10.9, 8.4, 6.4, 1.5 Hz), 5.42 (br. dd, 1 H, J = 8.8, 5.1 Hz), 5.64 (dt, 1 H, J = 10.9, 7.4, 1.2 Hz), 5.83 (ddd, 1 H, J = 8.1, 5.1, 1.0 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, CDCl_3): δ = 14.05 (CH_3), 22.60 (CH_2), 27.51 (CH_2), 29.36 (CH_2), 31.60 (CH_2), 38.48 (CH_2), 45.78 (CH), 51.62 (CH_3), 69.29 (CH), 72.47 (CH), 83.07 (CH), 84.18 (CH), 123.98 (CH), 134.84 (CH), 172.64 (C); $[\alpha]_D^{25}$ = -200 (c = 0.1, MeOH)
6: IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3420 (l), 1720 (s), 1645 (s), 1620 (m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (pseudo t, 3 H, J = 6.8 Hz), 1.19–1.49 (m, 6 H), 1.79 (br., 1 H), 2.05 (br. dt, 2 H, J = 7.3, 7.1, 1.5 Hz), 2.36 (br. t, 2 H, J = 7 Hz), 3.75 (s, 3 H), 4.29 (td, 1 H, J = 6.3, 5.4, 1.3 Hz), 5.36 (dt, 1 H, J = 10.8, 7.5, 1.5 Hz), 5.61 (dt, 1 H, J = 10.8, 7.3, 1.4 Hz), 5.90 (dd, 1 H, J = 15.4, 0.6 Hz), 6.14 (dd, 1 H, J = 15.3, 5.4 Hz), 6.40 (ddd, 1 H, J = 15.3, 11.0, 1.3, 0.6 Hz), 7.28 (dd, 1 H, J = 15.4, 11.0 Hz); $[\alpha]_D^{25}$ = -39 (c = 0.21, MeOH)
8: IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 3410 (w), 1715 (s), 1650 (m), 1620 (m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (pseudo t, 3 H, J = 7.1 Hz), 1.24–1.42 (m, 4 H), 1.49 (pseudo tt, 2 H, J = 7, 7 Hz), 2.16 (tt, 2 H, J = 7.0, 2.4 Hz), 2.24 (br. d, 1 H, J = 3.5 Hz), 2.43 (ddt, 1 H, J = 16.4, 6.6, 2.4 Hz), 2.51 (ddt, 1 H, J = 16.4, 5.4, 2.4 Hz), 3.75 (s, 3 H), 4.36 (m, 1 H), 5.91 (dd, 1 H, J = 15.3, 0.6 Hz), 6.16 (dd, 1 H, J = 15.3, 5.3 Hz), 6.44 (ddd, 1 H, J = 15.3, 11.0, 1.35, 0.6 Hz), 7.29 (dd, 1 H, J = 15.3, 11.0 Hz); $[\alpha]_D^{25}$ = -93 (c = 0.75, MeOH)

Eingegangen am 19. Mai 1988 [Z 2767]

- [1] P. Borgeat, B. Samuelsson, *J. Biol. Chem.* **254** (1979) 2643; Übersichten: B. Samuelsson, *Angew. Chem.* **94** (1982) 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 902; *Science (Washington)* **220** (1983) 568; P. Sirois, P. Borgeat, *J. Pharmacol. (Paris)* **15, Suppl. 1** (1984) 53; P. J. Piper, *Trends Pharmacol. Sci.* **4** (1983) 75.
- [2] a) Y. Le Merrer, C. Gravier, D. Languin-Micas, J. C. Depezy, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4161; b) D. Guillerm, G. Linstrumelle, *ibid.* **27** (1986) 5857; c) H. Kobayashi, T. Shimazaki, F. Sato, *ibid.* **28** (1987) 5849, zit. Lit.
- [3] Y. Guindon, D. Delorme, C. K. Lau, R. Zamboni, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 267.
- [4] Y. Leblanc, B. J. Fitzsimmons, R. Zamboni, J. Rokach, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 265.
- [5] Den enantiomerenreinen Komplex gewinnt man durch fraktionierende Kristallisation der diastereomeren Oxazolidinderivate: a) A. Monpert, J. Martelli, R. Grée, R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1961; b) A. Monpert, *Dissertation*, Universität Rennes 1983.
- [6] R. L. Danheiser, D. J. Carini, C. A. Kwasigroch, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3870.
- [7] Mit geringeren Anteilen TiCl_4 erhält man geringere Ausbeuten, möglicherweise wegen einer Reaktion der Lewis-Säure mit dem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragment, wie sie beispielsweise für AlCl_3 beschrieben ist: K. D. Karlin, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) C21.
- [8] Die Reinheit von **4** wurde ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Weiterhin weist das auf anderem Weg erhaltenen ψ -exo-Isomer

