

schmilzt bei 59 °C und existiert nur in einem engen Temperaturbereich während des Erhitzens als Mesophase.

Studien zur Reaktivität dieser trinuclearen Verbindungen zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen und zur Synthese neuer Substanzen mit D_{3h} -Symmetrie (die für die nichtlineare Optik interessant sind) werden zur Zeit durchgeführt.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff mit Schlenk-Techniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und frisch destilliert. $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ [8], **L1** und **L2** wurden nach bekannten Methoden hergestellt [3].

C1: Eine Lösung von **K-L1** – (in situ hergestellt durch Reaktion von 263 mg (0.312 mmol) **L1** in Aceton (20 mL) mit **KOH** in Methanol (1 mL, 0.309 M) – wurde tropfenweise einer Suspension von $[\text{AcCl}(\text{tht})]$ (100 mg, 0.312 mmol) in Aceton (10 mL) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Nach Zugabe von Hexan (10 mL) und Filtration über Kieselgur wurde eine farblose Lösung erhalten. Die Lösung wurde auf ca. 1 mL eingedunstet und eine Mischung aus Ether (1 mL) und Methanol (10 mL) zugefügt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. **C1** wurde durch Säulenchromatographie (Hexan/Dichlormethan, 4/1) gereinigt; es wurde ein farbloses mikrokristallines Produkt erhalten. Ausbeute: 40%. Passende Elementaranalyse für $\text{C}_{165}\text{H}_{273}\text{N}_6\text{Au}_3\text{O}_{12}$: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 55 °C): δ = 0.83–0.87 (m, 36H), 1.24–1.47 (m, 168H), 1.70–1.80 (m, 24H), 3.74 (t, J = 6.4 Hz, 12H), 3.92 (t, J = 6.4 Hz, 12H), 6.51 (d, J = 8.2 Hz, 6H, H4), 6.74 (s, 3H, H1), 7.21 (d, J = 1.8 Hz, 6H, H2), 7.38 (dd, J = 8.2 Hz, J = 1.8 Hz, 6H, H3); IR (Nujol, NaCl-Pille): ν (C=N und ArC=C) = 1607, 1589, 1528, 1501 cm^{-1} ; ν (C–O) = 1261 cm^{-1} ; MS (FAB⁺): m/z : 3123 ($[\text{M}-1]^+$); M_r (ber.) = 3124.0, M_r (gef.) = 3020.0.

C2 wurde analog zu **C1** hergestellt; ausgehend von **L2** (312 mg, 0.312 mmol), **KOH**/MeOH (1 mL, 0.309 M) und $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (100 mg, 0.312 mmol) wurde ein farbloses wachsartiges Produkt erhalten. Ausbeute: 35%. Passende Elementaranalyse für $\text{C}_{195}\text{H}_{333}\text{N}_6\text{Au}_3\text{O}_{15}$: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 55 °C): δ = 0.84–0.89 (m, 45H), 1.26–1.49 (m, 210H), 1.65–1.79 (m, 30H), 3.59–3.92 (4t, 30H), 6.44, 6.45, 6.51, 6.52 (4d, J = 8.4 Hz, 3H, H4), 6.74, 6.75, 6.77, 6.79 (4s, 3H, H1), 6.96, 6.98, 7.05, 7.06 (4s, 6H, H5), 7.18, 7.21, 7.22, 7.26 (d, J = 2 Hz, 3H, H2), 7.37–7.44 (m, 3H, H3); IR (Nujol, NaCl-Pille): ν (C=N und ArC=C) = 1586, 1524, 1494 cm^{-1} ; ν (C–O) = 1259, 1239 cm^{-1} ; MS (FAB⁺): m/z : 3593 (M^+); M_r (ber.) = 3592.8, M_r (gef.) = 3432.8.

