

tion – schon bei einer Aufweitung der Cyclopropan-C=C-Bindungen auf 1.9 Å erreicht.

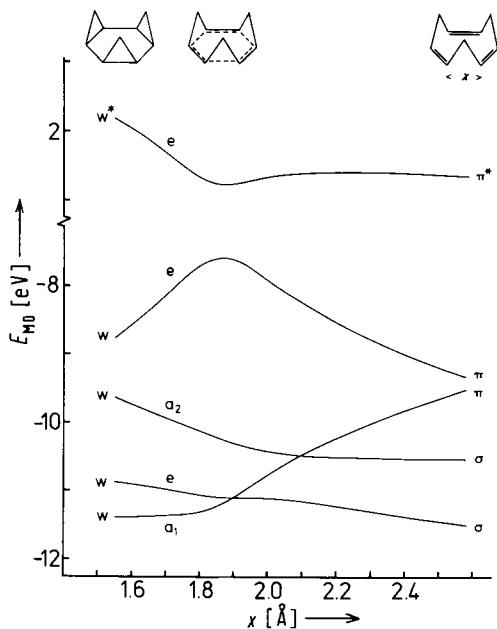
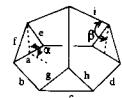


Abb. 1. Orbitalenergien von (1a) als Funktion der Länge x der Bindungen, die während der Reaktion (I) gebrochen werden. Die Symmetrie beträgt C_{3v} . (w = Walsh-Orbital.)

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel nach MINDO/3. Die Angaben beziehen sich bei (1a)–(1c) und (2a)–(2c) auf C_{3v} -Symmetrie, bei (3a)–(3c) auf C_2 -Symmetrie; dabei geht die Symmetrieebene durch a und d.



(1a) $a = 1.552$, $b = 1.508$, $c = 1.505$, $ef = 62.1^\circ$, $\alpha = 121.0^\circ$

(1b) $a = 1.88$, $b = 1.408$, $c = 1.479$, $ef = 78.9^\circ$, $\alpha = 124.5^\circ$

(1c) $a = 2.573$, $b = 1.344$, $c = 1.494$, $ef = 119.5^\circ$, $\alpha = 125.1^\circ$

(2a) $a = 1.535$, $b = 1.525$, $c = 1.539$, $i = 1.565$, $ef = 59.8^\circ$, $\alpha = 94.3^\circ$, $\beta = 110.2^\circ$

(2b) $a = 1.90$, $b = 1.413$, $c = 1.503$, $i = 1.581$, $ef = 78.4^\circ$, $\alpha = 93.9^\circ$, $\beta = 110.1^\circ$

(2c) $a = 2.637$, $b = 1.349$, $c = 1.517$, $i = 1.578$, $ef = 120.7^\circ$, $\alpha = 84.4^\circ$, $\beta = 117.1^\circ$

(3a) $a = 1.545$, $b = 1.510$, $c = 1.548$, $d = 1.511$, $e = 1.505$, $g = 1.504$, $h = 1.505$, $ab = 120.0^\circ$, $bc = 120.0^\circ$, $cd = 119.9^\circ$, $\alpha = 241.9^\circ$, $ef = 61.8^\circ$, $gh = 61.9^\circ$, $bg = 126.3^\circ$, $dh = 129.7^\circ$

(3b) $a = 1.82$, $b = 1.413$, $c = 1.92$, $d = 1.406$, $e = 1.484$, $g = 1.480$, $h = 1.478$, $ab = 119.5^\circ$, $bc = 119.8^\circ$, $cd = 118.1^\circ$, $\alpha = 228.5^\circ$, $ef = 75.6^\circ$, $gh = 80.9^\circ$, $bg = 126.9^\circ$, $dh = 140.0^\circ$

(3c) $a = 2.296$, $b = 1.349$, $c = 2.536$, $d = 1.351$, $e = 1.502$, $g = 1.488$, $h = 1.501$, $ab = 107.9^\circ$, $bc = 122.2^\circ$, $cd = 110.5^\circ$, $\alpha = 211.5^\circ$, $ef = 99.7^\circ$, $gh = 116.1^\circ$, $bg = 130.2^\circ$, $dh = 141.1^\circ$

Tabelle 2. Berechnete Bildungswärmen (H_f) und Aktivierungsenergien (E_a) nach MINDO/3.

