

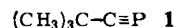
Addition eines Phospha-alkins an Metall-Metall-Mehrfachbindungen**

Von Gerd Becker, Wolfgang A. Herrmann*, Willibald Kalcher, Gangolf W. Kriechbaum, Claudia Pahl, C. Thomas Wagner und Manfred L. Ziegler

Nach den ersten Hinweisen auf PC-Mehrfachbindungen (1961) wurden durch die Synthese beständiger Phospha-alkene **A** und Phospha-alkine **B** neue Dimensionen in der Chemie der Hauptgruppenelemente erschlossen^[2a,b]. Eine

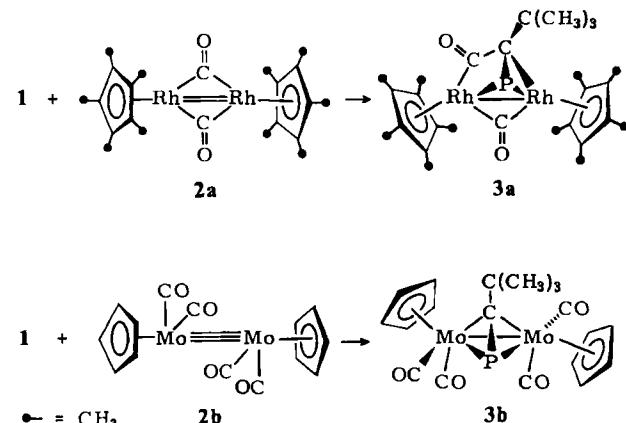


reichhaltige Komplexchemie dieser Liganden beginnt sich ebenfalls abzuzeichnen^[4c], doch fehlt es bisher an systematischen Untersuchungen. Wir haben nun insbesondere im Hinblick auf mögliche Metathese-Reaktionen das bequem zugängliche 2,2-Dimethylpropylidinphosphan **1**^[6] exem-



plarisch auf sein Verhalten gegenüber Metall-Metall-Mehrfachbindungen geprüft. Der vorliegende Beitrag weist erstmals auf die enge komplexchemische Analogie zwischen Phospha-alkinen und Alkinen hin.

Das Phospha-alkin **1** addiert sich bereits unterhalb -60°C rasch und quantitativ an die Rh=Rh-Bindung in **2a** und an die Mo=Mo-Bindung in **2b**. Die kristallinen, luft- und feuchtigkeitsbeständigen Produkte **3a** bzw. **3b**



gleichen hinsichtlich Bildungsweise und Konstitutionstyp den analogen Produkten von Alkinen^[9].

Mit der Addition von **1** an die Rh=Rh-Bindung von **2a** geht eine Insertion in eine der beiden Rh-CO-Bindungen einher, wobei sich regiospezifisch das cyclische Struktur-Element von **3a** bildet. Wie sein Phenylacetylen-Analogon (vgl. ^[9]) ist **3a** ein starres Moleköl (¹³C-NMR-Nachweis).

Der Molybdän-Komplex **3b** (Fig. 1) weist ein metallorganisches Tetrahedran-Gerüst auf; der an die Mo=Mo-Bindung addierte CP-Baustein befindet sich senkrecht

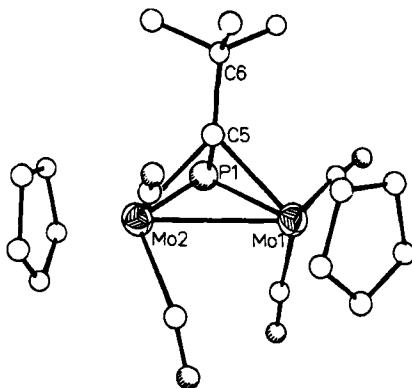


Fig. 1. Struktur des μ,η^2 -Phospha-alkin-Komplexes **3b** im Kristall (ohne H-Atome). Monoklin (aus Diethylether/n-Hexan 20/80 Vol.-%); C_2/c , $Z=8$; $a = 2702(9)$, $b = 882.9(5)$, $c = 1695(5)$ pm; $\beta = 103.37(2)^\circ$; 3570 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$); $R_{\text{aniso}} = 0.031$, $R_w = 0.027$. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Mo(1)-Mo(2) 301.4(0), Mo(1)-P(1) 249.7(1), Mo(2)-P(1) 244.2(1), Mo(1)-C(5) 222.4(4), Mo(2)-C(5) 222.2(4), P(1)-C(5) 171.9(3), C(5)-C(6) 154.5(6); Mo(1)-P(1)-Mo(2) 75.2(0), Mo(1)-C(5)-Mo(2) 85.3(1), Mo(1)-P(1)-C(5) 60.4(1), Mo(2)-P(1)-C(5) 61.7(1), Mo(1)-C(5)-P(1) 77.4(1), Mo(2)-C(5)-P(1) 75.4(1), Mo(1)-Mo(2)-C(5) 47.4(1), P(1)-C(5)-C(6) 127.9(3).

