

$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}_2+\text{NH}_4^+$], 918 (6), 1071 (5) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Bi}+\text{NH}_4^+$], 687(15) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}^+$], 671 (23) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}^+-\text{CH}_3$], 627 (100) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Bi}^+$].

Die Zersetzung von 115 mg eines Gemischs aus **1** und **2** wurde in 1 mL C_6D_6 bei 23 °C ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Aus den Intensitätsverhältnissen der Signale von **1** und **2** wurde die Gleichgewichtskonstante bestimmt. Die Zersetzungsprodukte sind $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}^{[8]}$ und elementares Bi. $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}$: ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.29$ (s, $^2J(\text{Si},\text{H}) = 6.2$ Hz, 18H; CH_3), 1.37 (s, $^2J(\text{Si},\text{H}) = 8.6$ Hz, 1H; CH); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.05$ (br.; CH_3), 8.73 (br.; CH).

Eingegangen am 15. Juni 1998 [Z11987]

Stichwörter: Bismut • Kleinringssysteme • Strukturaufklärung

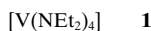
- [1] E. Wiberg, A. Mödritzer, *Z. Naturforsch. B* **1957**, 12, 132–134.
- [2] X.-W. Li, J. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 141–147.
- [3] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, 277, 78–80.
- [4] R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1134–1139.
- [5] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3596–3604.
- [6] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2482–2487.
- [7] H. Althaus, H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics*, im Druck.
- [8] B. Murray, J. Hvorslev, H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3421–3424.
- [9] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics*, im Druck.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **2** ($\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Bi}_4\text{Si}_8$): $M_r = 1473.53$; Kristallgröße $0.7 \times 0.6 \times 0.4$ mm³; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1242(2)$, $b = 1307.1(7)$, $c = 1678.5(9)$ pm, $\alpha = 107.74(4)$, $\beta = 91.71(7)$, $\gamma = 102.56(6)^\circ$, $V = 2.519(5)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.943$ Mg m⁻³, $\mu = 14.136$ mm⁻¹. Ein Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei -100°C gemessen. Mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) wurden im $\omega/2\theta$ -Scanmodus 7334 Reflexe aufgenommen ($2.56^\circ < \theta < 22.50^\circ$). Nach dem Mitteln verblieben 6149 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0549$), und nach Durchführen einer Lp-Korrektur wurde die Struktur mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungen konvergieren nach einer Absorptionskorrektur (DIFABS)^[17] bei $wR_2 = 0.1447$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 6149 Reflexe und 387 Variablen ($R1 = 0.0562$ für 4308 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Schweratome wurden anisotrop und H-Atome nach einem Reitermodell mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Max./min. Restelektronendichte: $1771/-1748$ e nm⁻³. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit dem SHELX-97-Programmpaket^[18] durchgeführt und die graphische Darstellung mit dem Diamond-Programm erhalten.^[19] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101535“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369.
- [12] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 42–58.
- [13] R. Streubel, Dissertation, Universität Bonn, **1990**.
- [14] M. Ates, H. J. Breunig, K. Ebert, S. Gülec, R. Kaller, M. Dräger, *Organometallics* **1992**, 11, 145–150.
- [15] O. M. Kekia, R. L. Jones, Jr., A. L. Rheingold, *Organometallics* **1996**, 15, 4104–4106.
- [16] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1838.
- [17] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [19] DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.

Kationische, homoleptische Vanadium(III)-, -(IV)- und -(V)-Komplexe durch Protonolyse von $[\text{V}(\text{NEt}_2)_4]$

Robert Choukroun,* Pierre Moumboko, Sandrine Chevalier, Michel Etienne und Bruno Donnadieu

Während die Chemie von Kationen, die Metallzentren der vierten Gruppe enthalten, sehr gut beschrieben wurde^[1] und immer noch im Hinblick darauf untersucht wird, die Ziegler-Natta-Polymerisation zu modellieren, ist die Chemie kationischer Vanadiumkomplexe nicht so gründlich erforscht worden wie die der neutralen Vanadiumkomplexe.^[2–4] Das derzeitige Interesse an Komplexen, in denen Amido- und Imidogruppen direkt an Metallzentren der Gruppen 4 und 5 gebunden sind, hat zu neuen Katalysatoren für Alkenpolymerisationen geführt.^[5] So ist Hydridotris(pyrazolyl)boratimidovanadium(V) in Gegenwart von Methylalumoxan (MAO) als aktivierendem Reagens bei Ethylenpolymerisationen schwach aktiv.^[6] Wir haben darüber berichtet, daß die Protonolyse von $[\text{Cp}_2\text{VMe}_2]$ und $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2]$ zu Disproportionierungen führen können, wobei kationische Vanadium(III)- und Zirkonium(III)-Komplexe entstehen.^[7,8] Hier berichten wir über die Bildung neuartiger kationischer Vanadium(III)-, -(IV)- und -(V)-Komplexe bei der Umsetzung von $[\text{V}(\text{NEt}_2)_4]$ **1** mit dem Ammoniumsalz $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{BR}_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$).