	H_f [kJ/mol]	E_a [kJ/mol]	E_a^{cl} [eV]	E_a^{cor} [eV]
(1a)	221.0	151.9	70.18	– 68.60
(1b)	372.9	– 263.3	229.70	– 232.42
(1c)	109.6			
(2a)	445.3	223.0	70.05	– 67.75
(2b)	668.3	– 338.5	231.33	– 234.82
(2c)	329.8			
(3a)	211.8	202.5	72.48	– 70.39
(3b)	414.3	– 180.8	159.66	– 161.53
(3c)	233.5			

Für die Rechnungen an (II) und (III) wurde C_{3v} - bzw. C_s -Symmetrie angenommen. Auch für (2c) und (3c) stimmen die berechneten Strukturdaten mit den experimentell^[17] oder aus Kraftfeldrechnungen^[8] erhaltenen gut überein. Bemerkenswert ist der geringe Unterschied von 22 kJ/mol in den H_f -Werten von (3a) und (3c). Danach sollte im Gleichgewicht (III) bei höheren Temperaturen ein nachweisbarer Anteil von (3c) neben (3a) vorhanden sein^[19]. Die vorausgesagten Aktivierungsenergien sind zu hoch, geben aber den Trend richtig wieder: eine geringere kinetische Stabilität von (1a) gegenüber (2a) und (3a).

Interessant ist, daß der elektronische Anteil der Aktivierungsenergie, E_a^{el} (Tabelle 2), für (I) etwas höher ist als für (II). Für die niedrigere Aktivierungsenergie von (I) ist nur der Energieterm für die Kern-Kern-Wechselwirkung verantwortlich (Tabelle 2). Die geringere Stabilität von (1a) verglichen mit (2a) und (3a) kann zum Teil durch eine Verringerung der Wechselwirkung zwischen den CH_2 -Gruppen beim Übergang (1a) → (1b) erklärt werden. Der kürzeste $\text{H} \dots \text{H}$ -Abstand zwischen den CH_2 -Gruppen nimmt von 2.75 Å in (1a) auf 2.91 Å in (1b) zu. Eine analoge Verringerung nicht-bindender Wechselwirkungen ist bei (II) und (III) nicht vorhanden.

Eingegangen am 22. Februar 1978 [Z 945 b]

- [1] a) H. Prinzbach: Homobenzenoid Transition States in $\sigma \rightarrow \pi$ Isomerisation Reactions. ISNA III, San Francisco 1977, zit. Lit.; b) E. Vogel, H. Altenbach, E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 838 (1973), zit. Lit.
- [2] W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1976, 4057, zit. Lit.
- [3] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975); P. Bischof, ibid. 98, 6844 (1976).
- [4] Eine Röntgen-Strukturanalyse für das durch Ersatz einer CH_2 -Gruppe in (1a) durch O resultierende *cis*-3-Oxa-tris- σ -homobenzol liegt vor; R. E. Davis, H. Prinzbach, unveröffentlicht.
- [5] W. R. Roth, W. P. Bang, P. Göbel, R. L. Sasse, R. B. Turner, A. P. Yü, J. Am. Chem. Soc. 86, 3178 (1964).
- [6] H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert, H.-H. Limbach, Chem. Ber. 109, 3505 (1976); H. W. Whitlock, P. F. Schatz, J. Am. Chem. Soc. 93, 3837 (1971).
- [7] E. D. Stevens, J. D. Kramer, L. A. Paquette, J. Org. Chem. 41, 2266 (1976).
- [8] O. Ermer, persönliche Mitteilung.
- [9] W. Spielmann, D. Kaufmann, A. de Meijere, Angew. Chem. 90, 470 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 6 (1978).

Strukturaufklärung diastereomerer 1,3,6-Trioxacyclooctansysteme durch gleichzeitige Relaxations- und Doppelresonanzexperimente^[**]

Von Klaus Bock, Bernd Meyer und Joachim Thiem^[*]

Bei der Umsetzung von Methyl- β -D-celllobiosid mit Benzylidenhalogenid in Pyridin^[1] entsteht ein Gemisch aus vier Methyl-benzyliden- β -D-celllobiosiden^[2], das sich nach Acetylierung in Methyl-penta-*O*-acetyl-4',6'-*O*-benzyliden- β -D-celllobiosid (34 %) sowie drei isomere Methyl-tri-*O*-acetyl-di-*O*-benzyliden- β -D-celllobioside (1)–(3) zerlegen läßt^[3].

