

## Arbeitsvorschrift

4: Zu einer auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 361 mg (1.29 mmol) (–)-2 in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man 0.72 mL (5 Äquiv.)  $\text{TiCl}_4$  und 15 min später zu der nunmehr roten Lösung 470 mg (2.6 mmol) des Allens 3. Man rührt 130 min bei  $-70^{\circ}\text{C}$  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/Petrol-ether (1:9); dann wird der Alkohol 4 (orangefarbenes Öl) mit Ether/Petrol-ether (1:4) eluiert (326 mg; 65% Ausbeute). Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial 2 (15 mg; 4%) gewinnt man durch Elution mit Ether/Petrol-ether (1:1) zurück.

Tabelle 1. Physikalische Daten der wichtigsten Produkte.

4: IR (Film): $\tilde{\nu}=3480$ (w), 2070 (s), 1995 (s), 1715 (m), 1695 (m) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=0.90$ (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 (dddd, 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, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=13.97$ ( $\text{CH}_3$ ), 18.77 ( $\text{CH}_2$ ), 22.27 ( $\text{CH}_3$ ), 28.67 ( $\text{CH}_2$ ), 30.63 ( $\text{CH}_2$ ), 31.19 ( $\text{CH}_2$ ), 45.78 ( $\text{CH}$ ), 51.63 ( $\text{CH}_3$ ), 67.71 ( $\text{CH}$ ), 71.51 ( $\text{CH}$ ), 75.24 (C), 83.17 ( $\text{CH}$ ), 84.30 ( $\text{CH}$ ), 172.65 (C); $[\alpha]_D^{25}=-280$ ( $c=0.1$ , MeOH)
5: IR (Film): $\tilde{\nu}=3470$ (w), 2065 (s), 2020 (s), 1975 (s), 1700 (m) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=0.88$ (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 (dddt, 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 (dtt, 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, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=14.05$ ( $\text{CH}_3$ ), 22.60 ( $\text{CH}_2$ ), 27.51 ( $\text{CH}_2$ ), 29.36 ( $\text{CH}_2$ ), 31.60 ( $\text{CH}_2$ ), 38.48 ( $\text{CH}_2$ ), 45.78 ( $\text{CH}$ ), 51.62 ( $\text{CH}_3$ ), 69.29 ( $\text{CH}$ ), 72.47 ( $\text{CH}$ ), 83.07 ( $\text{CH}$ ), 84.18 ( $\text{CH}$ ), 123.98 ( $\text{CH}$ ), 134.84 ( $\text{CH}$ ), 172.64 (C); $[\alpha]_D^{25}=-200$ ( $c=0.1$ , MeOH)
6: IR (Film): $\tilde{\nu}=3420$ (l), 1720 (s), 1645 (s), 1620 (m) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=0.89$ (pseudo t, 3 H, $J=6.8$ Hz), 1.19–1.49 (m, 6 H), 1.79 (br., 1 H), 2.05 (br. dtd, 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 (tdd, 1 H, $J=6.3, 5.4, 1.3$ Hz), 5.36 (dtt, 1 H, $J=10.8, 7.5, 1.5$ Hz), 5.61 (dtt, 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 (dddd, 1 H, $J=15.3, 11.0, 1.3, 0.6$ Hz), 7.28 (dd, 1 H, $J=15.4, 11.0$ Hz); $[\alpha]_D^{25}=-39$ ( $c=1.21$ , MeOH)
8: IR (Nujol): $\tilde{\nu}=3410$ (w), 1715 (s), 1650 (m), 1620 (m) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=0.90$ (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 (dddd, 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. Depeyaz, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4161; b) D. Guillermin, 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  $\text{TiCl}_4$  erhält man geringere Ausbeuten, möglicherweise wegen einer Reaktion der Lewis-Säure mit dem  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragment, wie sie beispielsweise für  $\text{AlCl}_3$  beschrieben ist: K. D. Karlin, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) C21.
- [8] Die Reinheit von 4 wurde  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt. Weiterhin weist das auf anderem Weg erhaltene  $\psi$ -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  $\text{Eu}(\text{tfc})_3$  (0.3 Äquiv.) ist das Signal von H-2 aufgespalten. Diese Aufspaltung wird bei 6 unter gleichen Bedingungen nicht beobachtet.
- [13] Ethylester von 6:  $[\alpha]_D^{25}=+9$  ( $c=0.28$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Lit. [3]:  $+11.4$  ( $c=1.31$ ,  $\text{CDCl}_3$ ); Ethylester von 7:  $[\alpha]_D^{25}=+48$  ( $c=1.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Lit. [3]:  $44.8$  ( $c=1.25$ ,  $\text{CDCl}_3$ ); Lit. [2a]:  $43$  ( $c=2.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

