

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 70^[1]

[2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carben- und 3-(Galactopyranosylamino)-1,2-propadienyliden-Komplexe durch 3-Addition von 2,3,4,6-Tetra-*O*-pivaloyl- β -D-galactopyranosylamin an Alkynylcarben-Komplexe (M = Cr, W). – Atropisomere Galactopyranosyl-Pyrrole durch Reaktion von [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carben-Komplexen mit Isocyaniden

Rudolf Aumann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-48149 Münster

Eingegangen am 25. Oktober 1993

Key Words: [2-(Amino)ethenyl]carbene complexes / 3-Amino-1,2-propadienylidene complexes / (2,3,4,6-Tetra-*O*-pivaloyl- β -D-galactopyranosylamine, carbene complexes of / Ketene imines / Isocyanides / Pyrroles / Alkynylcarbene complexes of chromium and tungsten

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 70^[1]. – [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carbene and 3-(Galactopyranosylamino)-1,2-propadienylidene Complexes on 3-Addition of 2,3,4,6-Tetra-*O*-pivaloyl- β -D-galactopyranosylamine to Alkynylcarbene Complexes (M = Cr, W). – Atropisomeric Galactopyranosyl Pyrroles by Reaction of [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carbene Complexes with Isocyanides

Enantiomeric pure (2-aminoethenyl)carbene complexes $L_nM=C(OEt)-CH=C(Ph)NHR^*$ (**Z**)-**3** and 3-amino-1,2-propadienylidene complexes $L_nM=C=C=C(Ph)NHR^*$ **4** [$R^* = 2,3,4,6$ -tetra-*O*-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl] are obtained by the addition of galactopyranosylamine R^*-NH_2 **2** to the corresponding alkynylcarbene complexes $L_nM=C(OEt)-$

$C\equiv CPh$ **1** [$L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5W$]. Treatment of (**Z**)-**3** with two equivalents of *tert*-butyl isocyanide (**5**) affords isocyanide complexes **6** and ketene imines **7**. The latter cyclize spontaneously to give galactopyranosylpyrroles **8** which form stable atropisomers **8A** and **8B**.

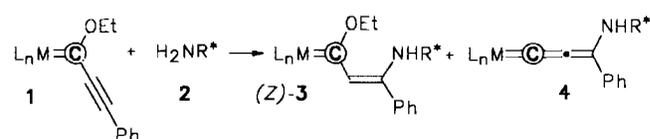
Wir beschrieben kürzlich die Darstellung enantiomerenreiner (2-Alkoxyethenyl)carben-Komplexe von Chrom und Wolfram mit Kohlenhydraten als chiralen Induktoren^[2] sowie die Darstellung von 2-Aminopyrrolen durch Metathese von [2-(*NH*-Amino)ethenyl]carben-Komplexen mit Isocyaniden^[3]. Inzwischen konnten wir enantiomerenreine [2-(*NH*-Amino)ethenyl]carben-Komplexe mit einer über den Stickstoff an den Carbenrest (M = Cr, W) gebundenen Galactopyranosylamin-Einheit herstellen. Deren Reaktion mit einem Isocyanid liefert Galactopyranosylpyrrol-Derivate, in denen zwei biologisch wichtige Grundbausteine durch eine C,N-Bindung miteinander verknüpft sind.

[2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carben- und 3-(Galactopyranosylamino)-1,2-propadienyliden-Komplexe **3** und **4**

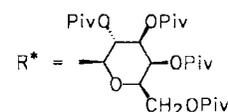
Ähnlich wie Diacetonglucose, -allose oder -mannose^[2] läßt sich auch das Galactopyranosylamin **2** an Alkynylcarben-Komplexe **1** addieren (20°C, 24 h)^[2]. Dabei bilden sich 3-Additions- und 3-Additions/1-Eliminierungs-Produkte: (orange) [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carben-Komplexe (**Z**)-**3** und (violette) 3-(Galactopyranosylamino)-1,2-propadienyliden-Komplexe **4** (Schema 1)^[2,4]. **3** entsteht stereochemisch einheitlich in der (**Z**)-Konfiguration^[5]. (**Z**)-**3**

und **4** lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel oder durch Extraktion von **4** mit einer Lewis-Base (s.u.) trennen.