Setzt man in thf gelöstes **1** bei Raumtemperatur oder bei niedriger Temperatur (-78°C) mit $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{BPh}_4]$ (1 Äquiv.) um, so fällt überraschend der luftempfindliche, dikationische, heteroleptische Dialkylamidovanadium(IV)-Komplex **2** aus (26 % Ausbeute). Kristalle von **2** enthalten



pro Formeleinheit neben vier koordinierenden ein nicht-koordinierendes thf-Molekül. Das kristalline, rote Produkt wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 1).^[9] Das Metallzentrum ist oktaedrisch koordiniert, und die durchschnittlichen V-N- und V-O-Abstände von 2.054 bzw. 2.11 Å ähneln denen anderer Vanadiumverbindungen, die Bis(trimethylsilyl)amidoliganden und koordinierende thf-Moleküle enthalten.^[10] Die Winkelsumme an jedem Stickstoffzentrum liegt nahe bei 360° , was darauf hinweist, daß die Amidoliganden wahrscheinlich als Drei-Elektronen-Donoren fungieren. Weiterhin stellten wir fest, daß sich eine kleine, nicht quantifizierbare Menge eines nicht charakterisierten grünen Feststoffs unter den Kristallen von **2** befindet, was belegt, daß es sich um eine komplexe Reaktion handelt.

Angesichts dieser ersten Ergebnisse wiederholten wir das Experiment bei Raumtemperatur, verwendeten aber **1** und

[*] Dr. R. Choukroun, P. Moumboko, S. Chevalier, Dr. M. Etienne, B. Donnadieu
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
UPR 8241, 205 Route de Narbonne
F-31077 Toulouse Cedex 4 (Frankreich)
Fax: (+33)561-5530-03
E-mail: choukrou@lcc-toul.lcc-toulouse.fr

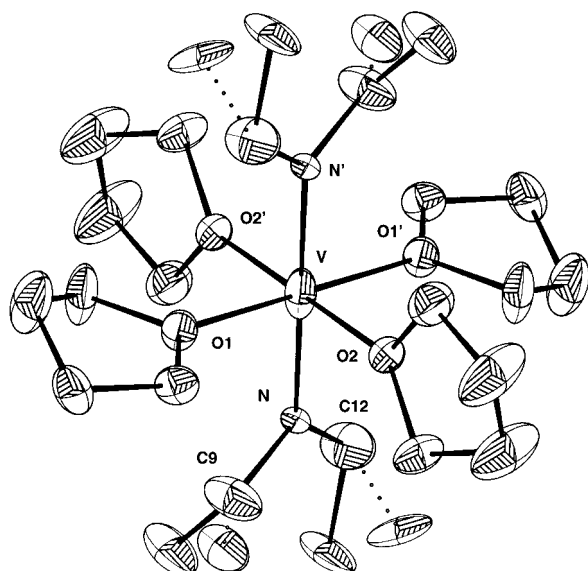


Abb. 1. Struktur des Kations von **2** im Kristall (die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Das $[\text{BPh}_4]^-$ -Ion weist die erwartete Struktur auf. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: V-O(1) 2.108(3), V-O2 2.121(3), V-N 2.050(3); O1-V-O2 89.4(1), O1-V-N 89.2(1), O2-V-N 89.8(1), V-N-C9 125.6(3), V-N-C11 126.6(3), C9-N-C11 107.7(4).

zwei Äquivalente $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{BR}_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$) sowie thf als Lösungsmittel. Die Verbindung **1** wurde mit $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2 Äquiv.) in thf umgesetzt, und man ließ langsam Pentan in die Lösung diffundieren, wobei eine Mischung kristalliner, extrem luftempfindlicher, roter Produkte entstand. Nach sorgfältigem und zeitaufwendigem Trennen konnten wir die Zusammensetzungen der Produkte röntgenstrukturanalytisch bestimmen.^[9] Dabei zeigte sich, daß es sich bei den dunkelroten Kristallen um den unerwarteten kationischen, homoleptischen Vanadium(v)-Komplex **3** und bei den hellroten Kristallen um die dikationische Vanadium(II)-Verbindung **4**, die mit zwei nichtkoordinierenden thf-Molekülen pro Formeleinheit kristallisiert, handelt.



