

N-Atomen betragen fast genau 90° . Die beobachtete Geometrie lässt sich somit als Ergebnis von Co-Co-Abstoßung und Rückstellkraft infolge der Winkeldeformation an den μ -N-Atomen verstehen.

Die Kristallstruktur von **2** kann über die Ähnlichkeit der Kationenteilstruktur mit einer hexagonal dichtesten Packung (hcp) beschrieben werden: In den hexagonal gepackten Schichten von Kationen gemäß der Stapelfolge AB,AB,..(h) sind alle Lücken von Br^- -Ionen besetzt^[7].

Arbeitsvorschriften

- 1: 1.0 g (2.18 mmol) Hexammincobalt(III)-perchlorat und 0.104 g (2.61 mmol) Kaliumamid in 15 mL flüssigem Ammoniak werden im Druckrohr 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abdampfen des Ammoniaks verbleibt ein Gemenge, aus dem alle Nebenprodukte mit zehnmal 2 mL Wasser extrahiert werden. Zurück bleiben 0.220 g (35.6 % bezogen auf $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$) rosarotes **1**. Korrekte Elementaranalyse (Co/N ; IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3333, 3304, 3252, 3215, 2023, 1615, 1471, 1247, 1142, 1109, 1086, 940, 927, 793, 636, 627, 542, 432, 338$; UV/VIS (H_2O): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 298$ (1740).
- 2: 100 mL einer gesättigten Lösung von **1** (0.188 g; 0.331 mmol) werden mit 25 mL einer gesättigten Kaliumbromidlösung versetzt. Es entsteht ein roter Niederschlag von **2** (0.129 g; 76.7 %), der aus Wasser umkristallisiert werden kann. IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3333, 3304, 3251, 3215, 1615, 1468, 1245, 927, 793, 542, 432, 338$; UV/VIS (H_2O): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 298$ (1740).

Eingegangen am 5. Juni 1990 [Z 3996]

CAS-Registry-Nummern:

1, 129493-01-2; **2**, 129493-02-3; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$, 13820-83-2.

- [1] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 4834.
- [2] $M = \text{Co}$, $L = \text{NH}_3$; P. Andersen, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 243; U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem. **412** (1975) 29. $M = \text{Cr}$, $L = \text{NH}_3$; P. Andersen, A. Dossing, S. Larsen, S. Pedersen, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **41** (1987) 381.
- [3] O. Schmitz-Du Mont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, Z. Anorg. Allg. Chem. **248** (1941) 175.
- [4] M. Kretschmer, L. Heck, Z. Anorg. Allg. Chem. **490** (1982) 215; L. Heck, M. Ardon, A. Bino, J. Zapp, J. Am. Chem. Soc. **110** (1988) 2691.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **2**: $M = \text{Co}$, $a = 507.82$, hexagonal, $a = 723.7(3)$, $c = 1696(1)$ pm, $Z = 2$, Raumgruppe $P\bar{6}_3/mmc$, Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, 347 unabhängige Reflexe mit $I > 0$, numerische Absorptionskorrektur, 23 verfeinerte Parameter, $R = 0.051$, $R_w = 0.032$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54807, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Kristalldaten von **1**, ermittelt über Filmmethoden: hexagonal, $a = 801(2)$, $c = 1803(3)$ pm, Raumgruppe $P\bar{6}_3mc$, $P\bar{6}2c$ oder $P\bar{6}_3/mmc$.
- [6] G. J. Kruger, E. C. Reynhardt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33** (1978) 915.
- [7] Eine entsprechende Anordnung wird bei Verbindungen mit kugelförmigen Ionen aufgrund der Nähe von jeweils zwei Tetraederlücken im unverzerrten hcp-Verband nicht verwirklicht.

