

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^3 -hybridisierten C-Atomen C124 bis C126 (151 pm).

In diesem Kontext ist das kürzlich röntgenographisch charakterisierte Tetraphenylallylnatrium-Diethylether^[1,5] 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^[3,4] (1.8 g, 23 mmol) wird in einem Gemisch aus 70 mL Benzol und 30 mL *n*-Hexan suspendiert und unter Röhren tropfenweise mit Allylbenzol (3 mL, 23 mmol) versetzt. Nach 3 h Röhren wird vom ausgefallenen, feinkristallinen 1-Phenylallylnatrium abfiltriert. Man wäscht mit 50 mL Hexan/20 mL Benzol und trocknet bei verminderter 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 Röhren 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_2) 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 Ölumpenvakuum getrocknet wird. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Aufbewahren bei 7°C weitere 0.9 g 2, darunter für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Lustempfindlich, jedoch nicht pyrophor. Gesamtausbeute 9.6 g (90% bezogen auf *n*-BuNa), korrekte Analysen für Na, C, H, N.

Eingegangen am 4. Februar 1991 [Z4420]

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. Schümann, 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: $\text{NaC}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_3$, $P2_1/n$, $a = 867.8(4)$, $b = 1453.4(8)$, $c = 1564.9(6)$ pm, $\beta = 99.10(3)$ °, $V = 1949(2) \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.068 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, vermessener Kristall $0.3 \times 0.3 \times 0.7$ mm 3 , 153 K, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4, Meßbereich $2.25 < \theta < 67$ °, 2273 symmetriunabhängige und signifikante Reflexe ($|F| > 6\sigma(F)$), Strukturlösung durch Direktmethoden und ergänzende Differenzfourier- und LSQ-Rechnungen, 237 verfeinerte Parameter, $R = 0.127$, $R_w = 0.101$ ($w = 1/\sigma^2(F)$), 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

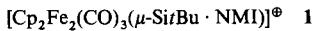
der Hinterlegungsnummer CSD-55141, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] U. Schümann, 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. Schümann, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem.* 101 (1989) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 476.
[13] Kristallstrukturanalyse von 2: $\text{NaC}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_3$, $P\bar{T}$, $a = 876.9(2)$, $b = 988.8(4)$, $c = 1274.1(3)$ pm, $\alpha = 100.52(2)$, $\beta = 94.66(2)$, $\gamma = 94.13(2)$ °, $V = 1078.3(5) \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.089 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, vermessener Kristall $0.3 \times 0.3 \times 0.9$ mm 3 , 173 K, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4, Meßbereich $2.25 < \theta < 76.5$ °, 4202 symmetriunabhängige und signifikante Reflexe ($|F| > 3\sigma(F)$), Strukturlösung durch Direktmethoden (SHELXS-86 [6]), 288 verfeinerte Parameter, $R = 0.0610$, $R_w = 0.0608$ ($w = 1/\sigma^2(F)$), 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. Corbin, 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 Tetraphenylthiylantriunatrium-Bis(diethylether): H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *ibid.* 101 (1989) 1717 bzw. 28 (1989) 1685.

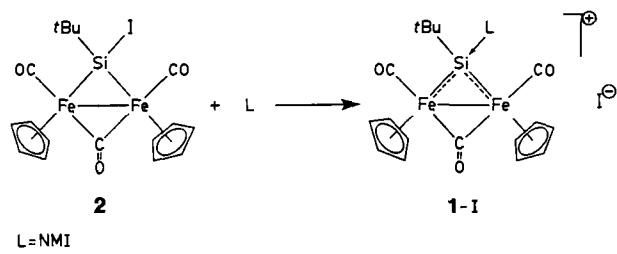
[$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-Si}t\text{Bu} \cdot \text{NMI})\text{I}$, der erste Silantriyldieisenkomplex**

Von Yasuro Kawano, Hiromi Tobita und Hiroshi Ogino*

Die Chemie der ein-^[11] und zweikernigen Carbinkomplexe^[12] ist gut untersucht, die analogen Silantriylkomplexe 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 Silandiylbrücke des μ -Silandiylkomplexes 2^[3] durch die starke Lewis-Base NMI.



Die neuartige silantriylverbrückte Anordnung in 1-I wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen (Abb. 1)^[4]. Die Koordination von NMI an das Si-Atom des *tert*-Butylsilantriyl-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.

