

Tabelle 1. Einige Daten der Verbindungen 5–16.

Verb.	Fp [°C]	[α] _D [a]	¹ H-NMR [b]	¹³ C-NMR [c]
5	107–109	+ 29 [c]	1.68 [d]	20.9 [d]
6	95–96	+ 64	1.72	21.8
7	112–113	– 57	1.73	22.1
8	85	– 71	1.69	22.1
9	168–170	+209 [c]	1.43 [d]	31.8 [d]
10	Sirup	+154	1.55	31.9
11	Sirup	+106	1.55	32.0
12	118	+ 21	1.65	32.3
13	Sirup	+192	1.52	
14	Sirup	+126	1.44	
15	Sirup	+140	1.46	
16	Sirup	+ 33	1.43	

[a] In Chloroform. [b] C–CH₃, in CDCl₃, TMS int., δ-Werte. [c] C–CH₃, in Pyridin, δ-Werte. [d] In [D₆]Dimethylsulfoxid.

Die hydrogenolytische Ringöffnung der diastereomeren α-Methylbenzylidenacetale mit LiAlH₄–AlCl₃^[6] verläuft regio- und stereoselektiv. Die (R)-Isomere 6 und 7 ergaben ausschließlich die 4-O-(α-Methylbenzyl)-Derivate 13 bzw. 14, während die (S)-Isomere 10 und 11 zu den 6-O-(α-Methylbenzyl)-Derivaten 15 bzw. 16 führten. In beiden Fällen entstand nur einer der beiden möglichen diastereomeren Ether; die Konfiguration der neuen Chiralitätszentren ist noch nicht geklärt. Die Regioselektivität erinnert an die Resultate bei der Reduktion der fünfgliedrigen *exo*- und *endo*-Benzylidenacetale von Kohlenhydraten^[6].

Durch die Hydrogenolyse der geschützten Acetale 10 und 11 mit LiAlH₄–AlCl₃ eröffnet sich ein neuer Weg zur Herstellung von Glucopyranosiden, die selektiv an Position 4 ungeschützt sind.

Eingegangen am 18. März,
in veränderter Fassung am 28. Dezember 1982 [Z 416]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 254–263

- [1] M. E. Evans, F. W. Parrish, L. Long, *Carbohydr. Res.* 3 (1967) 453; B. C. Lipshutz, M. C. Morey, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2419.
 [2] N. Baggett, J. M. Duxbury, A. B. Foster, J. M. Webber, *Carbohydr. Res.* 1 (1965) 22.
 [3] W. F. Bailey, H. Connon, E. L. Eliel, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2202, zit. Lit.

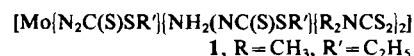
- [4] P. J. Garegg, B. Lindberg, I. Kvarnström, *Carbohydr. Res.* 77 (1979) 71.
 [6] A. Lipták, P. Fügedi, P. Nánási, *Carbohydr. Res.* 51 (1976) C 19, zit. Lit.

[Mo{N₂C(S)SC₂H₅}[NH₂NC(S)SC₂H₅][(CH₃)₂NCS₂]₂] – ein schwefelreicher, siebenfach koordinierter Diazenido-hydrazido(1–)-molybdän-Komplex**

Von Rainer Mattes* und Heinz Scholand

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

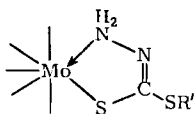
Hydrazido(2–)- und Diazenido-Komplexe des Molybdäns sind vermutlich Zwischenprodukte bei der Reduktion von koordiniertem Distickstoff; sie können unter anderem durch Umsetzung von Oxomolybdänverbindungen mit di-substituierten bzw. monosubstituierten Hydrazinen hergestellt werden^[1a]. Für die zu Hydrazido(2–)-Komplexen führende Reaktion wurde kürzlich ein plausibler Mechanismus postuliert^[1b], hingegen ist der Ablauf der Reaktion zu den Diazenido-Komplexen noch weitgehend ungeklärt (als Zwischenprodukte kommen Hydrazido(1–)-Komplexe M–NHNHR in Frage, die durch Luftsauerstoff oxidiert werden könnten^[1]). Wir haben jetzt bei der Umsetzung von MoO₂(R₂NCS₂)₂ (R₂NCS₂ = *N,N*-Dialkyldithiocarbamat) mit Alkyldithiocarbazaten NH₂NHC(S)SR' „gemischte“ Diazenido-Hydrazido-Komplexe der Zusammensetzung



mit R = CH₃, C₂H₅ und R' = CH₃, C₂H₅ erhalten^[2]. In ihnen ist der Hydrazido(1–)-Ligand nicht einzähnig (–NHNHR), sondern als *N,S*-Chelat gebunden^[3]:

