

Schema 2. a) DMT-Cl, THF/Pyridin, -5°C , 2 h (90%); b) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, Ethyldiisopropylamin, 40°C , 20 h (89%); c) $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$, RT, 2 h (89%); d) Allyloxycarbonyl-chlorid, Pyridin/ CH_3CN , -35°C , 2 h (79%); e) $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$, Dioxan, 100°C , 0.5 h (82%); f) $\text{Ac}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}/\text{AcOH}$, RT, 2 h (99%); g) 70% $\text{HF}/\text{Pyridin}$, 0°C , 1 h (70%); h) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , -20°C , 1 h (84%); i) PdCl_2 , AcOH/AcONa , 16 h, RT (40%); j) $\text{Hg}(\text{CN})_2/\text{HgBr}_2$, CH_2Cl_2 , MS 4 Å, 40 h, RT (65%); k) AgSO_3CF_3 , MS 4 Å, 2,6-Di-*tert*-butylpyridin, CH_2Cl_2 , -55°C , 2 h (50%); l) NaOH , $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$, RT, 16 h (78%); m) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{SO}_3$, DMF, 50°C , 24 h (58%); n) H_2 , Pd/C , $t\text{BuOH}/\text{H}_2\text{O}$, RT (90%); o) Pyridin- $\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$, RT (55%).

Glycokonjugaten finden. Diesem Zweck kann die hier beschriebene Methode zur Einführung asymmetrisch substituierter $-\text{OCH}_2\text{O}$ -Acetalfunktionen dienen.

Eingegangen am 5. Mai 1988 [Z 2745]

- [1] a) J. Choay, M. Petitou, J. C. Lormeau, P. Sinaÿ, B. Casu, G. Gatti, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 116 (1983) 492; b) P. Sinaÿ, J.-C. Jacquinet, M. Petitou, P. Duchaussoy, I. Lederman, J. Choay, G. Torri, *Carbohydr. Res.* 132 (1984) C5; c) C. A. A. van Boeckel, T. Beetz, J. N. Vos, A. J. M. de Jong, S. F. van Aelst, R. H. van den Bosch, J. M. R. Mertens, F. A. van der Vlugt, *J. Carbohydr. Chem.* 4 (1985) 293; d) Y. Ichikawa, R. Monden, H. Kuzuhara, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 611.
- [2] a) M. Petitou, *Nouv. Rev. Fr. Hematol.* 26 (1984) 221; b) M. Petitou, J. C. Lormeau, J. Choay, *Thromb. Haemostasis* 58 (1987) 7; c) T. Beetz, C. A. A. van Boeckel, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5889.
- [3] a) C. A. A. van Boeckel, T. Beetz, S. F. van Aelst, *Tetrahedron Lett.* 28 (1988) 803; b) C. A. A. van Boeckel, S. F. van Aelst, T. Beetz, D. G. Meuleman, T. G. van Dinther, H. C. T. Moelker, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1988, im Druck.
- [4] a) D. R. Ferro, A. Provasoli, M. Ragazzi, G. Torri, B. Casu, G. Gatti, J.-C. Jacquinet, P. Sinaÿ, M. Petitou, J. Choay, *J. Am. Chem. Soc.* 108