Der Kristallstrukturanalyse von **3** zufolge, weist die Verbindung einen tetraedrischen Kern auf (Abb. 2); das Vanadiumzentrum ist an vier Dialkylamidoliganden gebunden. Die Winkelsummen an allen Stickstoffzentren betragen nahezu 360° , und die V-N-Abstände liegen im erwarteten Bereich zwischen 1.817 und 1.847 Å. Diese Abstände sind kleiner als die in **2**, aber sie sind in Einklang mit dem Elektronenbeitrag des Sauerstoffatoms des thf-Liganden in **3**. Die Winkel der vier VNC_2 -Einheiten in **3** unterscheiden sich geringfügig, was an der Sperrigkeit der Liganden und der Koordinationszahl des Metallzentrums liegt. Der Kristallstrukturanalyse von **4** zufolge ist das Metallzentrum oktaedrisch von sechs thf-Liganden umgeben (Abb. 3), sowie von zwei weiter entfernten $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Gegenionen und zwei nichtkoordinierenden thf-Molekülen. Ähnliche $[\text{VL}_6]^{2+}$ -Verbindungen ($\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CN}$)^[11–14] sind charakterisiert worden, aber als ansonsten analoge thf-haltige Spezies wurde nur das

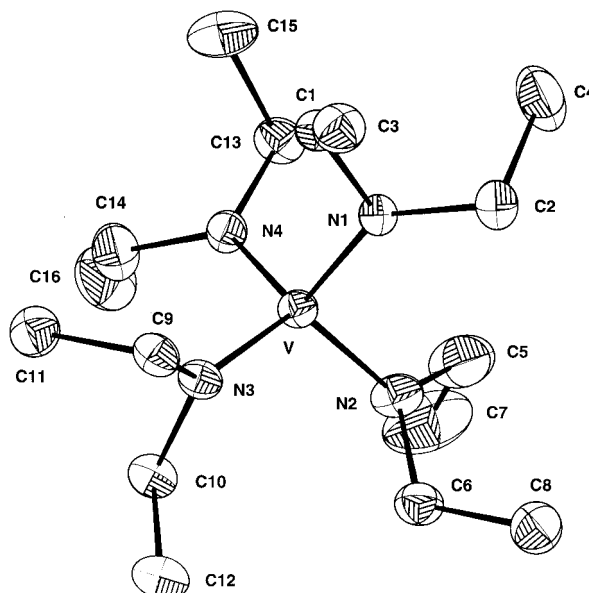


Abb. 2. Struktur des Kations von **3** im Kristall (die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ion weist die erwartete Struktur auf. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: V-N1 1.817(3), V-N2 1.826(3), V-N3 1.826(3), V-N4 1.847(3); N1-V-N2 104.1(1), N1-V-N3 111.8(1), N2-V-N3 114.5(1), N1-V-N4 107.6(1), N2-V-N4 109.0(1), N3-V-N4 109.5(1), V-N1-C1 115.7(2), V1-N1-C2 130.1(2), V1-N2-C5 122.9(3), V-N2-C6 122.0(3), V-N3-C9 131.4(2), V-N3-C10 114.1(2), V-N4-C13 120.6(2), V-N4-C14 125.0(2).

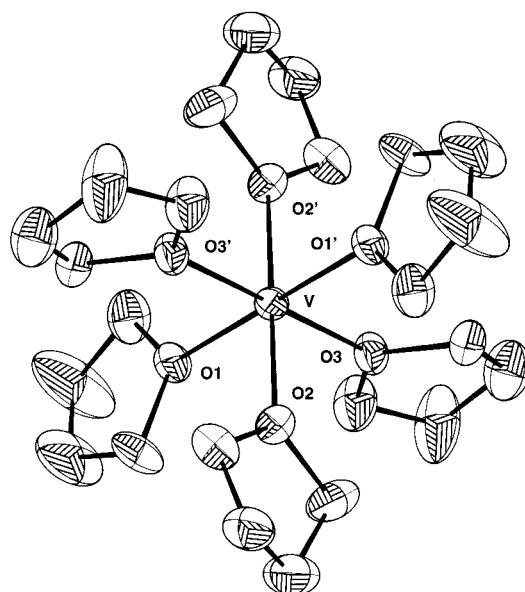


Abb. 3. Struktur des Kations von **4** im Kristall (die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ion weist die erwartete Struktur auf. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: V-O1 2.149(4), V-O2 2.146(4), V-O3 2.131(4); O1-V-O2 91.5(2), O1-V-O3 89.5(2), O2-V-O3 89.9(2), O-V-O_{trans} 180.0 (Mittelwert).

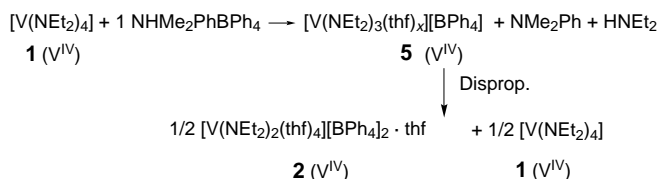
$[\text{V}(\text{thf})_4]^{2+}$ -Ion beschrieben.^[12] Die V-O-Abstände liegen zwischen 2.13 und 2.15 Å und sind damit etwas länger als die in **2**. Die Gegenionen aller drei röntgenographisch charakterisierten Verbindungen weisen die erwarteten Geometrien auf.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** enthält einen Satz von CH_2CH_3 -Signalen. Von der CH_3CN -Lösung von **2** wurde ein

gut aufgelöstes EPR-Spektrum erhalten ($g = 1.988$, $a(^{51}\text{V}) = 79.1 \text{ G}$), demzufolge die bei der Synthese von **2** entstehenden Verunreinigungen Vanadiumspezies sind, die keine EPR-Signale bedingen. Das ^1H -NMR-Spektrum von in CD_3CN gelöstem **2** enthält Signale von nichtgebundenem thf, was darauf hinweist, daß thf- und CD_3CN -Moleküle austauschen und so wahrscheinlich der Komplex $[\text{V}(\text{NEt}_2)_2(\text{CD}_3\text{CN})_4][\text{BPh}_4]_2$ entsteht. Auch **4** wurde EPR-spektroskopisch charakterisiert ($g = 1.979$, $a(^{51}\text{V}) = 91.0 \text{ G}$).