[*] Prof. Dr. R. Mattes, H. Scholand
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

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



Eine Weiteroxidation zum Bis(diazenido)-Komplex wurde nicht beobachtet.

Die neuen Verbindungen sind diamagnetisch, Molybdän liegt als Zentralatom in der formalen Oxidationsstufe +IV vor. Die 18-Elektronenregel wird erfüllt; Diazenido- und Hydrazido-Ligand fungieren als 3e-Donoren. Im IR-Spektrum (KBr) von **1** erscheinen NH₂-Valenzschwingungen bei 3180 und 3140 cm⁻¹; die scharfe Bande mittlerer Intensität bei 1577 cm⁻¹ ordnen wir ν(N=N) und die sehr starke, breite Bande bei 1540–1520 cm⁻¹ der Schwingung ν(C=N) zu. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt neben den Multipllett-Signalen der NCH₃-, -CH₂- (2 Quartetts) und CCH₃-Gruppen ein Singulett bei δ = 7.16 für die NH₂-Protonen.

Wie eine Röntgen-Strukturanalyse an **1** ergab (vgl. Fig. 1), ist das zentrale Molybdänatom verzerrt pentagonal-bipyramidal koordiniert. Der Chelatring des Hydrazido(1-)-Liganden liegt in der äquatorialen Ebene, ebenso drei der vier Schwefelatome der beiden Me₂NCS₂-Liganden; das restliche Schwefelatom und der Diazenido-Ligand besetzen die beiden Spitzen des Koordinationspolyeders. Die Mo-Diazenido-Gruppe ist fast linear (Mo–N1–N2: 178(1)°); die Abstände Mo–N1 (177(1) pm) und N1–N2 (121(1) pm) weisen auf Mehrfachbindungsanteile und auf eine weitgehende Elektronendelokalisation hin; der Abstand N2–C beträgt 136(1) pm, der Winkel N1–N2–C 120(1)°. Die Gerüstatome des Diazenido-Liganden befinden sich wie auch die des Hydrazido-Liganden jeweils in einer Ebene. Der N–N-Abstand im Chelatring des letzteren beträgt 145(1) pm, der C–N-Abstand entspricht mit 123(1) pm der Formulierung als Doppelbindung und der Mo–N-Abstand (Aminogruppe) mit 225.0(8) pm einer normalen koordinativen Bindung^[4]. Die Mo–S-Abstände in der äquatorialen Ebene variieren zwischen 246.4(4) und 252.6(4) pm; Mo–S_{ax} ist infolge des von N1 ausgehenden *trans*-Effektes länger (256.2(4) pm).

Unsere Strukturuntersuchung zeigt, daß unterschiedliche Substituenten an N2 die Bindungsverhältnisse in der Diazenidogruppe und damit die Reaktionsfähigkeit der Stickstoffatome entscheidend beeinflussen. So betragen im

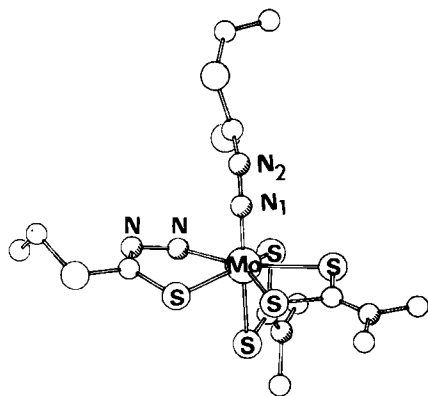


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes **1** im Kristall. Raumgruppe Pbcu, $a = 1509.2$, $b = 2217.4$, $c = 1424.7$ pm, $Z = 8$; 3076 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, 253 Parameter, $R = 0.075$, $R_w = 0.085$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50315, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diazenido-Komplex [Mo(Me₂NCS₂)₃][N₂C(O)OEt] mit dem elektronegativeren Ethoxycarbonylsubstituenten die Abstände Mo–N1 und N1–N2 173.2(5) bzw. 127.4(7) pm^[5].