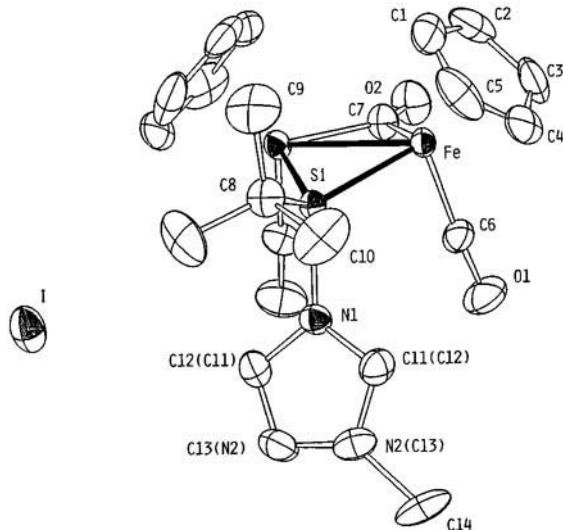


Abb. 1. Struktur von 1-I im Kristall (ORTEP, ohne Wasserstoffatome, thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si \cdots I 5.388(2), Si-Fe 2.262(2), Si-N1 1.885(7), Si-C8 1.910(9), Fe-Fe' 2.626(2), Fe-C6 1.745(6), Fe-C7 1.913(8), C6-O1 1.137(8), C7-O2 1.185(12); Fe-Si-Fe' 70.96(7), C8-Si-N1 96.2(4); SiFe₂-Ebene und Si-C8-Vektor 143.2, SiFe₂-Ebene und Si-N1-Vektor 120.7.

Stickstoff und führt zu einer pyramidalen Umgebung des Siliciumatoms (der Winkel zwischen der Fe₂Si-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 Fe₂SiC-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)^[5], 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 silanilyverbrückten Dieisenkomplexen 3 (2.270(1) und 2.272(1) Å)^[6]

$[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SiH}_3\text{Bu})]$ 3

und $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\{\mu\text{-SiMe}(\text{SiMe}_3)\}]$ (2.294(1) und 2.301(1) Å)^[7, 8]. 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 CD₃CN 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 $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SiBr}_3\text{Bu})]$ verwendet wurde, konnte ¹H-NMR-spektroskopisch die Bildung von 1 nachgewiesen werden. Die bemerkenswerte Tieffeldlage des ²⁹Si-NMR-Signals von 1 in CD₃CN ($\delta = 251.5$) ist mit dem Vorliegen eines „Silantryl“-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 Silantrylkomplex $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SiH}_3\text{Bu})]^\oplus$ zugeordnet werden kann. Die IR-Schwingungsfrequenzen der CO-Liganden in 1-I liegen mit Wellenzahlen von 1980, 1932 und 1766 cm⁻¹ um durchschnittlich 30 cm⁻¹ 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 NaBH₄ 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^[12].

Experimentelles

Zu einer Lösung von 2 (88 mg, 0.16 mmol) in 1 mL CH₃CN gab man unter Röhren 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 Et₂O (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 · CH₃CN wurden dreimal mit Et₂O (2.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 65 mg (0.10 mmol, 66 %), korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): $\delta = 1.40$ (s, 9 H, *t*Bu), 3.83 (s, 3 H, CH₃C₃H₃N₂), 5.10 (s, 10 H, Cp), 7.29, 7.46, 8.82 (m, 3 × 1 H, CH₃C₃H₃N₂); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): $\delta = 29.1$ (CH₃C₃H₃N₂), 29.9 (C(CH₃)₃), 36.3 (C(CH₃)₃), 86.4 (Cp), 123.3, 128.6, 141.4 (CH₃C₃H₃N₂), 213.6 (CO). Das μ -CO-Signal konnte wegen der geringen Löslichkeit von 1-I in CD₃CN nicht beobachtet werden. IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1980, 1932, 1766 (vCO). FAB-MS (Sulfolanmatrix): m/z 493 M[⊕] (38 %), 411 [M – NMI][⊕] (53), 203 [CpFeNMI][⊕] (100), 83 [NMI + H][⊕] (74).

Eingegangen am 31. Januar 1991 [Z 4416]

- [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 · CH₃CN: Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbnm* (Variante von Nr. 62), $a = 16.371(4)$, $b = 17.043(3)$, $c = 9.975(2)$ Å, $V = 2783(1)$ Å³, $Z = 4$. 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 $|F_o| > 3\sigma|F_c|$ ergaben $R = 0.056$ und $R_w = 0.065$. 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. Shimoji, H. Ogino, *Chem. Lett.* 1987, 2247.
- [7] K. Ueno, N. Hamashima, M. Shimoji, H. Ogino, *Organometallics* 10 (1991) 959.
- [8] Bei Einkernkomplexen treten kürzere Fe-Si-Abstände auf, z.B. $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})\{\text{SiMe}_2 \cdots \text{O}(\text{Me}) \cdots \text{SiMe}(\text{OMe})\}]$: 2.207(3) und 2.222(3) Å
- [9] $[(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{SiCl}_2 \cdot \text{HMPA}]$: 2.214(1) Å [10] und $[\text{PPN}]^+[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SiCl}_3)]$: 2.197(3) Å [11].
- [10] K. Ueno, H. Tobita, M. Shimoji, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4092.
- [11] C. Zybill, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 248.
- [12] 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, D-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, *Bioconjug. Chem.*, im Druck.