

Das Trimer **6** ist durch Kondensation von **1** mit Dipyrromethan **5** leicht zugänglich (Schema 2)^[15]. Trimer **6** ist in organischen Lösungsmitteln besser löslich als Dimer **4**. Wird zur Kondensation **1-Ni** eingesetzt, erhält man das Trimer **6-Ni₂**. Das Baustein-Konzept eröffnet also nicht nur den Zugang zu unterschiedlich langen Ketten, sondern ermöglicht auch auf einfache Weise die systematische und kontrollierte Metallierung.

Das Porphyrinderivat **1** ist ein idealer Baustein für Porphyrin-Oligomere. Es ist einfach und mit hoher Ausbeute im großen Maßstab herstellbar und kann den jeweiligen Anforderungen entsprechend metalliert werden. Die Reaktionen zu Dimeren und Trimeren verlaufen mit höheren Ausbeuten als bei ähnlichen Verbindungen, die über lineare Synthesewege hergestellt wurden. Momentan beschäftigen wir uns damit, **1** und ähnliche Verbindungen zum Aufbau höherer Oligomere einzusetzen.

Experimentelles

- 1:** Zu einer Lösung von Phosphoniumsalz **2** (113 mg, 0.12 mol) und Dialdehyd **3** (18 mg, 0.13 mol) in CH₂Cl₂ (20 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Röhren 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (0.5 mL) gegeben. Nach 1 min wurde das Reaktionsgemisch chromatographisch (Kieselgel, 1:1 CH₂Cl₂:Hexan) gereinigt, wobei das Produkt als violetter Feststoff erhalten wurde. Das Produkt, eine Mischung von *cis/trans*-Isomeren, wurde in CH₂Cl₂ (40 mL) gelöst, mit I₂ (22 mg, 87 mmol) versetzt und dann bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH₂Cl₂ (20 mL) verdünnt, mit einer wäßrigen Na₂S₂O₃-Lösung (1 M; 2 × 20 mL) und H₂O (2 × 20 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und das Lösungsmittel bei verminderter Druck entfernt. Flash-chromatographische Reinigung wie zuvor ergab *trans*-**1** als violetter Feststoff (80 mg, 88%). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.59 (brs, 2H; NH), 7.13 (d, ³J = 16.2 Hz, 1H; H_{Ethoxy}), 7.31 (d, ³J = 16.2 Hz, 1H; H_{Ethoxy}), 7.37 (d, 2H; H_{A'}), 7.71–7.83 (m, 14H; H_m, H_p, H_{pp} und H_{A'}), 8.18–8.27 (m, 8H; H_{o-pp}), 8.72–8.83 (m, 6H; H_{Pyrrol}), 9.02 (s, 1H; H_{Pyrrol}), 9.99 (s, 1H; CHO); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 428 (5.31), 525 (4.32), 566 (4.13), 600 (3.95), 658 (3.69); FAB-MS: m/z 744 (M).
- 4:** Zu einer Lösung von Aldehyd **1** (12 mg, 16 mmol) und Phosphoniumsalz **2** (15 mg, 16 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) wurde NaOH (0.4 g) in H₂O (0.6 mL) gegeben. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit H₂O (2 × 20 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und das Lösungsmittel bei verminderter Druck entfernt, wobei ein violetter Feststoff zurückblieb [12]. FAB-MS: m/z 1356 (MH⁺).
- 4-PdNi:** Dieses Dimetallocporphyrin wurde, wie für **4** beschrieben, aus **1-Pd** als Aldehydkomponente und **2-Ni** als Phosphoniumsalz dargestellt [12]. FAB-MS: m/z 1517 (MH⁺).