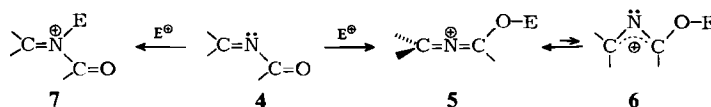
Eingegangen am 15. Oktober 1982 [Z 178]

- [1] a) M. W. Bishop, G. Butler, J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1843; b) P. L. Dahlstrom, J. R. Dilworth, P. Shulman, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 933.
- [2] Arbeitsvorschrift zur Synthese von **1**: Unter Inertgas wird eine Suspension von 3.25 mmol MoO₂(Me₂NCS₂)₂ und 16 mmol NH₂NHC(S)SEt in 60 mL Methanol bei Raumtemperatur 4 Tage gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich dabei von gelb nach rotbraun. Das Rohprodukt wird abfiltriert und aus CH₃OH/CH₂Cl₂ umkristallisiert; Ausbeute ca. 51%.
- [3] Vgl. H. Weber, R. Mattes, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2833 und zit. Lit.
- [4] B. Spivack, Z. Dori, *Coord. Chem. Rev.* 17 (1975) 99.
- [5] G. Butler, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta* 30 (1978) L287.

Reaktionen von *N*-Methylencarbonsäureamiden mit Elektrophilen: 1-Alkoxy-2-aza-allenium-Salze und *N*-Acyl(methylen)ammonium-Salze**

Von Ernst-Ulrich Würthwein*, Rainer Kupfer und Claus Kaliba

N-Methylencarbonsäureamide **4**^[4] sind wie die einfachen Carbonsäureamide ambidente Nucleophile, die am Sauerstoff- oder am Stickstoffatom elektrophil angegriffen werden können. Alkylierung am Sauerstoffatom läßt als Produkte 1-Alkoxy-2-aza-allenium-Salze **5** oder 1-Alkoxy-2-aza-allyl-Kationen **6** erwarten; Angriff am Stickstoffatom sollte zu *N*-Acyl(methylen)ammonium-Salzen **7** führen^[5].



Die vom Diphenylmethanimin abgeleiteten *N*-Methylencarbonsäureamide **8a**, **b** wurden mit Oxonium-Salzen alkyliert und mit starken Säuren protoniert. Alle Produkte sind stabile, hygroskopische, kristalline Feststoffe, die rein isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten (Tabelle 1). Die Alkylierungsprodukte **9a**, **b** haben nach

Tabelle 1. Physikalische Daten und Ausbeuten der Verbindungen **9**, **10** und **11**.

Verb.	IR ν [cm ⁻¹]	¹³ C-NMR [δ-Werte] [c] C=N NCO	CH ₂	Fp [°C]	Ausb. [%]
8a	1640, 1690[a]	164.11 184.83	—	43.5–44	71
8b	1620, 1650[b]	167.41 179.19	—	153.5–154.5	63
9a	1585, 1700[b]	168.33/173.31 [d]	71.65	97–102 (Zers.)	66
9b	1585, 1695[b]	169.67/176.22 [d]	73.32	158–159.5 (Zers.)	45
10a	1580, 1758[b]	189.68 170.00	—	113–117 (Zers.)	70
		188.20 169.81 [e]			
10b	1600, 1735[b]	190.44 166.63	—	109–114 (Zers.)	63
11	1585, 1725[b]	188.92 171.36	55.33	126–129 (Zers.)	64

[a] In CHCl₃. [b] In Nujol. [c] 25.15 MHz, 25 °C, Solvens: CDCl₃ (**8a**, **b**, **9a**); CD₃NO₂ (**9b**, **10a**, **b**, **11**). [d] Zuordnung ungeklärt. [e] Solvens: SO₂, –70 °C, CF₃SO₃H-Überschuß.

[*] Dr. E.-U. Würthwein, R. Kupfer, C. Kaliba
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

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