2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol – ein Azacyclopentadienyl-Ligand in neuartiger Brückenfunktion **

Von Norbert Kuhn*, Gerald Henkel und Jörg Kreutzberg

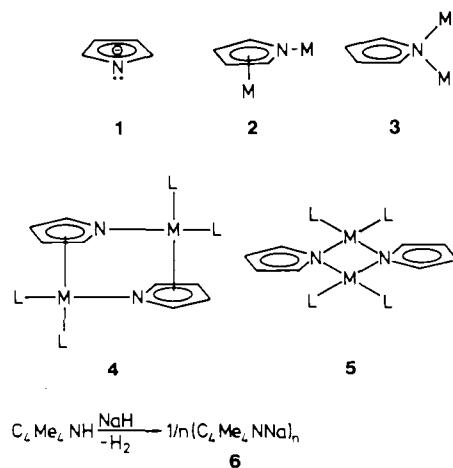
Professor Max Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Pyrroleide **1** weisen in Struktur und Reaktivität sowohl Merkmale der Cyclopentadienide als auch der Pyridine und

[*] Prof. Dr. N. Kuhn, Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. J. Kreutzberg
Fachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

[**] Heterozyklen als Liganden, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori für seine Unterstützung. – 8. Mitteilung: N. Kuhn, E.-M. Lampe, J. Organomet. Chem. **385** (1990) C9–C12.

Amide auf. Dies äußert sich im Koordinationsverhalten in den Strukturtypen **2** und **3**, die in dimeren Carbazoliden der Alkalimetalle (**4** und **5**) nachgewiesen werden konnten^[1,2] (Schema 1).



Schema 1.

Die Struktur von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol **6**^[3] verbindet nun die charakteristischen Merkmale von Amid-Brücken^[4] mit der π -Koordination von Dienyl-Liganden^[5]. Die in Abbildung 1 wiedergegebene Doppelkettenstruktur aus alternierenden Natrium- und Stickstoffatomen zeigt, daß jeweils drei Natriumatome durch einen Pyrrolyl-Ligan-

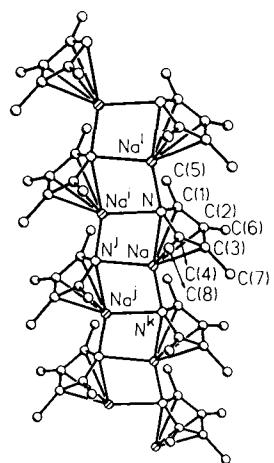


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Atomabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: $\text{N} \cdots \text{N}^i$ 3.724(2), $\text{Na} \cdots \text{Na}^i$ 3.229(1); $\text{Na}^i\text{-Na}\text{-Na}^j$ 101.3(1), $\text{N}\text{-Na}\text{-N}^i$ 163.6(1), $\text{N}\text{-Na}\text{-N}^j$ 93.5(1), $\text{N}^i\text{-Na}\text{-N}^j$ 102.9(1), $\text{Na}\text{-N}\text{-Na}^i$ 163.6(1), $\text{Na}\text{-N}\text{-Na}^i$ 78.2(1), $\text{Na}^i\text{-N}\text{-Na}^j$ 85.4(1). Schema 1.

den^[6] überbrückt sind; hierbei werden für Natrium und Stickstoff die ungewöhnlichen Koordinationszahlen 7 bzw. 5 erreicht. Wie auch in Lithiocarbazol^[1a] sind die beiden der η^1 -Verknüpfung zuzurechnenden Na-N-Bindungen von unterschiedlicher Länge ($\text{Na}\text{-N}^i$ 2.411(2), $\text{Na}\text{-N}^j$ 2.351(1) \AA); da bei **6** jedoch beide η^1 -gebundenen Natriumatome in gleichem Maße aus der Ebene des verknüpfenden Pyrrolyl-Liganden herausgehoben sind (der Winkel $\text{Na}^i\text{-N}\text{-Na}^j$ wird durch die Ringebene etwa halbiert), ist eine Differenzierung von σ - und π -Bindung hier nicht sinnvoll. Die der η^5 -Koordinierung zuzuordnende Na-N-Bindung hingegen liegt mit