völlig andere Eigenschaften auf als **4** (NMR, TLC); P. Mosset, R. Grée, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [9] C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 553.
- [10] Dem Komplex kommt hier auch eine Schutzfunktion zu. Bei der gleichen Reaktion mit **8** wird nicht nur die Dreifachbindung zur Doppelbindung reduziert, sondern auch das elektrophile Dien.
- [11] R. Grée, M. Laabassi, P. Mosset, R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3693; *ibid.* **26** (1985) 2317.
- [12] Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von racemischem (\pm)-**6** in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{ffc})_3$ (0.3 Äquiv.) ist das Signal von H-2 aufgespalten. Diese Aufspaltung wird bei **6** unter gleichen Bedingungen nicht beobachtet.
- [13] Ethylester von **6**: $[\alpha]_D^{25}$ = +9 (c = 0.28, CHCl_3); Lit. [3]: +11.4 (c = 1.31, CDCl_3); Ethylester von **7**: $[\alpha]_D^{25}$ = +48 (c = 1.2, CHCl_3); Lit. [3]: 44.8 (c = 1.25, CDCl_3); Lit. [2a]: 43 (c = 2.2, CHCl_3).

Einfache Synthese von KDO- α -Glycosiden durch anomer selektive O -Alkylierung**

Von Richard R. Schmidt* und Angelika Eßwein