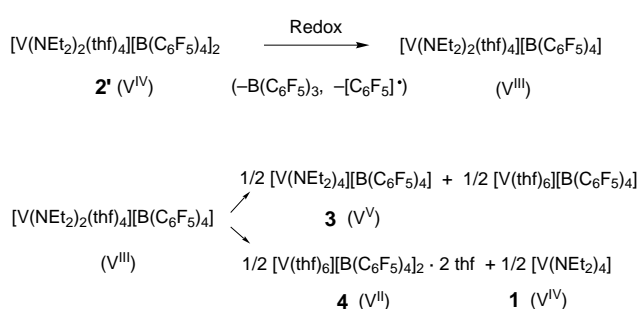
Setzte man **1** mit zwei Äquivalenten $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{BPh}_4]$ in thf um, fiel sofort ein rotes Pulver aus, das wir EPR-spektroskopisch als **2** identifizierten; allerdings konnten wir keinen vollständigen Umsatz zu **2** erzielen, und die Ausbeuten mehrerer Experimente lagen zwischen 30 und 40 %. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Filtrats enthält das Signal des $[\text{BPh}_4]^-$ -Ions bei $\delta = -6.3$ sowie ein breites Signal bei $\delta = 2$, das wir einem $\text{BPh}_3 \cdot \text{NR}_3$ -Addukt ($\text{NR}_3 = \text{HNEt}_2$) zuordnen (Vergleich mit einer Mischung aus BPh_3 und HNR_2). Diesen Ergebnissen zufolge läuft wahrscheinlich eine Redoxreaktion bei der Umsetzung von **1** mit der $[\text{BPh}_4]^-$ -Verbindung ab, ähnlich der, die auch bei der Redoxreaktion von $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_3)(\text{thf})][\text{BPh}_4]$ auftritt.^[7] Bei Zugabe von Pentan zum grünen Filtrat entsteht ein öliges Produkt, das tropfenweise mit Pentan versetzt wurde, wobei man eine Mischung aus **3** und **4** erhielt (die Verbindungen wurden ^1H -NMR- bzw. EPR-spektroskopisch charakterisiert, die Ausbeute wurde nicht bestimmt).

Die Bildung der feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen **2–4** ist kein geradliniger Prozeß, sondern scheint über mehrere Reaktionswege abzulaufen. Zunächst verändert sich die Oxidationsstufe des Vanadiumzentrums bei der Reaktion von **1** zu **2** nicht, sondern es werden zwei Dialkylamidoliganden abgegeben. Diese Reaktion wurde EPR-spektroskopisch verfolgt, und das charakteristische Signal von $[\text{V}(\text{NEt}_2)_4]$ ($g = 1.980$, $a(^{51}\text{V}) = 65.0 \text{ G}$)^[15] war neben dem Signal der intermediär auftretenden Verbindung **5** ($g = 1.877$, $a(^{51}\text{V}) = 72.0 \text{ G}$) ununterbrochen nachweisbar. Das rote, unlösliche **2** wurde abfiltriert, und das EPR-Spektrum des Filtrats weist ausschließlich auf das Vorhandensein von **1** hin, dessen Konzentration etwa die Hälfte der Anfangskonzentration betrug. Dieser Reaktionsweg verläuft hauptsächlich über eine Disproportionierung von **5** ($x = 1$; Schema 1).



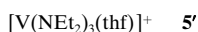
Schema 1. Umsetzung von **1** mit $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{BPh}_4]$ (1 Äquiv.) zu **2** unter Disproportionierung.

Die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten des Ammoniumsalzes ist komplizierter, und wir postulieren eine idealisierte Reaktionsfolge aus Redoxreaktionen und Disproportionierungen (Schema 2). Am Ende einer zweitägigen EPR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion mit dem Tetra-perfluoroboratammoniumsalz enthielten die Spektren über-



Schema 2. Postulierter Mechanismus, der aus der Bildung von **3** und **4** bei der Umsetzung von **1** mit $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2 Äquiv.) abgeleitet wurde.

lappende Signale aus jeweils acht Linien unterschiedlicher Spezies. Die Verbindungen **1** und **4** konnten leicht zu Beginn bzw. gegen Ende der Reaktion nachgewiesen werden. Auch die Verbindung **2'** sowie das vermutete Kation **5'** mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Gegenion wurden anhand der Ähnlichkeit



der EPR-Spektren mit denen der Analoga **2** und **5** identifiziert. Beide Verbindungen treten intermediär auf (das EPR-Signal von **2'** war in den Spektren nur während der ersten 30 min enthalten, danach überlappte es mit dem Signal von **4**; **5'** wurde etwa 15 h beobachtet). Die Signallagen sowie die relativen Intensitäten der Signale in verschiedenen Spektren, die während der Reaktion aufgenommen wurden, bestätigen diese Annahmen. Nach einer Woche war die diamagnetische Verbindung **3** vollständig ausgefallen, und nur **4** wurde EPR-spektroskopisch nachgewiesen (die Ausbeute an **4** betrug in mehreren Experimenten 25–30 %, bezogen auf **1**; daneben lag eine kleine Menge einer nichtcharakterisierten Vanadiumverbindung vor).