## Einfache Synthese von KDO- $\alpha$ -Glycosiden durch anomer selektive O-Alkylierung\*\*

Von Richard R. Schmidt\* und Angelika Eßwein

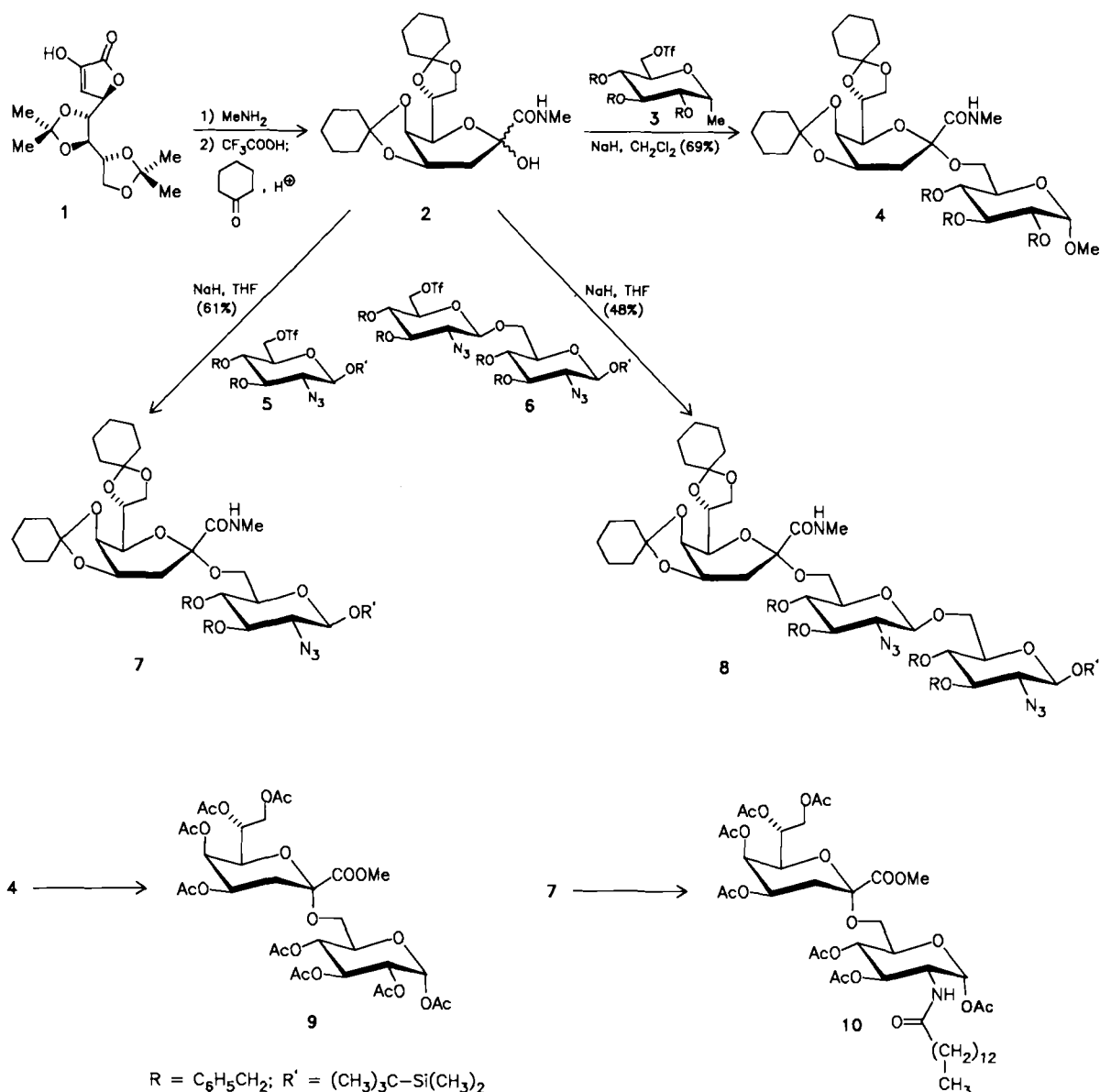
Lipopolysaccharide (LPS) sind wesentliche Bestandteile der äußeren Membran gramnegativer Bakterien<sup>[1]</sup>. Der lipophile Teil der LPS, Lipid A, bewirkt die Verankerung in der Membran; es ist für die toxischen und die immunstimulatorischen Eigenschaften der LPS maßgebend. Lipid A besteht im wesentlichen aus einem  $\beta(1-6')$ -verknüpften Glucosamindisaccharid mit Phosphatgruppen am C-1- und am C-4'-Atom sowie langkettigen 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-octulosäure) mit dem Glucosamindisaccharid verknüpft ist<sup>[1]</sup>. Dabei liegt nach neueren Untersuchungen eine  $\alpha(2-6')$ -glycosidische Bindung vor<sup>[2]</sup>. Die Anwendung des Koenigs-Knorr-Verfahrens zur  $\alpha$ -glycosidischen Verknüpfung von KDO-Halogenosen als Glycosyldonoren hat infolge Halogenwasserstoff-Eliminierung und teilweiser  $\beta$ -Glycosidbildung häufig zu unbefriedigenden Ergebnissen geführt<sup>[3]</sup>. Mit Fluorid als Abgangsgruppe wurde kürzlich über gute Ergebnisse berichtet<sup>[4]</sup>.