- 6:** Eine Lösung von Dipyrromethan **5** (14 mg, 49 mmol) und Aldehyd **1** (37 mg, 50 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde 5 min mit N₂ begast. Dann wurde mit einer Spritze Trifluoressigsäure (3.9 mL, 51 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von *o*-Chloranil (19 mg, 77 mmol) wurde 8 h zum Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel bei verminderter Druck entfernt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel, 5:1 CH₂Cl₂:Hexan mit 2% Methanol) gereinigt. Trimer **6** wurde als violetter Feststoff erhalten (33 mg, 69%). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.51 (brs, 4H; NH), -2.31 (brs, 2H; NH), 1.15 (t, ³J = 7.3 Hz, 12H; -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.00–2.05 (m, 8H; -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.22–2.30 (m, 8H; -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.65 (s, 12H; -CH₃), 4.00–4.11 (m, 8H; -CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.30 (d, ³J = 16.2 Hz, 2H; H_{Ethoxy}), 7.64 (d, ³J = 16.2 Hz, 2H; H_{Ethoxy}), 7.68 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H; H_{A'}), 7.79–7.88 (m, 24H; H_m, H_p, H_{pp}), 8.06 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H; H_{A'}), 8.24–8.36 (m, 16H; H_{o-pp}), 8.82–8.87 (m, 12H; H_{Pyrrol}), 9.18 (s, 2H; H_{Pyrrol}), 10.31 (s, 2H; *meso*-H); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 426 (5.63), 518 (4.70), 566 (4.47), 598 (4.23), 654 (3.68); FAB-MS: m/z 2020 (MH⁺).

- 6-Ni₂:** Dieses Dimetallocporphyrin wurde, wie für **6** beschrieben, aus **1-Ni** als Aldehydkomponente erhalten. Die spektroskopischen Daten für **6-Ni** sind mit der vorgeschlagenen Struktur konsistent.

Ein eingegangen am 2. Dezember 1994 [Z 7517]

Stichworte: Photosynthese · Porphyrine · Porphyrinoide

- [1] V. S.-Y. Lin, S. G. DiMagno, M. J. Therien, *Science* **1994**, 264, 1105–1111, zit. Lit.
 [2] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435–461, zit. Lit.
 [3] H. L. Anderson, S. J. Martin, D. D. Bradley, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 711–713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 655–657; H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 972–981.
 [4] S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7519–7520; J. Seth, V. Palaniappan, T. E. Johnson, S. Prathapan, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *ibid.* **1994**, 116, 10578–10592; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *ibid.* **1994**, 116, 9759–9760.
 [5] E. E. Bonfantini, D. L. Officer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8531–8534.
 [6] J. E. Falk in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, 1975.
 [7] **I-Cu:** UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 428 (5.35), 549 (4.36), 586 (4.12); FAB-MS: m/z 806 (MH⁺). - **1-Ni:** UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 430 (5.24), 541 (4.22), 579 (4.10); FAB-MS: m/z 801 (MH⁺). - **1-Pd:** UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 426 (5.36), 533 (4.45), 569 (4.27).
 [8] Kristallstrukturdaten für **I-Cu** · 1.75 CHCl₃: C₅₃H₃₄CuN₄O · 1.75 CHCl₃, violette Stäbchen, 0.15 × 0.21 × 0.13 mm; triklin, Raumgruppe *P*₁, *a* = 13.778(6), *b* = 13.845(3), *c* = 14.676(5) Å, *α* = 104.68(2), *β* = 116.44(3), *γ* = 90.52(3), *V* = 2400.7(14) Å³, *Z* = 2, *p*_{ber.} = 1.402 g cm⁻³, *μ* = 0.792 mm⁻¹, *T* = 293 K; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo_{Kα}-Strahlung (*λ* = 0.71073 Å), ω-2θ-Scan; 5775 unabhängige Reflexe mit 4° < 2θ < 44° wurden gesammelt, von denen 2307 Reflexe mit *F*₀ > 4σ(*F*₀) in die Verfeinerung einbezogen wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix und dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren mit SHELXL-93 zu *R* = 0.0883, *wR*² = 0.2107, *GOF* = 0.908 gegen |*F*²| verfeinert. Fourier-Differenz-Synthesen zeigten Restelektronendichten von 0.454 und -0.298 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
 [9] Der Cu(TPP)-Ring ist leicht verdrillt. Dies ist für Porphinringe mit Übergangsmetallen der ersten Reihe nicht ungewöhnlich [6].
 [10] D. P. Arnold, L. J. Nitschinsk, *Tetrahedron* **1992**, 48, 8781–8792; *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 693–696; D. P. Arnold, D. A. James, C. H. L. Kennard, G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2131–2132.
 [11] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534.
 [12] Durch die schlechte Löslichkeit des Dimers **4** und seinen metallierten Derivaten ist die Reinigung erheblich erschwert, so daß sie nur massenspektrometrisch charakterisiert wurden. Die *o*- und *m*-Isomere von **I** sowie die entsprechenden Dimere wurden ebenfalls dargestellt. Diese Porphyrindimere, besonders das *m*-Dimer, sind besser löslich als das *p*-Dimer **4** und wurden daher vollständig charakterisiert. Über diese Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet werden.
 [13] Momentan versuchen wir funktionalisierte Tetraphenylporphyrinderivate, die sich besser lösen, herzustellen.
 [14] Über die Synthese und Charakterisierung von **2-Ni** wird an anderer Stelle berichtet werden.
 [15] J. L. Sessler, V. L. Capuano, A. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4618–4628.