Das Vorhandensein von **5'** kann folgendermaßen erklärt werden (Schema 1): Wir gehen davon aus, daß das im Überschuß vorhandene Perfluoroboratammoniumsalz entweder **1** abfängt, das sich durch Disproportionierung von **5'** bildet,^[16] oder **5'** direkt in **2'** überführt. Es gibt keinen Beleg dafür, daß das mutmaßliche Intermediat **5** (oder **5'**) nicht in einer Redoxreaktion mit dem entstehenden, neutralen $[\text{V}(\text{NEt}_2)_3]$ reagiert.^[17] In **3** weist das Vanadiumzentrum die gegenüber dem Reaktant um eine höhere Oxidationsstufe +v auf, wohingegen es in **4** in der Oxidationsstufe +ii vorliegt. Wir postulieren eine konkurrierende Disproportionierung zweier V^{III} -Zentren zu $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{I}}$ - und $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{II}}$ -Paaren. An diesem Mechanismus ist die V^{III} -Spezies $[\text{V}(\text{NEt}_2)_2(\text{thf})_4]^+$ beteiligt, die aus **2'** durch eine Redoxreaktion mit dem $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ion entsteht^[7, 8] (der Transfer einer C_6F_5 -Gruppe von $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ auf ein Metallzentrum ist ein bekannter Schritt^[18]). Die Reaktionslösung wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch analysiert. Das Spektrum enthält das erwartete Signal des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ions ($\delta = -16$) sowie ein breites Signal bei $\delta = -2.5$, das durch das Addukt $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_x(\text{NEt}_2)_{3-x} \cdot \text{HNEt}_2$ bedingt sein könnte (dies folgern wir aus dem Vergleich mit dem Spektrum einer aus $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und HNEt_2 hergestellten Probe). Die Protonolyse von **1** wurde wegen deren Komplexität nicht detailliert untersucht.^[19]

Der Mechanismus der Bildung von **2** ist eindeutig nachvollziehbar, die Reaktionswege zu **3** und **4** sind hingegen nicht klar und die zugrundeliegenden Mechanismen unbekannt. Es liegen bisher keine mechanistischen Befunde vor, was an der Tendenz der $[\text{VNR}_2]$ -Einheit zur Amineliminierung und – in Gegenwart des Ammoniumsalzes – zur Umlagerungs- und Redoxreaktion liegt. Die verschiedenen Reaktivitäten, die bei der Protonolyse von **1** mit dem $[\text{NHMe}_2\text{Ph}]^+$ -Salz auftreten, sind abhängig vom Gegenion: Mit $[\text{BPh}_4]^-$ entsteht unlösliches **2**, das aus der Reaktionslösung ausfällt, bevor es weiter reagieren kann, mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ dagegen der Komplex **2'**, der etwas besser löslich ist, was Folgereaktionen ermöglicht. Da Vanadium dazu neigt, unterschiedliche Oxidationsstufen einzunehmen, wurden oktaedrisch koordinierte, kationische V^{II} - und V^{IV} - sowie tetraedrische V^{V} -Komplexe erhalten. Der Amidoligand fungiert hierbei bemerkenswerterweise als Drei-Elektronen-Ligand. Das Vorliegen von unterschiedlichen Oxidationsstufen in diesen kationischen Vanadiumkomplexen ist ein weiterer Beleg dafür, daß vanadiumkatalysierte Ziegler-Natta-Umsetzungen sehr komplex sind.^[20] Derzeit untersuchen wir Reaktionen, nach denen die Verbindungen **2–4** in aktive kationische Spezies zur Alkenpolymerisation^[3b, 5e] überführt werden können.

Experimentelles

2: Festes $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{BPh}_4]$ (344 mg, 0.78 mmol) wurde bei -78°C zu einer Lösung von $[\text{V}(\text{NEt}_2)_4]$ (266 mg, 0.78 mmol) in thf (15 mL) gegeben. Die Mischung wurde 1 h gerührt. Dann ließ man sie auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 12 h wurden rote Kristalle von **2** abfiltriert, mit thf gewaschen und im Vakuum getrocknet. 244 mg (26 %). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{70}\text{H}_{100}\text{B}_2\text{O}_5\text{N}_2\text{V}$: C 76.45, H 8.38, V 4.27; gef.: C 75.82, H 7.92, V 4.40.

