

- [4] a) S. E. Kelly in *Comprehensive Organic Synthesis, Additions to C-X- π -Bonds, Part 1, Vol. 1* (Hrsg.: S. L. Schreiber), Pergamon, Oxford, 1991, Kap. 3.1; b) J. Clayden, S. Warren, *Angew. Chem.* 1996, 108, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 241.
- [5] Studien über die Struktur stabilisierter Phosphanoxid-Ionen: a) T. Bottin-Strzalko, G. Etemad-Moghadam, J. Seyden-Penne, M.-J. Pouet, M.-P. Simonnin, *Nouv. J. Chim.* 1983, 7, 155; b) T. Strzalko, J. Seyden-Penne, I. Froment, J. Corset, M.-P. Simonnin, *Can. J. Chem.* 1988, 66, 391; c) J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1988, 238.
- [6] Es existiert eine umfangreiche Literatur über die Anwendung von Mono-, Bis- und Tris(diphenylphosphanyl)methan und verschiedenen Kombinationen von Schwefelanaloga als Liganden für Ni^{II}, Pt^{II}, Pt^{IV}, Hg^{II}, Ag^{II}, Au^I, Au^{III}, Rh^I, Ir^I, Pb^{IV}, W^{VI} und Al^{IV}. Alle diese Derivate von Diphenylphosphanylmethan (mit Ausnahme der Wolframverbindung) sind C-metalliert und haben keine Bedeutung für Horner-Wittig-Reaktionen.
- [7] S. E. Denmark, C.-T. Chen, R. A. Read, *Adv. Carbanion Chem.*, in Vorbereitung.
- [8] a) S. E. Denmark, R. L. Dorow, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 864; b) S. E. Denmark, P. C. Miller, *ibid.* 1991, 113, 1468; c) S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *ibid.* 1993, 115, 3826; d) S. E. Denmark, K. A. Swiss, *ibid.* 1993, 115, 12195; e) M. Kranz, S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *J. Org. Chem.* 1996, 61, im Druck; f) zu phosphonatstabilisierten Anionen vgl.: W. Zarges, M. Marsch, K. Harns, F. Haller, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* 1991, 124, 861.
- [9] a) S. E. Denmark, C. J. Cramer, P. M. Miller, R. L. Dorow, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2437; b) M. Kranz, S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 5867.
- [10] Die Spektren wurden auf folgenden Geräten gemessen: General-Electric-GN-500 (¹H 500, 10 MHz, ⁷Li 194.35 MHz, ¹³C 125.75 MHz und ⁶Li 73.59 MHz), General-Electric-GN-300 (⁷Li 116.19 MHz und ³¹P 121.65 MHz), Varian-U-400 (¹³C 100.58 MHz und ¹H 399.95 MHz, HET2DJ ausschließlich). Die Temperierung der Proben wurde nach der Methanol-Methode von A. L. Van Geet, *Anal. Chem.* 1968, 40, 2227, durchgeführt. Temperaturen unter -100 °C wurden aus der Methanolkurve extrapoliert.
- [11] S. Brandamante, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 1035, 1047.
- [12] a) A. Bond, M. Breen, S. C. Pearson, *J. Chem. Soc. (B)* 1968, 929; b) W. R. Purdum, K. D. Berlin, *J. Org. Chem.* 1974, 39, 2904; c) D. M. Washecheck, D. van der Helm, W. R. Purdum, K. D. Berlin, *ibid.* 1974, 39, 3305; d) O. Averbouch, Y. Kashman, *Tetrahedron* 1975, 31, 33; e) M. Rotem, Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.* 1978, 63; f) A. Fitzgerald, J. A. Campbell, G. D. Smith, C. N. Caughlan, S. E. Cremer, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 3513; g) H. Yamamoto, K. Yamamoto, H. Kawamoto, S. Inokawa, M.-A. Armour, T. T. Nakashima, *ibid.* 1982, 47, 191.
- [13] a) Y. Y. Samitov, R. K. Saphyullin, R. M. Aminova, N. D. Chuvylkin, G. M. Zhidomirov, *Phosphorus* 1975, 5, 151; b) Y. Y. Samitov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 1983, 52, 1967.
- [14] W. G. Bentruude, W. N. Setzer in *Phosphorus-31-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH, Deerfield Beach, 1987, S. 380.
- [15] Röntgenstrukturanalyse von Li(S-H): Ein geeigneter Kristall wurde aus einer THF-Lösung bei -20 °C erhalten: Summenformel C₄₀H₆₈Li₂O₆P₂, M_r = 720.81, 0.4 × 0.5 × 0.5 mm³, a = 10.531(3), b = 19.504(6), c = 10.656(3) Å, β = 112.98(2)°, V = 2015 Å³, ρ_{ber.} = 1.181 g cm⁻³, μ = 1.45 cm⁻¹. Empirische Absorptionskorrektur, Z = 2, monoklin, P₂/c (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD-Vierkern-Achsendiffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung, T = 198 K, 3564 gemessene Reflexionen (± h, -k, +l), 2θ_{max} = 48.0°, 3148 unabhängige und 1621 beobachtete Reflexe (I > 2.58σI), R = 0.061, wR = 0.051, verwendete Programme: SHELXS-76, SHELXS-86. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre als „supplementary publication no. CCDC-179-100“ hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (UK) (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: tecched@chemcrys.ac.uk).
- [16] Zur Erläuterung der Planaritätskriterien siehe Lit. [8b]. Für ein idealisiertes sp²-Anion gilt d = 0.00 Å, γ = 0.0°.
- [17] Analog der Herstellung von 1-Phenylphosphorinan-1-oxid: R. B. Wetzel, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 1774; R. B. Wetzel, G. L. Kenyon, *J. Org. Chem.* 1974, 39, 1531.