Schema 1. Gewinnung enantiomerenreiner [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carben- (**Z**)-**3** und 3-(Galactopyranosylamino)-1,2-propadienyliden-Komplexe **4**



1,3,4	L_nM	[3:4] [%]
a	$(CO)_5Cr$	3:2 77
b	$(CO)_5W$	3:2 94



Spektroskopie von (**Z**)-**3** und **4**

Die (**Z**)-Konfiguration von (**Z**)-**3** folgt aus den chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum von 2-H [C_6D_6 , (**Z**)-**3a**: $\delta = 6.90$, (**Z**)-**3b**: 6.86] und 1-OCH₂ [(**Z**)-**3a**: $\delta = 4.68$, (**Z**)-**3b**: 4.70]^[5]. Durch den Anisotropie-Effekt der 3-Phenylgruppe sind *beide* Signale bei (*E*)-konfigurierten Komplexen deutlich Hochfeld-verschoben^[1]. Anhand von NOE-Messungen wurde die Konfigurationszuordnung

exemplarisch an (*Z*)-**3b** bestätigt. **4a, b** zeigen gegenüber (*Z*)-**3a, b** eine deutliche Hochfeldverschiebung des NH-Signals im ¹H-NMR-Spektrum (1.20 bzw. 0.90 ppm, Tab. 1) sowie des M=C-Signals im ¹³C-NMR-Spektrum (65 bzw. 57 ppm). Im IR-Spektrum von **4** beobachtet man als Folge der starken Rückbindung zum Propadienyliden-Ligand eine hypsochrome Verschiebung der A₁-Bande im ν(C≡O)-Bereich um 24 bzw. 22 cm⁻¹. Diese Bande weist eine nur geringe Intensität auf. Ein bei 1977 cm⁻¹ neu auftretendes Signal wird versuchsweise der ν(C=C=C)-Schwingung zugeordnet (Tab. 1).

Tab. 1. Vergleich von chemischen Verschiebungen (¹H-, ¹³C-NMR-Spektren, C₆D₆) und ν(C≡O)-Schwingungsfrequenzen (IR-Spektrum, cm⁻¹, relative Intensitäten in Klammern, Hexanlösung) von (*Z*)-**3**, **4** und **4'** (s.u.)

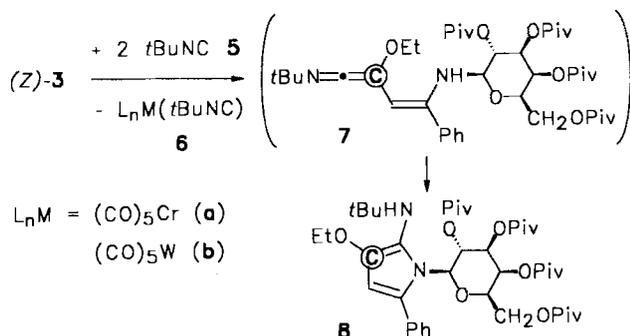
	δ(NH)	δ(M=C)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(<i>i</i> Ph)	δ(C-1')
(<i>Z</i>)- 3a	9.40	318.0	121.6	149.6	133.1	84.1
4a	8.20	252.7	127.8	147.0	132.6	85.7
(<i>Z</i>)- 3b	9.20	284.1	124.2	153.0	134.3	84.0
4b	8.30	226.6	125.0	150.0	135.3	85.9
4'b	-	?	113.3	159.1	140.3	93.2

	ν(C≡O)
(<i>Z</i>)- 3a	2052(30), 1973(5), 1934(100)
4a	2076(3), 1977(30), 1943(100)
(<i>Z</i>)- 3b	2060(40), 1971(8), 1931(100)
4b	2082(3), 1977(30), 1943(100)
4'b	2060(5), 1913(100)

N-Galactopyranosyl-pyrrole **8** aus (*Z*)-**3** und **5**

Die [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carben-Komplexe (*Z*)-**3** addieren zwei Äquivalente *tert*-Butylisocyanid (**5**) (2 h, 80°C), und die Primärprodukte zerfallen dabei zu einem Isocyanid-Komplex **6** und dem [(*Z*)-2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]ketenimin **7**^[3,6], das unter den Reaktionsbedingungen zum Pyrrol **8** cyclisiert. Letzteres läßt sich von **6** durch Chromatographie an Kieselgel abtrennen und wird als farbloses Öl erhalten, das auf Kieselgel in langwelligem UV-Licht eine bläuliche Fluoreszenz zeigt. Im Gegensatz zu anderen 2-Aminopyrrolen^[3] ist **8** nur mäßig luftempfindlich, was eventuell auf die räumliche Abschirmung des Pyrrolrings durch den Galactopyranosyl-Rest zurückzuführen ist.

Schema 2. Darstellung des N-Galactopyranosylpyrrols **8** durch Reaktion von (*Z*)-**3** mit *tert*-Butylisocyanid **5** über ein (2-Aminoethenyl)ketenimin **7**



Spektroskopie von **8**

Das aus (*Z*)-**3** mit zwei Äquivalenten **5** gewonnene Produkt **8** weist eine 2-Aminopyrrol-Einheit auf, was man an der Hochfeldverschiebung der NH-Signale [von δ = 9.40 in (*Z*)-**3b** nach 2.83 in **8A** und 2.92 in **8B**] sowie gleichsinnig^[1] von 2-H und OCH₂ (Tab. 2) erkennt. **8** bildet Atropisomere **8A** und **8B** im Verhältnis 4:1. Das Protonenresonanzspektrum (C₆D₆, 360 MHz) des Gemisches weist zwei getrennte Signalsätze auf, aus denen mit H,H-COSY-Messungen das Protonen-Kopplungsmuster ermittelt wurde, das in beiden Verbindungen einer konformativ unveränderten Galactopyranosyl-Einheit entspricht.