Synthese, Strukturuntersuchung und Liganden-eigenschaften von Isocyanacetonitril**

Jürgen Buschmann, Dieter Lentz*, Peter Luger, Genivaldo Perpetuo, Dirk Scharn und Stefan Willemse

Kleine Moleküle sind beliebte Studienobjekte für spektroskopische und strukturelle Untersuchungen, da Vergleiche mit theoretischen Berechnungen zum tieferen Verständnis der Bindungsverhältnisse beitragen können. Von den drei isomeren Verbindungen CH₂(CN)₂^[1], CH₂(CN)(NC)^[2, 3] **1** und CH₂(NC)₂^[4] ist nur Malononitril gut charakterisiert und stabil, während das für vergleichende Untersuchungen der strukturellen Merkmale und der Ligandeneigenschaften von Nitril- und Isocyanidfunktion besonders günstige Isocyanacetonitril, obwohl es in mehreren Patentschriften erwähnt wird und in einer Publikation als nicht isoliertes Zwischenprodukt auftritt, eine nur unzureichend charakterisierte Verbindung ist. Gleicher gilt für das bisher einzige geminale Diisocyanid Diisocyanmethan^[4].

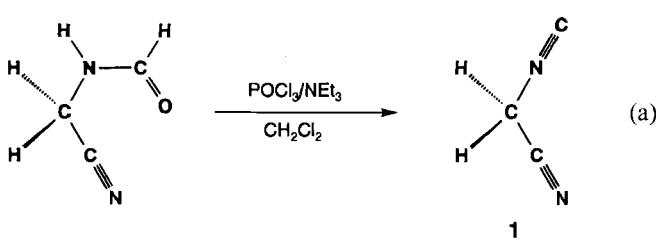
[*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, D. Scharn, S. Willemse

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424

Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger, G. Perpetuo
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturuntersuchung niedermolekularer Verbindungen“ der Freien und der Technischen Universität Berlin gefördert.

Hier berichten wir über Reindarstellung, spektroskopische Charakterisierung und Kristallstrukturanalyse sowie erste Untersuchungen zur Komplexchemie von Isocyanacetonitril **1**. Ausgehend von (Formylamino)acetonitril, das aus Aminoacetonitril und Acetylformiat (Ameisensäure-essigsäure-anhydrid) in guten Ausbeuten zugänglich ist, erhält man in einer Ugi-Reaktion in Dichlormethan eine Lösung von Isocyanacetonitril **1** [Gl. (a)]. Hieraus läßt sich durch fraktionierende Kondensation im Hochvakuum farbloses, bei -30°C kristallines **1** erhalten, das bei -15°C zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die sich oberhalb -10°C rasch unter Braufärbung zersetzt.