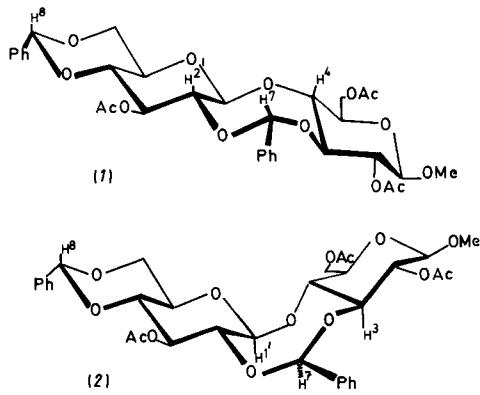
Versuche, die Strukturen von (1) und (2) durch konventionelle NMR-spektroskopische Techniken aufzuklären, waren

[*] Lektor Lic. techn. K. Bock [+]
Institut for Organisk Kemi, Danmarks Tekniske Højskole
DK-2800 Lyngby (Dänemark)

Dipl.-Chem. B. Meyer, Prof. Dr. J. Thiem [+]
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[+] Korrespondenzautoren.

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium des DAAD für K. B. und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.



nicht erfolgreich. Die Interpretation der NMR-Spektren in CDCl_3 und in C_6D_6 sowie normale Doppelresonanzversuche ermöglichen nur die Zuordnung begrenzter Strukturelemente und die Lokalisierung einer 4',6'-Benzylidengruppierung.

Bei der Messung der T_1 -Werte nach der „Inversion-Recovery“-Methode^[4] zeigt sich, daß einige Signale in den komplexen Multipletts so unterschiedliche Spin-Gitter-Relaxationszeiten aufweisen (siehe Tabelle 1), daß eine ungestörte

co-Konfiguration mit nur axial-ständigen Ringprotonen besitzen, gelingt eine Zuordnung allein aufgrund der Kopplungs- konstanten nicht. Daher wurde erstmalig eine „Inversion-Recovery“-Messung mit einem gleichzeitigen Doppelresonanzex- periment kombiniert. Auf diese Weise war die Zuordnung der Kopplungspartner zu den normalerweise durch ein Multi- plett überlagerten Protonen möglich.

Ein Experiment dieser Art an (1) ist in Abbildung 1 exemplarisch dargestellt. Bei einer Wartezeit zwischen 180°- und 90°-Puls von 0.33 s zeigt sich, daß die Protonensignale des Multipletts bei $\delta = 3.60$ (4'-H, 5'-H, 3-H) außer 3-H gerade Nulldurchgang aufweisen (Abb. 1 b), so daß 3-H nicht mehr überlagert deutlich sichtbar wird. Bei der Einstrahlung der Resonanzfrequenz von 2-H während der „Inversion-Recovery“-Messung (Abb. 1 c) läßt sich der Effekt bei 3-H völlig ungestört beobachten. Mit dieser neuen Technik gelang es, die NMR-Spektren der Verbindungen (1) und (2) vollständig zuzuordnen.

Danach ergibt sich für (1) und (2) jeweils eine ungewöhnliche Struktur, in der der zweite Benzylidensring die beiden $\beta,1\rightarrow 4$ -glykosidisch verknüpften Glucoseringe zusätzlich über die Atome C-3 und C-2' verbindet, während sich die restlichen drei Acetoxygruppen an C-2, C-6 und C-3' finden. Hier liegt

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten [δ -Werte] und T_1 -Werte [s] der Verbindungen (1) und (2).

Verb.	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6a-H/6b-H	1'-H	2'-H	3'-H	4'-H	5'-H	6a'-H	6e'-H	7-H	8-H
(1) [a]	4.13 d	4.83 dd	3.60 m	3.73 t	3.49 ddd	4.3 m	4.85 d	4.27 dd	5.41 t	3.60 m	3.60 m	3.96 dd	4.3 m	5.94 s	5.50 s
(1) [b]	3.73 d	5.36 dd	3.67 dd	3.86 dd	3.2 m	4.45 m	4.56 d	4.16 dd	5.64 t	3.35 t	3.2 m	3.41 t	4.11 dd	6.09 s	5.35 s
(1) [c]	0.53	1.18	0.38	0.41	—	—	0.57	0.42	0.88	—	—	—	—	0.68	0.58
(1) [d]	0.61	1.35	0.44	0.43	—	0.32	0.60 [e]	0.55 [e]	0.97	—	—	0.31	0.30	0.78	0.65
(2) [f]	4.42 d	5.14 dd	3.74 dd	4.04 t	3.7 m	4.4 m	4.82 d	4.23 t	5.33 t	3.5 m	3.66 m	4.36 m	5.91 s	5.45 s	
(2) [g]	4.16 d	5.52 dd	3.35 dd	3.83 t	3.4 m	4.45 m	4.47 d	4.05 dd	5.54 t	3.22 t	3.04 ddd	3.34 t	4.07 dd	5.86 s	5.32 s
(2) [h]	0.53	1.13	0.72 [e]	0.44	0.42	—	0.58 [e]	0.34	0.81	—	—	—	—	0.93	0.59
(2) [i]	0.56	1.34	0.66	0.44	—	—	0.56	0.41	0.85	0.41	—	—	—	0.90	0.60