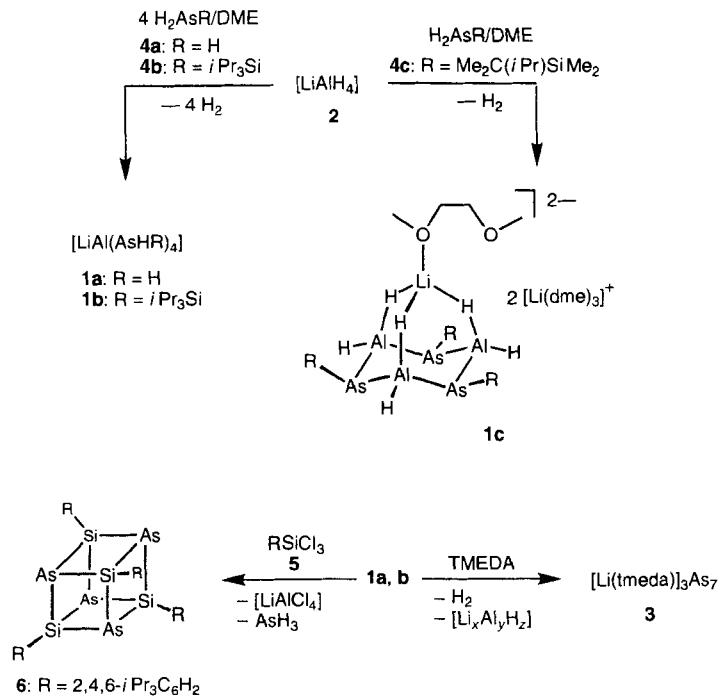
Lithiumarsanylalanate als Arsenidquellen: ein einfacher Zugang zum Zintl-Anion As₇³⁻ und Synthese eines Tetraarsatetrasilacubans**

Matthias Driess*, Klaus Merz, Hans Pritzkow und Rudolf Janoschek

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Mehrach phosphanyl- und arsanlysubstituierte Elementhydride der 3. und 4. Hauptgruppe, E_n(XH₂)_m (E = B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn; X = P, As), sind als potentielle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von optoelektronischen Schichten (Dotierung, MOCVE-Verfahren, MOCVE = metalorganic chemical vapor epitaxy) von Bedeutung^[1]. Wir beschäftigen uns daher unter anderem mit der Synthese von mehrfach arsanlysubstituierten Silanen, Germanen und Stannanen wie RE(AsH₂)₃ und E₂(AsH₂)₆ (E = Si, Ge, Sn; R = Alkyl, Aryl), die durch schonende Arsanylierung der entsprechenden Elementhalogenide hergestellt werden können. Um nun in Analogie zur erfolgreichen Oligophosphanylierung von Chlorsilanen, -germanen und -stannanen, die mit dem nucleophilen und gleichzeitig wenig basischen [LiAl(PH₂)₄]^[2] gelingt, auch Mehrfacharsanylierungen durchführen zu können, haben wir uns zunächst mit der Existenz von Lithiumarsanylalanaten **1** beschäftigt.

Wir berichten hier über das thermolabile, lediglich in Lösung beständige Lithiumtetraarsanylalanat **1a** und die verwandten Verbindungen **1b** und **1c**, die im Vergleich zu [LiAsH₂(dme)] bei



[*] Priv.-Doz. Dr. M. Driess, Dr. K. Merz, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/544197
E-mail: dp0@ix.urz.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyeder“), vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Baden-Württemberg (Landesforschungsschwerpunkt „Von Molekülen zu Stoffen: Neue Materialien“) gefördert. Wir danken der Messer-Griesheim GmbH und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalienspenden.

der thermischen Zersetzung überraschend das Zintl-Anion As_7^{3-} liefern. Außerdem beschreiben wir das erste Tetraarsates-trasilacuban, das durch Umsetzung von **1a** mit (2,4,6-Triisopropylphenyl)trichlorsilan erhalten wurde.