Struktursichernd sind insbesondere das ^{14}N -NMR-Spektrum [$\delta = -122$ ($v_{1/2} \approx 400$ Hz, $-\text{C}\equiv\text{N}$), -225 ($v_{1/2} \approx 18$ Hz, $-\text{NC}$)] und das ^{13}C -NMR-Spektrum [$\delta = 29.9$ (${}^1J(\text{N}-\text{C}) \approx 7$ Hz; CH_2), 110.9 ($-\text{CN}$), 162.9 ($-\text{NC}$)], die charakteristische Signale für die Isocyan- und die Nitrifunktion aufweisen. Trotz der Instabilität von **1** ist es gelungen, durch Zonenschmelzen einen Einkristall zu züchten und die Kristallstruktur durch Röntgenbeugung^[5] zu bestimmen. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pn* mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Elementarzelle ist in Abbildung 1 dargestellt, aus der auch hervorgeht, daß bei Annahme der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P2₁/n* eine Fehlordnung der Moleküle bezüglich der Nitril- und Isocyanfunktionen auftreten müßte.

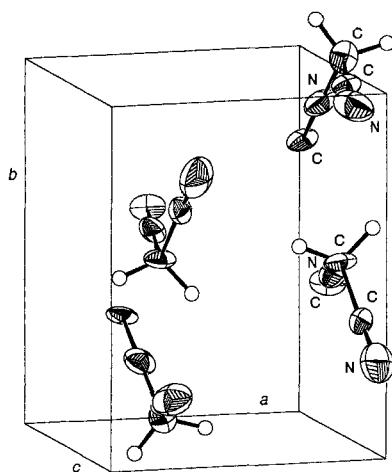


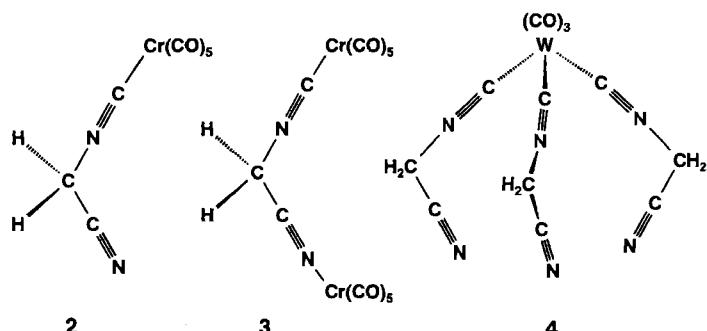
Abb. 1. Elementarzelle (ORTEP [7]) von **1**.

Die wichtigsten geometrischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und mit den Ergebnissen einer ab-initio-Rechnung^[6] verglichen. In der Isocyanfunktion ist die Dreifachbindung signifikant länger als in der Nitrifunktion, und sowohl die Nitril- als auch die Isocyanfunktion sind weitgehend linear. Nach ab-initio-Rechnungen (HF/3-21G) ist Isocyanacetonitril um $19.8\text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als Malononitril.

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$] in **1** im Vergleich zum Ergebnis einer ab-initio-Rechnung.

	Molekül 1	Molekül 2	HF/3-21G
C—C	145(2)	145(2)	146.4
C—N	143(2)	140(2)	142.6
C≡N	113.8(14)	112(2)	113.7
N≡C	116(2)	117.8(14)	116.2
N—C—C	111.0(11)	110.1(10)	111.0
C≡N—C	177.1(12)	177.1(11)	179.3
N≡C—C	174.1(11)	173(2)	179.5

Pentacarbonyl(η^2 -*cis*-cycloocten)chrom bzw. Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)wolfram reagieren mit dem Isocyanid **1** im Überschuß glatt zu den Komplexen **2** bzw. **4** (Schema 1). Die ausschließliche Koordination der Metalle an die Isocyanidfunktion ergibt sich aus den spektroskopischen Daten, insbesondere



Schema 1. Produkte der Umsetzung von **1** mit $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})]$ in CH_2Cl_2 (**2**), $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$ in THF (**3**) und $[(\text{CO})_3\text{W}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ in CH_2Cl_2 (**4**).

der Kopplungskonstante ${}^1J(\text{C}^{183}\text{W}-\text{C}^{13})$ von 116 Hz für das Isocyanidkohlenstoffatom des Wolframkomplexes **4**, und der Kristallstrukturanalyse von **2** (Abb. 2). Das Chromatom ist in **2**

