

Carbanion in Wechselwirkung; alle weiteren Na-C-Abstände zu symmetrieverwandten Carbanionen sind größer als 460 pm und damit bedeutungslos.

Die Winkel in der Phenylgruppe sind ungleich; an den gegenüberliegenden C-Atomen C111 und C114 sind sie deutlich kleiner als 120°. Die C-C-Abstände der Phenylgruppe korrelieren mit den entsprechenden Na-C-Abständen: Zu kurzen C-C-Abständen gehören kurze Na-C-Abstände. Im Allylsystem sind die C-C-Abstände deutlich kürzer als diejenigen zwischen den sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atomen C124 bis C126 (151 pm).

In diesem Kontext ist das kürzlich röntgenographisch charakterisierte Tetraphenylallylnatrium-Diethylether<sup>[15]</sup> wichtig. Auch hier kann sich das Na-Ion aus sterischen Gründen dem Allylsystem nicht nähern und ist daher von zwei Phenylringen sandwichartig umgeben. Ein zusätzlich an das Na-Ion koordiniertes Ethermolekül schließt den aus beiden Phenylgruppen gebildeten Käfig ab.

### Arbeitsvorschriften

1: a) 1-Phenylallylnatrium: *n*-Butylnatrium<sup>[3,4]</sup> (1.8 g, 23 mmol) wird in einem Gemisch aus 70 mL Benzol und 30 mL *n*-Hexan suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit Allylbenzol (3 mL, 23 mmol) versetzt. Nach 3 h Rühren wird vom ausgefallenen, feinkristallinen 1-Phenylallylnatrium abfiltriert. Man wäscht mit 50 mL Hexan/20 mL Benzol und trocknet bei vermindertem Druck. Intensiv gelbes, pyrophores Kristallpulver (Nadeln), kaum löslich in Hexan und Benzol; unter Schutzgas bei Lichtausschluss einige Zeit haltbar. Ausbeute 2.84 g (90%) (enthält noch etwas *n*-Butylnatrium). b) 1-Phenylallylnatrium (0.6 g, 4.3 mmol) wird in einem Gemisch aus 10 mL Hexan und 2 mL Benzol suspendiert und durch Zugabe von PMDTA (10 mL, 5 mmol) unter Rühren weitgehend gelöst. Die auf 10°C abgekühlte Lösung wird filtriert; längeres Aufbewahren bei 7°C ergibt intensiv gelbe, sehr pyrophore Nadeln von 1. Ausbeute 0.5 g (38%); löslich in Hexan, gut löslich in Benzol. Korrekte Analysen für Na, C, H, N. 1 wurde in 28% Ausbeute auch direkt aus *n*-Butylnatrium, Allylbenzol und PMDTA analog der Darstellung von 2 erhalten.

2: *n*-Butylnatrium (2.6 g, 32 mmol) wird in 50 mL Hexan suspendiert und durch Zugabe von PMDTA (6.3 mL, 30 mmol, getrocknet über CaH<sub>2</sub>) gelöst. Zur gelben, trüben Lösung gibt man in einer Portion eine Lösung von 1-Phenylcyclohexen (5 g, 32 mmol) in 100 mL Benzol. Unter augenblicklicher Rotfärbung der Lösung fällt violettes 2 (8.7 g) aus, das abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Aufbewahren bei 7°C weitere 0.9 g 2, darunter für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Luftempfindlich, jedoch nicht pyrophor. Gesamtausbeute 9.6 g (90% bezogen auf *n*-BuNa), korrekte Analysen für Na, C, H, N).

Eingegangen am 4. Februar 1991 [Z 4420]

### CAS-Registry-Nummern:

1, 133778-91-3; 2, 133778-92-4; PMDTA, 3030-47-5; 1-Phenylallylnatrium, 114599-77-8; Allylbenzol, 300-57-2; 1-Phenylcyclohexen, 771-98-2; *n*-Butylnatrium, 3525-44-8.