Die hier untersuchte anomer selektive O-Alkylierung ist ein besonders einfaches Verfahren zur Saccharidsynthese<sup>[5,6]</sup>. Voraussetzung ist jedoch, 1. nach der Deprotonierung der Halbacetal-Hydroxygruppe Zersetzungsreaktionen 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<sup>[6]</sup>. 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<sup>[3]</sup>, sind hinsichtlich Stabilität und Reaktivität der Alkoxidzwischenstufe und hinsichtlich  $\alpha$ -Diastereoselektivität bei der O-Alkylierung keine günstigen Voraussetzungen gegeben<sup>[7]</sup>.

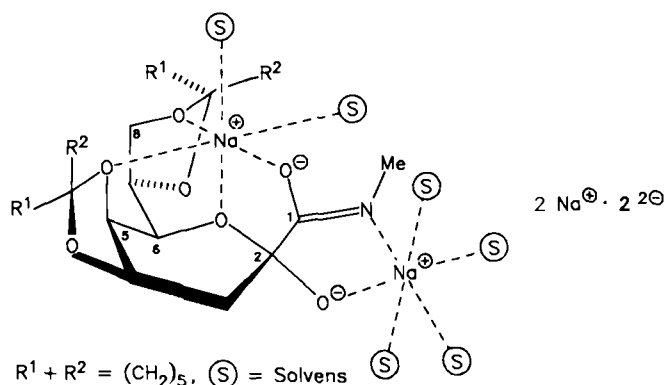
Als Edukt haben wir deshalb das 4,5:7,8-Di-O-cyclohexylidenderivat 2 von KDO gewählt, das aus  $\beta$ -lithiierten  $\alpha$ -Alkoxyacrylsäurederivaten und 2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-D-arabinose über Verbindung 1 in wenigen Stufen erhalten wird<sup>[8,9]</sup>. Verbindung 2 liegt nach den  $^1\text{H-NMR}$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

[\*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. A. Eßwein  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 55 60, 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  $2^{2-}$  (Deprotonierung der Carboxamidgruppe und der anomeren Hydroxygruppe) müßte



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

valenten Natriumhydrid als Base zum KDO-Derivat 2 und anschließender Zugabe von D-Glucose-6-O-triflat 3 als Alkylierungsmittel das  $\alpha(2-6')$ -verknüpfte Disaccharid 4 in 69% Ausbeute isoliert.  $\beta$ -Verknüpftes Produkt wurde nicht gebildet. Zur Strukturanalyse wurde 4 hydrogenolytisch debenzilyliert, 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- $\alpha$ -Glycoside überein<sup>[3]</sup> und erfüllen außerdem die Regel von Unger<sup>[11]</sup> für KDO- $\alpha$ -Glycoside.

Die anomer selektive O-Alkylierung konnte auch erfolgreich zur  $\alpha(2-6')$ -glycosidischen Verknüpfung mit dem Glucosaminderivat 5<sup>[9]</sup> und zur  $\alpha(2-6')$ -glycosidischen Verknüpfung mit dem  $\beta(1-6')$ -verknüpften Diglucosamin-derivat 6<sup>[9]</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Daten entsprechen denen von Verbindung 9.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

4, 7 und 8: 2 mmol 2 werden unter N<sub>2</sub> 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 Triflats (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 dünnschichtchromatographisch verfolgt. Zur Aufarbeitung wird über Kieselgur abfiltriert, im Vakuum eingeeengt und mit Petrolether (30–60°C)/Essigsäureethylester über Kieselgel chromatographiert.