3, 4: Festes $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (727 mg, 0.90 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von $[\text{V}(\text{NEt}_2)_4]$ (154 mg, 0.45 mmol) in thf (15 mL) gegeben. Die Lösung wurde 1 h gerührt, und dann gab man langsam 20 mL Pentan zu. Nachdem dieses langsam in die thf-Lösung diffundiert war, erhielt man in 14 h rote schwarze und hellrote Kristalle von **3** bzw. **4**, die abfiltriert, schnell mit thf (2×5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden (Gesamtmenge: 304 mg). Nach sorgfältigem und zeitaufwendigem Sortieren der Kristalle unter Schutzgas wurden **3** und **4** elementaranalytisch untersucht. Nur von **3** konnten reproduzierbare Analysedaten erhalten werden. Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{BF}_{20}\text{N}_4\text{V}$: C 47.16, H 3.93, N 5.50; gef.: C 46.60, H 3.26, N 5.00; ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{thf}$): $\delta = 1.40$ (t, CH_3), 4.32 (q, CH_2); ^{11}B -NMR (25.7 MHz, $[\text{D}_8]\text{thf}$): $\delta = -16.2$.

EPR-Messungen: Bei einer typischen Messung wurde eine Lösung von **1** in thf hergestellt und ein Aliquot in eine Standardkapillare für EPR-Messungen überführt. Das von dieser Probe erhaltene EPR-Spektrum diente als Referenz. Zur restlichen Lösung wurde das feste Ammoniumsalz gegeben; in regelmäßigen Abständen wurde mit einer Spritze ein Aliquot entnommen, dieses in ein EPR-Röhrchen überführt und ein EPR-Spektrum aufgenommen. Auf diese Weise wurde die Reaktion über eine Woche verfolgt. Die Meßparameter wurden sowohl für die Standardprobe als auch für die Reaktionslösungen konstant gehalten.

Eingegangen am 6. April 1998 [Z11689]

Stichwörter: Amide • EPR-Spektroskopie • Redoxreaktionen • Vanadium

- [1] a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325; b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143–1170; c) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255–270.
- [2] a) P. Berno, S. Gambarotta, D. Richeson in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5 (Hrsg.: J. A. Labinger, M. J. Winter), Pergamon, Oxford, **1982–1994**, S. 1–55; b) M. Moore, S. Gambarotta, G. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 643–644; c) H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Organometallics* **1995**, 14, 4294–4299; d) V. J. Murphy, H. Turner, *Organometallics* **1997**, 16, 2495–2497; e) P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10561–10562; f) M. Moore, S. Gambarotta, C. Bensimon, *Organometallics* **1997**, 16, 1086–1088.
- [3] a) Y. Doi, N. Tokuhito, M. Nunomura, H. Miyake, S. Suzuki, K. Soga in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Proceedings of an International Symposium, Hamburg, **1987** (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), S. 379–387; b) F. J. Karol, K. J. Cann, B. E. Wagner in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Proceedings of an International Symposium, Hamburg, **1987** (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), S. 149–161.
- [4] H. J. De Liefde Meijer, G. J. M. van der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, 85, 1007–1017.
- [5] a) C. Boisson, J.-C. Berthet, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 531, 115–119; b) P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10561–10562; c) I. Kim, Y. Nishihara, R. F. Jordan, R. D. Rogers, A. Reingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1997**, 16, 3314–3323; d) N. A. H. Male, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2487–2494; e) I. Kim, R. F. Jordan, *Macromolecules* **1996**, 29, 489–491.
- [6] S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress, *Organometallics* **1995**, 14, 2627–2629.
- [7] R. Choukroun, B. Douziech, C. Pan, F. Dahan, P. Cassoux, *Organometallics* **1995**, 14, 4471–4473.
- [8] R. Choukroun, B. Douziech, B. Donnadieu, *Organometallics* **1997**, 16, 5517–5521.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **2** (die Daten von **3** und **4** sind in eckigen Klammern angegeben): Formel $[\text{V}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ $[[[\text{V}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_4][\text{V}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]$, $M_r = 1174.04$ [1018.4, 1981.84], monoklin [triklin, monoklin], Raumgruppe $P2_1/n$ [$P1$, $P2_1/n$], $a = 11.9261(8)$ [11.095(2), 12.557(1)], $b = 13.2215(8)$ [11.181(2), 22.158(2)], $c = 21.126(2)$ [18.095(2), 15.648(2)] Å, $\alpha = 90$ [77.663(1), 90], $\beta = 92.527(7)$ [84.22(2), 106.368(8)], $\gamma = 90$ [89.13(1), 90]°, $V = 3327.8$ [2171, 4177] Å³, $Z = 2$ [4, 2], $\rho = 1.17$ [1.56, 1.58] g cm⁻³, $\mu = 1.92$ [3.38, 2.50] cm⁻¹, $F(000) = 1033$, [1033, 1996], Kristallabmessungen $0.32 \times 0.25 \times 0.05$ [$0.32 \times 0.25 \times 0.07$, $0.4 \times 0.2 \times 0.05$] mm³, Habitus: Plättchen [Plättchen, dünne Plättchen], Kristallfarbe: rot [dunkelrot, hellrot], MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 170$ [180, 180] K, gemessene Reflexe: 20817 [17214, 25545], unabhängige Reflexe: 4508 [6422, 5741], $R_{\text{ave}} = 0.09$ [0.05, 0.04], $R_p = 0.059$ [0.059, 0.056], $R_{\text{wb}} = 0.064$ [0.067, 0.063], Chebyshev-Wichtungsschema, Ar-Koeffizienten: 3.67/–1.72/2.79/–0.081 [2.22/0.39/1.71, 2.75/–1.13/2.04/–0.336], GoF = 1.1 [1.1, 1.05], verwendete Reflexe: 2174 [3033, 4870], als beobachtet galten Reflexe mit $I > \sigma(I)$ [$I > 1.5\sigma(I)$, $I > 3\sigma(I)$], Zahl der Parameter: 402 [472, 596]. Der luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristall wurde mit Vaselineöl geschützt und in eine Kapillare eingebracht. Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer gesammelt und die Strukturen mit Direkten Methoden gelöst sowie mit Kleinst-Quadrat-Verfahren gegen F_o verfeinert. In **2** war ein Ethylligand fehlgeordnet; die Elektronendichte der CH_3 -Gruppen war statistisch über zwei Lagen im Verhältnis 1:1 verteilt. Ähnliches gilt für ein thf-Solvatmolekül in **4**, bei dem ein C-Atom auch über zwei Lagen fehlgeordnet ist. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, ausgenommen ist das C-Atom des nichtgebundenen thf-Moleküls in **4**, das nur isotrop verfeinert wurde. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101352“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] C. P. Gerlach, J. Arnold, *Organometallics* **1996**, 15, 5260–5262.
- [11] F. A. Cotton, S. A. Duraj, L. E. Manzer, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3850–3855.