über der Mo-Mo-Bindung. Die Inkorporierung von **1** in **2b** hat auch beim Ausmaß der Geometrieveränderungen der Komponenten gleiche Konsequenzen wie die Inkorporierung von Alkinen: Die PC-Bindung wird nicht wie formal zu erwarten bis zur Länge einer Einfachbindung (182–187 pm) aufgeweitet, sondern hat die Länge einer typischen Doppelbindung (171.9(3) pm). Auch bei der Addition von $\text{C}\equiv\text{C}$ -, $\text{M}\equiv\text{C}$ - und $\text{As}\equiv\text{As}$ -Systemen an **2b** bildet sich übereinstimmend nur eine Doppelbindung^[21,22].

Eingegangen am 25. Januar 1983 [Z 251]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 501–526

- [2] Zusammenfassungen: a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; b) G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267.
- [4] c) Neuere Arbeit: J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) C82; zit. Lit.
- [6] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.
- [9] Übersicht: W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983), im Druck; zit. Lit.
- [21] P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547; zit. Lit.
- [22] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Angew. Chem.* 94 (1982) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 629; zit. Lit.

C- α - und C- β -D-Glucopyranosyl-Derivate – Synthesen aus O-(α -D-Glucopyranosyl)trichloracetimidat**

Von Richard R. Schmidt* und Michael Hoffmann

Funktionell substituierte C-Glycopyranoside sind Teilstukturen zahlreicher Naturstoffe. Die Synthese dieser chiralen Tetrahydropyran-Zwischenstufen ist deshalb von aktueller präparativer Bedeutung^[1]. Besonderes Interesse

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

- [**] Glycosylimidate, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 6. Mitteilung: R. R. Schmidt, G. Grundler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 775; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1707.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Kriechbaum
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. M. L. Ziegler, C. Pahl
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
Prof. Dr. G. Becker, C. T. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
[**] Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, 42. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 41. Mitteilung: W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *Organometallics*, im Druck.

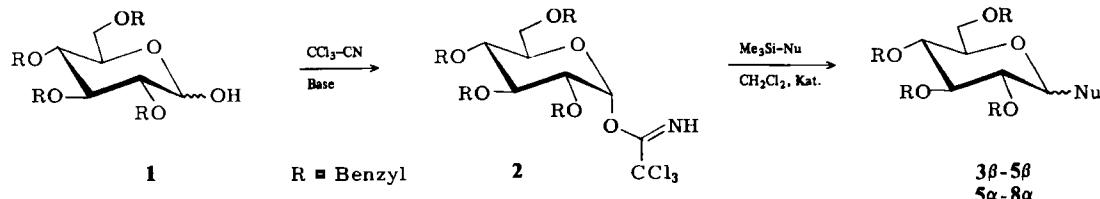


Tabelle 1. Umsetzung von 2 mit Trimethylsilyl-nucleophilen unter Säurekatalyse.

X-Nu X = Me ₃ Si	Reaktionsbedingungen	Isolierte Verb.	Nu	Ausb. [a] [%]	Fp [b] [°C]	[α] _D ²⁵ (CHCl ₃ , c = 1)
X-CN [XO(EtO) ₂ C=CH-] ₂	[c], 0 °C, 90 min	3 β [d]	CN	87	Öl	+33.0
	BF ₃ · OEt ₂ , 0 °C, 30 min	4 β [e]	EtOCOCHCH ₂ COOEt	70	69–71	– 1.0
CH ₂ =C(Ph)OX	BF ₃ · OEt ₂ , RT, 5 min	5 α , β [f]	CH ₂ COPh	76	Öl	–
CH ₂ =C(Ph)OX	ZnCl ₂ , RT, 15 min	5 α [d]	CH ₂ COPh	73	72–74	+48.0 [h]
CH ₂ =C(<i>t</i> Bu)OX	ZnCl ₂ , RT, 30 min	6 α [d]	CH ₂ CO <i>t</i> Bu	69	89–91	+49.0
CH ₂ =C(Me)OX	ZnCl ₂ , RT, 15 min	7 α [d]	CH ₂ COMe	68	91–94	+41.0 [h]
CH ₂ =CH—CH ₂ —X	ZnCl ₂ , RT, 30 min	8 α [g]	CH ₂ CH=CH ₂	75	59–61	+39.0

[a] Analysenreine Produkte. [b] Aus Methanol. [c] Me₃SiOSO₂CF₃. [d] Das jeweils andere Anomer wurde dünnenschichtchromatographisch nicht beobachtet. [e] $\alpha:\beta = 1:5$. [f] $\alpha:\beta = 1:1$. [g] $\alpha:\beta = 10:1$. [h] $c = 0.5$.

kommt den C- α - und C- β -D-Glucopyranosyl-Derivaten zu, deren Synthese bisher Schwierigkeiten bereitete^[1,2].

