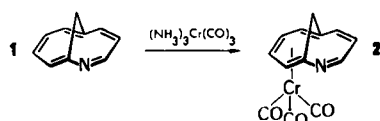


[6] T.-L. Ho, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 88 (1976) 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 774; M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 315. Diese Methode ermöglichte die Herstellung des sehr labilen 1H-Azepins: E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler, H. Stegelmeier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1016.

Tricarbonyl-2,7-methanoaza[10]annulenchrom(0)**

Von Günter Hilken, Tonio Kinkel, Michael Schwamborn, Johann Lex, Hans Schmickler und Emanuel Vogel*

2,7-Methanoaza[10]annulen **1**^[1], das als aromatisches 10 π -Analogon des Pyridins zu betrachten ist^[2], läßt bei der Umsetzung mit Carbonylchrom-Verbindungen σ - und/oder π -Koordination erwarten. Eine durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms vermittelte Komplexbildung entspräche den Verhältnissen beim Pyridin und Chinolin und würde zu einem Komplex mit σ -Bindung zwischen Chrom und Stickstoff^[3] führen. Fungiert hingegen das 10 π -Elektronensystem als Donor, so sollte ein dem Tricarbonyl-1,6-methano[10]annulenchrom(0) **3**^[4] entsprechender π -Komplex entstehen, in dem die (CO)₃Cr-Gruppe sehr wahrscheinlich gemäß **2** an den heteroatomfreien Teil des Annulenchroms gebunden ist.



Wir erhielten aus **1** und Triamintricarbonylchrom (Molverhältnis 1:2) in siedendem Hexan (72 h) den π -Komplex **2** in tiefroten Nadeln [nach Chromatographie an Aluminiumoxid und Umkristallisation aus Hexan; sintert ab 120 °C; Ausb. 20% bez. auf umgesetztes **1**; IR (*n*-Hexan): 1997, 1941, 1905 cm⁻¹ (CO)]. Das an der Luft beständige **2** ist unseres Wissens der erste Übergangsmetall- π -Komplex eines Aza[4n+2]annulens mit n > 1^[5].

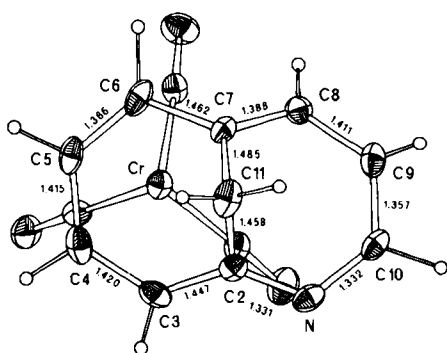


Fig. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Bindungslängen [Å]. C2—C11—C7 94.8°; C2...C7 2.168 Å.

Die aus den ¹H-NMR-Parametern von **2** gefolgerte unsymmetrische Bindung der (CO)₃Cr-Gruppe an den heteroatomfreien Teil des Annulenchroms in *anti*-Position zur CH₂-Brücke wird durch die Röntgen-Strukturanalyse untermauert (Fig. 2). Sind im Komplex **3**^[4] (angenäherte m-

Symmetrie) die Abstände des Metallatoms zu C3, C4, C5 und C6 nahezu gleich (2.194 bis 2.215 Å), so variieren sie in **2** erheblich (2.154 bis 2.230 Å). Noch stärker unterscheiden sich in **2** die Chromabstände zu C2 und C7 (2.69 bzw. 2.40 Å). In diesen und anderen relevanten Strukturdaten kommt zum Ausdruck, daß die schon in **1** angedeutete Verdrilling der Annulenchrom-Teile gegeneinander sich im Komplex verstärkt hat. Bemerkenswerterweise ist bei **2** der Brückenbindungswinkel (und somit der transannuläre Abstand zwischen C2 und C7) gegenüber dem von **1** nur unwesentlich verändert, wogegen bei **3** der genannte Winkel im Vergleich zu dem im freien Liganden merklich kleiner ist. Die Delokalisierung des 10 π -Elektronensystems von **1** bleibt bei der Komplexbildung erhalten, denn die Bindungslängen im Aza[10]annulenchrom von **2** lassen ungeachtet des Befundes, daß sich die Längen der C8—C9- und C9—C10-Bindungen relativ stark unterscheiden, keine Alternanz erkennen. Die C—C-Bindungslängen im komplexierten Ringteil stimmen mit den entsprechenden Bindungslängen bei **3** gut überein, während die N—C-Bindungslängen (wie auch in Derivaten von **1**^{[2])} nahezu völlig gleich und pyridinartig sind. In Analogie zu **3** ist **2** somit als aromatisch zu bezeichnen.