Tab. 2. Charakteristische Hochfeldverschiebungen von ¹H-Signalen (in C₆D₆) bei der Umwandlung der (2-Aminoethenyl)carben-Komplexe (*Z*)-**3** in atropisomere Pyrrole **8A** und **8B** sowie Vergleich der chemischen Verschiebungen (in D₆D₆) der axialen Ringprotonen der Galactopyranosyl-Einheiten **8A** und **8B**

	δ(NH)	δ(=CH)	δ(OCH ₂)	δ(1'-H)	δ(2'-H)	δ(3'-H)	δ(5'-H)
(<i>Z</i>)- 3a	9.40	6.90	4.68	-	-	-	-
(<i>Z</i>)- 3b	9.20	6.86	4.70	-	-	-	-
8A	2.83	5.88	3.65	5.93	5.45	5.15	3.70
8B	2.92	6.00	3.70	5.19	7.00	4.85	3.55

Durch den Anisotropie-Effekt der 5-Phenylgruppe ergeben sich charakteristische Shift-Differenzen zwischen den ¹H-Signalsätzen der Pyranosyl-Einheiten von **8A** und **8B**. Besonders stark beeinflusst werden die Signale der axialen H-Atome. Da die Phenylgruppen aus sterischen Gründen senkrecht zum Pyrrolring stehen, was auch in AM1-Rechnungen zum Ausdruck kommt, gelangen bei **8A** die drei axialen Protonen 1'-H, 3'-H und 5'-H (Numerierung s. Formelbild **8A** in Schema 3) bei **8B** hingegen das axiale Proton 2'-H in den *entschirmenden* Bereich des Anisotropie-Kegels. Erwartungsgemäß ergeben sich die größten Verschiebungsdifferenzen bei 1'-H und 2'-H (Tab. 2).

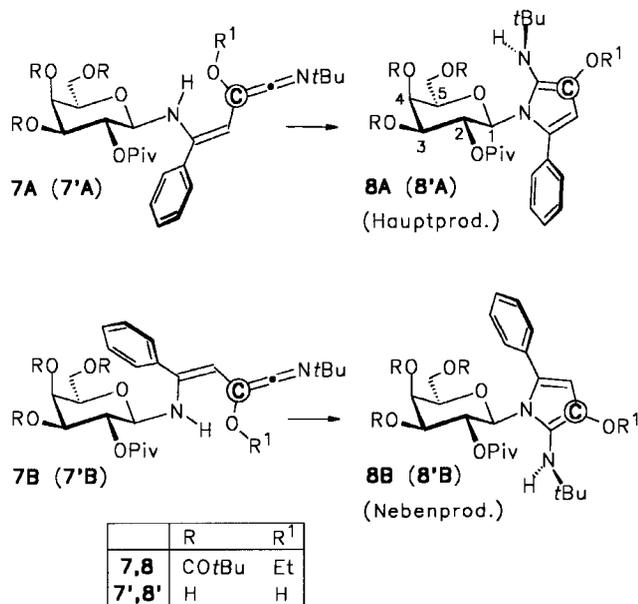
Überlegungen zur Bildungsweise von **8**

Die Bildung von 2-Aminopyrrolen aus (2-Aminoethenyl)carben-Komplexen und Isocyaniden erfolgt über Keteneimine als Schlüsselbausteine^[6]. Demnach entsteht aus (*Z*)-**3** und **5** ein (2-Aminoethenyl)ketenimin **7**, das jedoch unter den Reaktionsbedingungen (80°C) sofort cyclisiert unter Verknüpfung der NH-Funktion mit dem mittleren Kohlenstoff der Keteneimin-Einheit^[3]. Geht man davon aus, daß für **7** zwei Konformationen **7A** ("offene Form") und **7B** ("geschlossene Form") bedeutsam sind (Schema 3), und der Ringschluß unter dem Einfluß des Galactopyranosyl-Rests als chiralem Induktor mit diastereoselektiver Seitendifferenzierung erfolgt, so erwartet man im Prinzip die Bildung von vier verschiedenen Stereoisomeren.

AM1-Rechnungen^[7] an den 3,4,5-Trisubstituierten 7'A, B und 8'A, B als Modellverbindungen für **7A, B** und **8A, B** liefern Vorstellungen über deren relative Energieinhalte (Tab. 3). Demnach wäre die "offene Konformation" des Keteneimins **7'A** um ca. 2.53 kcal/mol stabiler als die "geschlossene" **7'B** und daher deutlich schwächer populiert. Wenngleich die Keteneimine **7A** und **7B** bei 80°C sich durch Rotation um die C-N-Bindung rasch ineinander

umwandeln, so gilt dies nicht für deren Cyclisierungsprodukte **8A** und **8B**. Letztere liefern daher ein 4:1-Gemisch von Atropisomeren, die sich bei 20°C/300 MHz im ¹H-NMR-Spektrum ohne dynamische Linienverbreiterung nebeneinander beobachten lassen, da ihre wechselseitige Umwandlung durch sterisch anspruchsvolle "ortho"-Substituenten stark verlangsamt ist.