[a] $c = 0.0506 \text{ M}$ in CDCl_3 ; OCH_3 3.40 s, OAc 1.87 s, 2.03 s, 2.09 s, Aryl 7.41 mc. [b] $c = 0.03 \text{ M}$ in C_6D_6 ; OCH_3 3.16 s, OAc 1.61 s, 1.70 s, 1.71 s, Aryl 7.85 m, 7.14 m. [c] $c = 0.030 \text{ M}$ in CDCl_3 , $T = 294 \text{ K}$. [d] $c = 0.0302 \text{ M}$ in C_6D_6 , $T = 297 \text{ K}$. [e] Daten aus Nulldurchgangsbestimmung gewonnen. [f] $c = 0.0425 \text{ M}$ in CDCl_3 ; OCH_3 3.52 s, OAc 1.60 s, 1.91 s, 2.12 s, Aryl 7.36 mc. [g] $c = 0.0302 \text{ M}$ in C_6D_6 ; OCH_3 3.26 s, OAc 1.38 s, 1.62 s, 1.72 s, Aryl 7.56 m, 7.12 m. [h] $c = 0.0305 \text{ M}$ in CDCl_3 , $T = 294 \text{ K}$. [i] $c = 0.0305 \text{ M}$ in C_6D_6 , $T = 297 \text{ K}$.

Beobachtung einzelner Signale beim Nulldurchgang der anderen möglich wird. Da jedoch beide Kohlenhydratringe β -D-glu-

mithin ein 1,3,6-Trioxacyclooctan-System vor. Während die absolute Konfiguration an allen Ringatomen im Saccharid