Das Alanat **1a**^[3] wird am besten durch Einleiten von AsH_3 in eine Lösung von $[\text{LiAlH}_4] \cdot \text{2}$ in 1,2-Dimethoxyethan (DME) hergestellt, wobei der Verlauf der Reaktion ^{27}Al -NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. Nach vollständigem Umsatz und quantitativer Bildung von **1a** wird im ^{27}Al -NMR-Spektrum dieser Lösung ein Singulett bei $\delta = 150.4$ beobachtet. Die Protonolyse liefert als gasförmiges Produkt lediglich die erwartete Menge AsH_3 . Allerdings ist **1a** auch in Lösung nur mäßig stabil und zerstetzt sich sofort beim Entfernen des Lösungsmittels unter Bildung von AsH_3 , H_2 und einem braunen, unlöslichen Feststoff, der nicht charakterisiert werden konnte. Wir stellten nun fest, daß bei der Zersetzung von **1a** in Lösung bei 25 °C im Verlauf von 3–4 Tagen in hoher Ausbeute das Zintl-Ion As_7^{3-} , H_2 und bisher unbekannte (polymere?) Lithiummalanate entstehen. Die Bildung von As_7^{3-} wurde durch die Isolierung und die Charakterisierung^[4] der Struktur seines TMEDA-solvatisierten Trilithiumsalzes **3** gesichert (TMEDA = *N,N'*-Tetramethyl-ethylendiamin), das beim Zufügen von TMEDA zur Reaktionslösung entsteht und durch fraktionierte Kristallisation in 85% Ausbeute in Form von orangefarbenen Nadeln isoliert wurde. Damit war es erstmals möglich, ein Solvat von Li_3As , kristallographisch zu charakterisieren (Abb. 1), während verwandte silylierte, germylierte und stannylierte molekulare As_7 -Derivate^[5] bereits bekannt waren. Das Salz **3** ist isotyp mit dem Phosphoranalogon^[6]. Die vierfach koordinierten Li-Zentren überbrücken jeweils die zweibindigen As-Atome. Die drei unterschiedlichen As-As-Abstände *a*–*c* spiegeln die gleichen elektronischen Verhältnisse wider wie im Phosphoranalogon^[6].

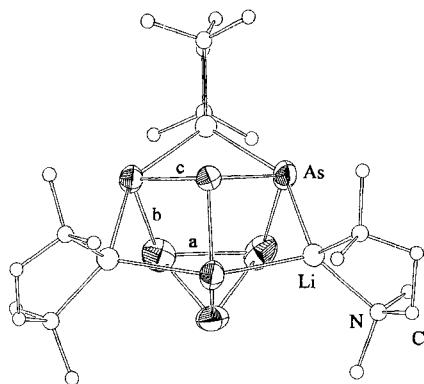


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte mittlere Abstände [Å]: Li-As 2.63(2), *a* = 2.487(2), *b* = 2.372(2), *c* = 2.427(2).

Die Bildung von As_7^{3-} tritt allerdings nicht nur bei der Zersetzung von **1a** auf, sondern findet überraschend auch bei der Umsetzung von Lösungen des Lithiumtetrakis(silylarsanyl)alanats **1b** mit TMEDA statt, wobei **3** in 73% Ausbeute anfällt. Das Alanat **1b** entsteht quantitativ (^{27}Al -NMR) bei der Umsetzung von **2** mit vier Moläquivalenten des primären Arsans **4b**, ist trotz oder gerade wegen seiner sperrigen Silylgruppen wie **1a** nur in Lösung beständig und zerstetzt sich allmählich bei Raumtemperatur. Der Mechanismus der Si-As-Bindungsspaltung und das Schicksal der Silylgruppen an den As-Atomen sind bisher nicht geklärt. Offenbar erhöht die Chelatisierung des Li-Kations durch TMEDA die Reaktivität des Alanat-Ions derart, daß eine „Selbstzerstörung“ des AlAs_4 -Gerüsts einsetzt. Wahrscheinlich ist auch die intrinsisch schwache Al-

As-Bindung für die Bildung des thermodynamisch günstigeren As_7^{3-} -Gerüsts verantwortlich, da bei analogen Lithiumphosphanylalanaten andere Zersetzungreaktionen auftreten, bei denen das Phosphoranalogon von **3** nicht entsteht^[7].