- [1] N. P. Lorenzen, J. Kopf, F. Olbrich, U. Schumann, E. Weiss, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1441.
- [2] Übersichtsartikel: C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169.
- [3] a) H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 273; b) C. Schade, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *ibid.* 295 (1985) C25.
- [4] L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* 22 (1966) 257.
- [5] Kristallstrukturanalyse von 1: NaC<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>, P2<sub>1</sub>/n, *a* = 867.8(4), *b* = 1453.4(8), *c* = 1564.9(6) pm, *β* = 99.10(3)°, *V* = 1949(2) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.068 g cm<sup>-3</sup>, *Z* = 4, vermessener Kristall 0.3 × 0.3 × 0.7 mm<sup>3</sup>, 153 K, CuKα<sub>1</sub>-Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4, Meßbereich 2.25 < *θ* < 67°, 2273 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe (*I* > 6σ(*F*)), Strukturlösung durch Direktmethoden und ergänzende Differenzfourier- und LSQ-Rechnungen, 237 verfeinerte Parameter, *R* = 0.127, *R*<sub>w</sub> = 0.101 (*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*)), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren; die Positionen von H2 und H3 wurden direkt bestimmt, die der übrigen H-Atome in berechneten Lagen bei der Verfeinerung mitgeführt [6, 7].
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen 1986. G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1975. Strukturzeichnungen mit SCHAKAL 88: E. Keller, *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989) 19.
- [7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe

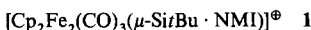
der Hinterlegungsnummer CSD-55141, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] U. Schumann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 299.
- [9] a) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 104; b) G. Boche, Privatmitteilung.
- [10] Vgl. die bei [8] zitierte Literatur.
- [11] T. Clark, C. Rhode, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344, zit. Lit.
- [12] U. Schumann, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem.* 101 (1989) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 476.
- [13] Kristallstrukturanalyse von 2: NaC<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>, P $\bar{1}$ , *a* = 876.9(2), *b* = 988.8(4), *c* = 1274.1(3) pm, *α* = 100.52(2), *β* = 94.66(2), *γ* = 94.13(2)°, *V* = 1078.3(5) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.089 g cm<sup>-3</sup>, *Z* = 2, vermessener Kristall 0.3 × 0.3 × 0.9 mm<sup>3</sup>, 173 K, CuKα<sub>1</sub>-Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4, Meßbereich 2.25 < *θ* < 76.5°, 4202 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe (*I* > 3σ(*F*)), Strukturlösung durch Direktmethoden (SHELXS-86 [6]), und ergänzende Differenzfourier- und LSQ-Rechnungen (SHELX-76 [6]), 288 verfeinerte Parameter, *R* = 0.0610, *R*<sub>w</sub> = 0.0608 (*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*)), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren; die Positionen von H122 und H123 wurden direkt bestimmt, die der übrigen H-Atome in berechneten Lagen bei der Verfeinerung mitgeführt [6, 7].
- [14] S. Corbelin, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [15] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1042. Vgl. auch Tetraphenylthylendindium-Bis(diethylether): H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *ibid.* 101 (1989) 1717 bzw. 28 (1989) 1685.

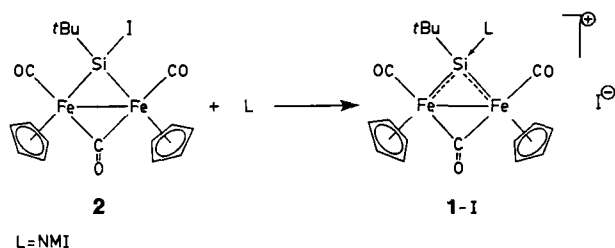
## [Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(μ-Si<sup>t</sup>Bu·NMI)]I, der erste Silantriyldieisenkomplex\*\*

Von Yasuro Kawano, Hiromi Tobita und Hiroshi Ogino\*

Die Chemie der ein-<sup>[1]</sup> und zweikernigen Carbinkomplexe<sup>[2]</sup> ist gut untersucht, die analogen Silantriykomplexe sind dagegen bisher unbekannt. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese und Struktur des ersten donorstabilisierten kationischen Silantriyldieisenkomplexes 1 (NMI =



*N*-Methylimidazol), der als Iodid 1-I isoliert wurde. Die Herstellung von 1-I gelang durch Austausch des Iodatoms an der Silandiybrücke des μ-Silandiykomplexes 2<sup>[3]</sup> durch die starke Lewis-Base NMI.



Die neuartige silantriyverbrückte Anordnung in 1-I wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen (Abb. 1)<sup>[4]</sup>. Die Koordination von NMI an das Si-Atom des *tert*-Butylsilantriy-Liganden erfolgt über das freie Elektronenpaar am

[\*] Prof. Dr. H. Ogino, Y. Kawano, Dr. H. Tobita  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tohoku University  
Aoba-ku, Sendai 980 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Nissan Science Foundation und vom Ministry of Education, Science and Culture gefördert (Grant-in-Aid for International Scientific Research Program). NMI = *N*-Methylimidazol.