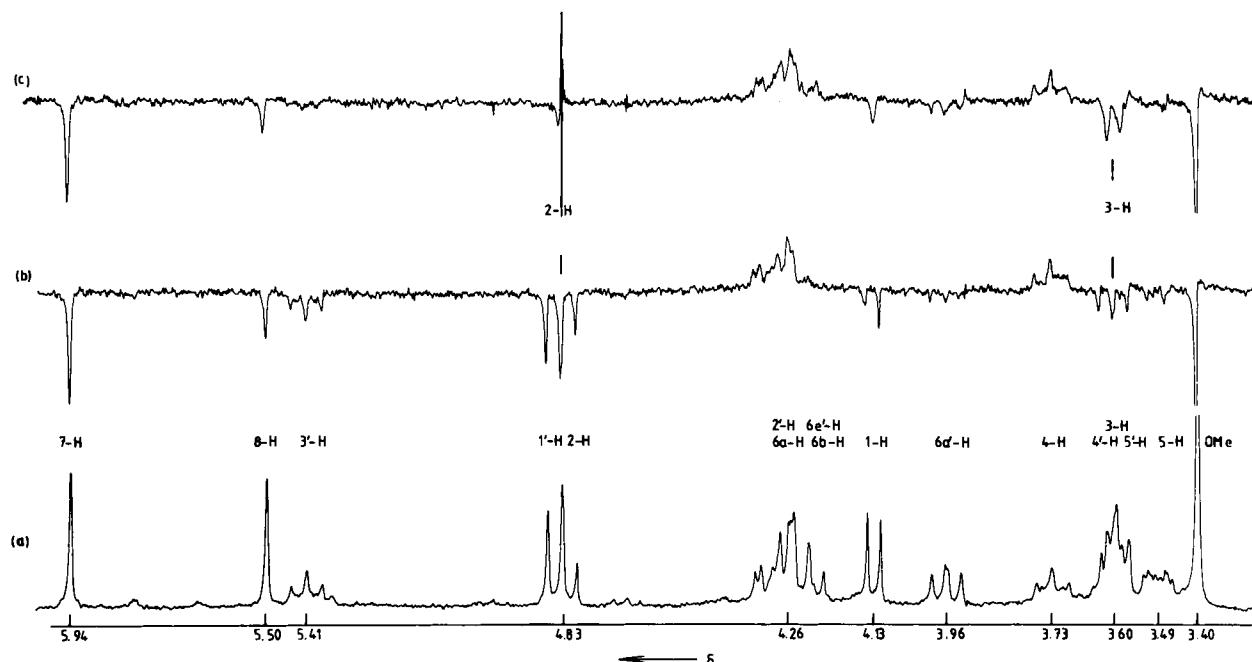


Abb. 1. a) Ausschnitt aus dem 270 MHz ^1H -NMR-Spektrum von (1) in CDCl_3 ($c = 0.03 \text{ mol/l}$, $T = 294 \text{ K}$) von $\delta = 3.40$ –5.94; b) „Inversion-Recovery“-Auf- nahme ($\tau_1 = 0.33 \text{ s}$); c) „Inversion-Recovery“-Aufnahme ($\tau_1 = 0.33 \text{ s}$) wie bei b) in Kombination mit Doppelresonanzexperiment auf 2-H.

bekannt ist, fehlt noch eine Zuordnung für das hinzugekommene chirale Acetal-C-Atom im Achtring (C-7).

Die Messung des Kern-Overhauser-Effektes (NOE) bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz von 7-H von (1) ergibt nur bei 2'-H eine deutliche Steigerung der Signalintensität. Führt man das gleiche Experiment an (2) durch, so wird die Signalintensität von 3'-H verstärkt. Sättigung von 3'-H in (2) gibt wie erwartet einen deutlichen Kern-Overhauser-Effekt bei 7-H und auch einen noch merklichen bei 1'-H. Damit kommt Verbindung (1) eine C-7-(S)-Chiralität zu, während (2) das (R)-Diastereomer ist.

(CO)₅Cr·SFeCo₂(CO)₉, ein metallorganischer Donor-Acceptor-Komplex^[**]

Von Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Während in den Festkörperstrukturen der Metallsulfide die Schwefelionen zumeist von vier oder sechs Metallionen umgeben sind, sind bei den kovalenten Komplexen sechsfach metallkoordinierte Schwefelatome unbekannt und vierfach metallkoordinierte Schwefelatome sehr selten^[1]. Als Begründung dafür ließe sich annehmen, daß in einer kovalenten tetraedrischen SM₄-Anordnung zwei der vier Metall-Schwefel-Bindungen

Tabelle 2. ¹H-NMR-Kopplungskonstanten J [Hz] der Verbindungen (1) und (2).

Verb.	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	6a/6b	1',2'	2',3'	3',4'	4',5'	5',6a'	5',6b'	6a',6b'
(1)	8.2	9.2	7.8	9.8	4.2	2.6	—	8.8	9.8	9.4	9.4	10.3	4.8	10.3
(2)	8.0	9.9	8.8	9.5	—	—	—	8.8	9.5	9.5	9.5	10.4	5.2	10.4

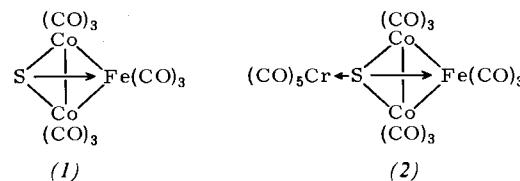
Wie man den Kopplungskonstanten (Tabelle 2) entnehmen kann, liegt in (1) und (2) der nicht-reduzierende Glucosering, der mit dem ankondensierten 1,3-Dioxanring ein *trans*-Trioxadekalin-System bildet, in einer ⁴C₁-Sesselkonformation vor. Allein die Kopplungskonstante J_{1',2'} (8.8 Hz) ist größer als bei normalen Disacchariden des Cellobiosetyps, was möglicherweise auf den ankondensierten Achtring zurückgeht. Auch der reduzierende Glucosering weist eindeutig eine ⁴C₁-Sesselkonformation auf, wobei hier nur in (1) eine etwas erniedrigte Transdialixalkopplungskonstante J_{3,4} = 7.8 Hz auffällt.

