

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

X-Nu X = Me <sub>3</sub> Si	Reaktionsbedingungen	Isolierte Verb.	Nu	Ausb. [a] [%]	Fp [b] [°C]	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (CHCl <sub>3</sub> , c = 1)
X-CN [XO(EtO)C=CH-] <sub>2</sub>	[c], 0 °C, 90 min BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , 0 °C, 30 min	3β [d] 4β [e]	CN EtOCOCHCH <sub>2</sub> COOEt	87 70	Öl 69–71	+33.0 – 1.0
CH <sub>2</sub> =C(Ph)OX	BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , RT, 5 min	5α, β [f]	CH <sub>2</sub> COPh	76	Öl	–
CH <sub>2</sub> =C(Ph)OX	ZnCl <sub>2</sub> , RT, 15 min	5α [d]	CH <sub>2</sub> COPh	73	72–74	+48.0 [h]
CH <sub>2</sub> =C( <i>t</i> Bu)OX	ZnCl <sub>2</sub> , RT, 30 min	6α [d]	CH <sub>2</sub> CO <i>t</i> Bu	69	89–91	+49.0
CH <sub>2</sub> =C(Me)OX	ZnCl <sub>2</sub> , RT, 15 min	7α [d]	CH <sub>2</sub> COMe	68	91–94	+41.0 [h]
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -X	ZnCl <sub>2</sub> , RT, 30 min	8α [g]	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	75	59–61	+39.0

[a] Analysenreine Produkte. [b] Aus Methanol. [c] Me<sub>3</sub>SiOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. [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<sup>[1,2]</sup>.

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<sup>[3]</sup>. Mit silylierten aliphatischen C-Nucleophilen gelang nun eine ebenso einfache, hochstereoselektive Synthese von C-α- und C-β-D-Glucopyranosyl-Derivaten<sup>[4]</sup> (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. Allyltrimethylsilan als C-Nucleophil führte unter diesen Bedingungen fast ausschließlich zur wichtigen 1-Allyl-1-desoxy-α-D-glucopyranose 8α<sup>[1a]</sup> (α:β = 10:1).

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

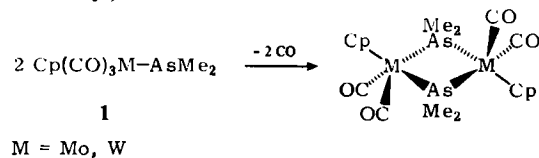
- [1] a) M. D. Lewis, J. K. Cha, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4976; b) L. A. Reed, III, Y. Ito, S. Masamune, K. B. Sharpless, *ibid.* 104 (1982) 6468; c) G. E. Keck, J. B. Yates, *ibid.* 104 (1982) 5829, zit. Lit.  
[2] Zur Synthese von Glycosylcyaniden siehe G. Grynkiewicz, J. N. BeMiller: *XI<sup>th</sup> 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(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(di-*tert*-butyl-λ<sup>4</sup>-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<sup>[2a,b]</sup> zeichnen sich im Vergleich zu Triorganoarsanen durch gesteigerte Lewis-Basizität aus, die sich z. B. in einer ausgeprägten Koordinationsfähigkeit gegenüber metallischen Zentren äußert<sup>[2b]</sup>. Ein Spezialfall dieses Reaktionstyps ist die Vierringbildung unter CO-Eliminierung, die beim Erhitzen in Toluol oder bei Bestrahlung eintritt<sup>[2a]</sup> (Cp = η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl).

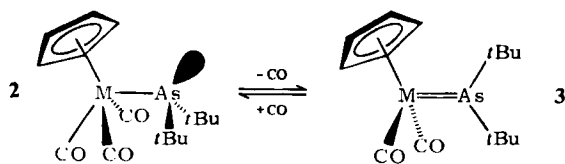


Wir haben jetzt beobachtet, daß die metallierten Arsane 2a, b<sup>[2c]</sup>, die am Donorzentrum sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylliganden enthalten, in Benzol schon bei 60 °C Kohlenmonoxid verlieren; dabei findet *keine* Aggregation statt (!), vielmehr entstehen die einkernigen Komplexe 3a, b, in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

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].



a, M = Mo; b, M = W

kryoskopisch und massenspektroskopisch sichergestellt, ihre Konstitution folgt aus den Daten in Tabelle 1.

Tabelle 1. Charakteristische Daten von 3a, b, 7 und 8.