Schema 3. Experimentell und rechnerisch ermittelte Konformationen von **8A** und **8B** sowie Überlegungen zur Bildungsweise dieser Verbindungen



Bei *re*- bzw. *si*-facialem Ringschluß von **7** erwartet man unterschiedliche Anordnungen der *Nt*Bu-Reste sowohl in **8A** als auch **8B**. Die in Schema 3 angegebenen Isomeren, in denen *Nt*Bu- und 2'-Pivaloyl-Rest jeweils *syn*-ständig sind, werden durch AM1-Rechnungen als stabiler ausgewiesen als die *anti*-Isomeren (Tab. 3). Da bei 80°C jedoch mit einer raschen *antisyn*-Isomerisierung zu rechnen ist, lassen sich aus dem beobachteten Isomeren-Verhältnis keine Rückschlüsse auf den Chiralitätseinfluß des Galactopyranosyl-Rests beim Ringschluß ziehen.

Tab. 3. Vergleich von ΔH_f -Werten [kcal/mol] laut AM1-Rechnungen^[7] von **7'** und **8'**

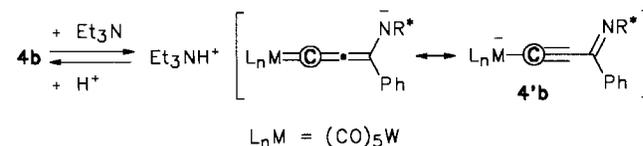
	7'	8' ("syn")	8' ("anti")
A	-246.47	-258.82	-253.05
B	-243.94	-254.19	-253.76

Acidität der 3-Amino-1,2-propadienyliden-Komplexe **4**

Die 3-Amino-1,2-propadienyliden-Komplexe **4** unterscheiden sich von anderen Chrom- und Wolframkomplexen dieses Typs^[8,9,10,4] sowohl durch das Strukturelement eines Kohlenhydrat-Rests als auch durch die NH-Funktion. Ebenso wie (*Z*)-**3** enthält auch **4** eine C=C(NH)-Einheit. Deren Acidität ist jedoch bei **4** deutlich höher als bei (*Z*)-**3**. Anders als aus Lösungen von (*Z*)-**3** scheidet sich aus einer Lösung von **4b** in Petrolether bei Zugabe von Et₃N ein sta-

biler oranger Festkörper **4'b** ab. Aus diesem läßt sich mit H₂O oder D₂O der (violette) 3-(*NH*-Amino)-1,2-propadienyliden-Komplex **4b** bzw. dessen *N*-monodeutiertes Derivat wieder freisetzen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4'b** fehlt das NH-Signal (in **4b** bei $\delta = 8.30$) sowie die ³*J*(NH,1'-H)-Kopplung von 9.0 Hz. Daß die *ortho*-Protonen der Phenylgruppe sowie 1'-H am Pyranosylrest R* stärker als die übrigen H-Signale von **4'b** gegenüber **4b** nach tiefem Feld verschoben sind, könnte auf den überwiegenden Resonanzbeitrag einer Iminoalkinyl-Einheit hinweisen (Formelbild in Schema 4). Die mit der Umwandlung von **4** in **4'** verbundene Änderung der Löslichkeit ermöglicht u.a. eine einfache Säure/Basen-Trennung von (*Z*)-**3** und **4**.

Schema 4. Reversible Bildung eines stabilen Iminoalkinyl-Derivats **4'b** durch Deprotonierung des 3-(*NH*-Amino)-1,2-propadienyliden-Komplexes **4b** mit Et₃N



Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Ich danke Frau B. Jasper für die engagierte Mitarbeit bei den Experimenten.

Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch BB-, INEPT- und H,H- und C,H-COSY-Messungen). – IR: Digilab FTS 45. – MS: Finnigan MAT 312. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. – Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. – Petroletherfraktion: 40–60°C. *R_f*-Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. Ausgangsmaterial 2,3,4,6-Tetra-*O*-pivaloyl- β -D-galactopyranosylamin (**2**) von Merck.