Nach Betrachtungen an Dreiding-Modellen kann damit sowohl in (1) als auch in (2) das 1,3,6-Trioxacyclooctan-Strukturelement in vertwisteten Konformationen starr oder in „Wannen-Sessel“-Konformationen flexibel vorliegen, während Schmetterlings-(„Wannen-Wannen“-) oder Kronen-(„Sessel-Sessel“-)Konformationen^[5] nicht in Frage kommen. Bei der Bestimmung der relativen Lage β,1→4-verknüpfter Saccharide ergaben sich die Torsionswinkel 1'-H, C-1', C-4, O-4 (Θ₁) und C-1', O-4, C-4, 4-H (Θ₂) zu Θ₁ = 120° und Θ₂ = 30°^[6]. Für (1) mißt man am Modell der „Wannen-Sessel“-Konformation Θ₁ ≈ 0° und Θ₂ ≈ 150–180°, was ein recht gestrecktes Molekül erwarten läßt. Bei (2) finden sich entsprechend Torsionswinkel Θ₁ ≈ 150–180° und Θ₂ ≈ 0°, wobei ein sichelförmig gebogenes Molekül resultiert, was auch durch die Röntgen-Strukturanalyse^[7] bestätigt wird.

Das Achtring-System der Isomere (1) und (2) nimmt somit, bedingt durch die in Sesselkonformationen festgelegten Saccharidmoleküle, jeweils eine „Sessel-Wannen“- oder eine „Wannen-Sessel“-Konformation ein.

Eingegangen am 9. Februar 1978 [Z 940]

gen formal Donor-Acceptor-Bindungen sein müssen, was zur Anhäufung positiver Ladung am Schwefel führen würde. Dagegen spricht, daß Komplexe mit SM₃-Baueinheiten sehr leicht Elektronen abgeben^[2], was sich dadurch erklären läßt, daß die Verknüpfung des Schwefelatoms mit drei elektropositiven Metallatomen eher eine Zunahme negativer Ladungsdichte bewirkt. Für den Komplex (1)^[3] mit einer formalen Donor-Acceptor(Schwefel-Metall)-Bindung würde ersteres Argument keine, letzteres aber gute Lewis-Base-Eigenschaften vorhersagen.



Unser Experiment stützt die zuletzt genannte Alternative: (1) setzt sich mit einer Lösung von (CO)₅Cr·THF zum neuen

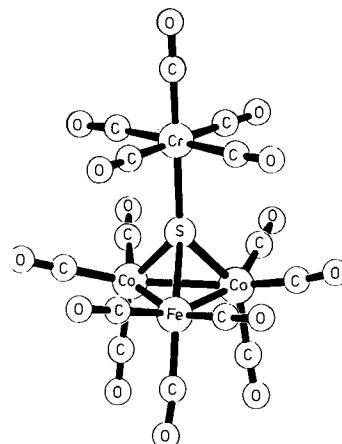


Abb. 1. Molekülstruktur des vierkernigen Komplexes (2). Bindungslängen: Co—Co bzw. Fe—Co = 255.7 ± 0.3 pm, Co—S bzw. Fe—S = 214.5 ± 0.5 pm, Cr—S = 235.1 pm. Die Fe- bzw. Co-Atome wurden willkürlich zugeordnet.

- [1] P. J. Garegg, L. Maron, C. G. Swahn, *Acta Chem. Scand.* 26, 518 (1972); P. J. Garegg, C. G. Swahn, *ibid.* 26, 3895 (1972).
- [2] J. Thiem, *Carbohydr. Res.*, im Druck; und unveröffentlicht.
- [3] (1), farblose Nadeln, Fp = 177–179°C, $[\alpha]_D^{20} = -18.4^\circ$ (c = 1.01, CHCl₃); (2), farblose Quader, Fp = 214–217°C, $[\alpha]_D^{20} = -12.7^\circ$ (c = 0.76, CHCl₃); (3), feine farblose Nadeln, Fp = 255–257°C, $[\alpha]_D^{20} = +27.3^\circ$ (c = 0.85, Aceton); Methyl-2,3,3'-tri-O-acetyl-2',6:4',6'-di-O-benzyliden-β-D-cellobiosid.
- [4] R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.* 48, 3831 (1968); R. Freeman, H. D. W. Hill, *ibid.* 51, 3140 (1969).
- [5] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison: *Conformational Analysis*. Interscience, New York 1965, S. 210.
- [6] R. Potenza, Jr., A. J. Hopfinger, *Carbohydr. Res.* 40, 325 (1975); 46, 67 (1976).
- [7] K.-H. Klaska, J. Thiem, noch unveröffentlicht.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. F. Richter
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Dr. P. Merbach, Erlangen, danken wir für das Massenspektrum.