<p><b>3a:</b> Fp = 108–110 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 25/–75 °C): δ = 5.47/5.55 (s, 5H, H<sub>2</sub>C<sub>5</sub>), 1.60 (s, 18H, H<sub>3</sub>C)/1.80 (s, 9H, H<sub>3</sub>C), 1.34 (s, 9H, H<sub>3</sub>C). – IR (Pentan): νCO<sub>2</sub> = 1947 (vs), νCO<sub>as</sub> = 1873 (s) cm<sup>–1</sup></p> <p><b>3b:</b> Fp = 125–127 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 25/–60 °C): δ = 5.13/5.23 (s, 5H, H<sub>2</sub>C<sub>5</sub>), 1.61 (s, 18H, H<sub>3</sub>C)/1.66 (s, 9H, H<sub>3</sub>C), 1.24 (s, 9H, H<sub>3</sub>C). – <sup>13</sup>C-NMR (<sup>1</sup>H-gekoppelt) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 231.75 (s, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>183</sup>W) = 180.05 Hz, CO), 90.51 (d, <sup>1</sup>J(HC) = 177.64 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 61.42 (s, CCH<sub>3</sub>), 30.67 (q, <sup>1</sup>J(HC) = 123.46 Hz, CCH<sub>3</sub>). – IR (Pentan): νCO<sub>2</sub> = 1936 (vs), νCO<sub>as</sub> = 1861 (s) cm<sup>–1</sup></p> <p><b>7:</b> Fp = 98 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 25/–40 °C): δ = 5.04/5.08 (s, 5H, H<sub>2</sub>C<sub>5</sub>), 1.15 (s, 18H, H<sub>3</sub>C)/1.43 (s, 9H, H<sub>3</sub>C), 1.12 (s, 9H, H<sub>3</sub>C), 0.64/0.53 (s, 2H, H<sub>2</sub>C). – IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): νCO<sub>2</sub> = 1922 (vs), νCO<sub>as</sub> = 1837 (s)</p> <p><b>8:</b> Fp = 100–102 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 4.90 (s, 5H, H<sub>2</sub>C<sub>5</sub>), 1.49 (s, 9H, H<sub>3</sub>C), 1.15 (s, 9H, H<sub>3</sub>C). – <sup>13</sup>C-NMR (<sup>1</sup>H-gekoppelt) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 268.24 (s, CS<sub>2</sub>), 244.38 (s, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>183</sup>W) = 137.33 Hz, CO), 231.25 (s, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>183</sup>W) = 161.75 Hz, CO), 90.64 (d, <sup>1</sup>J(HC) = 179.36 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 46.59 (s, CCH<sub>3</sub>), 42.61 (s, CCH<sub>3</sub>), 29.71 (q, <sup>1</sup>J(HC) = 125.91 Hz, CH<sub>3</sub>), 29.41 (q, <sup>1</sup>J(HC) = 129.68 Hz, CH<sub>3</sub>). – IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): νCO<sub>2</sub> = 1944 (vs), νCO<sub>as</sub> = 1863 (s); νC=S = 1075 (m) cm<sup>–1</sup></p>
--

Die nach Hoffmann et al. für die *tert*-Butylgruppen am trigonal-planaren Arsenatom voraussagbare „senkrechte“ Orientierung zur Cyclopentadienyl- und M(CO)<sub>2</sub>-Ebene<sup>[4]</sup> geht aus der Anisochronie der Alkylgruppen hervor. Sie ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3a/b unterhalb –48.5/–46 °C nachweisbar, d.h. die Rotation bezüglich der Metall-Arsen-Doppelbindung ist bei Raumtemperatur rasch. ΔG<sup>‡</sup> (224.6/227 K) beträgt 10.9/11.1 kcal/mol. Obwohl in 3a, b diese sterisch ungünstigere Konformation infolge Donor-Acceptororbital-π-Wechselwirkung zwischen den Zentren der Molekülfragmente Cp(CO)<sub>2</sub>M<sup>+</sup> und (tBu)<sub>2</sub>As<sup>+</sup> bevorzugt ist, verläuft die Reaktion 2a, b → 3a, b ungewöhnlich leicht: Für die *tert*-Butylgruppen am sp<sup>2</sup>-Arsenatom in 3a, b steht ein größerer Raum zur Verfügung als am brückenständigen sp<sup>3</sup>-Arsenatom der Zweikernverbindungen [Cp(CO)<sub>2</sub>M–As(tBu)<sub>2</sub>].