Als erstes im Festkörper stabiles Lithiummarsanylalanat haben wir außerdem das ungewöhnliche Aggregat **1c** erhalten, das bei der Umsetzung von **2** mit einem Moläquivalent des primären Arsans **4c** in DME bei 25 °C in 81% Ausbeute entsteht. Eine Kristallstrukturanalyse^[4] der farblosen Kristalle ergab, daß ein Ionentriplett vorliegt, bestehend aus zwei $[\text{Li}(\text{dme})_3]^+$ -Ionen und einem Cyclotriarsatrialanat mit alternierenden Al- und As-Atomen, das ein DME-solvatisiertes Lithiumkation (Li1) über drei Al-H-Bindungen tripodal koordiniert; folglich liegt ein dianionisches, heteroadamantanartiges Gerüst vor (Abb. 2). Während

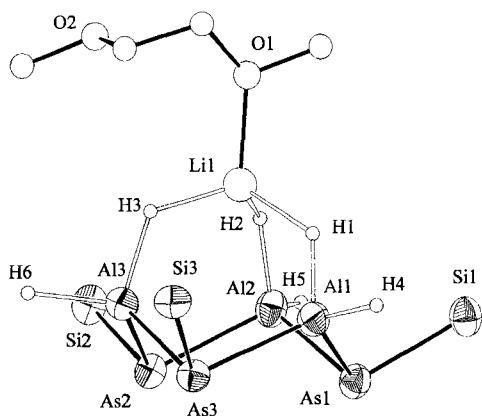


Abb. 2. Molekülstruktur des Dianions von **1c** im Kristall. Die Organogruppen an den Si-Atomen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As-Al 2.472(3) (gemittelt), As-Si 2.333(3) (gemittelt), Al1-H1 1.59(7), Al1-H4 1.54(6), Al2-H2 1.78(7), Al2-H5 1.70(7), Al3-H3 1.56(7), Al3-H7 1.59(7), Li1-H1 1.90(7), Li1-H2 1.65(6), Li1-H3 1.85(7), Li1-O1 2.01(2); Al-Al-Al 95.04(9) (gemittelt), As-Al-As 105.03(10); Bindungswinkelsummen: As1 295.5(1), As2 297.2(1), As3 293.8(1).

eine Donorstabilisierung von Li^+ durch Hydrid-Atome auch bei anderen molekularen Lithiumalanaten festgestellt wurde^[8], weist die koordinative Umgebung des Li1-Zentrums zusätzliche Merkmale auf: Die Hydrid-Atome sind offenbar bessere (härttere) Donoren als die As-Atome, und das DME-Molekül wirkt überraschend nur als einzähniger Ligand. Die Li2- und Li3-Zentren sind dagegen oktaedrisch koordiniert. Die Li1-H-Abstände liegen zwischen 1.65 und 1.90(7) Å, d. h. sie gleichen den Werten, die für verwandte Komplexe bestimmt wurden^[8]. Die As-Si-Abstände weisen mit 2.327–2.341(3) Å keine Besonderheit auf. Die sperrigen Silylgruppen sind äquatorial angeordnet. Die Al-As-Abstände im sesselförmigen Al_3As_3 -Gerüst betragen 2.457–2.485(3) Å und sind damit nur geringfügig länger als in einem Trialuminatriarsacyclohexan mit λ^3, σ^3 -koordinierten Al- und As-Atomen (2.43 Å)^[9]. Das Alanat **1c** verhält sich wegen seines andersartigen Al-As-Gerüsts thermisch nicht wie **1a** und **1b**: Weder durch Erhitzen noch durch Umsetzung mit TMEDA entsteht das As_7^{3-} -Ion. In aromatischen Solventien gelöst, bleibt die $\text{Li}_1(\text{HAL})_3$ -Anordnung im komplexen Dianion in **1c** bei 20 °C offenbar nicht erhalten. Stattdessen findet ein rascher Austausch der $[\text{Li}(\text{dme})]$ -Einheiten statt, da im ^7Li -NMR-Spektrum nur ein scharfes Singulett bei $\delta = -3.0$ auftritt. Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen in Lösung und CP/MAS-Festkörper-NMR-Studien sind noch nicht abgeschlossen, so daß darüber an anderer Stelle zu berichten sein wird.

