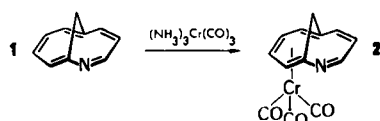


[6] T.-L. Ho, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 88 (1976) 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 774; M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 315. Diese Methode ermöglichte die Herstellung des sehr labilen 1H-Azepins: E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler, H. Stegelmeier,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

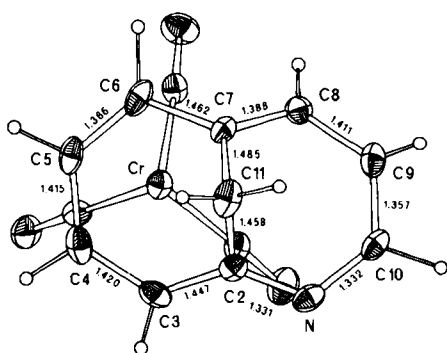


Fig. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Bindungslängen [Å]. C2—C11—C7 94.8°; C2...C7 2.168 Å.

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.