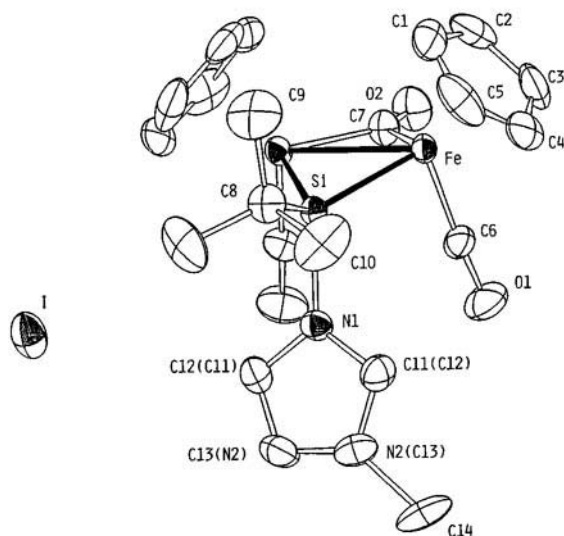


Abb. 1. Struktur von 1-I im Kristall (ORTEP, ohne Wasserstoffatome, thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si...I 5.388(2), Si-Fe 2.262(2), Si-N1 1.885(7), Si-C8 1.910(9), Fe-Fe' 2.626(2), Fe-C6 1.745(6), Fe-C7 1.913(8), C6-O1 1.137(8), C7-O2 1.185(12), Fe-Si-Fe' 70.96(7), C8-Si-N1 96.2(4); SiFe<sub>2</sub>-Ebene und Si-C8-Vektor 143.2, SiFe<sub>2</sub>-Ebene und Si-N1-Vektor 120.7.

Stickstoff und führt zu einer pyramidalen Umgebung des Siliciumatoms (der Winkel zwischen der Fe<sub>2</sub>Si-Ebene und Si-C8 beträgt 143.2°). Die zwei zueinander *cis*-ständigen Cp-Ringe und die *tert*-Butylgruppe befinden sich auf der gleichen Seite des Fe<sub>2</sub>SiC-Bicyclus. Der Abstand zwischen Si- und I-Atom (5.388(2) Å) ist wesentlich länger als die Summe der effektiven van-der-Waals-Radien von Si und I (4.08 Å)<sup>[5]</sup>, was darauf schließen läßt, daß zwischen Si und I keine bindende Wechselwirkung besteht. Die Ebene des fünfgliedrigen NMI-Ringes ist parallel zur Fe-Fe-Bindung, wobei der NMI-Ligand die beiden bezüglich einer kristallographischen Spiegelebene möglichen Lagen einnehmen kann. Die Fe-Si-Bindungslänge von 2.262(2) Å ist kürzer als die in den bekannten neutralen silandylverbrückten Eisenkomplexen **3** (2.270(1) und 2.272(1) Å)<sup>[6]</sup>

[Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(μ-SiHtBu)] **3**

und [Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(μ-SiMe(SiMe<sub>3</sub>))] (2.294(1) und 2.301(1) Å)<sup>[7, 8]</sup>. Mit 1.885(7) Å ist die Si-N-Bindung zudem erheblich länger als kovalente Si-N-Bindungen (üblicher Wert ca. 1.75 Å).

Nach Zugabe von NMI zu einer Lösung von **2** in CD<sub>3</sub>CN tauchen zwei neue Singulets bei tieferem Feld als die entsprechenden Signale für **2** auf. Diese sind der Cp- und *tert*-Butylgruppe von **1** zuzuordnen. Selbst wenn anstelle von **2** dessen Bromderivat [Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(μ-SiBr<sub>t</sub>Bu)] verwendet wurde, konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch die Bildung von **1** nachgewiesen werden. Die bemerkenswerte Tieffeldlage des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals von **1** in CD<sub>3</sub>CN (δ = 251.5) ist mit dem Vorliegen eines „Silantriyll“-Liganden in Einklang.

Im FAB-Massenspektrum von 1-I in einer Sulfolanmatrix ist deutlich das Signal des Kations **1** bei *m/z* 493 zu erkennen. Interessanterweise weist das Spektrum auch ein Signal bei *m/z* 411 auf, das dem basenfreien Silantriyllkomplex [Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(μ-Si<sub>t</sub>Bu)]<sup>+</sup> zugeordnet werden kann. Die IR-Schwingungsfrequenzen der CO-Liganden in 1-I liegen mit Wellenzahlen von 1980, 1932 und 1766 cm<sup>-1</sup> um durchschnittlich 30 cm<sup>-1</sup> höher als die von **3**. Dies ist auf eine Abnahme der Rückbindung der Fe-Atome zu den CO-Liganden zurückzuführen, die durch die Rückbindung der Fe-Atome zum elektronenarmen Si-Atom in **1** verursacht wird.