Nach ersten Ergebnissen ist **1a** trotz seiner Labilität ein wertvoller Synthesebaustein zum Aufbau von neuartigen Polyarsen-

verbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe. So führt die Umsetzung von **1a** mit dem sperrigen Trichlorsilan **5** zum ersten Tetraarsatetrasilacuban (AsSi_3I)₄ **6** ($I_s = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) das in Form hellgelber Kristalle in 36% Ausbeute erhalten wurde. Der Bildungsmechanismus ist bislang nicht bekannt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß **6** – analog zum $(\text{PSi}(\text{Bu})_4)_4\text{-Cuban}$ ^[10] – stufenweise aus polycyclischen Vorstufen gebildet wird. Seine Struktur wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[4] (Abb. 3). Das As_4Si_4 -Gerüst ist im Vergleich zu dem

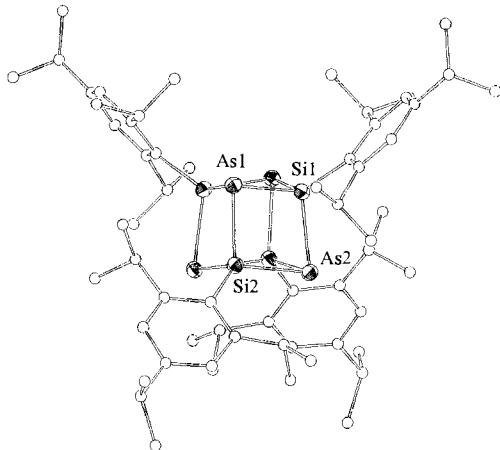


Abb. 3. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: As1-Si1 2.400(3), As1-Si1a 2.408(3), As1-Si2 2.411(3), As2-Si2a 2.398(3), As2-Si1 2.409(3), As2-Si2 2.409(3), Si-C(ipso) 1.896(8), 1.890(8), Si1-As1-Si1a 80.20(1), Si1-As1-Si2 79.01(8), Si1a-As1-Si2 78.60(8), Si2a-As2-Si1 78.83(8), Si2a-As2-Si2 80.1(1), Si1-As2-Si2 78.87(8), As1-Si1-As1a 98.43(10), As1-Si1-As2 100.42(9), As1a-Si1-As2 100.46(8), As2a-Si2-As2 98.54(9), As2a-Si2-As1 100.69(9), As2-Si2-As1 100.11(9).

des erst kürzlich synthetisierten As_4C_4 -Cubans ($\text{AsC}(\text{Bu})_4$)^[11] stark verzerrt, so daß seine Topographie am einfachsten als eine Überlagerung eines Si_4 - und eines As_4 -Tetraeders beschrieben wird (C_2 -Punktsymmetrie). Die As-Si-Abstände sind mit 2.398–2.409(3) \AA nahezu identisch mit denen in weniger gespannten As_2Si_2 -Cyclobutanen^[12]. Die endocyclischen Winkel am Si- (98.4–100.5(1) $^\circ$) und am As-Atom (78.8–80.2 $^\circ$) spiegeln sehr ähnliche Bindungsverhältnisse wie im $(\text{PSi}(\text{Bu})_4)_4\text{-Cuban}$ mit negativer Partialladung am Pnicogen wider, während in den Kohlenstoffanaloga positiv polarisierte Pnicogen-Atome mit starken n/σ -Wechselwirkungen vorliegen^[13]. Die Geometrieeoptimierung von $(\text{AsSiMe})_4$ *^{6*}, die mit der Dichtefunktionalmethode nach Becke (B3LYP/6-31G*) durchgeführt wurde^[14], ergab T_d -Punktsymmetrie mit geringfügig längeren As-Si-Abständen (2.429 \AA) als in **6** und nahezu identischen endocyclischen Winkeln am Si- (100.6 $^\circ$) und am As-Atom (78.3 $^\circ$). Außerdem wurde die ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebung von **6*** ($\delta = -35.8$) auf dem GIAO/6-311+ + G(2d,2p)-Niveau berechnet^[14]; sie ist damit dem experimentellen Wert von **6** ($\delta = -30.4$) trotz der Arylgruppe am Si-Atom sehr ähnlich.

Experimentelles

1a: In einer Lösung von 7.4 g (195 mmol) **2** in 150 mL DME wird bei 25 °C ca. 6 h ein mäßiger Gasstrom von **4a** (ca. 1–3 Gasblasen pro Sekunde) eingeleitet. Es bildet sich eine gelbe, klare Lösung, aus der nach ca. 12 h ein gelber Feststoff von DME-solvatisiertem Li_3As ausfällt. Der Endpunkt der Umsetzung wurde ^{27}Al -NMR-spektroskopisch ($\delta = 150.4$) festgestellt; das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt dann ein Singulett bei $\delta = -2.7$.

1b: Eine Lösung von 0.96 g (4.1 mmol) **4b** in 10 mL DME wird bei 25 °C mit 0.7 mL einer 1.4 M Lösung von **2** (1 mmol) in DME versetzt und ca. 24 h gerührt, wobei eine orangegelbe klare Lösung entsteht. Der Endpunkt der Umsetzung wurde ^{27}Al -

NMR-spektroskopisch ($\delta = 145$) festgestellt; das ^7Li -NMR Spektrum zeigt dann ein Singulett bei $\delta = -3.4$.