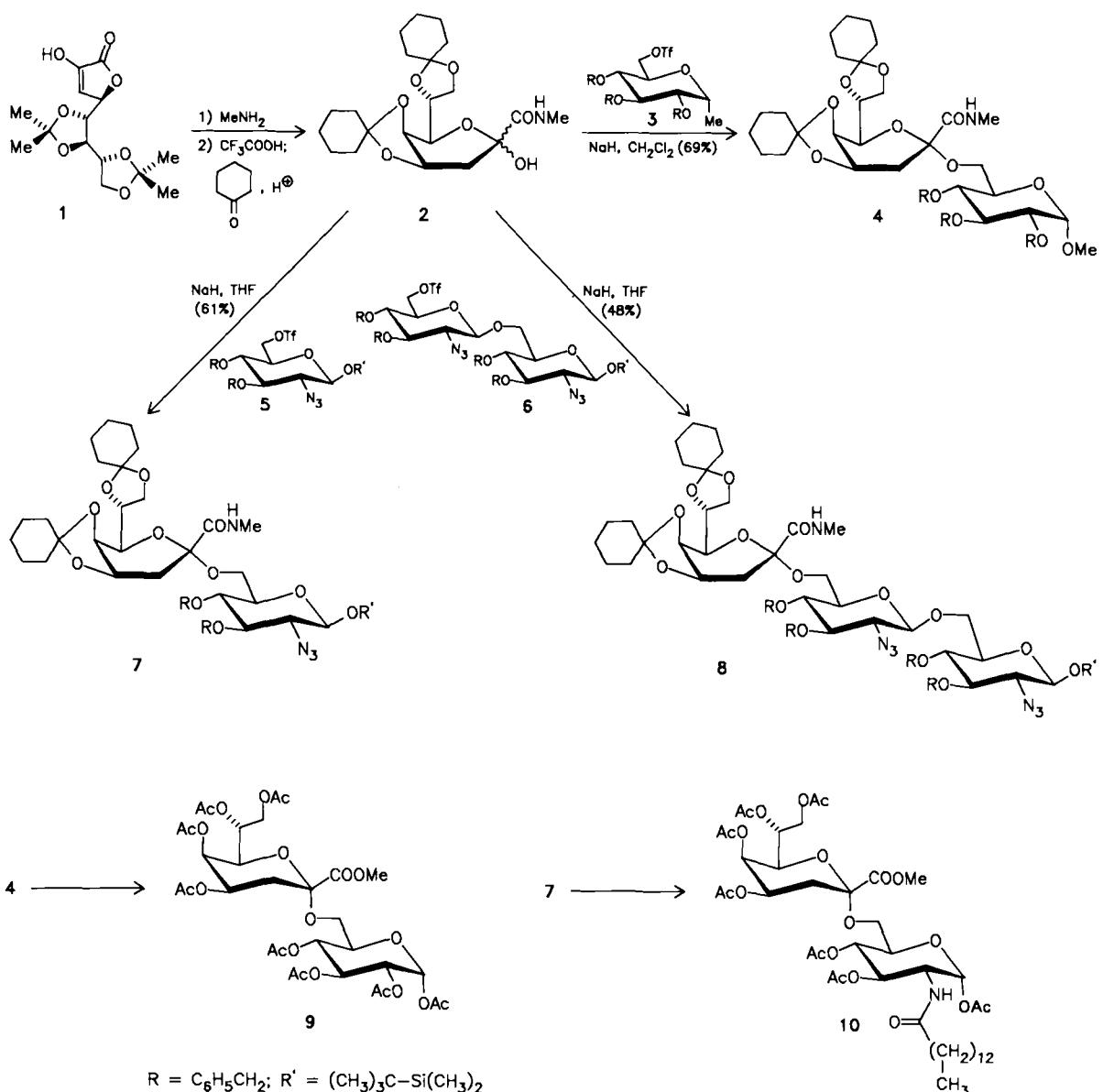
Lipopolsaccharide (LPS) sind wesentliche Bestandteile der äußeren Membran gramnegativer Bakterien^[1]. Der lipophile Teil der LPS, Lipid A, bewirkt die Verankerung in der Membran; es ist für die toxischen und die immunstimulatorischen Eigenschaften der LPS maßgebend. Lipid A besteht im wesentlichen aus einem $\beta(1\rightarrow 6)$ -verknüpften Glucosaminidisaccharid mit Phosphatgruppen am C-1- und am C-4'-Atom sowie langketigen Fettsäuren an den N- und teilweise an den freien O-Atomen. Der hydrophile Teil der LPS besteht aus einer komplexen Oligosaccharidkette, die über KDO (3-Desoxy-D-manno-2-octulosonsäure) mit dem Glucosaminidisaccharid verknüpft ist^[1]. Dabei liegt nach neueren Untersuchungen eine $\alpha(2\rightarrow 6)$ -glycosidische Bindung vor^[2]. Die Anwendung des Koenigs-Knorr-Verfahrens zur α -glycosidischen Verknüpfung von KDO-Halogenosen als Glycosyldonoren hat infolge Halogenwasserstoff-Eliminierung und teilweiser β -Glycosidbildung häufig zu unbefriedigenden Ergebnissen geführt^[3]. Mit Fluorid als Abgangsgruppe wurde kürzlich über gute Ergebnisse berichtet^[4].