Eingegangen am 17. Juni 1996 [Z 9235]

Stichworte: Flüssigkristalle • Goldverbindungen • Metallomesogene

- [1] a) B. Ros in *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, 1996, Kap. 11; b) *Organic Materials for Photonics* (Hrsg.: G. Zerbi), North Holland, Amsterdam, 1993; c) M. Matsumoto, H. Tachibana, T. Nakamura in *Organic Conductors: Fundamentals and Applications* (Hrsg.: J. S. Farges), Marcel Dekker, New York, 1994, Kap. 16; d) P. Di Marco, G. Giro, *ibid.* Kap. 17; e) *Molecular Electronics Devices* (Hrsg.: F. L. Carter), Marcel Dekker, New York, 1982.
- [2] a) J. Barberá in *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, 1996, Kap. 4; b) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* 1992, 117, 2215; c) D. W. Bruce in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, 1992; d) A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* 1991, 103, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 375.
- [3] J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Liq. Cryst.* 1992, 11, 887.
- [4] J. Barberá, R. Giménez, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* 1994, 6, 470.
- [5] a) G. Minghetti, G. Banditelli, F. Bonati, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 658; b) B. Bovio, F. Bonati, G. Banditelli, *Inorg. Chim. Acta* 1984, 87, 25; c) H. H. Murray, R. G. Raptis, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 26.
- [6] a) F. Bonati, G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.* 1973, 60, C43; b) R. G. Raptis, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 5003.
- [7] A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.* 1983, 80, 149.
- [8] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* 1989, 26, 85.

Alkylidinwolframverbindungen, die an planaren Oberflächen mit vier Sauerstoffatomen verankert sind: erschöpfende Alkylierung eines Calixarenwolframkomplexes**

Luca Giannini, Euro Solari, Antonio Zanotti-Gerosa, Carlo Floriani*, Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Die Alkylidinmetall-Funktionalität hat in der organischen Synthese und hauptsächlich in der Katalyse besondere Bedeutung^[1]. Verwendet worden ist sie in Verbindungen mit unterschiedlichen metallhaltigen Fragmenten, wobei wegen der Reaktivität und der Katalyseeigenschaften besonders Metalle der sechsten Gruppe bevorzugt wurden, deren weitere Liganden Alkoxygruppen waren^[2]. In diesem Zusammenhang wurde solchen Liganden große Aufmerksamkeit zuteil, die einer sauerstoffhaltigen Oberfläche ähneln^[3]. Um zu Modellverbindungen zu gelangen, die an Oxokomplexe^[4, 5] gebundene Alkylidinmetallgruppen aufweisen, funktionalisierten wir einen Metall-Calix[4]arenkomplex. Als Reaktant verwendeten wir $[\text{cis-Cl}_2\text{W}(\text{calix}[4]\text{aren})]$ **1**^[5c]. Bei unseren Untersuchungen stellten wir fest, daß **1** zu $[\text{trans-Cl}_2\text{W}(\text{calix}[4]\text{aren})]$ **2** isomerisiert, so daß **2** nunmehr selektiv synthetisiert werden kann. Diese Art von Isomerisierung wird von Lewis-Säuren unterstützt (WCl_6 im Überschuß, AlCl_3). Die Struktur von **2** wurde sowohl NMR-spektroskopisch als auch röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