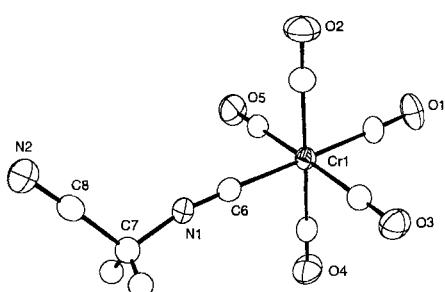


Abb. 2. Molekülstruktur (ORTEP [7]) von **2** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]. Cr—C1 187.6(2), Cr—CO_{eq} 189.9(2)–191.1(2), Cr—C6 198.2(2), C6—N1 115.1(3), N1—C7 142.6(3), C7—C8 145.7(3), C8—N2 113.3(3); C6—N1 168.9(2), N1—C7—C8 112.1(2), C7—C8—N2 178.0(3).

nahezu oktaedrisch von fünf Carbonylliganden und dem Isocyanidliganden umgeben. Auffällend ist die sehr kurze Cr-C-Bindung zum *trans*-ständigen Carbonylliganden und die lange Cr-C-Bindung zum Isocyanidliganden, die verdeutlichen, daß dieser Isocyanidligand als guter σ -Donor-Ligand fungiert, was auch aus dem IR-Spektrum zu entnehmen ist. Im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** findet man entsprechend der facialen Anordnung der Liganden nur jeweils einen Signalsatz.

Setzt man **1** mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom im Überschuß um, so gelingt es zwar, auch die Nitrifunktion an ein

Metallzentrum zu koordinieren, doch erweist sich **3** als so instabil, daß es nur durch sein Massenspektrum nachgewiesen werden konnte.

Experimentelles

- Man löst 6.93 g (90 mmol) (Formylamino)acetonitril und 45.81 g (454 mmol) Triethylamin in 250 mL Dichlormethan und kühl auf 0 °C unter gutem Rühren. Es werden im Verlauf von 75 min 14.13 g (92 mmol) Phosphorylchlorid zu der gut gekühlten Mischung gegeben; anschließend wird weitere 5 min gerührt. Danach wird mit 30proz. Natriumcarbonatlösung (250 mL) und zweimal mit 200 mL destilliertem Wasser gewaschen. Die gelbe Lösung wird 15 min mit Natriumsulfat gerührt. Zur Entfernung der Nebenprodukte und des Lösungsmittels wird die organische Phase im Hochvakuum bei Raumtemperatur fraktionierend kondensiert; **1** scheidet sich als farbloser kristalliner Feststoff in der auf –30 °C gekühlten Falle ab. Ausbeute 1.45 g (24%). ¹H-NMR: δ = 4.49; ¹³C-NMR: δ = 29.9 (t, CH₂, ¹J(¹⁴N–¹³C) ≈ 7 Hz), 110.9 (–CN), 162.9 (br, –NC); ¹⁴N-NMR (NO₃⁻ ext. Stand.): δ = –122 (–CN, v_{1,2} ≈ 400 Hz), –225 (–NC, v_{1,2} ≈ 18 Hz); IR (Film): ν = 2975 s, 2943 m, 2160 vs, 1613 s, 1418 s, 1348 m, 982 s, 900 s, 800 w cm⁻¹; MS: m/z = 66 (M⁺), 40 (NC₂H₂⁺), 39 (NC₂H⁺), 38 (NC₂⁺), 28 (NCH₂⁺).
- 0.125 g (2 mmol) **1** werden unter Argon in Dichlormethan gelöst und mit 0.462 g (1.5 mmol) Pentacarbonylcis-cycloocten)chrom versetzt. Nach 45 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung eingeengt. Zur Trennung der Produkte dient die präparative DC (Laufmittel: Dichlormethan/Pentan 1:1). **2** wird aus der stationären Phase mit Dichlormethan eluiert und bei –20 °C kristallisiert; hellgelbe Kristalle, Schmp. 143 °C. Ausbeute 0.078 g (20%). ¹H-NMR: δ = 4.65; ¹³C-NMR: δ = 110 (–CN), 32.8 (CH₂), 215.8 s (CO_{trans}), 214.3 s (CO_{cis}); IR (KBr): ν = 2983 vw, 2950 vw, 2174 m, 2067 m, 1986 s, 1974 s, 1926 vs, 1411 w, 1347 w, 1020 vw, 901 w, 653 s, 533 vw, 482 w, 447 w, 303 vw cm⁻¹; IR (CH₂Cl₂): ν = 2157 m, 2063 s, 1957 vs cm⁻¹; Raman: ν = 2989 vw, 2957 vw, 2272 vw, 2175 m, 2068 m, 1996 w, 1985 s, 1947 w, 1926 w, 1416 vw, 1351 vw, 958 vw, 904 vw, 677 vw, 651 vw, 541 vw, 462 w, 393 s, 361 vw, 303 vw, 227 vw, 117 vs cm⁻¹; MS: m/z = 258 (M⁺), 230 (M⁺ – CO), 202 (M⁺ – 2CO), 174 (M⁺ – 3CO), 146 (M⁺ – 4CO), 118 (M⁺ – 5CO), 78 (CrCN⁺), 52 (Cr⁺).
- Zu einer Lösung von 0.3 g (5 mmol) **1** in 5 mL Dichlormethan wird bei –20 °C eine Lösung von 0.36 g (1 mmol) Tricarbonyl(η⁶-cycloheptatrien)wolfram in 5 mL Dichlormethan gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag, und die Lösung färbt sich durch teilweise Zersetzung des Isocyanids braun. Der Niederschlag wird aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 0.126 g (27%), blälgelbe Kristalle, Schmp. 173 °C. ¹H-NMR: δ = 4.90; ¹³C-NMR: δ = 32.3 (CH₂), 113.4 (–CN), 159.3 [–NC, ¹J(¹⁸³W–¹³C) = 116 Hz], 201.5 [CO, ¹J(¹⁸³W–¹³C) = 134 Hz]; IR (THF): ν = 2160 (NC), 2100 (NC), 1945 (CO), 1893 (CO) cm⁻¹; MS: m/z = 466 (M⁺), 428 [M⁺ – CO], 382 [M⁺ – 3CO], 372 [W(CO)₂(CNCH₂CN)₂]⁺, 316 [W(CNCH₂CN)₂]⁺, 249 [W(CNCH₂CN)⁺].

