

rekte Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen, NMR-Spektren^[5] und für das im Kristall chirale **5c** zusätzlich durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[4b] gesichert.

Die Entstehung und die erstaunliche Stabilität der neuartigen Bis-ylide **5** führen wir auf die Kombination der kinetisch kontrollierten Chlorotropie mit der 1,2-Dechlorierung bzw. die Tetrasilylierung der beiden carbanionoiden Zentren zurück.

Arbeitsvorschrift

Zu einem auf -110°C gekühlten Gemisch aus 200 mL Tetrahydrofuran (THF), 20 mL Diethylether, 20 mL *n*-Pentan und 20 g (87 mmol) Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan werden langsam 56.6 mL einer käuflichen 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan (87 mmol) getropft. Nach 3 h Rühren gibt man langsam eine Lösung von 29 mmol **6** in 20 mL THF zu. Nach Erwärmen unter Rühren auf Raumtemperatur (ca. 12 h) werden die leichtflüchtigen Anteile im Vakuum abgezogen. Man nimmt den Rückstand in wenig *n*-Pentan auf, filtriert und fraktioniert durch Destillation bei 0.001 Torr [**5a**: 131°C , **5b**: 136°C , **5c**: 118°C]; Ausbeute 65–70%.

Eingegangen am 18. August 1981 [Z 968]

- [1] Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.
 [2] a) E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 395; b) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 811; *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) C 17; c) E. Niecke, D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* 90 (1978) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 199; d) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72.
 [3] E. Niecke, W. Schoeller, D.-A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* 93 (1981) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 131.
 [4] a) R. Appel, M. Huppertz, A. Westerhaus, noch unveröffentlicht; b) R. Appel, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.
 [5] Ausgewählte NMR-Parameter (δ -Werte, $J(\text{P}=\text{C})$, in CDCl_3): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_3PO_4 ext.): **5a**: +198, **5b**: +174, **5c**: +167; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (TMS int.): **5a**: +81.6 (d, $J=38.2$ Hz), **5b**: +80.2 (d, $J=46.8$ Hz), **5c**: +55.6 (d, $J=71.3$ Hz).

Ein Ethylen(hydrido)wolfram-Komplex durch photoinduzierte β -Eliminierung**

Von Helmut Guido Alt* und Manfred Erwin Eichner

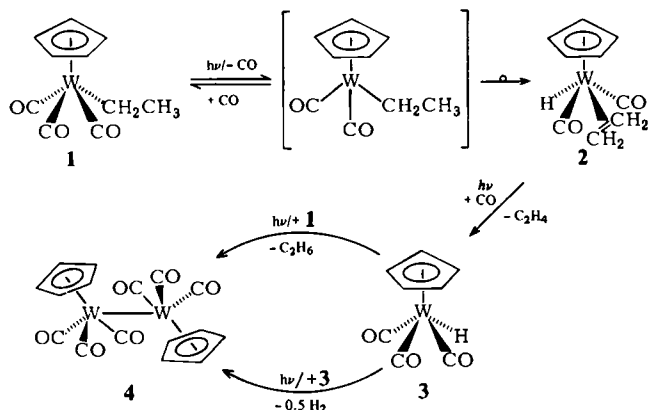
Für Alkylübergangsmetall-Komplexe mit mehr als einem C-Atom im Alkyliganden wird die β -Eliminierung als typische „Zersetzungs“-Reaktion angenommen. Solche Desalkylierungen sind für viele thermische Zersetzungen^[1] plausibel gemacht und für einige photoinduzierte Umsetzungen^[2] vermutet worden. Auf reversibler Desalkylierung beruhen bedeutende technische Prozesse mit Olefinen, z. B. homogen katalysierte Hydroformylierung, Hydrierung oder Isomerisierung.

Es gelang uns nun, bei der Photolyse des thermisch sehr beständigen Ethylkomplexes **1** in Lösung die Zwischenverbindungen **2** und **3** zu isolieren, die für eine β -Eliminierung charakteristisch sind.

Geschwindigkeitsbestimmend ist die reversible CO-Abspaltung aus **1**: Einleiten von CO verlangsamt die Photolyse drastisch; Phosphan oder Phosphit bilden Substitutionsprodukte $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{L})\text{Et}$ ^[3]. Wird das abgespaltene CO durch Gase (Ar , N_2 , H_2) kontinuierlich entfernt, steigt der Anteil an **2**; die höchste Ausbeute (6%) wurde beim Einleiten von Ethylen erzielt.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, M. E. Eichner
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Der Ethylen(hydrido)-Komplex **2** (Zers. 70°C) wurde spektroskopisch charakterisiert [IR (Pentan): $\nu(\text{CO})=1978$ s, 1903 vs cm^{-1} ; ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta=5.43$ (s, 5), 2.00 (s, br, 4), -5.71 (s, br, 1 H); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta=90.6$ (C_5H_5), 217.8 (CO), 21.1 (C_2H_4); MS: m/z 334 (M^+) bezogen auf ^{184}W]. Der Ethylenligand zeigt – ähnlich wie in $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$ und dessen Indenyl-Analogon^[4] – intramolekulare Beweglichkeit.