R<sub>F</sub> (Petrolether/Essigester): 4 (1/1) 0,41; 7 (2/1) 0,60; 8 (2/1) 0,48.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4: δ = 4,42 (ddd, J<sub>eq,4'</sub> = 3,91, J<sub>ax,4'</sub> = 4,46, J<sub>4',5'</sub> = 7,33 Hz, 1 H, 4'-H), 4,30 (ddd, J<sub>6',7'</sub> = 6,59, J<sub>7',8'a</sub> = 6,34, J<sub>7',8'b</sub> = 4,88 Hz, 1 H, 7'-H), 4,17 (dd, J<sub>5',6'</sub> = 1,95 Hz, 1 H, 5'-H), 4,05 (dd, J<sub>8'a,8'b</sub> = 8,79 Hz, 1 H, 8'b-H), 4,00 (dd, 1 H, 8'a-H), 3,75 (dd, 1 H, 6'-H), 2,76 (d, J = 4,88 Hz, 3 H, NHCH<sub>3</sub>), 2,54 (dd, J<sub>3'ax,3'eq</sub> = 15,38 Hz, 1 H, 3'ax-H), 1,90 (dd, 1 H, 3'eq-H).

7: δ = 4,43 (ddd, 1 H, 4'-H), 4,31 (ddd, J<sub>6',7'</sub> = 6,34 Hz, 1 H, 7'-H), 4,16 (dd, J<sub>5',6'</sub> = 1,95, J<sub>4',5'</sub> = 7,08 Hz, 1 H, 5'-H), 4,07 (dd, J<sub>8'a,8'b</sub> = 8,55, J<sub>7',8'a</sub> = 6,35 Hz, 1 H, 8'b-H), 3,94 (dd, J<sub>7',8'a</sub> = 5,12 Hz, 1 H, 8'a-H), 3,74 (dd, 1 H, 6'-H), 2,75 (d, J = 5,13 Hz, 3 H, NHCH<sub>3</sub>), 2,46 (dd, J<sub>3'ax,3'eq</sub> = 15,14, J<sub>3'ax,4'</sub> = 5,12 Hz, 1 H, 3'ax-H), 1,91 (dd, J<sub>3'eq,4'</sub> = 3,91 Hz, 1 H, 3'eq-H).

8: δ = 4,30–4,27 (m, 2 H, 4'', 7''-H), 4,06 (m, 1 H, 8''b-H), 4,02 (dd, J<sub>5',6'</sub> = 1,96 Hz, 1 H, 5''-H), 3,94 (dd, J<sub>8'a,8'b</sub> = 8,55, J<sub>7',8'a</sub> = 5,37 Hz, 1 H, 8''a-H), 3,75 (dd, J<sub>6',7'</sub> = 5,61 Hz, 1 H, 6''-H), 2,71 (d, J = 4,88 Hz, 3 H, NHCH<sub>3</sub>), 2,46 (dd, J<sub>3'ax,3'eq</sub> = 15,38, J<sub>3'ax,4'</sub> = 4,88 Hz, 1 H, 3''ax-H), 1,82 (dd, J<sub>3'eq,4'</sub> = 3,66 Hz, 1 H, 3''eq-H).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 9: δ = 5,77 (s, br, 1 H, 5'-H), 5,68 (ddd, J<sub>3'eq,4'</sub> = 5,12, J<sub>3'ax,4'</sub> = 12,2, J<sub>4',5'</sub> = 2,93 Hz, 1 H, 4'-H), 5,54 (ddd, J<sub>7',8'a</sub> = 4,39, J<sub>7',8'b</sub> = 2,44, J<sub>6',7'</sub> = 9,28 Hz, 1 H, 7'-H), 4,81 (dd, J<sub>8'a,8'b</sub> = 12,45 Hz, 1 H, 8'b-H), 4,51 (dd, J<sub>5',6'</sub> = 0,98 Hz, 1 H, 6'-H), 4,23 (dd, 1 H, 8'a-H), 3,26 (s, 3 H, COOCH<sub>3</sub>), 2,40 (dd, J<sub>3'ax,3'eq</sub> = 12,7 Hz, 1 H, 3'ax-H), 2,32 (dd, 1 H, 3'eq-H).