1c: Eine Lösung von 0.8 g (3.6 mmol) **4c** in 10 mL DME wird bei 25 °C mit 2.6 mL einer 1.4 M Lösung von **2** (3.6 mmol) in DME versetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf ca. 5 mL eingeeengt. Das Produkt kristallisiert bei 25 °C in Form von farblosen Säulen. ^{27}Al -NMR ($[\text{D}_6]$ -THF): $\delta = 132.3$ (s); ^7Li -NMR ($[\text{D}_6]$ -THF): $\delta = -3.0$ (s); ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_6]$ -THF): $\delta = 13.6$ (s); ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ -THF): $\delta = 1.0$ (br. m, 36H, $\text{Me}_2\text{C}(\text{CHMe}_2)$), 2.3 (m, 3H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $\text{Me}_2\text{C}(\text{CHMe}_2)$), 3.17 (s, 42H, DME), 3.25 (s, 28H, DME), 4.2 (br., $h_{1/2} = 60$ Hz, 6H, Al-H).

3: a) 10 mL einer 1.3 M Lösung von **1a** in DME wird bei 25 °C mit 1 g (8.6 mmol) TMEDA versetzt. Nach 12 h kristallisiert **3** in Form orangefarbener Nadeln. Ausbeute: 2.1 g (2.3 mmol, 81% bezogen auf TMEDA); ^7Li -NMR (THF): $\delta = -2.0$ (s). – b) Eine Lösung von 7.2 g (7.5 mmol) **1b** in 25 mL DME wird mit 1 g TMEDA versetzt, und nach 48 h kristallisiert **3**. Ausbeute: 1.9 g (2.1 mmol, 73% bezogen auf TMEDA).

6: Eine Lösung von 0.6 g (1.8 mmol) **5** in 10 mL DME wird unter Rühren bei 25 °C mit 0.93 mL einer frisch hergestellten 1.3 M Lösung von **1a** (1.4 mmol) in DME umgesetzt. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 3 h gerührt. Nach dem Einengen der Lösung auf ca. 5 mL wurden die Salze durch Zugabe von 5 mL n-Pentan ausgefällt und anschließend abfiltriert. Aus dem dunkelgelben, klaren Filtrat kristallisiert nach Zugabe von 0.5 mL TMEDA nach 96 h das Produkt in Form von hellgelben Würfeln aus. Ausbeute: 0.2 g (0.16 mmol, 36%). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.24$ (br. m, 72H, CHMe_2), 3.0 (m, 4H, $p\text{-CHMe}_2$), 4.2 (br., 8H, $\sigma\text{-CHMe}_2$), 7.29 (s, 8H, arom. H); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -30.4$ (s); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 1224 (M^+ , 100), 993 (($M - \text{SiLs}^+$)⁺, 6), 687 (($M - (\text{IsSi})_2\text{As}$)⁺, 21), 231 ((SiLs)⁺, 56).

Eingegangen am 30. Mai 1996 [Z 9169]

Stichworte: Aluminiumverbindungen · Arsenverbindungen · Heterocubane · Lithiumverbindungen · Silane · Zintl-Anionen