2.694(1) Å deutlich in dem für π -Bindungen beobachteten Bereich^[7]. Ein Vergleich der ebenfalls im Erwartungsbereich^[5] liegenden Na-C-Bindungslängen (Na-C1 2.660(2), Na-C2 2.631(2), Na-C3 2.635(2), Na-C4 2.666(2) Å) zeigt, daß das Natriumatom in Richtung auf die β -ständigen Kohlenstoffatome verschoben ist; dieser Befund ist in Einklang mit der für Lithiopyrrol berechneten Struktur^[1a]. Die Bindungen im Pyrrolring (N-C1 1.387(2), N-C4 1.384(2), C1-C2 1.386(2), C2-C3 1.432(2), C3-C4 1.387(2) Å) sind gegenüber denen des nicht koordinierten Tetramethylpyrrols deutlich gedehnt, erreichen jedoch nicht die im Fragment (π -C₄Me₄N)Fe^[8] beobachteten Werte^[9]. Die durch die vernetzten Doppelketten gebildeten Na₂N₂-Vierecke (Atomabstände und Bindungswinkel vgl. Abb. 1) sind im Rahmen der Meßgenauigkeit planar und bilden untereinander einen Winkel von 0.8°; hieraus resultiert eine Blattstruktur nach Art einer verzerrten Strickleiter.

Anders als die analoge Lithiumverbindung ist **6** in THF gut löslich und liegt hierin dimer vor. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Signale der Ring-Kohlenstoffatome (δ = 124.84 und 111.77) gegenüber denen von Tetramethylpyrrol (δ = 119.96 und 113.33) nur geringfügig verschoben; dies spricht für ein Aufbrechen der π -Bindungen beim Lösungsvorgang unter Bildung des Strukturtyps **5** (L = THF).

Die Struktur von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol **6** bestätigt in ihrer Eigenart die bislang nur vermutete Koordinationsvielfalt des Azacyclopentadienyl-Liganden und läßt angesichts der reichen Strukturchemie von Cyclopentadienylverbindungen der Hauptgruppenelemente^[10] eine Ausweitung der Koordinationschemie dieses Heteroarens erwarten.

Experimentelles

6: 0.57 g (23.7 mmol) NaH und 2.93 g (23.7 mmol) 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol werden in 100 mL THF 18 h unter Rückfluß gekocht. Der nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wird mit 30 mL Diethylether extrahiert. Ausbeute nach Umkristallisation des Rückstands aus THF/Diethylether: 1.48 g (43%), farblose Kristalle. - ¹³C-NMR (75.43 MHz, [D₆]THF, TMS int.): δ = 124.84 (C2,5), 111.77 (C3,4) 13.70 (C2,5-CH₃), 10.43 (C3,4-CH₃). - MS (70 eV): m/z 145 (M^+ , 1%), 122 ([M^+ - Na], 100%). - Molmasse: gef. 265 (Dampfdruck-Osmometrie in THF bei 45 °C), ber. 145.2 (monomere Formeleinheit).

Eingegangen am 9. April 1990 [Z 3903]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummer:

2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol, 128191-83-3.

- [1] a) R. Hacker, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1533 - 1538; b) K. Gregory, M. Bremer, P. von R. Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem. 101* (1989) 1261 - 1264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1224 - 1226.
- [2] Der Strukturtyp **2** ist für Übergangsmetalle in Azaferrocen [11a], 1,1'-Diazaferrrocen [11b] und Azacymantron [12] nachgewiesen; die Verknüpfung zweier Molybdän-Zentren gemäß **3** ist nicht durch Strukturanalyse gesichert [13].
- [3] **6** (150 K): Monoklin, *P*2₁/n, a = 11.090(4), b = 4.994(1), c = 15.705(5) Å, β = 106.60(2)°, V = 833.55 Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.157 g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung, Scansbereich 4° $\leq 2\theta \leq 54$ °, 1834 unabhängige Reflexe, 1548 beobachtet ($I \geq 1.96\sigma(I)$, $R = 0.034$, $R_w = 0.043$, $w = [\sigma(F_0) + (0.01 F_0)^2]^{-1}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54660, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] Vgl. beispielsweise R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 101 - 111; D. J. Brauer, H. Bürger, W. Geschwandtner, G. R. Liewald, C. Krüger, *ibid.* 248 (1983) 1 - 15.
- [5] Vgl. beispielsweise R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, D. W. Macomber, W. P. Heist, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) 79 - 85; T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *ibid.* 175 (1979) 21 - 31.
- [6] Die Verknüpfung von drei Os-Zentren durch den Liganden C₄H₃N²⁺ wurde kürzlich nachgewiesen: M. W. Day, K. I. Hardcastle, A. J. Deeming, A. J. Arce, Y. De Sanctis, *Organometallics* 9 (1990) 6 - 12.