Die Beanspruchung des nichtbindenden Arsen-Elektronenpaares von 2a, b in der MAs-Doppelbindung von 3a, b wird durch die Inaktivität gegenüber Mel

angezeigt. 3b bildet mit HCl in Ether *trans*-Cp(CO)<sub>2</sub>[ClAs(tBu)<sub>2</sub>]W–H<sup>[2a]</sup>. Rasche Reaktion ist mit den Nucleophilen Me<sub>3</sub>P und tBuNC zu beobachten, die sich stereospezifisch *trans* zum Arsenliganden addieren; es entstehen 4 bzw. 5<sup>[1,5a]</sup>. Die „Doppelbindungsaktivität“ von 3b äußert sich vor allem in der Umsetzung mit Schwefel zu 6 und mit Diazomethan zu 7, die einen völlig neuartigen Zugang zu dreigliedrigen Metallacyclen eröffnet<sup>[5b]</sup>.

Wie die [2+2]-Cycloaddition von CS<sub>2</sub> zu 8 zeigt, läßt sich dieses Reaktionsprinzip auch zur Gewinnung größerer Heterocyklen nutzen. 6 und 7 zeichnet dynamisches Verhalten aus, das auf eine olefinartige Rotation des η<sup>2</sup>-gebundenen Liganden (tBu)<sub>2</sub>As=S bzw. (tBu)<sub>2</sub>As–CH<sub>2</sub> zurückzuführen ist [ΔG<sup>‡</sup> (286/248 K) = 15.4/12.4 kcal/mol].

Eingegangen am 25. Januar,  
in veränderter Fassung am 1. März 1983 [Z 249]

- [1] M. Luksza, K. Fiederling, U. Wanka, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C1.
- [2] a) W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert, H. Rößner, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3318; b) P. Panster, W. Malisch, *ibid.* 109 (1976) 3842; c) W. Malisch, M. Luksza, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1580.
- [3] a) M–As-Einheiten mit partiellem π-Bindungscharakter sind in einigen Zwei- und Dreikernkomplexen mit trigonal-planarem Arsen enthalten, vgl. G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2035; J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili, G. Huttner, *ibid.* 114 (1981) 1392; b) eine M=P-Doppelbindung wurde in Cp(CO)<sub>2</sub>Mo=P–N(Me)–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N(Me) nachgewiesen: L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4521.
- [4] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585; B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *ibid.* 101 (1979) 592.
- [5] a) W. Malisch, H. Rößner, K. Keller, R. Janta, *J. Organomet. Chem.* 133 (1977) C21; b) A. Meyer, A. Hartl, W. Malisch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 348.

## Synthese und Struktur von (CO)<sub>5</sub>W[C(NEt<sub>2</sub>)PMePh], einem neuartigen cyclischen Carben-Komplex<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer\*, Rudolf Reitmeier und Klaus Ackermann

Durch Addition anionischer Nucleophile X<sup>–</sup> an das Carbin-Kohlenstoffatom der kationischen Aminocarbin-Komplexe in den Verbindungen [(CO)<sub>5</sub>MCNEt<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (M=Cr, W) gelingt die Synthese zahlreicher neutraler Aminocarbin-Komplexe [(CO)<sub>5</sub>M[C(NEt<sub>2</sub>)X]], die auf direktem Wege meist nicht zugänglich sind<sup>[2,3]</sup>. Werden die Carbin-Komplexe aber mit reduzierenden Nucleophilen wie R<sub>2</sub>E<sup>–</sup> (R=Alkyl, Aryl; E=Element der 5. Hauptgruppe) umgesetzt, so entstehen zum Teil andersartige Produkte, z.B. durch reduktive C<sub>α</sub>C<sub>β</sub>-Verknüpfung zweier Carbin-Fragmente die μ-Bis(aminocarbin)-Komplexe [(CO)<sub>5</sub>MCNEt<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[4,5]</sup>. Mit sehr stark reduzierenden Nucleophilen kann diese reduktive Dimerisierung zur dominierenden Konkurrenzreaktion gegenüber der Addition des Nucleophils werden. So erhält man bei der Umsetzung von [(CO)<sub>5</sub>WCNEt<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] 1 mit Kalium-methylphenylphosphid als Hauptprodukt den Biscarbin-Komplex [(CO)<sub>5</sub>WCNEt<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 2; als Nebenprodukte lassen sich auch das einkernige Addukt [(CO)<sub>5</sub>W[C(NEt<sub>2</sub>)PMePh]] 3 und der *trans*-Carbin-Phosphan-Komplex 4 isolieren<sup>[5]</sup>. Letzterer zeigt die bemerkenswerte Eigenschaft, sich beim Erwärmen in Lösung unter Abspaltung des Phosphanliganden spontan zum neuartigen cyclischen Carben-Komplex 5 umzuwandeln.

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, R. Reitmeier, Dr. K. Ackermann  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