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-phenyl-3-(2,3,4,6-tetra-*O*-pivaloyl- β -D-galactopyranosylamino)-2-propenyliden]chrom [(*Z*)-**3a**] und Pentacarbonyl[3-phenyl-3-(2,3,4,6-tetra-*O*-pivaloyl- β -D-galactopyranosylamino)-1,2-propadienyliden]chrom (**4a**): Zu 350 mg (1.00 mmol) **1a** gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine Lösung von 515 mg (1.00 mmol) 2,3,4,6-Tetra-*O*-pivaloyl- β -D-galactopyranosylamin (**2**) in 3 ml trockenem Ether. Anhand von DC-Tests läßt sich zeigen, daß **1a** nach ca. 16 h bei 20°C fast vollständig verbraucht ist. Aus der dunkelviolettten Lösung scheidet sich nach und nach (*Z*)-**3a** als Festkörper ab. Man zentrifugiert, wäscht dreimal mit je 1 ml Petrolether und erhält so den Hauptanteil an (*Z*)-**3a** als orangefarbene Kristalle. Aus den vereinigten Mutterlaugen kristallisiert bei –15°C zunächst restliches (*Z*)-**3a** und anschließend violettes **4a**. Falls die Kristallisation unterbleibt, chromatographiert man (zügig) an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Ether (6:1) und erhält dabei nach einem geringen Vorlauf mit **1a** eine orangefarbene Fraktion mit (*Z*)-**3a** (*R_f* = 0.5 Petrolether/Ether 2:1, 400 mg, 46%, orangefarbene Kristalle aus Dichlormethan/Petrolether 1:5 bei –15°C, Schmp. 126°C) und anschließend mit Petrolether/Ether (3:1) eine lilafarbene Fraktion mit **4a** (*R_f* = 0.4 in Petrolether/Ether 2:1, 328 mg, 31%, Kristalle aus, Schmp. 126°C aus Ether/Petrolether 1:10 bei –78°C).

(*Z*)-**3a**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.40$ (1H, d, $^3J = 10.0$ Hz, NH), 7.90 und 7.42 (2:3H, je m, Ph), 6.90 (1H, s, 2-H), 5.30 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 9.0 Hz, 2'-H), 5.25 (1H, d, $^3J = 3.0$ Hz, 4'-H), 4.70 und 4.65 (je 1H, diastereotope 1-OCH₂), 4.60 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 3.0 Hz, 3'-H), 4.22 (1H, dd, $^3J = 10.0$ und 9.0 Hz, 1'-H), 4.15 und 4.00 (je 1H, $^2J = 11.3$ Hz, $^3J = 7.5$ und 6.0, diastereotope 6'-H₂), 3.10 (1H, dd, $^3J = 7.5$ und 6.0 Hz, 5'-H), 1.25 (3H, t, CH₂CH₃); 1.20, 1.18, 1.15, 0.90 (je 9H, je *t*Bu). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 318.0$ (Cr=C), 224.0 und 218.9 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, (CO)₅Cr]; 177.5, 177.4, 177.1, 176.7 (je OCO, Pivaloyl), 149.6 (C-3), 131.3 (*i*C, Ph); 129.5, 129.2, 128.3 (1:2:2, je CH, Ph), 121.6 (C-2), 84.1 [CHN(O)], 76.1 (OCH₂); 72.6, 71.0, 69.3, 67.2 (je HCO, C-2' bis C-5'), 62.0 (C-6', CH₂); 38.9, 38.8, 38.7, 38.6 (je CMe₃), 27.4 und 27.3 [je 2 C(CH₃)₃], 14.9 (CH₂CH₃). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2052.2$ (30), 1973.1 (5), 1933.9 (100) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1744.7 (20) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 864 (10) [M^+], 724 (10) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 674 (12), 588 (10), 572 (20), 85 (100) [*t*BuCO]. – C₄₂H₅₄CrNO₁₅ (864.3); ber. C 58.26, H 6.40, N 1.62; gef. C 57.96, H 6.52, N 1.91.

4a: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.20$ (1H, s breit, NH); 7.39, 6.85 und 6.70 (2:1:2H, je m, Ph), 6.00 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, 1'-H), 5.56 (1H, d, $^3J = 3.3$ Hz, 4'-H), 5.50 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 9.0 Hz, 2'-H), 5.40 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 3.3 Hz, 3'-H), 4.32 und 3.93 (je 1H, je dd, $^2J = 11.0$ Hz, $^3J = 7.0$ bzw. $^2J = 11.0$ und 6.0; diastereotope 6'-H₂), 3.81 (1H, dd, $^3J = 7.0$ und 6.0 Hz, 5'-H); 1.18, 1.13, 1.09 und 0.93 (je 9H, je s, je *t*Bu). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 252.7$ (Cr=C); 224.7 und 217.7 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, (CO)₅Cr]; 179.3, 177.5, 176.7, 176.5 (je C=O, Pivaloyl), 147.0 (C_q, C-3), 132.6 (*i*C, Ph); 133.9, 129.7, 129.4 (1:2:2, Ph); 127.8 (C-2), 85.7 (CH, C-1'), 74.8 (CH, C-5'), 71.0 (CH, C-3'), 69.5 (CH, C-2'), 67.3 (CH, C-4'), 60.9 (CH₂, C-6'); 39.3, 39.2, 39.1, 39.0 (je CMe₃); 27.4, 27.3, 27.2, 27.1 (je CH₃, 4 *t*Bu). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2075.6$ (3), 1943.2 (100) [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1977.3 (30) [$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$?], 1739.8 (20) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; (Diffuse Reflexion): 3277 [$\nu(\text{N}-\text{H})$]. – C₄₀H₄₈CrNO₁₄ (818.8); ber. C 58.60, H 6.02, N 1.71; gef. C 58.36, H 6.08, N 1.81.

