

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]	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> (CHCl <sub>3</sub> , c = 1)
X-CN [XO(EtO) <sub>2</sub> C=CH-] <sub>2</sub>	[c], 0 °C, 90 min	3 $\beta$ [d]	CN	87	Öl	+33.0
	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , 0 °C, 30 min	4 $\beta$ [e]	EtOCOCHCH <sub>2</sub> COOEt	70	69–71	– 1.0
CH <sub>2</sub> =C(Ph)OX	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT, 5 min	5 $\alpha$ , $\beta$ [f]	CH <sub>2</sub> COPh	76	Öl	–
CH <sub>2</sub> =C(Ph)OX	ZnCl <sub>2</sub> , RT, 15 min	5 $\alpha$ [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	6 $\alpha$ [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	7 $\alpha$ [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	8 $\alpha$ [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 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- $\alpha$ - und C- $\beta$ -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-( $\alpha$ -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- $\alpha$ - und C- $\beta$ -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  $\beta$ -D-Glucopyranosylcyanid 3 $\beta$ . Ebenso wurde mit 1,4-Bis(ethoxy)-1,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien überwiegend das  $\beta$ -Anomer 4 $\beta$  erhalten. Anwendung dieser Reaktionsbedingungen auf Enolsilylether lieferte Anomerengemische; Beispielsweise entstanden mit dem Enolsilylether von Acetophenon die Anomere 5 $\alpha$ ,  $\beta$  im Verhältnis 1:1. Die Tendenz zur direkten Bildung des  $\alpha$ -Anomers mit diesem Nucleophil konnte mit Zinkchlorid als Katalysator zur ausschließlichen Bildung von 5 $\alpha$  benutzt werden. Ebenso wurden mit den Enolsilylern von *tert*-Butyl-methylketon und Aceton nur die  $\alpha$ -Anomere 6 $\alpha$  bzw. 7 $\alpha$  erhalten. Allyltrimethylsilan als C-Nucleophil führte unter diesen Bedingungen fast ausschließlich zur wichtigen 1-Allyl-1-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranose 8 $\alpha$  ( $\alpha:\beta = 10:1$ ).

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

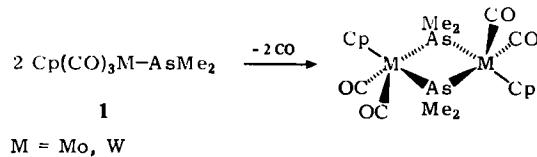
[4] Phenolether wurden bereits erfolgreich umgesetzt: R. R. Schmidt, M. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 409; M. Hoffmann, Untersuchungen zur geplanten Dissertation.

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

### Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(di-*tert*-butyl- $\lambda^4$ -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<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> ( $\text{Cp} = \eta^5$ -Cyclopentadienyl).

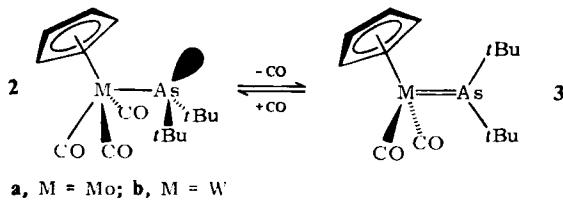


Wir haben jetzt beobachtet, daß die metallierten Arsane 2a, b<sup>[2c]</sup>, die am Donorzentrum sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylliganden enthalten, in Benzol schon bei 60 °C Kohlenmonoxid verlieren; dabei findet *keine* Aggregation statt (!), vielmehr entstehen die einkernigen Komplexe 3a, b, in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



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

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

<b>3a:</b> Fp = 108–110 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}, 25\text{--}75^\circ\text{C}$ ): $\delta = 5.47/5.55$ (s, 5H, $\text{H}_5\text{Cs}$ ), 1.60 (s, 18H, $\text{H}_3\text{C}$ )/1.80 (s, 9H, $\text{H}_3\text{C}$ ), 1.34 (s, 9H, $\text{H}_3\text{C}$ ). – IR (Pantan): $\nu\text{CO}_s = 1947$ (vs), $\nu\text{CO}_{as} = 1873$ (s) $\text{cm}^{-1}$
<b>3b:</b> Fp = 125–127 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}, 25\text{--}60^\circ\text{C}$ ): $\delta = 5.13/5.23$ (s, 5H, $\text{H}_5\text{Cs}$ ), 1.61 (s, 18H, $\text{H}_3\text{C}$ )/1.66 (s, 9H, $\text{H}_3\text{C}$ ), 1.24 (s, 9H, $\text{H}_3\text{C}$ ). – $^{13}\text{C-NMR}$ ( $^1\text{H}$ -gekoppelt) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 231.75$ (s, $^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{W}) = 180.05$ Hz, CO), 90.51 (d, $^1\text{J}(\text{CH}) = 177.64$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 61.42 (s, CCH <sub>3</sub> ), 30.67 (q, $^1\text{J}(\text{CH}) = 123.46$ Hz, CCH <sub>3</sub> ). – IR (Pantan): $\nu\text{CO}_s = 1936$ (vs), $\nu\text{CO}_{as} = 1861$ (s) $\text{cm}^{-1}$
<b>7:</b> Fp = 98 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}, 25\text{--}40^\circ\text{C}$ ): $\delta = 5.04/5.08$ (s, 5H, $\text{H}_5\text{Cs}$ ), 1.15 (s, 18H, $\text{H}_3\text{C}$ )/1.43 (s, 9H, $\text{H}_3\text{C}$ ), 1.12 (s, 9H, $\text{H}_3\text{C}$ ), 0.64/0.53 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}$ ). – IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): $\nu\text{CO}_s = 1922$ (vs), $\nu\text{CO}_{as} = 1837$ (s)
<b>8:</b> Fp = 100–102 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): $\delta = 4.90$ (s, 5H, $\text{H}_5\text{Cs}$ ), 1.49 (s, 9H, $\text{H}_3\text{C}$ ), 1.15 (s, 9H, $\text{H}_3\text{C}$ ). – $^{13}\text{C-NMR}$ ( $^1\text{H}$ -gekoppelt) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 268.24$ (s, CS <sub>2</sub> ), 244.38 (s, $^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{W}) = 137.33$ Hz, CO), 231.25 (s, $^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{W}) = 161.75$ Hz, CO), 90.64 (d, $^1\text{J}(\text{CH}) = 179.36$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 46.59 (s, CCH <sub>3</sub> ), 42.61 (s, CCH <sub>3</sub> ), 29.71 (q, $^1\text{J}(\text{CH}) = 125.91$ Hz, CH <sub>3</sub> ), 29.41 (q, $^1\text{J}(\text{CH}) = 129.68$ Hz, CH <sub>3</sub> ). – IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): $\nu\text{CO}_s = 1944$ (vs), $\nu\text{CO}_{as} = 1863$ (s); $\nu\text{C=S} = 1075$ (m) $\text{cm}^{-1}$

