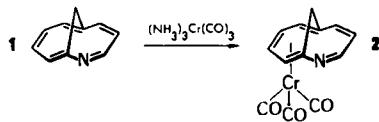


- [6] T.-L. Ho, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 88 (1976) 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 774; M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 315. Diese Methode ermöglichte die Herstellung des sehr labilen 1H-Azepins: E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler, H. 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<sup>[1]</sup>, das als aromatisches 10π-Analogon des Pyridins zu betrachten ist<sup>[2]</sup>, 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<sup>[3]</sup> führen. Fungierte hingegen das 10π-Elektronensystem als Donor, so sollte ein dem Tricarbonyl-1,6-methano[10]annulenchrom(0) 3<sup>[4]</sup> entsprechender π-Komplex entstehen, in dem die (CO)<sub>3</sub>Cr-Gruppe sehr wahrscheinlich gemäß 2 an den heteroatomfreien Teil des Annulenrings gebunden ist.



Wir erhielten aus 1 und Triammintricarbonylchrom (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<sup>-1</sup> (CO)]. Das an der Luft beständige 2 ist unseres Wissens der erste Übergangsmetall-π-Komplex eines Aza[4n+2]annulens mit n > 1<sup>[5]</sup>.

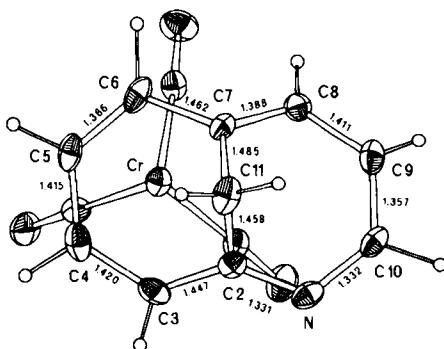


Fig. 2. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Bindungslängen [Å]. C2—C11—C7 94.8°; C2—C7 2.168 Å.

Die aus den <sup>1</sup>H-NMR-Parametern von 2 gefolgerete unsymmetrische Bindung der (CO)<sub>3</sub>Cr-Gruppe an den heteroatomfreien Teil des Annulenrings in *anti*-Position zur CH<sub>2</sub>-Brücke wird durch die Röntgen-Strukturanalyse untermauert (Fig. 2). Sind im Komplex 3<sup>[4]</sup> (angenäherte m-

[\*] 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.

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 Annulenring-Teile gegeneinander sich im Komplex verstärkt hat. Bemerkenswerterweise ist bei 2 der Brückenbindungswinkel (und somit der transanulare 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 10π-Elektronensystems von 1 bleibt bei der Komplexbildung erhalten, denn die Bindungslängen im Aza[10]annulenring 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<sup>[2]</sup>) 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<sub>a</sub>-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. Devrouet, 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. Strohmeier, 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 Annulenring-Atome in 1,6-Methano[10]annulen und in Tricarbonyl-1,6-methano[10]annulenchrom(0) 3 wurden zum Vergleich so nummeriert 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. 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.