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-phenyl-3-(2,3,4,6-tetra-*O*-pivaloyl- β -*D*-galactopyranosylamino)-2-propenyliden]wolfram [(*Z*)-**3b**] und Pentacarbonyl[3-phenyl-3-(2,3,4,6-tetra-*O*-pivaloyl- β -*D*-galactopyranosylamino)-1,2-propadienyliden]wolfram (**4b**): 482 mg (1.00 mmol) **1b** werden wie oben mit 515 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml trockenem Ether/Dichlormethan (1:1) umgesetzt. Man kristallisiert bei -15°C oder chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 \times 2 cm) und erhält mit Petrolether/Ether (3:1) eine orangefarbene Fraktion mit (*Z*)-**3b** ($R_f = 0.4$ Petrolether/Ether 2:1, 540 mg, 54%, orangefarbene Kristalle aus Dichlormethan/Petrolether 1:5, Schmp. 167°C) und anschließend mit Petrolether/Ether (2:1) eine violette Fraktion mit **4b** ($R_f = 0.6$ in Ether, 430 mg, 40%, violette Kristalle, Schmp. 150°C aus Ether/Petrolether 1:10 bei -78°C).

(*Z*)-**3b**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.20$ (1H, d, $^3J = 10.0$ Hz, NH), 7.60 und 7.12 (2:3H, je m, Ph), 6.86 (1H, s, 2-H), 5.33 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 9.0 Hz, 2'-H), 5.26 (1H, d, $^3J = 3.0$ Hz, 4'-H), 4.75 und 4.65 (je 1H, diastereotope 1-OCH₂), 4.68 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 3.0 Hz, 3'-H), 4.22 (1H, dd, $^3J = 10.0$ und 9.0 Hz, 1'-H), 4.15 und 3.92 (je 1H, $^2J = 11.3$ Hz, $^3J = 7.5$ und 6.0, diastereotope 6'-H₂), 3.03 (1H, dd, $^3J = 7.5$ und 6.0 Hz, 5'-H), 1.25 (3H, t, CH₂CH₃); 1.20, 1.18, 1.12, 0.90 (je 9H, je *t*Bu). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 284.1$ (W=C), 203.9 und 198.9 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, (CO)₅W]; 177.6, 177.4, 177.1, 176.7 (je OCO, Pivaloyl), 153.0 (C-3), 134.3 (*i*C, Ph); 131.2, 129.3, 128.3 (1:2:2, je CH, Ph), 124.2 (C-2), 84.0 [CHN(O)], 78.5 (OCH₂); 72.9, 70.7, 68.7, 67.2 (je HCO, C-2' bis C-5'), 62.1 (C-6', CH₂); 39.3, 39.2, 39.1, 39.0 (je CMe₃), 27.3 und 27.2 [je 2 C(CH₃)₃], 15.2 (CH₂CH₃). – IR (Diffuse Refle-

xion), cm^{-1} (%): 2060.4 (40), 1971.3 (8), 1931.3 (100) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1744.6 (25) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 997 (10) [M^+], 913 (10) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 857 (5) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 572 (20), 85 (50), 57 (100). – C₄₂H₅₄NO₁₅W (996.8); ber. C 50.56, H 5.56, N 1.40; gef. C 50.77, H 5.98, N 1.70.

4b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.30$ (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, NH); 7.40, 7.00 und 6.80 (2:1:2H, je m, Ph), 5.95 (1H, dd, $^3J = 9.1$ und 9.0 Hz, 1'-H), 5.58 (1H, d, $^3J = 3.3$ Hz, 4'-H), 5.52 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 9.1 Hz, 2'-H), 5.40 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 3.3 Hz, 3'-H), 4.30 und 3.95 (je 1H, je dd, $^2J = 11.3$ Hz, $^3J = 7.0$ bzw. $^2J = 11.3$ und 6.0; diastereotope 6'-H₂), 3.80 (1H, dd, $^3J = 7.0$ und 6.0 Hz, 5'-H); 1.25, 1.18, 1.12 und 1.00 (je 9H, je s, je *t*Bu). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 226.6$ (W=C); 204.3 und 197.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, (CO)₅W]; 179.3, 177.5, 176.7, 176.5 (je C=O, Pivaloyl), 150.0 (C_q, C-3), 135.3 (*i*C, Ph); 134.2, 129.6, 128.5 (1:2:2, Ph); 125.0 (C-2), 85.9 (CH, C-1'), 74.7 (CH, C-5'), 70.9 (CH, C-3'), 69.4 (CH, C-2'), 67.1 (CH, C-4'), 60.8 (CH₂, C-6'); 39.3, 39.2, 39.1, 39.0 (je CMe₃); 27.4, 27.3, 27.2, 27.1 (je CH₃, 4 *t*Bu). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): 2081.6 (3), 1943.2 (100) [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1977.3 (30) [$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$?], 1739.8 (15) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; IR (Diffuse Reflexion): $\tilde{\nu} = 3357$ (scharf) und 3235 (breit) [$\nu(\text{N}-\text{H})$]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 951 [M^+], 867 (20), 839 (10), 522 (10), 385 (10), 268 (20), 57 (100). – C₄₀H₄₈NO₁₄W (950.7); ber. C 50.48, H 5.19, N 1.47; gef. C 50.65, H 5.45, N 1.54.