- [7] Vgl. hierzu: K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 74 - 81.
- [8] N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem. 100* (1988) 1433 - 1435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1368 - 1369.
- [9] Ein ähnlicher Befund resultiert aus dem Vergleich der Ring-Bindungslängen in den Fragmenten C₄H₃Na und C₄H₃Fe, vgl. hierzu [5] sowie C. Krüger, B. L. Barnett, D. Brauer in E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grewel, I. Fischler (Hrsg.): *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 1 - 112.
- [10] Vgl. zur Übersicht: P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* 26 (1986) 217 - 295; *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1731 - 1736.
- [11] a) N. Kuhn, M. Schulten, E. Zauder, N. Augart, R. Boese, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1891 - 1896; b) N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, D. Bläser, *ibid.* 122 (1989) 2275 - 2277.
- [12] W. A. Herrmann, I. Schweitzer, P. S. Skell, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, B. Nuber, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2423 - 2435; V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, N. I. Pyshnograeva, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* 206 (1981) 177 - 184, zit. Lit.
- [13] W. Dell, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 7 - 12; vgl. hierzu [6].

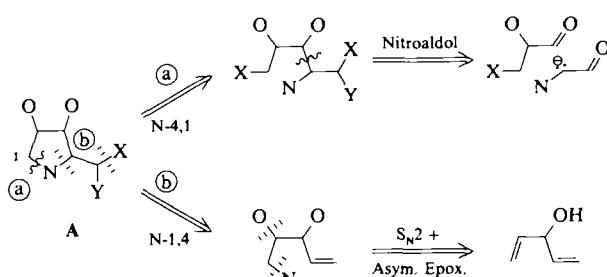
Synthese von D- und L-2-Amino-2-desoxyarabinose sowie von D- und L-1,4-Didesoxy-1,4-iminolixit durch (C₂ + C₃) -Nitroaldol-Addition mit 2-O-Benzylglycerinaldehyd **

Von Volkmar Wehner und Volker Jäger *

Professor Hans Jürgen Bestmann
zum 65. Geburtstag gewidmet

Viele Glycosidase-Inhibitoren sind als konfigurationsanaloge, meist konformationell fixierte Iminozucker-Derivate mit mono- oder bicyclischer Struktur einzuordnen^[1-3]. Polyhydroxypyrrolidine wie L- und D-1,4-Didesoxy-1,4-iminoarabinit (LAB bzw. DAB), Polyhydroxypiperidine wie Desoxynojirimycin sowie Indolizidine wie Castanospermin erwiesen sich zusätzlich als (mehr oder weniger cytotoxische) Inhibitoren der HIV-Replikation^[2]. Die dadurch stimulierten Synthesen zahlreicher Gruppen basieren z. B. auf dem Umbau von Kohlenhydraten^[2] – mit oft raffinierter Schutzgruppentechnik – oder nutzen stereoselektive C-C-Verknüpfungen wie Aldolase-katalysierte Aldoladditionen^[3].

Wir versuchen, neue und ergiebige Synthesen in dieser Reihe zu finden^[4] und berichten hier und in der nachfolgenden Arbeit^[5] über verschiedene Routen zu D- und L-arabino-konfigurierten Dihydroxypyrrolidinen des Typs **A**



Schema 1. Nitroaldol- (diese Arbeit) und Divinylcarbinol-Route [5] zu den Dihydroxypyrrolidinen **A**.

[*] Prof. Dr. V. Jäger, Dipl.-Chem. V. Wehner
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Nitroverbindungen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG gefördert. Wir danken dem Freistaat Bayern für ein Graduiertenförderungsstipendium (V.W.), Herrn Dr. D. Häbich, Bayer AG, für Diskussionen und den Herren H. Sattler, Dipl.-Chem. U. Stahl und C. Hahner für experimentelle Hilfe. - 2. Mitteilung: [9].