Basekatalysierte Umsetzung von Tetra-O-benzylglucose 1 mit Trichloracetonitril ergibt praktisch quantitativ das O-(α -D-Glucopyranosyl)trichloracetimidat 2, das sich in der O-Glycosid- und Saccharid-Synthese bewährt hat^[3]. Mit silylierten aliphatischen C-Nucleophilen gelang nun eine ebenso einfache, hochstereoselektive Synthese von C- α - und C- β -D-Glucopyranosyl-Derivaten^[4] (siehe Tabelle 1).

Aus Trimethylsilylcyanid und 2 bildete sich mit Bortrifluorid-Ether oder mit Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat als Katalysator ausschließlich das β -D-Glucopyranosylcyanid 3 β . Ebenso wurde mit 1,4-Bis(ethoxy)-1,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien überwiegend das β -Anomer 4 β erhalten. Anwendung dieser Reaktionsbedingungen auf Enolsilylether lieferte Anomerengemische; Beispielsweise entstanden mit dem Enolsilylether von Acetophenon die Anomere 5 α , β im Verhältnis 1:1. Die Tendenz zur direkten Bildung des α -Anomers mit diesem Nucleophil konnte mit Zinkchlorid als Katalysator zur ausschließlichen Bildung von 5 α benutzt werden. Ebenso wurden mit den Enolsilylern von *tert*-Butyl-methylketon und Aceton nur die α -Anomere 6 α bzw. 7 α erhalten. Allyltrimethylsilan als C-Nucleophil führte unter diesen Bedingungen fast ausschließlich zur wichtigen 1-Allyl-1-desoxy- α -D-glucopyranose 8 α ($\alpha:\beta = 10:1$).

Die Struktur von 8 α wurde durch Vergleich gesichert^[1a]. Die Strukturen von 3 β -5 β und 5 α -7 α folgen aus den ¹H-NMR-Daten, aus dem Vergleich mit dem jeweils anderen Anomer^[4,5], und bei 4 β , 5 α und 5 β außerdem aus ¹H-NMR-Daten der durch Debenzylierung und Acetylierung erhaltenen Derivate.

Eingegangen am 21. Dezember 1982,
in veränderter Fassung am 18. Februar 1983 [Z 227]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 543–550

[1] a) M. D. Lewis, J. K. Cha, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4976; b) L. A. Reed, III, Y. Ito, S. Masamune, K. B. Sharpless, *ibid.* 104 (1982) 6468; c) G. E. Keck, J. B. Yates, *ibid.* 104 (1982) 5829, zit. Lit.
[2] Zur Synthese von Glycosylcyaniden siehe G. Grynkiewicz, J. N. BeMiller: *XIth Int. Carbohydr. Symp.*, Vancouver 1982; F. G. de las Heras, P. Ferrandes-Resa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1982, 903; zit. Lit.

[3] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 731; R. R. Schmidt, M. Stumpp, J. Michel, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 405; zit. Lit.

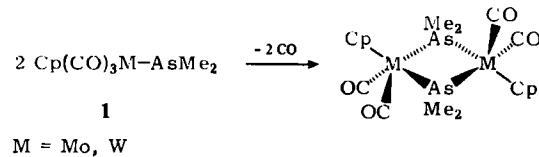
[4] Phenolether wurden bereits erfolgreich umgesetzt: R. R. Schmidt, M. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 409; M. Hoffmann, Untersuchungen zur geplanten Dissertation.

[5] P. Boullanger, D. Marmet, G. Descotes, *Tetrahedron* 35 (1979) 163.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(di-*tert*-butyl- λ^4 -arsandiyl)molybdän und -wolfram – die ersten Komplexe mit einer Metall-Arsen-Doppelbindung**

Von Michael Luksza, Sigrid Himmel und Wolfgang Malisch*

Übergangsmetallsubstituierte Arsane des Typs 1^[2a,b] zeichnen sich im Vergleich zu Triorganoarsanen durch gesteigerte Lewis-Basizität aus, die sich z. B. in einer ausgeprägten Koordinationsfähigkeit gegenüber metallischen Zentren äußert^[2b]. Ein Spezialfall dieses Reaktionstyps ist die Vierringbildung unter CO-Eliminierung, die beim Erhitzen in Toluol oder bei Bestrahlung eintritt^[2a] ($\text{Cp} = \eta^5$ -Cyclopentadienyl).



Wir haben jetzt beobachtet, daß die metallierten Arsane 2a, b^[2c], die am Donorzentrum sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylliganden enthalten, in Benzol schon bei 60 °C Kohlenmonoxid verlieren; dabei findet *keine* Aggregation statt (!), vielmehr entstehen die einkernigen Komplexe 3a, b, in denen erstmals eine Metall-Arsen-Doppelbindung realisiert ist^[3].

3a, b, blau- bzw. tiefviolette, in Benzol außerordentlich gut lösliche Kristalle, addieren spontan wieder Kohlenmonoxid (25 °C, Normaldruck, Benzol). Ihre Molmasse ist

[*] Prof. Dr. W. Malisch, M. Luksza, S. Himmel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 34. Mitteilung: [1].