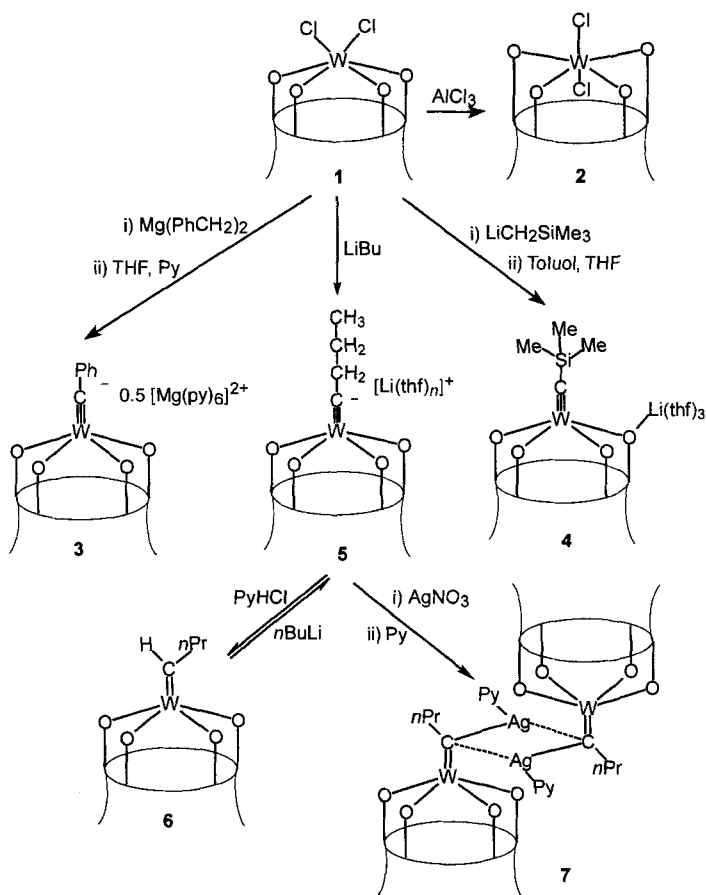
Alkyliert man **1** (Schema 1) mit einem geeigneten Reagens im Verhältnis 1:3 erhält man problemlos das Alkylidinderivat. War das Metall/Alkylierungsreagens-Verhältnis niedriger, wurden Mischungen reduzierter und alkylierter Produkte erhalten, die derzeit untersucht werden. Die Reaktion ist vom Alkylsubstituenten und von der Art des Alkylierungsreagens unabhängig. Sowohl für den Reaktionsweg (α -Eliminierung versus Reduktion) als auch bei der Trennung der entstehenden Magnesium- und Lithiumhalogenide spielte das Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Die Reaktion verlief über eine doppelte α -Eliminierung, die anscheinend nicht auf der Alkyl- oder der Alkyldenstufe angehalten werden kann^[6].

Die Komplexe **3–5** sind vollständig charakterisiert worden; **3**^[7] und **4** wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Struktur von **3** besteht aus dem $[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{calix}[4]\text{aren})]$ -Anion (Abb. 1) und dem zentrosymmetrischen $[\text{Mg}(\text{py})_6]^{2+}$ -Ion. Es sind zwei weitere Pyridinmoleküle in der Elementarzelle vorhanden, wovon sich eins im Hohlraum des Calix[4]arens befindet. Die aromatischen an O1, O2, O3 und O4 gebundenen Ringe wurden mit A, B, C bzw. D bezeichnet. Das Wolframzentrum ist quadratisch-pyramidal von den vier O-Atomen des Calix[4]arens an der Grundfläche der Pyramide und vom C-Atom C45 des Phenylalkylidinliganden an der Spitze umgeben. Die W-C45-Bindung hat Dreifachbindungscharakter (1.722(7) Å)^[8] und bildet mit der auf der planaren O₄-Fläche stehenden Normalen einen Winkel von 1.9(3)°. Das Wolframzentrum ist um 0.328(1) Å aus der O₄-Ebene in Richtung von C45 verschoben. Die W-O-Bindungslängen, die in einem engen Bereich liegen,

[*] Prof. Dr. C. Floriani, L. Giannini, Dr. E. Solari, Dr. A. Zanotti-Gerosa
Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne
BCH 3307, CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Telefax: Int. +21/692 3905

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli
Dipartimento di Chimica, Università di Parma
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Grant Nr. 20-40268.94) und von Ciba-Geigy SA (Basel, Schweiz) unterstützt.