Die hier untersuchte anomer selektive O -Alkylierung ist ein besonders einfaches Verfahren zur Saccharidsynthese^[5,6]. Voraussetzung ist jedoch, 1. nach der Deprotonierung der Halbacetal-Hydroxygruppe Zersetzungreaktionen im Zuckerteil (insbesondere durch Ringöffnung) zu vermeiden, 2. hinreichende nucleophile Reaktivität des anomeren Sauerstoffatoms zu erzeugen und 3. Stereokontrolle bei der O -Alkylierung zu erzielen^[6]. Durch die 1-Carboxygruppe und die Bevorzugung der ${}^5\text{C}_2$ -Konformation bei 4,5,7,8-tetra-O-acyl-geschütztem KDO, das üblicherweise zur Glycosidsynthese eingesetzt wird^[3], sind hinsichtlich Stabilität und Reaktivität der Alkoxidzwischenstufe und hinsichtlich α -Diastereoselektivität bei der O -Alkylierung keine günstigen Voraussetzungen gegeben^[7].

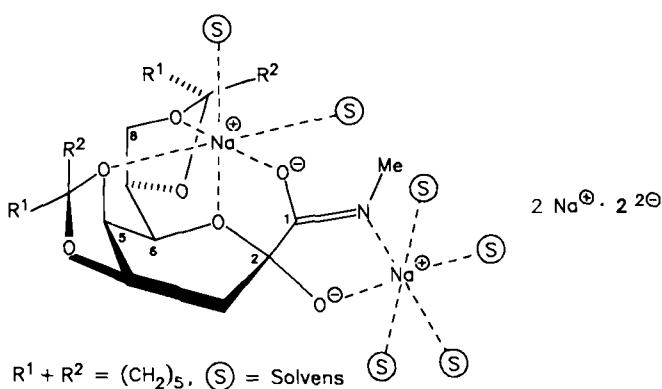
Als Edukt haben wir deshalb das 4,5:7,8-Di- O -cyclohexylidenderivat **2** von KDO gewählt, das aus β -lithiierten α -Alkoxyacrylsäurederivaten und 2,3:4,5-Di- O -isopropyliden-D-arabinose über Verbindung **1** in wenigen Stufen erhalten wird^[8,9]. Verbindung **2** liegt nach den $^1\text{H-NMR}$ -Daten in einer Bootform vor^[10]. Somit kann es nach Stereomodellen mit der Carboxamidgruppe, dem Ringsauerstoffatom und den Sauerstoffatomen an C-5 und C-8 als vierzähliger Chelatligand für die Komplexierung eines Me-

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

[**] Anomere O -Alkylierung. 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: [5].



tall-Ions dienen. Diese Komplexierung unter Erzeugung der dianionischen Spezies $2^{\ominus\ominus}$ (Deprotonierung der Carboxamidgruppe und der anomeren Hydroxygruppe) müßte



sich günstig auf alle Faktoren, insbesondere jedoch auf die nucleophile Reaktivität und die erwünschte α -Selektivität, auswirken. Tatsächlich wurde nach Zusatz von zwei Äqui-

valenten Natriumhydrid als Base zum KDO-Derivat 2 und anschließender Zugabe von $\text{D-Glucose-6-O-triflat}$ 3 als Alkylierungsmittel das $\alpha(2-6)$ -verknüpfte Disaccharid 4 in 69% Ausbeute isoliert. β -Verknüpftes Produkt wurde nicht gebildet. Zur Strukturanalyse wurde 4 hydrogenolytisch debenzyliert, danach wurden säurekatalysiert die Schutzgruppen abgespalten; Per-O-Acetylierung, anschließende Behandlung mit Natriumnitrit in Acetanhydrid/Eisessig und sofortige Thermolyse der gebildeten Nitrosoverbindung lieferten den Methylester 9. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten seines KDO-Teils stimmen mit den entsprechenden Daten anderer O-acetylierter KDO- α -Glycoside überein^[3] und erfüllen außerdem die Regel von Unger^[11] für KDO- α -Glycoside.