- [12] P. Chandrasekhar, P. H. Bird, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 97, L31–L33.
 [13] D. G. Holt, L. F. Larkworthy, D. C. Povey, G. W. Smith, G. J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 169, 201–205.
 [14] S. J. Anderson, F. J. Wells, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1988**, 7, 2615–2626.
 [15] C. E. Holloway, F. E. Mabbs, W. R. Smail, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2980–2984.
 [16] Daneben wurden die folgenden Reaktionen untersucht, um Verbindungen zu erhalten, die zugeordnet werden können. Setzte man **1** mit dem Perfluorboratammoniumsalz im Verhältnis 1:1 um, erhielt man die gleichen EPR-Spektren (allerdings gelang es uns nicht, einen Vanadiumkomplex zu isolieren). Setzte man **1** bei Raumtemperatur in thf mit $B(C_6F_5)_3$ im Verhältnis 1:1 oder 1:2 um, entstand dem EPR-Spektrum zufolge **5**. Dessen EPR-Signal verschwand nach drei Tagen, und es trat auch hier das Signal von **1** auf. Dies liegt wahrscheinlich an einer Disproportionierung; wir konnten aber in beiden Fällen keine Vanadiumkomplexe isolieren.
 [17] Dieser neutrale V^{III} -Komplex könnte weiter mit dem Ammoniumsalz zu einer kationischen V^{III} -Verbindung reagieren, die sich zu **3** und **4** umsetzt. Diese Möglichkeit untersuchen wir derzeit.
 [18] R. Gomez, M. L. H. Green, J. L. Haggitt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 939–946.
 [19] Das perfluorierte Biphenyl $(C_6F_5)_2$ entstand nicht, wohl aber C_6F_5H , das wir ^{19}F -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer reinen Probe sowie anhand des charakteristischen Signals im Massenspektrum bei m/z 168 nachweisen konnten. C_6F_5H entstand allerdings auch, wenn $B(C_6F_5)_3$ und $HNEt_2$ miteinander umgesetzt wurden. So kann vom Auffinden von C_6F_5H auf eine Redoxreaktion geschlossen werden.
 [20] Cucinella, A. Mazzei, *Chim. Ind.* **1971**, 53, 653–661, 748–754, 934–938.

Synthese von β -Mannosiden über vorverbrückte Glycoside**

Thomas Ziegler* und Gregor Lemanski

Zwar hat die chemische Synthese von Oligosacchariden ein beachtliches Niveau erreicht, doch erfordert der diastereoselektive Aufbau O-glycosidischer Bindungen in einigen Fällen Verbesserungen. Noch immer lassen sich 1,2-*cis*-konfigurierte O-Glycoside oft nur unter Schwierigkeiten oder mit großem Aufwand synthetisieren. Dies trifft besonders auf Saccharide zu, die β -D-Mannosyl- oder β -L-Rhamnosylbausteine enthalten, in Einzelfällen aber auch auf Glycoside mit α -konfigurierten D-Galactose- und D-Glucoseresten. Zur Synthese von β -D-Mannosiden und β -L-Rhamnosiden wird weiterhin die Koenigs-Knorr-Reaktion mit dem von Paulsen et al. entwickelten Silbersilicat angewendet.^[1] Da diese und ähnliche Glycosylierungen^[2] meist nur mit reaktiven Glycosyldonoren und -acceptoren oder in speziellen Fällen^[3] effizient verlaufen, wurden in jüngster Zeit neue Methoden erarbeitet, die einen selektiven Zugang zu 1,2-*cis*-konfigurierten Glycosiden

ermöglichen. So können diese Saccharide bei Verwendung von 2-Ulosylbromiden als Glycosyldonoren durch diastereoselektive Reduktion der Carbonylfunktion gebildet werden.^[4]