Schema 1. Synthese von 2–7.

sind größer als die neutralen Calix[4]arenwolframderivate, die WCl_2 -^[5c], $\text{W}=\text{O}$ -^[5c] und $\text{W}(\text{OAr})_2$ -Gruppen^[9] enthalten. Die Calix[4]areneinheit weist eine Kegelform auf, die in Verbindungen mit quadratisch-pyramidalen, fünffach koordinierten Metallzentren für gewöhnlich auftritt^[5]. Die schmale Winkelverteilung ($119.5(2)$ – $125.1(2)^\circ$) der aus den verbrückenden Methylenkohlenstoffatomen C7, C14, C21 sowie C28 gebildeten Ebene (Referenzebene) und den Ebenen der aromatischen Ringe weist auf eine nahezu symmetrische Konformation hin. Die Referenzebene bildet mit der O_4 -Ebene einen Winkel von $1.3(1)^\circ$. Das Pyridinmolekül ist bezüglich der Positionen I und II fehlgeordnet, wobei die Orientierungen in beiden Positionen über eine Drehung um ca. 30° und eine Kippung um $13.1(11)^\circ$ miteinander in Beziehung stehen. Die Molekülachse des Komplexes verläuft ungefähr durch den Mittelpunkt der C61–C66-Bindung des Pyridins in der I-Position (Abb. 1) und durch die C66–C63-Bindung des Pyridins in der II-Position verläuft^[10].

Zusammenfassend läßt sich für die neuen Wolframalkylidinverbindungen folgendes feststellen: 1) Die Synthesen sind unkompliziert; die Alkylierungen werden unter sehr milden Bedingungen erreicht. 2) Die Komplexe fallen in Form seltener und stabiler Anionen an. 3) Die Bindung des $\text{W}=\text{C}$ -Fragmentes an ein Tetraalkoxyfragment führt nach Hofmann^[11] zur elektronischen Sättigung des Metallzentrums. 4) Die O_4 -Matrix bindet das Metallzentrum stark genug, um die Reaktivität der $\text{W}=\text{C}$ -Gruppe untersuchen zu können, ohne daß eine Beteiligung des Liganden an Reaktionen zu erwarten wäre. Was die zuletzt genannte Eigenschaft angeht, sollte das elektronenreiche Alkylidinfragment für Umsetzungen mit Elektrophilen und für Oxidationen besonders gut geeignet sein. In diesem Zusammenhang konnten wir eine einzigartige reversible Protonierung

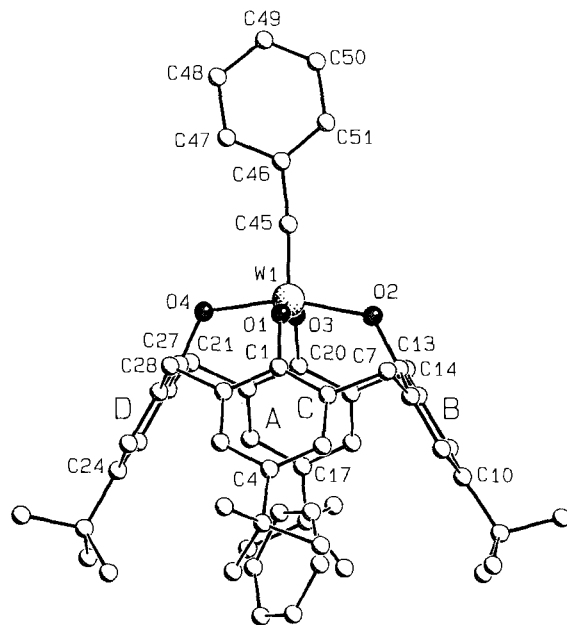


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung des Anions von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: W1–C45 1.722(7), W1–O1 2.000(5), W1–O2 1.995(5), W1–O3 1.957(5), W1–O4 1.987(5), C45–C46 1.449(11); O3–W1–O4 88.5(2), O2–W1–O4 161.7(2), O2–W1–O3 88.3(2), O1–W1–O4 88.9(2), O1–W1–O3 160.1(2), O1–W1–O2 88.0(2), W1–C45–C46 173.8(7). Der Übersichtlichkeit halber ist nur das fehlgeordnete Pyridinmolekül in der I-Position abgebildet. Näheres siehe Text.