Die anomere selektive O -Alkylierung konnte auch erfolgreich zur $\alpha(2-6)$ -glycosidischen Verknüpfung mit dem Glucosaminderivat 5^[9] und zur $\alpha(2-6')$ -glycosidischen Verknüpfung mit dem $\beta(1-6')$ -verknüpften Diglucosaminederivat 6^[9] eingesetzt werden. In guten Ausbeuten wurden mit Natriumhydrid als Base und THF als Lösungsmittel das erwünschte Disaccharid 7 bzw. das Trisaccharid 8 erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten im KDO-Teil dieser Verbindungen stimmen mit denen von Verbindung 4 weitgehend

überein. Zur Strukturanalyse wurde außerdem Verbindung 7 durch Amid/Ester-Umwandlung, Azidreduktion mit Schwefelwasserstoff/Pyridin, Acylierung der freien Aminogruppe mit Myristinsäure, säurekatalysierte Abspaltung der Cyclohexyliden- und der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe, *O*-Acetylierung, hydrogenolytische Debenzylierung und anschließende nochmalige *O*-Acetylierung in das Derivat 10 übergeführt. Die für den KDO-Teil erhaltenen ¹H-NMR-Daten entsprechen denen von Verbindung 9.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

4, 7 und 8: 2 mmol 2 werden unter N₂ in 50 mL wasserfreiem Dichlormethan (4) oder Tetrahydrofuran (7, 8) gelöst und auf -30°C abgekühlt. 20 min nach Zugabe von 4.2 mmol Natriumhydrid wird langsam eine Lösung aus 2.2 mmol des Triflates (3, 5 bzw. 6) in 30 mL wasserfreiem Dichlormethan bzw. Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 3 h Stehenlassen bei -30°C wird die Lösung auf -10 bis 0°C erwärmt und gerührt. Die Umsetzung wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Zur Aufarbeitung wird über Kieselgur abfiltriert, im Vakuum eingeeigt und mit Petrolether (30-60°C)/Essigäsureethylester über Kieselgel chromatographiert.

R_f (Petrolether/Essigester): 4 (1/1) 0.41; 7 (2/1) 0.60; 8 (2/1) 0.48.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 4: δ = 4.42 (ddd, J_{3eq,4'} = 3.91, J_{3ax,4'} = 4.46, J_{4,5'} = 7.33 Hz, 1H, 4'-H), 4.30 (ddd, J_{6,7'} = 6.59, J_{7,8'} = 6.34, J_{7,8b'} = 4.88 Hz, 1H, 7'-H), 4.17 (dd, J_{5,6'} = 1.95 Hz, 1H, 5'-H), 4.05 (dd, J_{8a,8b'} = 8.79 Hz, 1H, 8'b-H), 4.00 (dd, 1H, 8'a-H), 3.75 (dd, 1H, 6'-H), 2.76 (d, J = 4.88 Hz, 3H, NHCH₃), 2.54 (dd, J_{3ax,3'eq} = 15.38 Hz, 1H, 3'ax-H), 1.90 (dd, 1H, 3'eq-H).

7: δ = 4.43 (ddd, 1H, 4'-H), 4.31 (ddd, J_{6,7'} = 6.34 Hz, 1H, 7'-H), 4.16 (dd, J_{5,6'} = 1.95, J_{4,5'} = 7.08 Hz, 1H, 5'-H), 4.07 (dd, J_{8a,8b'} = 8.55, J_{7,8b'} = 6.35 Hz, 1H, 8'b-H), 3.94 (dd, J_{7,8a'} = 5.12 Hz, 1H, 8'a-H), 3.74 (dd, 1H, 6'-H), 2.75 (d, J = 5.13 Hz, 3H, NHCH₃), 2.46 (dd, J_{3ax,3'eq} = 15.14, J_{3ax,4'} = 5.12 Hz, 1H, 3'ax-H), 1.91 (dd, J_{3eq,4'} = 3.91 Hz, 1H, 3'eq-H).