2-(*tert*-Butylamino)-3-ethoxy-1-(2,3,4,6-tetra-*O*-pivaloyl- β -*D*-galactopyranosyl)-5-phenylpyrrol (**8**): 49 mg (0.05 mmol) (*Z*)-**3b** und 12.5 mg (0.15 mmol) *tert*-Butylisocyanid (**5**) werden in 1 ml C₆D₆ unter sorgfältigem Luftausschluß 4 h auf 80°C erwärmt. Anhand eines DC-Tests läßt sich zeigen, daß (*Z*)-**3a** vollständig verbraucht und unpolares farbloses **6b** (identifiziert anhand von DC-Vergleich mit authentischem Material) und farbloses, beim Bestrahlen mit langwelligem UV-Licht bläulich fluoreszierendes **8** (**8A**:**8B** = 4:1, $R_f = 0.5$ in Petrolether/Ether 6:1) entstanden ist. Letzteres gewinnt man als farbloses Öl. **8** kann alternativ auch aus 43 mg (0.05 mmol) (*Z*)-**3a** und 12.5 mg (0.15 mmol) **5** in 1 ml C₆D₆ nach 2 h bei 80°C erhalten werden.

8A (Hauptprodukt): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.80$, 7.22 und 7.14 (2:2:1H, je m, Ph), 5.93 (1H, d, $^3J = 9.8$ Hz, 1'-H), 5.88 (1H, s, 4-H), 5.50 (1H, dd, $^3J = 3.0$ und 1.5 Hz, 4'-H), 5.45 (1H, dd, $^3J = 9.8$ und 10.0 Hz, 2'-H), 5.15 (1H, dd, $^3J = 10.0$ und 3.0 Hz, 3'-H), 4.35 und 4.00 (je 1H, $^2J = 11.3$ Hz, $^3J = 7.5$ und 7.0, diastereotope 6'-H₂), 3.70 (1H, ddd, $^3J = 7.5$, 7.0 und 1.5 Hz, 5'-H), 3.65 (2H, diastereotope 3'-OCH₂), 2.83 (1H, s breit, NH); 1.20, 1.12, 1.07, 1.05 (je 9H, je *Or*Bu); 1.00 (9H, s, *Nr*Bu), 1.12 (3H, t, CH₂CH₃), [0.76 (9H, Dreiliniemuster, breit, *t*Bu von **6b**)]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 196.6$ und 194.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, (CO)₅W von **6b**]; 177.2, 176.8, 176.4, 175.0 (je OCO, Pivaloyl), 139.9 (C-3), 134.8 (*i*C, Ph); 130.2, 128.0, 127.8 (2:2:1, je CH, Ph), 129.0 und 126.8 (je C_q, C-2 und C-5), 102.2 (C-2), 85.9 [CHN(O)]; 73.8, 73.3, 67.5, 67.0 (je HCO, C-2' bis C-5'), 65.8 (OCH₂), 62.0 (C-6', CH₂), 54.3 (C_q, *Nr*Bu); 39.1, 39.0, 38.8, 38.7 (je CMe₃); 32.4, 31.2, 31.0, 30.3 [je OC(CH₃)₃], 27.4 [NC(CH₃)], 15.7 (CH₂CH₃). – MS (70 eV), **8A**, **B** *m/z* (%): 756 (30) [M^+], 700 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 598 (10), 499 (30), 350 (20), 295 (30), 85 (60) [COC_4H_4^+], 57 (100).