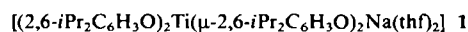
- (1986) 6773; b) C. A. A. van Boeckel, S. F. van Aelst, G. N. Wagenaars, J.-R. Mellema, H. Paulsen, T. Peters, A. Pollex, V. Sinnwell, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 106 (1987) 19; c) H. Paulsen, A. Pollex, V. Sinnwell, C. A. A. van Boeckel, *Liebigs Ann. Chem.* 1988, 411.
- [5] a) C. A. A. van Boeckel, H. Lucas, S. F. van Aelst, M. W. P. van den Nieuwenhof, G. N. Wagenaars, J.-R. Mellema, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 106 (1987) 581; b) S. F. van Aelst, C. A. A. van Boeckel, *ibid.* 106 (1987) 593.
- [6] K. C. Nicolaou, A. Chucholowski, R. E. Dolle, J. L. Randall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1155.
- [7] C. M. Lok, J. P. Ward, D. A. van Dorp, *Chem. Phys. Lipids* 16 (1976) 115.
- [8] M. Hayashi, S. Hashimoto, R. Noyori, *Chem. Lett.* 1984, 1747.
- [9] H. Paulsen, W. Stenzel, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2334.
- [10] ^1H -NMR-Daten (360 MHz, D_2O , HOD als Referenzsignal). Die ^1H -NMR-Signale von II konnten durch 2D-COSY-NMR-Spektren vollständig zugeordnet werden. Die folgenden Resonanzsignale sind wichtig: Einheit 6: 5.03 (d, $J=3.6$ Hz, 1H, H-1), 3.48 (dd, $J=3.6, 9.4$ Hz, 1H, H-2), 4.45 (dd, $J=9.4, 9.9$ Hz, 1H, H-3), 3.42 (s, 3H, OCH_3); Einheit 5: 4.91, 5.11 (AB, $J=7.5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{O}-$), 3.85, 4.12 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{C}$), 4.41 (t, $J=2.4$ Hz, 1H, CHCOO^{\ominus}); Einheit 4: 5.12 (d, $J=3.6$ Hz, 1H, H-1), 3.42 (dd, $J=3.6, 9.4$ Hz, 1H, H-2), 4.37 (dd, $J=9.4, 9.9$ Hz, 1H, H-3); Einheit 3: 4.61 (d, $J=7.9$ Hz, 1H, H-1); Einheit 2: 5.61 (d, $J=3.6$ Hz, 1H, H-1), 3.25 (dd, $J=3.6, 9.4$ Hz, 1H, H-2), 3.62 (t, $J=9.9$ Hz, 1H, H-3), 3.56 (t, $J=9.9$ Hz, 1H, H-4); $[\alpha]_D^{20} = +92.7$ ($c=0.91$, H_2O).

Synthese und Struktur von $[\text{NaTi}(\text{2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_4(\text{py})_2]$: Eine dimere Verbindung mit einer neuartigen Phenoxidbrücke**

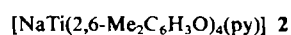
Von Loren D. Durfee, Phillip E. Fanwick und Ian P. Rothwell*

In den letzten Jahren ist das Interesse an Struktur und Bindung bei Hauptgruppenelement-Verbindungen wieder aufgelebt^[1]. Bei den Alkalimetall-Verbindungen untersucht man vor allem die Bedeutung von π -Bindungen zwischen Metallatom und organischem Fragment^[2]. Bei unseren Studien zur Chemie der Natriumamalgam-Reduktion von Titan(IV)-aryloxiden^[3] haben wir ein ungewöhnliches Doppelsalz von Natrium und Titan isoliert, das aus einer dimeren Einheit besteht, die durch eine einzigartige Natriumphenoxid-Brücke zusammengehalten wird.

Die Reduktion der Tetraaryloxide $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{R} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ oder $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, mit Na/Hg (1 Äquiv.) in THF ergibt blaugrüne Produkte, die sowohl Natrium als auch Titan enthalten. Im Falle des sterisch anspruchsvolleren 2,6-Diisopropylphenoxids wurde die Verbindung



erhalten und strukturell charakterisiert^[3]. Das weniger voluminöse 2,6-Dimethylphenoxid ergibt ein schwieriger zu charakterisierendes Produkt. Versuche zur Abtrennung des Natriums aus der Verbindung durch Behandlung mit Pyridin schlugen fehl; sie führten zu tiefvioletten Feststoffen^[4], die in Kohlenwasserstoffen nur sehr wenig löslich sind. Nach zahlreichen Versuchen gelang es schließlich, aus heißer Toluollösung Einkristalle von



zu erhalten.

Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[5] hat 2 ein pentakoordiniertes Titanzentrum, welches von vier Aryloxid-Sauerstoffatomen und einem Pyridin-Stickstoff-

* Prof. I. P. Rothwell, Dr. L. D. Durfee, Dr. P. E. Fanwick
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert.

atom in annähernd trigonal-bipyramidalen Anordnung umgeben ist (Abb. 1 oben). Zwei der Aryloxid-Sauerstoffatome, eines in äquatorialer und eines in axialer Position, koordinieren das Natriumatom und ergeben eine $[\text{Ti}(\mu\text{-OR})_2\text{Na}]$ -Einheit ähnlich wie in **1**^[3]. Jedoch kann im σ -Gerüst dieser Einheit das hohe Elektronendefizit des zweifach koordinierten Natrium-Ions nicht kompensiert werden. Die Verbindung überwindet dieses Problem durch die Bildung von Phenoxid-Brücken zwischen Paaren von Na/Ti-Einheiten, allerdings nicht über Sauerstoffbrücken, sondern durch eine π -Wechselwirkung zwischen dem Natrium-Ion der einen Einheit und dem aromatischen Ring einer der Phenoxid-Gruppen in der zweiten Einheit (Abb. 1 unten). Die Abstände zwischen dem Natrium-Ion und den

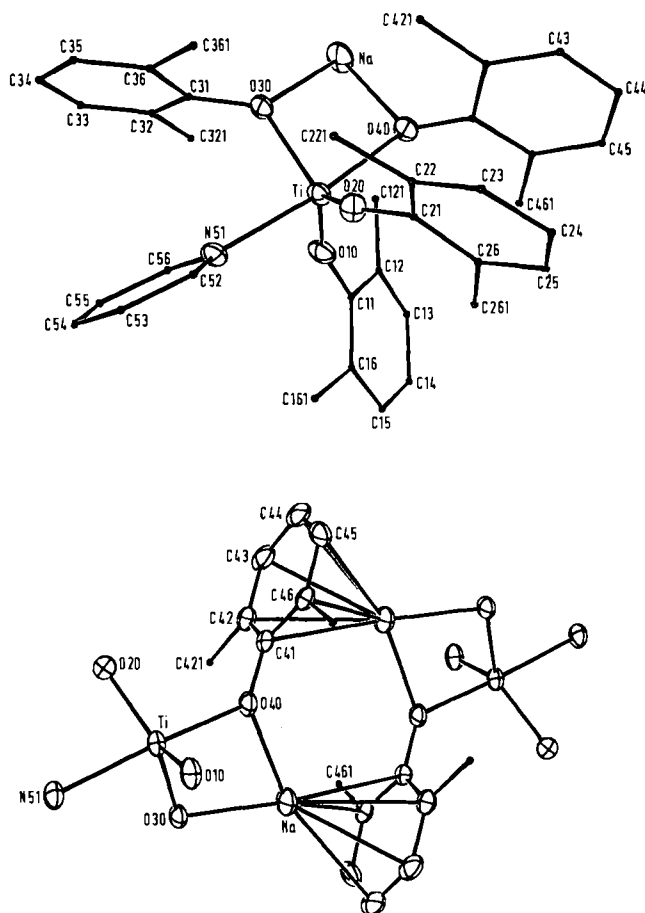


Abb. 1. Oben: Struktur von **2** im Kristall (ORTEP); Blick auf das zentrale σ -Bindungssystem mit der verwendeten Numerierung; Abstände [pm]: Ti-O10 187.1(4), Ti-O20 190.4(4), Ti-O30 198.3(4), Ti-O40 208.0(3), Ti-N51 225.6(4). Unten: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** (ORTEP); Blick auf die Phenoxid-Brücken, die die dimere Einheit zusammenhalten. Abstände [pm]: Na-O30 222.5(4), -O40 227.0(4), -C41 287.0(5), -C42 288.2(6), -C43 286.5(6), -C44 284.1(6), -C45 279.0(6), -C46 279.1(6).