Daß bei der Reaktion **1**→**2** ausschließlich H_β wandert, ließ sich durch Photolyse von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CD}_2\text{CH}_3$ nachweisen: Beim Aufarbeiten konnte nur **3**, aber kein $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{D}$ entdeckt werden. Die Bildung von Ethan bei der Photolyse von **1** wird durch photoinduzierte Reaktion von **3** mit **1** erklärt. – Beim photolytischen Abbau von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$ in Lösung konnte das Analogon von **2** nicht isoliert, aber IR-spektroskopisch [$\nu(\text{CO})=1985$ s, 1901 vs] beobachtet werden.

Arbeitsvorschrift

2 (alle Arbeiten unter Ar mit wasserfreien Lösungsmitteln): 1300 mg (3.6 mmol) **1** in 250 mL Pentan wurden bei -20°C mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanovia L 450 W) 10 min bestrahlt, während Ethylen eingeleitet wurde. Das Filtrat der Suspension wurde auf eine Fritte gegeben, die 5 cm hoch mit Silicagel beschichtet war. Mit Pentan ließen sich bei -10°C **1** und **2** eluieren. Fraktionierende Kristallisation bei -78°C ergab **2** als braune Kristalle (75 mg \pm 6%).

Eingegangen am 10. Juni 1981 [Z 966]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 121

- [1] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* 76 (1976) 219; b) R. R. Schrock, G. W. Parshall, *ibid.* 76 (1976) 243; c) M. H. Chisholm, D. A. Haitko, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6262.
 [2] a) D. G. Kalina, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3877; b) H. G. Alt, M. Herberhold, M. D. Rausch, B. H. Edwards, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1070; c) R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1727.
 [3] H. G. Alt, M. E. Eichner, *J. Organomet. Chem.* 212 (1981) 397.
 [4] a) H. G. Alt, J. A. Schwärzle, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) C 65; b) C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1845.

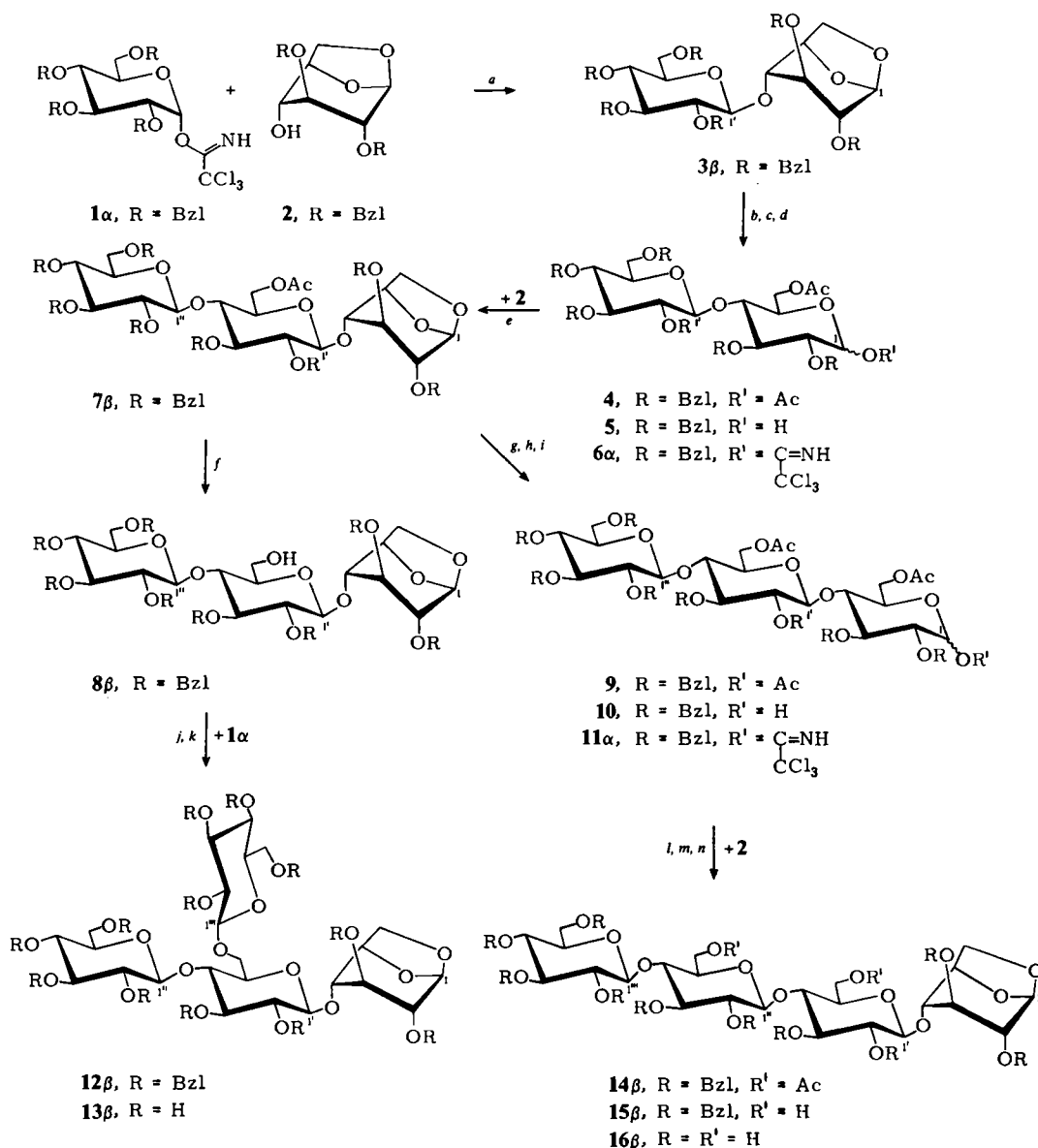
Synthese von linearen und verzweigten Cellotetraosen**

