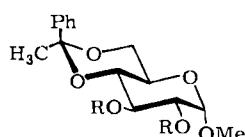
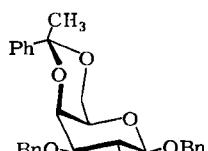
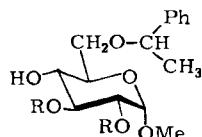


1, $R^1 = R^3 = R^5 = H$; $R^2 = OMe$; $R^4 = OH$
2, $R^1 = R^5 = H$; $R^2 = OMe$; $R^3 = Me$; $R^4 = OH$
3, $R^1 = R^5 = H$; $R^2 = OMe$; $R^3 = Bn$; $R^4 = OH$
4, $R^2 = R^4 = H$; $R^1 = OBN$; $R^3 = Bn$; $R^5 = OH$



12
 $Bn = PhCH_2$



15, $R = Me$; **16**, $R = Bn$

Tabelle 1. Einige Daten der Verbindungen 5–16.

Verb.	Fp [°C]	$[\alpha]_D$ [a]	1H -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] $C-CH_3$, in $CDCl_3$, TMS int., δ -Werte. [c] $C-CH_3$, in Pyridin, δ -Werte. [d] In D_6 Dimethylsulfoxid.

Die hydrogenolytische Ringöffnung der diastereomeren α -Methylbenzylidenacetale mit $LiAlH_4-AlCl_3$ ^[6] verläuft regio- und stereoselektiv. Die (R)-Isomere **6** und **7** ergeben 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** führen. 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 $LiAlH_4-AlCl_3$ 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.

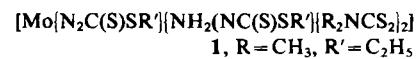
[4] P. J. Garegg, B. Lindberg, I. Kvarnström, Carbohydr. Res. 77 (1979) 71.
[6] A. Lipták, P. Fügedi, P. Nánási, Carbohydr. Res. 51 (1976) C 19, zit. Lit.

[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

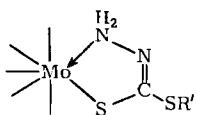
Hydrazido(2–)- und Diazenido-Komplexe des Molybdäns sind vermutlich Zwischenprodukte bei der Reduktion von koordiniertem Distickstoff; sie können unter anderem durch Umsetzung von Oxomolybdänverbindungen mit disubstituierten bzw. monosubstituierten Hydrazinen hergestellt werden^[1a]. Für die zu Hydrazido(2–)-Komplexen 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^[1c]). Wir haben jetzt bei der Umsetzung von $MoO_2(R_2NCS_2)_2$ ($R_2NCS_2 = N,N$ -Dialkyldithiocarbamat) mit Alkyldithiocarbazaten $NH_2NHC(S)SR'$ „gemischte“ Diazenido-Hydrazido-Komplexe der Zusammensetzung



mit $R = CH_3$, C_2H_5 und $R' = CH_3$, C_2H_5 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 NH_2 -Valenzschwingungen bei 3180 und 3140 cm^{-1} ; die scharfe Bande mittlerer Intensität bei 1577 cm^{-1} ordnen wir $\nu(\text{N}=\text{N})$ und die sehr starke, breite Bande bei 1540–1520 cm^{-1} der Schwingung $\nu(\text{C}=\text{N})$ zu. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt neben den Multiplett-Signalen der NCH_3 -, $-\text{CH}_2-$ (2 Quartette) und CCH_3 -Gruppen ein Singulett bei $\delta = 7.16$ für die NH_2 -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 Me_2NCS_2 -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) $^\circ$); 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) $^\circ$. 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

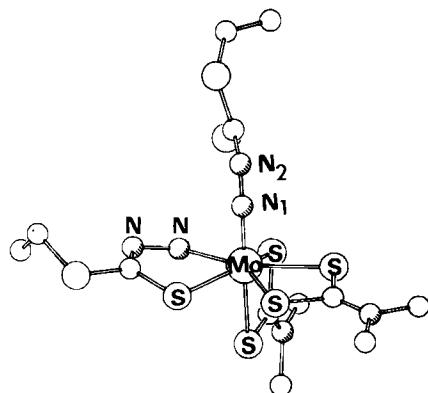


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes **1** im Kristall. Raumgruppe Pbca, $a = 1509.2$, $b = 2217.4$, $c = 1424.7$ pm, $Z = 8$; 3076 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, 253 Parameter, $R = 0.075$, $R_w = 0.085$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie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

Diazenido-Komplex $[\text{Mo}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3(\text{N}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt})]$ mit dem elektronegativeren Ethoxycarbonylsubstituenten die Abstände Mo–N1 und N1–N2 173.2(5) bzw. 127.4(7) pm^[5].

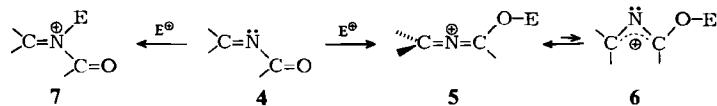
Eingegangen am 15. Oktober 1982 [Z 178]

- [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 $\text{MoO}_2(\text{Me}_2\text{NCS})_2$ und 16 mmol $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{Et}$ 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 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ umkristallisiert; Ausbeute ca. 51%.
- [3] Vgl. H. Weber, R. Matthes, *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*-Methylenkarbonsäureamiden mit Elektrophilen: 1-Alkoxy-2-aza-allenium-Salze und *N*-Acyl(methylen)ammonium-Salze**

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

N-Methylenkarbonsäureamide **4**^[4] sind wie die einfachen Karbonsäureamide 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*-Methylenkarbonsäureamide **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 $^{-1}$]	$^{13}\text{C-NMR}$ C=N C=O	δ -Werte [ppm] [c] 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 CHCl_3 , [b] In Nujol, [c] 25.15 MHz, 25 °C, Solvens: CDCl_3 (**8a**, **b**, **9a**), CD_3NO_2 (**9b**, **10a**, **b**, **11**). [d] Zuordnung ungeklärt. [e] Solvens: SO_2 , –70 °C, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Überschüß.

[*] 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.