Die Tendenz von **1**, die π - gegenüber der σ -Komplexbildung zu bevorzugen, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß **1** eine um nicht weniger als zwei pK_a-Einheiten geringere Basizität als Pyridin oder Chinolin aufweist.

Eingegangen am 28. Juni 1982 [Z. 79]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1622–1629

- [1] M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devrout, E. Vogel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 853; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1015.
- [2] Zur Röntgen-Strukturanalyse von 3-Brom-2,7-methanoaza[10]annulen siehe R. Destro, M. Simonetta, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2863; inzwischen liegen Strukturdaten auch von 2,7-Methanoaza[10]annulen-3-carbonsäure und -9-carbonsäureamid vor (J. Lex, unveröffentlicht).
- [3] W. Hieber, F. Mühlbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221 (1935) 337; W. Hieber, W. Abeck, H. K. Platzer, *ibid.* 280 (1955) 252; W. Strohmeyer, G. Matthias, D. von Hobe, *Z. Naturforsch. B* 15 (1960) 813.
- [4] a) E. O. Fischer, H. Rühle, E. Vogel, W. Grimme, *Angew. Chem.* 78 (1966) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 518; b) H. Günther, R. Wenzl, W. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3808; c) P. E. Baikie, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. A* 1969, 328; d) die Annulenchrom-Atome in 1,6-Methano[10]annulen und in Tricarbonyl-1,6-methano[10]annulenchrom(0) **3** wurden zum Vergleich so numeriert wie die in **1** und **2**.
- [5] Zur Bildung von Carbonylchrom- π -Komplexen von Pyridinen siehe H.-G. Biedermann, K. Öfele, J. Tajtelbaum, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 321. Wir danken Dr. K. Öfele für Diskussionsbeiträge.

α -Verknüpfte Disaccharide aus O-(β -D-Glycopyranosyl)-trichloracetimidaten mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat als Katalysator**

Von Richard R. Schmidt* und Gerhard Grundler

Die stereoselektive Knüpfung glycosidischer Bindungen ohne Verwendung von Halogenosen und ohne Schwermetallsalz-Katalysatoren ist für effiziente Glycosid- sowie Di-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, G. Hilken, T. Kinkel, Dr. M. Schwamborn, Dr. J. Lex, Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

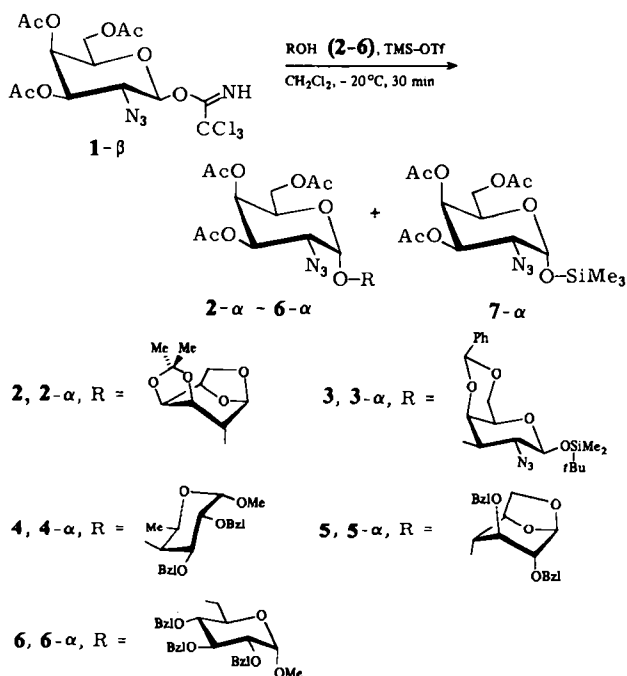
[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