- [1] a) M. L. Hitchman, K. F. Jensen in *Chemical Vapor Deposition—An Overview in Chemical Vapor Deposition—Principles and Applications* (Hrsg.: M. L. Hitchman, K. F. Jensen), Academic Press, San Diego, 1993; b) M. L. Hitchman, K. F. Jensen in Lit. [1a], S. 22; c) „Organometallic Vapor Phase Epitaxy of III-V Materials“: R. L. Moon, Y.-M. Houng in Lit. [1a], S. 245.
- [2] A. D. Norman, D. C. Wingelet, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 98; A. D. Norman, *ibid.* **1970**, 9, 870; M. Baudler, G. Scholz, W. Oehlert, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 627; M. Baudler, G. Scholz, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1261; M. Driess, G. Huttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 316; zur Oligophosphorylierung von Germanen und Stannanen: M. Driess, H. Pritzkow, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] Lösungen von **1a** in Diglyme wurden bereits zur Synthese von primären Monosilyl- und Monogermylsilanen verwendet. Allerdings wurden weder die Herstellung und Charakterisierung noch die eigentümliche Thermolabilität von **1a** beschrieben: J. W. Anderson, J. E. Drake, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3131, zit. Lit.
- [4] Kristallstrukturanalysen: **3:** rhombisch, $P_{21}2_1$, $a = 11.409(6)$, $b = 16.137(8)$, $c = 19.555(10)$ \AA , $V = 3600(3)$ \AA^3 , $Z = 4$, 5214 unabhängige Reflexe ($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scans, $2\theta_{\max} = 50^\circ$), As- und N-Atome anisotrop, Li- und C-Atome isotrop verfeinert und H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, $R_1 = 0.044$ (beobachtete Reflexe), $wR_2 = 0.094$ (alle Reflexe) [14]. Zwei der drei TMEDA-Moleküle sind fehlgeordnet. – **1c:** rhombisch, $P_{21}2_1$, $a = 14.756(7)$, $b = 21.535(11)$, $c = 25.346(13)$ \AA , $V = 8054(7)$ \AA^3 , $Z = 4$, 8633 unabhängige Reflexe ($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scans, $2\theta_{\max} = 52^\circ$), Li- und H-Atome an Al isotrop, alle übrigen Atome (mit Ausnahme der H-Atome) anisotrop verfeinert, $R_1 = 0.058$ (beobachtete Reflexe), $wR_2 = 0.113$ (alle Reflexe) [15]. – **6:** monoklin, $P_{21/c}$, $a = 14.144(7)$, $b = 9.544(5)$, $c = 27.537(14)$ \AA , $\beta = 92.07(4)^\circ$, $V = 3715(3)$ \AA^3 , $Z = 2$, 5428 unabhängige Reflexe ($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scans, $2\theta_{\max} = 48^\circ$), alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, $R_1 = 0.065$ (4203 beobachtete Reflexe), $wR_2 = 0.236$ (alle Reflexe) [15]. Die Zelle enthält noch einige Atome (6–8 in der asymmetrischen Einheit), die wahrscheinlich zu fehlgeordneten Solvensmolekülen (Hexan) gehören, sich aber nicht eindeutig zuordnen lassen. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-96“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB3 9EW, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [5] W. Hönle, J. Wolf, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 219.
- [6] W. Hönle, H. G. von Schnering, A. Schmidpeter, G. Burget, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 817.
- [7] M. Driess, M. Reisgsy, K. Merz, H. Pritzkow, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Übersicht: R. Snaith, D. S. Wright, *Complexes of Inorganic Lithium Salts in Lithium Chemistry—A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von Raguz Schleyer), Wiley, New York, 1995, S. 269, zit. Lit.
- [9] P. J. Brothers, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 30.

- [10] M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 339.
 [11] P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 103.
 [12] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 460.
 [13] T. Wetting, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013; R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, M. Baudler, G. Scholz, T. Wetting, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 757.
 [14] GAUSSIAN 94, Revision B.3., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
 [15] a) G. M. Sheldrick, SHELLS86, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, SHELLXL93, Universität Göttingen, **1993**.

Eine orthogonale Glycosylierungsstrategie für den raschen Aufbau von Oligosacchariden an einem polymeren Träger**

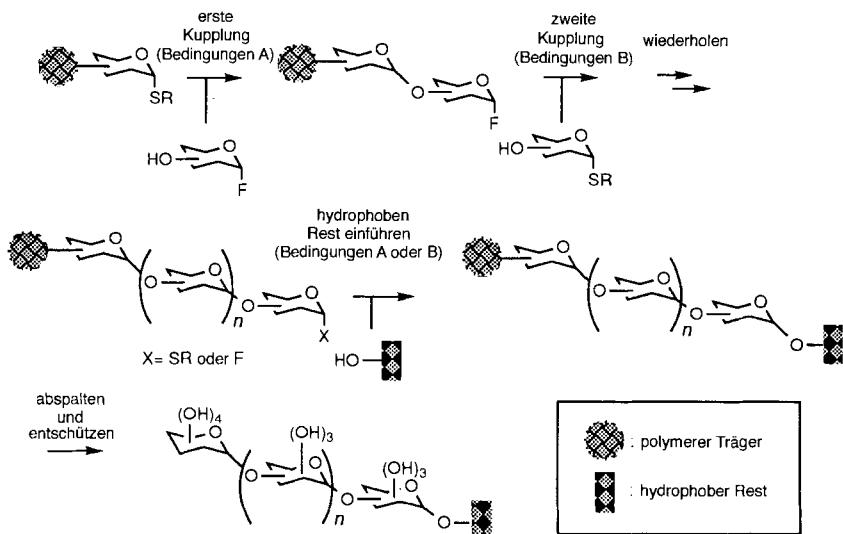
Yukishige Ito*, Osamu Kanie und Tomoya Ogawa

Festphasenverfahren haben sich bei der routinemäßigen Synthese von Oligopeptiden und Oligonucleotiden bewährt und in Verbindung mit kombinatorischer Chemie erneut Aufmerksamkeit erregt^[1]. In letzter Zeit zieht die Synthese von Oligosacchariden an einem polymeren Träger das Interesse auf sich, und einige höchst interessante Ansätze wurden beschrieben^[2–5]. Wir stellen hier eine neue Strategie zur Oligosaccharidsynthese an einem polymeren Träger vor, die auf dem Konzept der orthogonalen Glycosylierung basiert^[6] und die Herstellung von Oligosacchariden extrem vereinfacht.