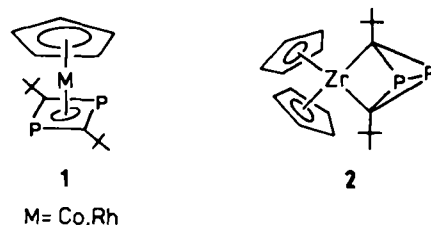
Kohlenstoffatomen im π -gebundenen Ring sind alle ähnlich; mit 2.79–2.88 Å sind sie geringfügig größer als die Abstände zwischen Natrium- und Kohlenstoffatomen in carbanionischen Ringsystemen wie dem Cyclopentadienyl-natrium^[1,6]. Die Fähigkeit von Phenoxid-Liganden, Natriumatome in dieser Weise zu binden, steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den Schwierigkeiten früherer Arbeiten, die ungewöhnliche Stöchiometrie bei der Alkalimetall-Reduktion von Titanphenoxiden zu erklären^[7].

- [1] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* 26 (1986) 217.
- [2] a) W. N. Setzer, P. von Rague Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; b) G. Stucky, *Adv. Chem. Ser.* 130 (1974), Kap. 3.
- [3] L. D. Durrfee, S. L. Latesky, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, K. Folting, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4569.
- [4] Elementaranalyse für $\text{NaTiC}_7\text{H}_4\text{NO}_4$: Ber.: C 70.03; H 6.52; N 2.21. Gef.: C 70.31; H 6.21; N 2.51%.
- [5] Kristallstrukturdaten: Raumgruppe $C2/c$; $a = 29.636(6)$; $b = 12.579(3)$; $c = 17.849(3)$ Å; $\beta = 93.99(2)^\circ$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$; 2389 unabhängige Reflexe mit $I > 3 \sigma(I)$; $R = 0.051$, $R_w = 0.059$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53302, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] a) R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, D. W. Macomber, W. P. Heist, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) 79; b) T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *ibid.* 175 (1979) 21.
- [7] A. Flamini, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 454.

Ein 1,4-Diphospha-2-rhoda-cyclopentadien – ein isolierbares Zwischenprodukt der metallinduzierten Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen**

Von *Paul Binger*, Bruno Biedenbach, Richard Mynott, Carl Krüger, Peter Betz und Manfred Regitz*

Cyclodimerisierungen von *tert*-Butylphosphäacetylen **3** in der Koordinationssphäre eines Metallatoms sind erst seit kurzem bekannt. In Abhängigkeit vom Metall entstehen hierbei die 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexe **1**^[1,2] (M = Co, Rh) oder der 1,3-Diphosphabicyclo-[1.1.0]butadienyl-Komplex **2**^[3]. Als Zwischenprodukte dieser Reaktionen werden 1,4-Diphospha-2-metalla-cyclopentadiene vermutet, die durch oxidative Kupplung zweier Phosphaalkyne am Metall entstehen sollten^[1b]. Eine solche Spezies konnte nun erstmals isoliert und charakterisiert werden. Es konnte auch nachgewiesen werden, daß sich diese Spezies in Lösung in einen entsprechenden 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplex umwandelt.



Setzt man $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ bei 0°C mit Trimethylphosphan und *tert*-Butylphosphaacetylen **3** im Molverhältnis 1:4:4 um, so erhält man ein Gemisch der beiden Rhodiumkomplexe **4** und **5** im Verhältnis 1:2 (3P -NMR), die durch Extraktion mit Pentan und Ether getrennt werden können. Intermediär entsteht bei dieser Eintropfreaktion wahrscheinlich der bekannte Rhodiumkomplex $[(Me_3P)_2RhCl]_2$ ^[4], der aber nicht isoliert wurde.

Die Kristallstrukturanalysen der beiden neuen Rhodiumkomplexe zeigen, daß es sich bei 4 um ein Chloro-

[*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. B. Biedenbach, Dr. R. Mynott,
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. P. Betz
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr
Prof. Dr. M. Regitz
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.