**1** läßt sich leicht in ziemlich guten Ausbeuten zu **3** reduzieren, während **2** unter den gleichen Bedingungen nicht mit NaBH<sub>4</sub> reagiert. Dies ist ein weiteres Indiz für den starken Elektronenmangel des Si-Atoms in **1**. Diese Aktivierung der siliciumhaltigen Gruppe durch eine Lewis-Base scheint von weiterreichender präparativer Bedeutung zu sein<sup>[12]</sup>.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von **2** (88 mg, 0.16 mmol) in 1 mL CH<sub>3</sub>CN gab man unter Rühren *N*-Methylimidazol (14 μL, 0.18 mmol). Die Mischung wurde 30 min bei 40 °C gehalten, dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und nach Zugabe von Et<sub>2</sub>O (2 mL) auf -48 °C abgekühlt. Nach 2 h entfernte man die überstehende Flüssigkeit mit einer Spritze. Die so erhaltenen roten Kristalle von 1-I · CH<sub>3</sub>CN wurden dreimal mit Et<sub>2</sub>O (2.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 65 mg (0.10 mmol, 66%), korrekte Elementaranalyse. - <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.40 (s, 9H, *t*Bu), 3.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), 5.10 (s, 10H, Cp), 7.29, 7.46, 8.82 (m, 3 × 1H, CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 29.1 (CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), 29.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 86.4 (Cp), 123.3, 128.6, 141.4 (CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), 213.6 (CO). Das μ-CO-Signal konnte wegen der geringen Löslichkeit von 1-I in CD<sub>3</sub>CN nicht beobachtet werden. IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 1980, 1932, 1766 (νCO). FAB-MS (Sulfolanmatrix): *m/z* 493 *M*<sup>+</sup> (38%), 411 [*M* - NMI]<sup>+</sup> (53), 203 [CpFeNMI]<sup>+</sup> (100), 83 [NMI + H]<sup>+</sup> (74).

Eingegangen am 31. Januar 1991 [Z4416]

- [1] a) W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988; b) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss: *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim 1988.
- [2] C. P. Casey, M. Crocker, G. P. Niccolai, P. J. Fagan, M. S. Konings, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6070, zit. Lit.
- [3] H. Tobita, Y. Kawano, H. Ogino, *Chem. Lett.* 1989, 2155.
- [4] Kristalldaten für 1-I · CH<sub>3</sub>CN: Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbnm* (Variante von Nr. 62), *a* = 16.371(4), *b* = 17.043(3), *c* = 9.975(2) Å, *V* = 2783(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4. Lösung nach der Schweratom-Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Blockdiagonale) mit UNICS-III. Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Ein Teil der Wasserstoffatome wurde durch Differenzsynthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Positionen der anderen Wasserstoffatome wurden berechnet und fixiert. 2125 Reflexe mit |*F*<sub>o</sub>| > 3σ|*F*<sub>c</sub>| ergaben *R* = 0.056 und *R*<sub>w</sub> = 0.065. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- [6] H. Tobita, Y. Kawano, M. Shimoi, H. Ogino, *Chem. Lett.* 1987, 2247.
- [7] K. Ueno, N. Hamashima, M. Shimoi, H. Ogino, *Organometallics* **10** (1991) 959.
- [8] Bei Einkernkomplexen treten kürzere Fe-Si-Abstände auf, z.B. [Cp'Fe(CO){SiMe<sub>3</sub>...O(Me)...SiMe(OMe)}]: 2.207(3) und 2.222(3) Å [9], [(CO)<sub>4</sub>Fe=SiCl<sub>2</sub> · HMPA]: 2.214(1) Å [10] und [PPN][Fe(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>3</sub>)(SiCl<sub>3</sub>)] : 2.197(3) Å [11].
- [9] K. Ueno, H. Tobita, M. Shimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4092.
- [10] C. Zybail, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **37** (1989) 248.
- [11] J. W. Connolly, A. H. Cowley, C. M. Nunn, *Polyhedron* **9** (1990) 1337.
- [12] G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* **38** (1982) 2225.

## Stereoselektive Synthese von Acetal-β,β-diglucosiden, einer neuen Klasse von Glycosiden und chiraler Acetale\*\*

Von Lutz F. Tietze\* und Matthias Beller

Professor Horst Prinzbach gewidmet

Glycoside sind aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften und physiologischen Funktionen von herausragender Be-

[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dr. M. Beller  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

[\*\*] Glycosidsynthesen, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 18. Mitteilung: L. F. Tietze, C. Schröter, S. Gabius, U. Brinck, A. Goerlach, H.-J. Gabius, *Bioconj. Chem.*, im Druck.