8: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +9,0° (c = 0,7, CHCl<sub>3</sub>); 9: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +105° (c = 0,34, CHCl<sub>3</sub>); 10: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +67,7° (c = 0,7, CHCl<sub>3</sub>).

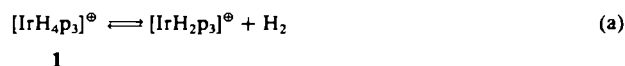
Eingegangen am 4. Mai,  
veränderte Fassung am 28. Juni 1988 [Z 2740]

## Hydrierung von Ethylen durch den H<sub>2</sub>-Komplex [Ir(H)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> – Mechanismus und Charakterisierung von Zwischenstufen\*\*

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

Die leichte Abspaltung von H<sub>2</sub> ist ein charakteristisches Merkmal von η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>-Komplexen<sup>[1]</sup>. Ist dies eine Erschwernis, wenn man die Struktur und die physikalischen Eigenschaften dieser Komplexe untersucht – alle Experimente müssen in H<sub>2</sub>-Atmosphäre und bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden –, so kann man diese Eigenschaft aber nutzen, um unter außergewöhnlich milden Bedingungen zu den noch selten ungesättigten Hydrido-Komplexen zu kommen. Die Protonierung von [IrH<sub>3</sub>p<sub>3</sub>] (p = PMe<sub>2</sub>Ph) mit HBF<sub>4</sub> führt zum Komplexkation [IrH<sub>4</sub>p<sub>3</sub>]<sup>+</sup><sup>[2]</sup>, das, wie wir nun fanden, ein intaktes H<sub>2</sub>-Molekül als Ligand enthält. Dieser Komplex ist ein guter Katalysator für die Hydrierung von Ethylen, und er ermöglichte es, Intermediate eines Katalysezyklus zu untersuchen.

Die Protonierung von [IrH<sub>3</sub>p<sub>3</sub>] mit HBF<sub>4</sub>·OEt<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt zum Komplexkation [IrH<sub>4</sub>p<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 1<sup>[2]</sup>. T<sub>1</sub>-Messungen bei -70°C in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[3]</sup> ergaben, daß in 1 ein oktaedrisch koordiniertes Ir<sup>III</sup>-Kation mit zwei H- und einem H<sub>2</sub>-Liganden vorliegt. Frühere Spekulationen<sup>[2]</sup>, in denen wir schon die gleiche Struktur für dieses Kation vorgeschlagen hatten, beruhten auf Untersuchungen seiner Reaktivität, die das Vorliegen des Gleichgewichts (a) nahelegten.



Die Addition<sup>[4]</sup> von Ethylen im Überschuß an 1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führte zu [Ir(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>p<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 2, das als BF<sub>4</sub>-Salz (cremefarbenes Pulver, 97% Ausbeute) isoliert werden konnte. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> hat diese Verbin-

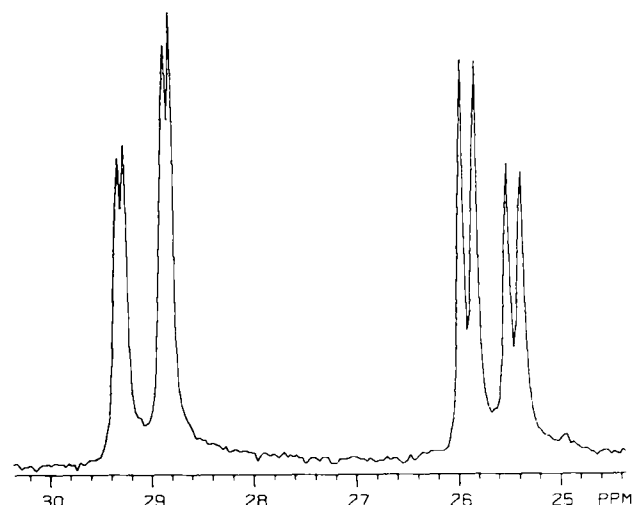


Abb. 1. <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR-Spektrum (90 MHz, 24°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) der Ethylen-Complexkationen von [Ir(<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Man erkennt zwei nicht äquivalente C-Atome bei δ = 29,1 und 25,6, wobei 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.

- [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. Matsuura, 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. EBwein, *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. Hayauchi, F. M. Unger, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 1270, 1288; F. M. Unger, D. Stix, G. Schulz, *Carbohydr. Res.* 80 (1980) 191.