des Alkylidins und eine Deprotonierung des entstehenden Alkylidens feststellen, die beide anders als sonst üblich ohne Umlagerung oder Protolyse des Liganden ablaufen^[12]. Obschon die Reaktionen mit 3–5 möglich sind, werden in Schema 1 nur für 5 Details erwähnt.

Eine synthetisch nützliche Derivatisierung der anionischen Alkylidine 3–5 ist die Metallierung, die wir mit carbophilen Ag^+ -Ionen durchführten. Die mit 5 und AgNO_3 durchgeführte Reaktion lieferte nach dem Kristallisieren aus Pyridin die Silber-Alkyliden-Verbindung 7. Die in Schema 1 gezeigte Formel von 7 wird durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse unterstützt. Die Länge der W–C-Bindung macht es wahrscheinlich, daß die Alkylidin- zu einer metallierten Alkylidenverbindung umgesetzt worden war ($\text{W}=\text{C}$ 1.835(7) gegenüber 1.722 in 3). Normalerweise führen Reaktionen von $\text{M}\equiv\text{C}$ -Bindungen mit Cu^+ - und Ag^+ -Ionen zu π -Wechselwirkungen^[13]. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß eine an eine Calixarenmatrix gebundene Alkylideneinheit neuartige Umsetzungen möglich macht.

Experimentelles

3: $\text{Mg}(\text{PhCH}_2)_2$ (23 mL, 0.67 N Lösung, 15.4 mmol) wurde tropfenweise bei -30°C zu einer Suspension von $1 \cdot 3 \text{ C}_6\text{H}_6$ (5.81 g, 5.12 mmol) in 200 mL THF gegeben. Man ließ die entstandene rote Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und erhielt einen gelben Feststoff in einer grünen Lösung. Der Feststoff wurde isoliert und mit heißem THF 9 h extrahiert. Der größte Teil des Feststoffs wurde wegen seiner Unlöslichkeit in THF nicht extrahiert. Es blieb hellgelbes $\{[(\text{calix}[4]\text{aren})\text{W}=\text{CPh}]_2(\text{thf})_6\}[\text{Mg}(\text{py})_6]_{0.5}$ zurück, was im Vakuum getrocknet wurde (Ausb. 2.7 g, 42%). Elementaranalyse: ber. (gef.): C 66.05 (65.45), H 7.36 (7.70); ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_3]\text{Py}$, 300 K): δ = 7.27 (s, 8H; ArH), 7.10 (m, 2H; ArH), 7.03 (m, 2H; ArH), 6.65 (m, 1H; ArH), 5.26 (d, J = 11.6 Hz, 4H; *endo*- CH_2), 3.62 (m, 16H; thf), 3.33 (d, J = 11.6 Hz, 4H; *exo*- CH_2), 1.59 (m, 16H; thf), 1.22 (s, 36H; *t*Bu); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_3]\text{Py}$, 300 K): δ = 267.9. Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit Kristallen von $\{[(\text{calix}[4]\text{aren})\text{W}=\text{CPh}]_2[\text{Mg}(\text{py})_6]_{0.5}\}$ 3 durchgeführt.