8: δ = 4.30-4.27 (m, 2H, 4'', 7''-H), 4.06 (m, 1H, 8''b-H), 4.02 (dd, J_{5'',6''} = 1.96 Hz, 1H, 5''-H), 3.94 (dd, J_{8'a,8'b'} = 8.55, J_{7'',8''b'} = 5.37 Hz, 1H, 8''a-H), 3.75 (dd, J_{6'',7''} = 5.61 Hz, 1H, 6''-H), 2.71 (d, J = 4.88 Hz, 3H, NHCH₃), 2.46 (dd, J_{3ax,3'eq} = 15.38, J_{3ax,4'} = 4.88 Hz, 1H, 3'ax-H), 1.82 (dd, J_{3eq,4'} = 3.66 Hz, 1H, 3'eq-H).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 9: δ = 5.77 (s, br, 1H, 5'-H), 5.68 (ddd, J_{3eq,4'} = 5.12, J_{3ax,4'} = 12.2, J_{4,5'} = 2.93 Hz, 1H, 4'-H), 5.54 (ddd, J_{7,8a'} = 4.39, J_{7,8b'} = 2.44, J_{6,7'} = 9.28 Hz, 1H, 7'-H), 4.81 (dd, J_{8a,8b'} = 12.45 Hz, 1H, 8'b-H), 4.51 (dd, J_{5,6'} = 0.98 Hz, 1H, 6'-H), 4.23 (dd, 1H, 8'a-H), 3.26 (s, 3H, COOCH₃), 2.40 (dd, J_{3ax,3'eq} = 12.7 Hz, 1H, 3'ax-H), 2.32 (dd, 1H, 3'eq-H).

8: [α]_D²⁰ = +9.0° (c = 0.7, CHCl₃); 9: [α]_D²⁰ = +105° (c = 0.34, CHCl₃); 10: [α]_D²⁰ = +67.7° (c = 0.7, CHCl₃).

Eingegangen am 4. Mai,
veränderte Fassung am 28. Juni 1988 [Z 2740]

- [1] E. T. Rietschel, H. Brade, L. Brade, A. Bünsch, A. Tacker, U. Zähringer, *Forum Mikrobiol.* 8 (1985) 286; F. M. Unger, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 38 (1981) 323, zit. Lit.
- [2] M. Imoto, S. Kusumoto, T. Shiba, H. Naoki, T. Iwashita, E. T. Rietschel, H. W. Wollenweber, C. Galanos, O. Lüderitz, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4017; H. Brade, E. T. Rietschel, *Eur. J. Biochem.* 145 (1984) 231; H. Brade, U. Zähringer, E. T. Rietschel, *Carbohydr. Res.* 134 (1984) 157; R. Christian, G. Schulz, P. Waldstätten, F. M. Unger, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3433.
- [3] H. Paulsen, M. Schüller, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 249; H. Paulsen, M. Stiem, F. M. Unger, *ibid.* 1987, 273; M. Kiso, M. Fujita, E. Hayashi, A. Hasegawa, F. M. Unger, *J. Carbohydr. Chem.* 6 (1987) 691, zit. Lit.
- [4] M. Imoto, N. Kusunose, Y. Matsura, S. Kusumoto, T. Shiba, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6277.
- [5] R. R. Schmidt, M. Reichrath, U. Moering, *J. Carbohydr. Chem.* 3 (1984) 67.
- [6] R. R. Schmidt, M. Reichrath, *Angew. Chem.* 91 (1979) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 466; R. R. Schmidt, *ibid.* 98 (1986) 213 bzw. 25 (1986) 212, zit. Lit.
- [7] Günstigere strukturelle Voraussetzungen für die α-selektive *O*-Alkylierung sind bei Neuraminsäure vorhanden.
- [8] R. R. Schmidt, R. Betz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 430.
- [9] A. Eßwein, *Dissertation*, Universität Konstanz 1988; A. Enhsen, *Dissertation*, Universität Konstanz 1988.
- [10] Eine entsprechende Konformation wurde auch bei einem 4,5:7,8-Di-O-isopropyliden-geschützten KDO-Derivat beobachtet; siehe dazu [4].
- [11] H. Paulsen, Y. Hayashi, F. M. Unger, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 1270, 1288; F. M. Unger, D. Stix, G. Schulz, *Carbohydr. Res.* 80 (1980) 191.