8B (Nebenprodukt): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.50$, 7.35 und 7.12 (2:2:1H, je m, Ph), 7.00 (1H, dd, $^3J = 9.8$ und 10.0 Hz, 2'-H), 5.45 (1H, dd, $^3J = 3.0$ und 1.5 Hz, 4'-H), 5.19 (1H, d, $^3J = 9.8$ Hz, 1'-H), 6.00 (1H, s, 4-H), 4.85 (1H, dd, $^3J = 10.0$ und 3.0 Hz, 3'-H), 4.39 und 3.95 (je 1H, $^2J = 7.5$ und 7.0, diastereotope 6'-H₂), 3.70 (2H, diastereotope 3'-OCH₂), 3.55 (1H, ddd, $^3J = 7.5$, 7.0 und 1.5 Hz, 5'-H), 2.92 (1H, s, NH); 1.36, 1.32, 1.18, 1.15 (je 9H, je *Or*Bu); 0.96 (9H, s, *Nr*Bu), 1.02 (3H, t, CH₂CH₃), [0.76

(9H, Dreiliniemuster, breit, *t*Bu von **6b**). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 177.0, 176.8, 176.3, 176.0$ (je OCO, Pivaloyl), 142.7 (C-3), 133.9 (*i*C, Ph); 130.2, 128.0, 127.8 (2:2:1, je CH, Ph), 128.5 und 127.0 (je C_q , C-2 und C-5), 99.9 (C-2), 83.2 [CHN(O)]; 68.0, 67.6, 67.0, 66.5 (je HCO, C-2' bis C-5'), 66.0 (OCH_2), 62.0 (C-6', CH_2), 54.8 (C_q , N*t*Bu); 39.1, 39.0, 38.8, 38.7 (je CMe_3); 32.7, 32.2, 31.9, 30.8 [je $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 27.4 [NC(CH_3)], 15.6 (CH_2CH_3). – $\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (757.0): ber. C 66.73, H 8.40, N 3.71; gef. (**8A, B**) C 66.80, H 8.60, N 3.89.

Triethylammonium-*(pentacarbonyl[3-phenyl-3-(2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosylimino)-1-propinyl]wolframat)* (**4'b**): In einem Zentrifugenglas tropft man unter lebhaftem Rühren zu einer Lösung von 190 mg (0.20 mmol) **4b** in 5 ml trockenem Petroläther 22 mg Et_3N . Aus der violetten Lösung scheidet sich dabei ein orangefarbenes sehr hydrolyseempfindliches Öl ab, das nach Dekantieren beim Trocknen (20°C, 1 Torr) kristallisiert. Bei Zugabe von H_2O bildet sich lilafarbenes **4b** zurück. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.75, 7.05$ und 6.92 (2:1:2H, je m, Ph), 6.10 (1H, d, $^3J = 9.1$ Hz, 1'-H), 5.62 (1H, d, $^3J = 3.3$ Hz, 4'-H), 5.54 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 9.1 Hz, 2'-H), 5.48 (1H, dd, $^3J = 10.2$ und 3.3 Hz, 3'-H), 5.00 (1H, s br., Et_3NH^+), 4.25 und 3.82 (je 1H, je dd, $^2J = 11.3$ Hz, $^3J = 7.0$ bzw. $^2J = 11.3$ und 6.0 ; diastereotope 6'-H₂), 3.80 (1H, dd, $^3J = 7.0$ und 6.0 Hz, 5'-H), 2.40 (6H, m, NCH_2); 1.24, 1.18, 1.16 und 1.10 (je 9H, je s, je *t*Bu), 0.86 (9H, t, CH_3 , NEt_3). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 204.1$ und 199.5 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, (CO)₅W]; 177.8, 177.7, 176.9, 176.7 (je C=O, Pivaloyl), 159.1 (C_q , C-3), 140.3 (*i*C, Ph); 131.3, 129.1, 128.8 (1:2:2, Ph); 113.3 (C-2), 93.2 (CH, C-1'), 74.0 (CH, C-5'), 72.0 (CH, C-3'),

70.3 (CH, C-2'), 68.1 (CH, C-4'), 61.3 (CH_2 , C-6'), 46.1 (NCH_2); 39.4, 39.3, 39.1, 39.0 (je CMe_3); 28.6, 27.7, 27.5, 27.4 (je CH_3 , 4 *t*Bu); 8.8 (3 CH_3 , NEt_3). – IR (KBr), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2060.0$ (5), 1913.4 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2023.5 (5) [Zuordnung?], 1740.5 (40) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. – $\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{W}$ (1051.9): ber. C 52.63, H 6.04, N 2.66; gef. C 52.28, H 6.12, N 2.77.

- [1] 69. Mitteilung: R. Aumann, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 717–724, voranstehend.
 [2] R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2773–2778.
 [3] R. Aumann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2325–2330.
 [4] M. Duetsch, F. Stein, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2051–2065; F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Organometallics* **1993**, *12*, 2556–2564.
 [5] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 421–427.
 [6] Übersichtsartikel: R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456–1467.
 [7] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
 [8] E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 683–684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 623.
 [9] [9^a] H. Berke, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 684–685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 624. – [9^b] H. Berke, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1370–1376. – [9^c] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 695–705. – [9^d] H. Berke, U. Grössmann, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3423–3431 und 3432–3442.
 [10] Übersicht: M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59–128.

[352/93]