4: $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.57 g, 16.7 mmol) wurde in 150 mL Toluol gelöst, die Lösung auf -30°C abgekühlt und $1 \cdot 3 \text{ C}_6\text{H}_6$ (6.28 g, 5.54 mmol) zugegeben. Man ließ die erhaltene rote Lösung in 14 h auf Raumtemperatur erwärmen. Gelbes $\{[(\text{calix}[4]\text{aren})\text{W}=\text{CSiMe}_3]\text{Li}\} \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{LiCl}$ wurde isoliert und im Vakuum getrocknet (Ausb. 2.76 g, 47%). Elementaranalyse: ber. (gef.): C 62.53 (62.26), H 6.68

(6.67); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_5]\text{Py}$, 300 K): $\delta = 7.20$ (m, Tol), 7.16 (s, 8H; ArH), 5.28 (d, $J = 11.6$ Hz, 4H; *endo-CH*₂), 3.26 (d, $J = 11.6$ Hz, 4H; *exo-CH*₂), 2.20 (s, 3H; Tol), 1.16 (s, 36H; *t*Bu), 0.26 (s, 9H; SiMe₃); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Py}$, 300 K): $\delta = 308.1$ (W $\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$), 2.57 (Si(CH₃)₃). Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle wurden durch Kristallisieren aus THF/Toluol erhalten. Die solvatisierte Verbindung $\{[\text{calix}[4]\text{aren}]\text{W}\equiv\text{CSiMe}_3\}[\text{Li}(\text{thf})_3]$ **4**, die kein LiCl enthält, konnte isoliert werden.

5: BuLi (6.6 mL, 1.65 N Lösung, 10.89 mmol) wurde bei -30°C tropfenweise zu einer Suspension von **1** ($3 \times \text{C}_6\text{H}_6$ (4.08 g, 3.60 mmol) in 80 mL Toluol gegeben. Man ließ die resultierende rote Lösung in 14 h auf Raumtemperatur erwärmen und gab 50 mL THF zu. Alle flüchtigen Stoffe wurden im Vakuum verdampft, und 100 mL Et₂O wurden zum Rückstand gegeben. Durch Filtration wurde ein weißer, pulverförmiger Feststoff abgetrennt, und zum braunen Filtrat wurden 10 mL THF gegeben. Erneut wurden alle flüchtigen Stoffe im Vakuum entfernt, 30 mL *n*-Hexan zum Rückstand gegeben, und grünliches $\text{Li}[\text{calix}[4]\text{aren}]\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{THF} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ wurde isoliert und im Vakuum getrocknet (Ausb. 2.2 g, 53%). Elementaranalyse: ber. (gef.): C 64.00 (64.30), H 7.71 (8.13); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_5]\text{Py}$, 300 K): $\delta = 7.15$ (s, 8H; ArH), 5.22 (d, $J = 11.6$ Hz, 4H; *endo-CH*₂), 4.08 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H; $\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.62 (m, 8H; thf), 3.23 (d, $J = 11.6$ Hz, 4H; *endo-CH*₂), 1.80 (m, 2H; $\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.59 (m, 8H; *t*Bu), 1.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H; $\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.16 (s, 36H; *t*Bu); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Py}$, 300 K): $\delta = 276.6$ (W(CPr)), $J_{\text{CW}} = 278$ Hz, 48.3 ($\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.0 ($\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.5 ($\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Protonierung und Deprotonierung von **5**: PyHCl (0.22 g, 1.9 mmol) wurde zu einer Lösung von **5** (2.2 g, 1.9 mmol) in Et₂O (100 mL) gegeben und die Lösung 2 h gerührt. Ein weißer Feststoff wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und zum Rückstand Pentan gegeben. **6** wurde als brauner Feststoff isoliert und im Vakuum getrocknet (0.97 g, 57%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 10.0$ (t, $J = 7.5$ Hz, 1H; W(CPr)H), 7.07 (s, 8H; ArH), 5.47 (m, 2H; $\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.95 (d, $J = 12.2$ Hz, 4H; *endo-CH*₂), 3.24 (d, $J = 12.2$ Hz, 4H; *exo-CH*₂), 1.69 (m, 2H; $\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.15 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H; $\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.08 (s, 36H; *t*Bu); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 300 K): $\delta = 272$ (W(CPr)H), $J_{\text{CW}} = 180$, $J_{\text{CH}} = 142$ Hz, 41.6 ($\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.5 ($\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.5 ($\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Setzt man **6** mit einer stöchiometrischen Menge BuLi bei -30°C in Toluol um, so erhält man reines **5**, wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch festgestellt wurde.