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

[**] Glycosylimidate, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. – 5. Mitteilung: R. R. Schmidt, M. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 409.

und Oligosaccharid-Synthesen von Interesse^[1]. Die problemlos zugänglichen *O*-(α -D-Glycosyl)-trichloracetimide der benzylgeschützten D-Gluc-, D-Galacto- und D-Xylopyranose sowie des D-Glucopyranuronsäureesters können säurekatalysiert in guten Ausbeuten überwiegend oder ausschließlich zu β -verknüpften Glycosiden, sowie zu β -verknüpften Di- und Oligosacchariden umgesetzt werden^[2].

Wir haben nun gefunden, daß *O*-(β -D-Glycosyl)-trichloracetimide mit Glycopyranosiden, die eine freie OH-Gruppe enthalten, in Gegenwart von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMS-OTf) als Katalysator^[3] in guten Ausbeuten zu α -verknüpften Disacchariden reagieren. Das aus 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy-D-galactose^[5] mit Trichloracetonitril direkt zugängliche β -Trichloracetimidat 1- β (CH_2Cl_2 , K_2CO_3 , Raumtemperatur, 1,5 h; Ausb.: 55%; $[\alpha]_{578}^{22} - 4.8$, $c = 1$, CHCl_3) setzt sich mit den 2-, 3- und 4-ungeschützten Glycopyranosiden 2-5 und TMS-OTf (Imidat: Alkohol : TMS-OTf = 1.1 : 1.0 : 0.04) ausschließlich zu den biologisch wichtigen α -verknüpften Disacchariden 2- α -5- α um^[6] (Ausb., $[\alpha]_{578}^{22}$: 2- α : 53%, +95.2; 3- α : 70%, +102.2; 4- α : 56%, +151.6; 5- α : 40%, +23.6). Erwartungsgemäß wurde mit dem D-Glucopyranosid 6, das eine primäre OH-Gruppe enthält, unter gleichen Bedingungen zwar eine höhere Ausbeute, aber eine geringere α -Selektivität (Ausb.: 80%; 6- α : 6- β = 4:1; 6- α : $[\alpha]_{578}^{22} + 112.2$, $c = 1$, CHCl_3) erhalten^[6]. Als Nebenprodukt tritt bei diesen Reaktionen unter anderem das Trimethylsilyl- α -D-galactopyranosid 7- α auf, aus dem jedoch 1- β zurückgewonnen werden kann.



Mechanistisch ist von Interesse, daß TMS-OTf-katalysiert auch das durch Basekatalyse aus 1- β zugängliche α -Trichloracetimidat 1- α (CH_2Cl_2 , NaH, Raumtemperatur, 1 h; Ausb. 80%, $[\alpha]_{578}^{22} + 103.6$, $c = 1$, CHCl_3) mit 2 ausschließlich zum α -verknüpften Disaccharid 2- α (Ausb.: 50%) reagiert.

Eingegangen am 17. Mai,
in erweiterter Fassung am 23. Juli 1982 [Z 47]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1707-1714

[1] Eine Möglichkeit ist die Disaccharidbildung durch 1-*O*-Alkylierung: R. R. Schmidt, U. Moering, M. Reichrath, *Chem. Ber.* 115 (1982) 39, zit. Lit.