Die nach Hoffmann et al. für die *tert*-Butylgruppen am trigonal-planaren Arsenatom voraussagbare „senkrechte“ Orientierung zur Cyclopentadienyl- und  $\text{M}(\text{CO})_2$ -Ebene<sup>[4]</sup> geht aus der Anisochronie der Alkylliganden hervor. Sie ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a/b** unterhalb  $-48.5\text{--}46^\circ\text{C}$  nachweisbar, d. h. die Rotation bezüglich der Metall-Arsen-Doppelbindung ist bei Raumtemperatur rasch.  $\Delta G^+$  (224.6/227 K) beträgt 10.9/11.1 kcal/mol. Obwohl in **3a**, **b** diese sterisch ungünstigere Konformation infolge Donor-Acceptororbital- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Zentren der Molekülfragmente  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}^\ominus$  und  $(\text{tBu})_2\text{As}^\oplus$  bevorzugt ist, verläuft die Reaktion **2a**, **b**–**3a**, **b** ungewöhnlich leicht: Für die *tert*-Butylgruppen am  $\text{sp}^2$ -Arsenatom in **3a**, **b** steht ein größerer Raum zur Verfügung als am brückenständigen  $\text{sp}^3$ -Arsenatom der Zweikernverbindungen  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}-\text{As}(\text{tBu})_2]_2$ .

Die Beanspruchung des nichtbindenden Arsen-Elektronenpaars von **2a**, **b** in der MAS-Doppelbindung von **3a**, **b** wird durch die Inaktivität gegenüber MeI

angezeigt. **3b** bildet mit HCl in Ether *trans*- $\text{Cp}(\text{CO})_2[\text{ClAs}(\text{tBu})_2\text{JW}-\text{H}]^{[2a]}$ . Rasche Reaktion ist mit den Nucleophilen  $\text{Me}_3\text{P}$  und  $\text{tBuNC}$  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  $\text{CS}_2$  zu **8** zeigt, lässt sich dieses Reaktionsprinzip auch zur Gewinnung größerer Heterocyclen nutzen. **6** und **7** zeichnet dynamisches Verhalten aus, das auf eine olefinartige Rotation des  $\eta^2$ -gebundenen Liganden  $(\text{tBu})_2\text{As=S}$  bzw.  $(\text{tBu})_2\text{As}-\text{CH}_2$  zurückzuführen ist  $[\Delta G^+(286/248 \text{ K}) = 15.4/12.4 \text{ kcal/mol}]$ .

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

- [1] M. Lukcsa, 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. Lukcsa, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 1580.
- [3] a) M–As-Einheiten mit partiell  $\pi$ -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  $\text{M}=\text{P}$ -Doppelbindung wurde in  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{P}-(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{Me})$  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 $(\text{CO})_4\text{W}[\text{C}(\text{NET}_2)\text{PMPh}]$ , einem neuartigen cyclischen Carben-Komplex<sup>[1]</sup>

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

Durch Addition anionischer Nucleophile  $\text{X}^-$  an das Carbin-Kohlenstoffatom der kationischen Aminocarbin-Komplexe in den Verbindungen  $[(\text{CO})_5\text{MCNET}_2]\text{BF}_4$  ( $\text{M}=\text{Cr}$ ,  $\text{W}$ ) gelingt die Synthese zahlreicher neutraler Aminocarben-Komplexe  $[(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{NET}_2)\text{X}]]$ , die auf direktem Wege meist nicht zugänglich sind<sup>[2,3]</sup>. Werden die Carbin-Komplexe aber mit reduzierenden Nucleophilen wie  $\text{R}_2\text{E}^-$  ( $\text{R}=\text{Alkyl, Aryl}; \text{E}=\text{Element der 5. Hauptgruppe}$ ) umgesetzt, so entstehen zum Teil andersartige Produkte, z. B. durch reduktive  $\text{C}_a\text{C}_a$ -Verknüpfung zweier Carbin-Fragmente die  $\mu$ -Bis(aminocarben)-Komplexe  $[(\text{CO})_5\text{MCNET}_2]_2$ <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  $[(\text{CO})_5\text{WCNET}_2]\text{BF}_4$  **1** mit Kalium-methylphenylphosphid als Hauptprodukt den Biscarben-Komplex  $[(\text{CO})_5\text{WCNET}_2]_2$  **2**; als Nebenprodukte lassen sich auch das einkernige Addukt  $[(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{NET}_2)\text{PMPh}]]$  **3** und der *trans*-Carben-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