7: AgNO₃ (0.3 g, 1.76 mmol) wurde zu einer Lösung von **5** (1.97 g, 1.69 mmol) in THF (100 mL) gegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Stoffe wurden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde mit Et₂O (100 mL) extrahiert. Die entstandene tiefrote Lösung wurde 24 h bei -25°C aufbewahrt, wobei 0.5 g (30%) rote, nadelförmige Kristalle von $\{[\text{calix}[4]\text{aren}]\text{W}\equiv\text{C}(\text{Ag})(n\text{Pr})\}$ erhalten wurden. Elementaranalyse: ber. (gef.): C 58.13 (57.95), H 6.00 (6.03); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_5]\text{Py}$, 300 K): $\delta = 7.25$ (s, 8H; ArH), 5.31 (d, $J = 11.6$ Hz, 4H; *endo-CH*₂), 4.74 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H; $\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.35 (d, $J = 11.6$ Hz, 4H; *exo-CH*₂), 2.0 (m, 2H; $\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.41 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H; $\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.19 (s, 36H; *t*Bu); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Py}$, 300 K): $\delta = 272$ (W(CPr)Ag), 50.0 ($\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.9 ($\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.6 ($\text{WCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit aus Pyridin umkristallisiertem **7**(py)₂ durchgeführt.

Eingegangen am 27. Juni,
ergänzte Fassung am 13. September 1996 [Z 9262]

Stichworte: Alkylidine • Calixarene • Wolframverbindungen

- [1] a) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, 1988; b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, 1988; c) A. Mayr, C. M. Bastos, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, 40, 1; d) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 227.
- [2] J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *High oxidation State Alkylidyne Complexes*, Kapitel 5 in Lit. [1a], S. 165 ff.
- [3] K. Weiss, *Catalytic Reactions of Carbyne Complexes*, Kapitel 6 in Lit. [1a], S. 206.
- [4] Zur Metallierung von Calix[4]aren siehe: a) S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 610–611; b) M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8087–8091; c) G. E. Hoffmeister, F. E. Kahn, S. F. Pedersen, *ibid.* **1989**, 111, 2318–2319; d) G. E. Hoffmeister, E. Alvarado, J. A. Leary, D. I. Yoon, S. F. Pedersen, *ibid.* **1990**, 112, 8843–8851; e) B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4231–4236.
- [5] a) F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 640–641; b) *ibid.* **1990**, 1083–1084; c) F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4465–4468; d) J. A. Acho, L. H. Doerrer, S. J. Lippard, *ibid.* **1995**, 34, 2542–2556; e) J. A. Acho, T. Ren, J. W. Yun, S. J. Lippard, *ibid.* **1995**, 34, 5226–5233.
- [6] a) L. Li, M. Hung, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12746–12750; b) R. R. Schrock, K.-Y. Shih, D. A. Dobbs, W. M. Davis, *ibid.* **1995**, 117, 6609–6610.