Hydrierung von Ethylen durch den H₂-Komplex [Ir(H)₂(H₂)(PMe₂Ph)₃]⁰ – Mechanismus und Charakterisierung von Zwischenstufen**

Von Eric G. Lundquist, John C. Huffman, Kirsten Folting
und Kenneth G. Caulton*

Die leichte Abspaltung von H₂ ist ein charakteristisches Merkmal von η²-H₂-Komplexen^[1]. Ist dies eine Erschwernis, wenn man die Struktur und die physikalischen Eigenschaften dieser Komplexe untersucht – alle Experimente müssen in H₂-Atmosphäre und bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden –, so kann man diese Eigenschaft aber nutzen, um unter außergewöhnlich milden Bedingungen zu den noch raren ungesättigten Hydrido-Komplexen zu kommen. Die Protonierung von [IrH₃P₃] (p = PMe₂Ph) mit HBF₄ führt zum Komplexkation [IrH₄P₃]⁰^[2], das, wie wir nun fanden, ein intaktes H₂-Molekül als Ligand enthält. Dieser Komplex ist ein guter Katalysator für die Hydrierung von Ethylen, und er ermöglichte es, Intermediate eines Katalysecyclus zu untersuchen.

Die Protonierung von [IrH₃P₃] mit HBF₄·OEt₂ in CH₂Cl₂ führt zum Komplexkation [IrH₄P₃]⁰ ^[2]. T₁-Messungen bei -70°C in CD₂Cl₂^[3] ergaben, daß in 1 ein oktaedrisch koordiniertes Ir^{III}-Kation mit zwei H- und einem H₂-Liganden vorliegt. Frühere Spekulationen^[2], in denen wir schon die gleiche Struktur für dieses Kation vorgeschlagen hatten, beruhten auf Untersuchungen seiner Reaktivität, die das Vorliegen des Gleichgewichts (a) nahelegten.



1

Die Addition^[4] von Ethylen im Überschuß an 1 in CH₂Cl₂ führte zu [Ir(C₂H₄)₂P₃]⁰ 2, das als BF₄-Salz (cremefarbene Pulver, 97% Ausbeute) isoliert werden konnte. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum^[5] hat diese Verbin-

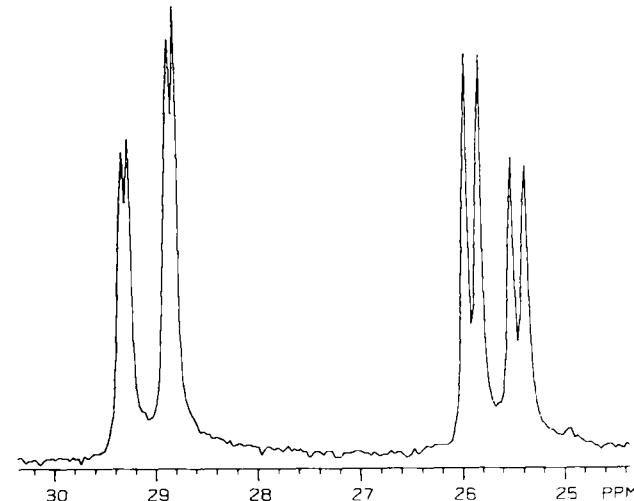


Abb. 1. ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, 24°C, CD₂Cl₂) der Ethylen-C-Atome von [Ir(C₂H₄)₂P₃]⁰. Man erkennt zwei nicht äquivalente C-Atome bei δ = 29.1 und 25.6, wobei jedes mit nur einem P-Atom koppelt.

* Prof. K. G. Caulton, Dr. E. G. Lundquist, Dr. J. C. Huffman, Dr. K. Folting
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant Nr. CHE-8707055) gefördert. Wir danken Dr. M. J. Hampden-Smith für wertvolle Anregungen und Diskussionen, Johnson-Matthey für Chemikalien und S. Horn für technische Hilfe.