Eingegangen am 20. Oktober 1994 [Z 7415]

Stichworte: Chromverbindungen · Isocyanide · Komplexe mit Kohlenstoffliganden · Nitrile · Wolframverbindungen

- [1] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 1920, Bd. 2, S. 589; 1929, I. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 256; 1942, II. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 535; 1961, III. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 1634; 1976, IV. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 1892.
- [2] G. D. Hartmann (Merck), US-A 4 021 438 [*Chem. Abstr.* 1977, 87, 53264s]; W. Liebenow, K. Mannhardt, H. Engler (Ludwig Heumann), DE-A 3 107 599 [*Chem. Abstr.* 1982, 97, 198204p].
- [3] G. D. Hartmann, L. M. Weinstock, *Synthesis* 1976, 681.
- [4] R. Neidlein, *Angew. Chem.* 1964, 76, 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1964, 3, 382.
- [5] Strukturanalysen: **1**: Kristalle von **1** wurden durch Zonenschmelzen in einer 0.5-mm-Kapillare erhalten. Die Datensammlung erfolgte bei –120 °C. Monoklin, Pn (Nr. 7), a = 614.9(2), b = 756.3(1), c = 786.4(3) pm, β = 98.99(4)°, V = 3.612(2) × 10⁸ pm³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.22 g cm⁻³, R = 0.054 für 672 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$, $wR_{200b}/wR_{200l} = 0.106/0.132$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0 \cdot P)^2 + 0.42 \cdot P]^{-1}$ mit $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$, GoF = 1.049, Mo_{Kα}, λ = 71.069 pm, 1148 kristallographisch unabhängige Reflexe 4° ≤ 2θ ≤ 50° (Friedel-Partner nicht gemittelt), anisotrope Temperaturfaktoren für C und N, H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen mit C-H = 99 pm verfeinert. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [8]), Verfeinerung nach F² mit dem Kleinstes-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELXL-93 [9]), 91 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte (max./min.) 0.179/-0.161 Å⁻³. – **2**: Monoklin, C2/c (Nr. 15), a = 2481.4(7), b = 582.2(2), c = 2053.3(6) pm, β = 134.57°, V = 2.113 · 10⁹ pm³, Z = 8, ρ_{ber} = 1.623 g cm⁻³, R = 0.037 für 2279 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$, R = 0.050 für alle Daten, $wR_2 = 0.100$ für alle Daten, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0572 \cdot P)^2 + 0.50 \cdot P]^{-1}$ mit $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$, Mo_{Kα}, λ = 71.069 pm, 2817 kristallographisch unabhängige Reflexe 4° ≤ 2θ ≤ 58.1°, anisotrope Temperaturfaktoren für Cr, C, N und O, H-Atome auf berechneten Lagen (C-H = 97 pm) mit gemeinsamen isotropen Temperaturfak-