- [7] Röntgenstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{51}\text{H}_{57}\text{W} \cdot 0.5 \text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{MgN}_6 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $M_r = 1325.5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 22.038(3)$, $b = 12.415(2)$, $c = 25.171(3)$ Å, $\beta = 98.74(1)^\circ$, $V = 6806.9(17)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.293 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2740$, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 17.86 \text{ cm}^{-1}$. Kristallabmessungen $0.20 \times 0.25 \times 0.38 \text{ mm}^3$. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst, und alle Nichtwasserstoffatome außer fehlgeordneten wurden anisotrop verfeinert. Das Gastmolekül (Pyridin, C₆H₅N) und das Solvensmolekül (N₄, C₉H₉) wiesen hohen Temperaturfaktoren auf, was auf Fehlordnung schließen ließ. Die beste Anpassung wurde durch Verteilen der Atome auf zwei Positionen, I und II, erhalten, auf denen sie isotrop mit Besetzungszahlen von 0.65 bzw. 0.35 verfeinert werden konnten. Das N-Atom des Pyridin-Gastmoleküls konnte nicht zweifelsfrei von den C-Atomen unterschieden werden. Während der Verfeinerung wurde das fehlgeordnete Pyridin-Solvensmolekül als regelmäßiges Hexagon behandelt. Alle Wasserstoffatome außer denen des fehlgeordneten Pyridinmoleküls, die nicht berücksichtigt wurden, konnten in Differenz-Fourier-Karten lokalisiert und im letzten Verfeinerungsschritt mit festem $U_{\text{iso}} = 0.08$ Å² einbezogen werden. Für 7981 bei 295 K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer im Bereich $6 < 2\theta < 50^\circ$ registrierte unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ war $R = 0.053$ ($wR2 = 0.133$). Alle Berechnungen wurden auf einem Quansan-PC mit Pentiumprozessor durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-127“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [8] a) F. A. Cotton, W. Schwotzer, E. S. Shamsoum, *Organometallics* **1984**, 3, 1770; *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 55; b) U. Schubert, *Solid State Structure of Carbyne Complexes*, Kapitel 2 in Lit. [1a], S. 40.
- [9] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1996**, 119–120.
- [10] Eine weitergehende Diskussion über die B-Position kann wegen der geringen Besetzung nicht geführt werden. Die kürzesten Abstände sind die zwischen C61A und dem B-Ring des Calixarens, die zwischen 3.54(3) und 3.88(2) Å liegen sowie die zwischen C66A und den Atomen des C-Rings 3.75(3) bis 3.90(2) Å.
- [11] P. Hofmann, *Electronic Structures of Transition Metal Carbyne Complexes*, Kapitel 3 in Lit. [1a], S. 74.
- [12] Siehe Lit. [2], S. 189–190.
- [13] a) G. R. Clark, C. M. Cochrane, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 211–230; b) G. R. Clark, C. M. Cochrane, W. R. Roper, L. J. Wright, *ibid.* **1980**, 199, C35–C38.

Vinylglycoside in der Oligosaccharidsynthese: eine Strategie für die Herstellung von Trisaccharidbibliotheken, basierend auf einer latentaktiven Glycosylierung**

Geert-Jan Boons*, Barbra Heskamp und Floris Hout

Glycokonjugate sind an einer Vielzahl biologischer Prozesse beteiligt, und (Oligo)saccharide können neue Leitstrukturen für die Entwicklung neuer Wirkstoffe liefern^[1]. „Verbindungs-bibliotheken“, die mit den Methoden der kombinatorischen Chemie erhalten wurden, haben große Aufmerksamkeit erregt, da aus ihrem Pool neue Leitstrukturen für neue Medikamente stammen können^[2]. Das Methodenarsenal der kombinatorischen Chemie wurde im wesentlichen für die Herstellung von Peptid- und Nucleinsäurebibliotheken sowie von Bibliotheken kleinerer organischer Moleküle entwickelt^[2] – nur wenige Arbeiten befassen sich mit kombinatorischer Kohlenhydratchemie^[3,4]. Die Entwicklung der kombinatorischen Kohlenhydrat-

[*] Dr. G. J. Boons, Dr. B. Heskamp, F. Hout
School of Chemistry The University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +121/414 4403
E-mail: giboons@chemwww.bham.ac.uk

[**] Vinylglycosides in Oligosaccharide Synthesis, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Biotechnology and Biological Sciences Research Council (BBSRC) gefördert.