Analog lassen sich β -Mannoside aus den entsprechenden β -Glucosiden durch Walden-Umkehr an der Position 2 in einer S_N2 -Reaktion herstellen.^[5] Eine weitere, in letzter Zeit intensiv genutzte Methode zur stereoselektiven Synthese von 1,2-*cis*-konfigurierten O-Glycosiden ist die intramolekulare Glycosylierung.^[6] Hierbei wird das Aglycon zuerst über eine labile Brücke an den Glycosyldonor geknüpft und bei der anschließenden Glycosylierung auf das anomere Zentrum des Donors übertragen. Neuere Untersuchungen ähnlicher, potentiell intramolekular verlaufender Glycosylierungen haben jedoch ergeben, daß auch intermolekulare Mechanismen eine Rolle spielen können.^[7] Des weiteren eignet sich die intramolekulare Glycosylierung über labile Brücken nicht uneingeschränkt zum Knüpfen von β -L-Rhamnosidbindungen.^[8]

Wir haben eine „echte“ intramolekulare Glycosylierung beschrieben, bei der ein Glycosyldonor und ein Glycosylacceptor über eine stabile Brücke vorverknüpft werden.^[8,9] Bei der anschließenden intramolekularen Glycosylierung bleibt diese Brücke intakt und steuert die Anomerenselektivität der Kondensation.^[10] Diese Methode über vorverbrückte Glycoside, die auch auf regioselektive Glycosylierungen angewendet werden kann,^[11] ist zwar hervorragend zum Aufbau von β -L-Rhamnosid-, α -D-Glucosid- und α -D-Galactosidbindungen geeignet, konnte bisher aber nicht zufriedenstellend auf die biologisch wichtigen β -D-Mannoside übertragen werden.^[9] Wir berichten nun über Verbrückungsmethoden, mit denen erstmals β -Mannosidbindungen effizient und mit hoher Selektivität über vorverbrückte Glycoside hergestellt werden können.

Bisher haben wir zum Aufbau von β -D-Mannosidbindungen über vorverbrückte Glycoside Bernsteinsäurebrücken verwendet, die den Mannosyldonor wie bei den entsprechenden L-Rhamnosylverbindungen^[9] an den Positionen 2 oder 6 mit einem Glycosylacceptor vorverknüpften. Dies führte jedoch bei den gewählten Glucosylacceptoren bestenfalls zu einem Anomerenverhältnis $\alpha:\beta = 30:70$ (für D-Manp-(1 \rightarrow 4)-L-Glcp^[10]), während die β -L-Rhamnoside in hohen Ausbeuten entstanden.^[9] Da sich bei der intramolekularen Glycosylierung über vorverbrückte Glycoside aber eine doppelte Diastereoselektivität auf das Anomerenverhältnis auswirkt^[10] und im Fall der L-Rhamnosendonoren eine Bernsteinsäurebrücke an der Position 3 ausschließlich zu α -L-Rhap-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp-Disacchariden führte,^[9b] sollten 3-O-Succinyl-verbrückte Mannosyldonoren die entsprechenden β -D-Manp-(1 \rightarrow 4)-L-Glcp-Disaccharide liefern.

Tatsächlich lieferte die intramolekulare Mannosylierung des vorverbrückten Glycosids **4** unter Aktivierung mit *N*-Iodsuccinimid (NIS) in Acetonitril ausschließlich das β -(1 \rightarrow 4)-verknüpfte Disaccharid **5 β** ; nach Abspaltung aller Acylgruppen und erneuter Benzoylierung wurde **6 β** erhalten und charakterisiert (Schema 1). Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6 β** belegt die C-H-Kopplungskonstante $^1J = 158.5$ Hz für das anomere Zentrum des Mannosylrestes eindeutig die β -Konfiguration.^[12] Die Verbindung **4** ist analog zu den Rhamnosylverbindungen aus 1-Ethylsulfanyl-2,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid über die Zwischenstufen **1–3** leicht zugäng-

[*] Prof. Dr. T. Ziegler, Dipl.-Chem. G. Lemanski
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-50939 Köln
 Fax: (+49) 221-470-5057
 E-mail: Thomas.Ziegler@Uni-Koeln.de

[**] Vorverbrückte Glycoside, 7. Mitteilung – 6. Mitteilung: T. Ziegler, G. Lemanski, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 163–170.