toren ($U_{\text{H}} = 0.062$) verfeinert. Startkoordination mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [8]), Verfeinerung nach F² mit dem Kleinstes-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELXL-93 [9]), 145 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte (max./min.) 0.40/-0.22 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerforschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58732 angefordert werden.

- [6] Gaussian 92, Revision C: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [7] C. K. Johnson, ORTEP, A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge Tennessee, 1970.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, A Program for Crystal Structure Solution, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1990, 46, 467.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, A Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, 1993.

Eine hoch stereoselektive Synthese von 1,2-trans-C-Glycosiden über Glycosylsamarium(III)-Verbindungen

Daniel Mazéas, Troels Skrydstrup* und Jean-Marie Beau*

C-Glycoside^[1] sind eine wichtige Klasse hydrolysestabiler Mimetica für O- und N-Glycoside, die als Hilfsmittel in der Biologie, besonders als potentielle künstliche Liganden für Kohlenhydrat-Rezeptoren in biologischen Systemen^[2] sowie als Glycoenzym-Regulatoren einsetzbar sind^[3]. Das Interesse an ihrer Synthese nahm durch die wichtige Entdeckung von Kishi et al. zu^[4], daß einfache und komplexe C-Glycoside ähnliche exoanomere Konformationen wie die Stamm-O-Glycoside haben.

Es gibt viele Möglichkeiten, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen am anomeren Zentrum von Kohlenhydraten direkt zu knüpfen, beispielsweise mit anomeren Carbokationen, Radikalen und Carbenen^[5]. Die Nützlichkeit anionischer anomerer Verbindungen war jedoch bis vor kurzem hauptsächlich auf 2-Desoxyzucker^[5, 6] oder auf Glycale^[1] beschränkt, da β-Eliminierungen an der C-2-Funktion^[5a] auch dann auftreten, wenn sich ein stabilisierender Substituent^[7] am anomeren Zentrum befindet^[8]. Ausnahmen bildeten die von D-Glycopyranosyl-Einheiten abgeleiteten α- und β-Lithiumverbindungen, jedoch nur, wenn deren ungeschützte C-2-Hydroxygruppe vor dem C-1-Atom lithiiert^[9] und die Reaktion bei niedriger Temperatur^[10] (≤ –78 °C) durchgeführt wird, um die Eliminierung von Li₂O zu verhindern. Unter diesen Bedingungen sind diese tetraedrischen, anionischen Verbindungen konfigurationsstabil^[11]. Ähnliche Umsetzungen mit anomeren, anionischen Verbindungen, die sich von α-D-Mannopyranosyl-Einheiten ableiten, wurden nie durchgeführt, da man erwartete, daß eine anti-Eliminierung der axialen Oxyfunktion an C-2 leicht auftreten würde. Dies war auch tatsächlich beim postulierten α-Lithiumrea-

[*] Dr. T. Skrydstrup, Prof. Dr. J.-M. Beau, D. Mazéas
Université d'Orléans
Laboratoire de Biochimie Structurale, URA CNRS 499
F-Orléans Cédex 2, BP 6759 (Frankreich)
Gegenwärtige Adresse: Université Paris-Sud
Laboratoire de Synthèse de Biomolécules, URA CNRS 462
Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay
F-91405 Orsay Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. +1/69 85 37 15