- [2] a) R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 731; b) 94 (1982) 77 bzw. 21 (1982) 77; c) R. R. Schmidt, G. Grundler, *Synthesis* 1981, 885; d) R. R. Schmidt, 1. Eur. Symp. Carbohydr. Glycoconjugates, Wien 1981.
[3] Kürzlich wurde TMS-OTf als Kupplungsreagens für die Synthese von β -D-Glycosiden vorgeschlagen: a) T. Ogawa, K. Beppu, S. Nakabayashi, *Carbohydr. Res.* 93 (1981) C6; b) siehe [6a], S. 195.
[5] Herstellung von 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy-D-galactose durch Azidonitrirung des entsprechenden Galactals nach R. U. Lemieux und R. M. Ratcliffe (*Can. J. Chem.* 57 (1979) 1244).
[6] a) H. Paulsen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 155; b) H. Paulsen, A. Bünsch, *Carbohydr. Res.* 100 (1982) 143.

(2,9:6,12- η -2,3,5,6-Tetrakis(methylen)-bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen, eine isolierbare Bis(olefin)zirconium(II)-Verbindung**

Von Gerhard Erker*, Klaus Engel und Pierre Vogel

Die Gleichgewichtsbeziehung zwischen Bis(olefin)übergangsmetall-Komplexen und Metallacyclopentanen ist von großer Bedeutung für die Entwicklung metallkatalysierter Prozesse zur Umwandlung olefinischer Substrate^[1b]. Wegen der raschen Umlagerung zu den begünstigten Metallacyclen konnten Bis(olefin)komplexe von Metallen der IV. Nebengruppe im Gegensatz zu denen anderer Übergangsmetalle bisher nicht nachgewiesen werden^[3]. Durch Verwendung des olefinischen Liganden 2,3,5,6-Tetrakis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan 6^[7a] ist es gelungen, den unseres Wissens ersten bei Raumtemperatur isolierbaren Bis(olefin)zirconocen-Komplex herzustellen.

Durch photochemisch induzierte reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen^[5] in situ erzeugtes Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II) reagiert mit 6 unter Koordinierung der 1,4-Dien-Einheit zur Titelverbindung 7. Das in den verwendeten aromatischen Solventen nur mäßig lösliche 7 ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich; Sauerstoff wie auch Halogenalkane setzen den Liganden 6 frei. Erhitzen von 7 (Benzol, 60 °C, $\tau_{1/2} \approx 5$ min) führt zur Bildung des Isomers 8, bei dem eine der beiden konjugierten Dien-Einheiten von 6 an die Zirconocen-Gruppe gebunden ist. Durch Bestrahlung (HPK 125, Pyrex-Filter) von 8 in Benzol bei Raumtemperatur kann der Bis(olefin)zirconocen-Komplex 7 quantitativ zurückgewonnen werden.

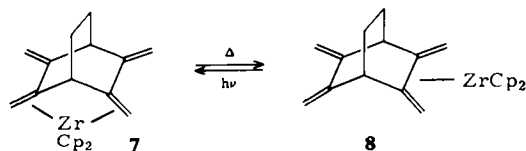


Tabelle 1 und 2 (Auszug). ^1H - ^{13}C -NMR-Daten der Zirconocenkomplexe 7 und 8 [a].

	7	8
$=\text{CH}_2$ (frei)	4.46, 4.39 br. s (<1) [96.2 t (157)]	5.13, 4.60 br. s (<1) [103 t (158)]
$=\text{CH}_2$ (kompl.)	2.30, -0.02 d (3.6) [17.8 t (152)]	2.51, 0.14 d (11.0) [45.4 dd (130; 145)]
Cp	5.07, 4.68 [104.0, 104.5]	5.50, 5.30 [104.0, 106.0]

[a] C_6D_6 , δ rel. TMS, $^2J_{\text{HH}}$ [$^1J_{\text{CH}}$] in Hz.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, K. Engel
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1
Prof. Dr. P. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.