

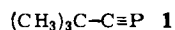
Addition eines Phospha-alkins an Metall-Metall-Mehrfachbindungen**

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

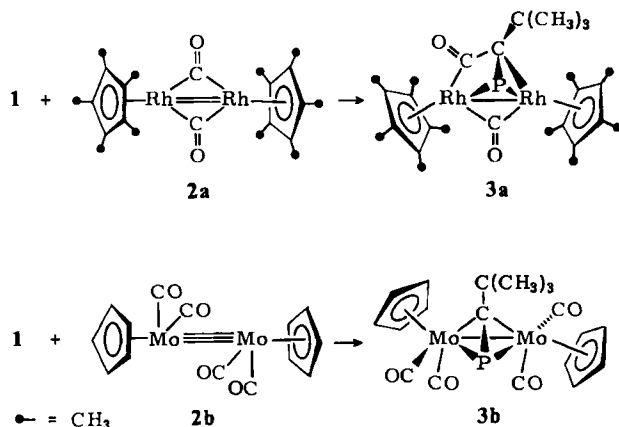


reichhaltige Komplexchemie dieser Liganden beginnt sich ebenfalls abzuzeichnen^[4c], doch fehlt es bisher an systematischen Untersuchungen. Wir haben nun insbesondere im Hinblick auf mögliche Metathese-Reaktionen das bequem zugängliche 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan 1^[6] exem-



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 Strukturelement von 3a bildet. Wie sein Phenylacetylen-Analogon (vgl. ^[9]) ist 3a ein starres Molekül (¹³C-NMR-Nachweis).

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

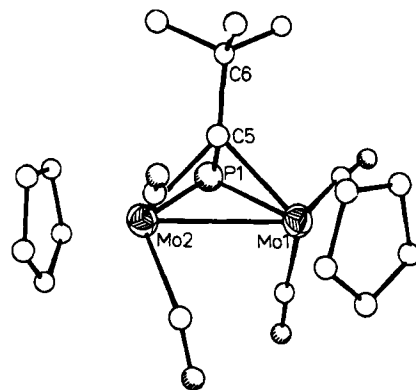


Fig. 1. Struktur des μ, η^2 -Phospha-alkin-Komplexes 3b im Kristall (ohne H-Atome). Monoklin (aus Diethylether/*n*-Hexan 20/80 Vol.-%); C2/c, Z=8; $a=2702(9)$, $b=882.9(5)$, $c=1695(5)$ pm; $\beta=103.37(2)^\circ$; 3570 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$); $R_{\text{anis}}=0.031$, $R_w=0.027$. Ausgewählte Bindungslängen [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 Geometrieänderungen 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 Teilstrukturen zahlreicher Naturstoffe. Die Synthese dieser chiralen Tetrahydropyran-Zwischenstufen ist deshalb von aktueller präparativer Bedeutung^[1]. Besonderes Interesse

[*] 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.

[*] 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.

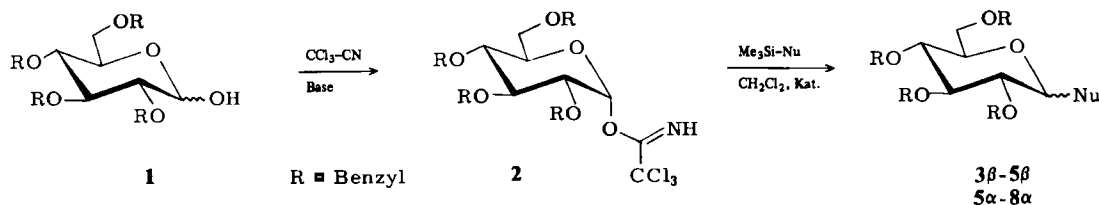


Tabelle 1. Umsetzung von 2 mit Trimethylsilyl-nucleophilen unter Säurekatalyse.

X-Nu X = Me ₃ Si	Reaktionsbedingungen	Isolierte Verb.	Nu	Ausb. [a] [%]	Fp [b] [°C]	[α] _D ²⁰ (CHCl ₃ , c = 1)
X-CN [XO(EtO)C=CH-] ₂	[c], 0 °C, 90 min BF ₃ ·OEt ₂ , 0 °C, 30 min	3β [d] 4β [e]	CN EtOCOCHCH ₂ COOEt	87 70	Öl 69–71	+33.0 – 1.0
CH ₂ =C(Ph)OX	BF ₃ ·OEt ₂ , RT, 5 min	5α, β [f]	CH ₂ COPh	76	Öl	–
CH ₂ =C(Ph)OX	ZnCl ₂ , RT, 15 min	5α [d]	CH ₂ COPh	73	72–74	+48.0 [h]
CH ₂ =C(<i>t</i> Bu)OX	ZnCl ₂ , RT, 30 min	6α [d]	CH ₂ CO <i>t</i> Bu	69	89–91	+49.0
CH ₂ =C(Me)OX	ZnCl ₂ , RT, 15 min	7α [d]	CH ₂ COMe	68	91–94	+41.0 [h]
CH ₂ =CH-CH ₂ -X	ZnCl ₂ , RT, 30 min	8α [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 dünnschichtchromatographisch nicht beobachtet. [e] α:β = 1:5. [f] α:β = 1:1. [g] α:β = 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 3β. Ebenso wurde mit 1,4-Bis(ethoxy)-1,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien überwiegend das β-Anomer 4β erhalten. Anwendung dieser Reaktionsbedingungen auf Enolsilylether lieferte Anomerengemische; Beispielsweise entstanden mit dem Enolsilylether von Acetophenon die Anomere 5α, 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 5α benutzt werden. Ebenso wurden mit den Enolsilylethern von *tert*-Butyl-methylketon und Aceton nur die α-Anomere 6α bzw. 7α erhalten. Allyltrimethylsilylan als C-Nucleophil führte unter diesen Bedingungen fast ausschließlich zur wichtigen 1-Allyl-1-desoxy-α-D-glucopyranose 8α^[1a] (α:β = 10:1).

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

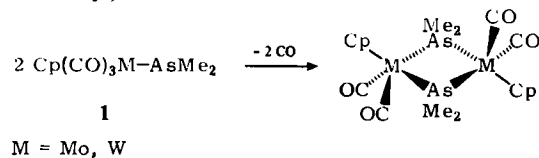
- [1] a) M. D. Lewis, J. K. Cha, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4976; b) L. A. Reed, III, Y. Ito, S. Masamune, K. B. Sharpless, *ibid.* 104 (1982) 6468; c) G. E. Keck, J. B. Yates, *ibid.* 104 (1982) 5829, zit. Lit.
[2] Zur Synthese von Glycosylcyaniden siehe G. Grynkiewicz, J. N. BeMiller: *XIth Int. Carbohydr. Symp.*, Vancouver 1982; F. G. de las Heras, P. Ferrandes-Resa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 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(η⁵-cyclopentadienyl)(di-*tert*-butyl-λ⁴-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] (Cp = η⁵-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].