Von Richard R. Schmidt* und Josef Michel

Für den Aufbau von Oligosacchariden sind allgemein anwendbare, effiziente Synthesen von 1,2-*trans*- β -Glycopy-

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 1. a: 0.05 Äquiv. BF₃·OEt₂ in CH₂Cl₂, -38°C, 2.0 h; Ausb. 90% **3β**:**3α** ≈ 10:1. - b: CF₃COOH in HOAc/Ac₂O, RT, 2.5 h; Ausb. 84% **4** (α,β-Gemisch). - c: C₆H₅CH₂NH₂ in Et₂O, RT, 1.5 h; Ausb. 90% **5**. - d: Cl₃CCN/NaH in CH₂Cl₂, RT, 3 h; Ausb. 93% **6α**:**6β** ≈ 11:1. - e: 0.1 Äquiv. BF₃·OEt₂ in CH₂Cl₂, -40°C, 2 h; Ausb. 57% **7β**. - f: NaOMe in MeOH/Et₂O, RT, 5 h; Ausb. 96% **8β**. - g: CF₃COOH in HOAc/Ac₂O, RT, 2.5 h; Ausb. 76% **9** (α,β-Gemisch). - h: C₆H₅CH₂NH₂, RT, 2.5 h; Ausb. 80% **10**. - i: Cl₃CCN/NaH in CH₂Cl₂, RT, 5 h; Ausb. 96% **11α**:**11β** ≈ 5:1. - j: 0.1 Äquiv. BF₃·OEt₂ in CH₂Cl₂, -35°C, 2.5 h; Ausb. 70% **12β**:**12α** ≈ 6:1. - k: Pd-Schwarz/H₂ in MeOH/CH₃COOEt/HOAc; Ausb. 96% **13β**. - l: 0.5 Äquiv. BF₃·OEt₂ in CH₂Cl₂, -35°C, 5 h; Ausb. 40% **14β**. - m: NaOMe in MeOH/Et₂O, RT, 4 h; Ausb. 95% **15β**. - n: Pd-Schwarz/H₂ in MeOH/CH₃COOEt/HOAc; Ausb. 92% **16β**. - Bzl = Benzyl.

ranosiden erforderlich^[1]. Ausschließlich β-D-Glucopyranoside werden ausgehend vom α-Trichloracetimidat der 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-glucopyranose erhalten^[2]. Wir fanden nun, daß die bequem zugänglichen, isolierbaren, aber sehr reaktiven α-Trichloracetimide **1α**, **6α** und **11α** mit nicht zur Nachbargruppenbeteiligung befähigten Benzylschutzgruppen ebenfalls mit hoher β-Selektivität reagieren^[3]. Die einfache Durchführung der einzelnen Reaktionsschritte in präparativem Maßstab ermöglicht z. B. die stufenweise Synthese der verzweigten und linearen Cellooligosaccharide **12β** und **13β** bzw. **14β**, **15β** und **16β** (Schema 1)^[4]. Dabei hergestellte Zwischenstufen sind vielseitig verwendbare Bausteine für Blocksynthesen^[5].

Eingegangen am 6. Mai 1981 [Z 960]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 78

- [1] R. U. Lemieux, O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.* 82 (1980) 195, zit. Lit.
- [2] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 731.
- [3] J. Michel, geplante Dissertation, Universität Konstanz.
- [4] (1-3)-β-verknüpfte Oligomere, die dieses Grundgerüst enthalten, haben interessante chemotherapeutische Eigenschaften: K. Tabata, W. Ito, T. Kojima, *Carbohydr. Res.* 89 (1981) 121.
- [5] H. Paulsen, A. Bünsch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 902.