Bei Oligosaccharidsynthesen an polymeren Trägern unterscheidet man hinsichtlich der Richtung des Kettenwachstums zwei Ansätze: Aufbau vom reduzierenden zum nichtreduzierenden Ende (Ansatz A) und vom nichtreduzierenden zum reduzierenden Ende (Ansatz B). Ansatz A gilt als vorteilhafter, weil ein nahezu homogenes Produkt erhalten werden kann, sofern das an den polymeren Träger gebundene Aglycon und der Glycosyldonor reaktiv genug sind, um die vollständige Glycosy-

lierung zu gewährleisten. Ansatz B ist weniger geradlinig: Zum einen sammeln sich alle Nebenprodukte zusammen mit dem gewünschten O-Glycosid auf der polymeren Trägerphase an, was die Isolierung des richtig zusammengesetzten Oligosaccharids erschwert, zum anderen muß die anomere Position am reduzierenden Ende der Kette nach jeder Glycosylierung durch Einführen einer Abgangsgruppe aktiviert werden.

Wir erwarteten, diese Probleme bei Ansatz B umgehen zu können, indem wir die Technik der orthogonalen Glycosylierung mit der Chemie an polymeren Trägern kombinierten (Schema 1). Thioglycosid und Glycosylfluorid wurden in Kombination eingesetzt, weil sie als Satz von orthogonalen Glycosyldonoren sehr wirksam sind^[6]. Um die potentiellen Schwierigkeiten bei der Isolierung des Endprodukts zu umgehen, führt man ein hydrophobes Aglycon in die anomere Position am re-



Schema 1. Oligosaccharidsynthese an einem polymeren Träger nach dem Konzept der orthogonalen Glycosylierung.

duzierenden Ende des Oligosaccharids ein. Das gewünschte Oligosaccharid unterscheidet sich dann von allen anderen, an den polymeren Träger gebundenen Produkten, weil es als einziges diesen hydrophoben Rest trägt. Unabhängig von der Zahl der Glycosylierungsschritte sollte daher seine Isolierung mit Hilfe der Umkehrphasen-Chromatographie an Kieselgel in einem einzigen Schritt gelingen^[7].

Der erste Versuch, diese Arbeitshypothese zu überprüfen, wurde mit Polyethylenglycol (PEG) als einem „löslichen“ Polymer^[3] unternommen; als Zielmolekül wählten wir die Trimannosideinheit **13** der Glycoproteinoligosaccharide mit hohem Mannoseanteil^[8] (Schema 2). In diesem Fall wurde die 2-(Trimethylsilyl)ethyl(SE)-Gruppe als hydrophober Rest eingeführt^[9].

Die Synthese geht vom Ester **1** aus, der über **3**, **5** und **6** aus dem Chlorid **2**^[10] erhalten wurde. Der Verseifung zur Säure **7** folgte die Kupplung mit PEG-Monomethylether (Aldrich, mittleres Molekulargewicht 5000) zum Thiomannosid/Polymer-Konjugat **8**^[11].

Die Kupplung mit Fluorid **9**^[12] wurde in Anwesenheit von MeOSO₂CF₃^[13] und MeSSMe in CH₂Cl₂ durchgeführt und lieferte das Disaccharid-PEG-Konjugat **10** in einer Ausbeute von 89 %^[11, 14]. Bei der nachfolgenden, zweiten Kupplung wurde 2-(Trimethylsilyl)ethyl(SE)-Glycosid **11**^[15] mit dem reduzierenden Ende der Disaccharideinheit verknüpft. Die Reaktion

* Dr. Y. Ito, Dr. O. Kanie, Prof. Dr. T. Ogawa^[+]
 The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)
 2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-01 (Japan)
 Telefax: Int. + 48/462-4680
 E-mail: yukito@postman.riken.go.jp.

^[+] Weitere Adresse:
 Graduate School of Agriculture and Life Science, University of Tokyo
 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

^[**] Ein Teil dieser Arbeit wurde finanziell unterstützt durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research des Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur sowie den Special Coordination Funds der Science and Technology Agency der japanischen Regierung. Wir danken M. Yoshida und Mitarbeitern für die Elementaranalysen und A. Takahashi für die technische Unterstützung.