

Tabelle 2. Nucleophile Addition von RLi an 2.

	R	3 : 4	Ausb. [%]
a	<i>t</i> -Bu	0	84
b	CH_3	29	98
c	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH=CH}$ (<i>trans</i>)	55	45
d	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH=CH}$ (<i>cis</i>)	19	81
e	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-C}\equiv\text{C}$	73	27
f	$\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C}$	80	20
g	$\text{CH}_3\text{O-C}\equiv\text{C}$	74	26
h	$\text{t-BuO-C}\equiv\text{C}$	69	31
i	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S-C}\equiv\text{C}$	75	25
j	$\text{Cl-C}\equiv\text{C}$	74	26
k	H	75	25
			100

her über die photochemische [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von Alkinen und Carbonmonoxid zu Cyclopentadienoncobalt-Komplexen^[6], so beschreiben wir jetzt, wie man das Metallatom in solchen Komplexen als stabilisierende und dirigierende „Gruppe“ nutzen kann^[7].

Das neutrale η^4 -2,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon(η^5 -cyclopentadien)cobalt läßt sich mit Dimethylsulfat zum Cobaltocenium-Salz 2 umsetzen; dieses reagiert in Tetrahydrofuran (THF) mit Organolithium-Verbindungen zu einem Gemisch der Addukte 3 und 4 (Tabelle 2). Elektronische Faktoren begünstigen den Angriff der Nucleophile am substituierten Fünfring; einziger sterisch anspruchsvolle Reste R addieren sich bevorzugt an den unsubstituierten Liganden. Die Reaktion verläuft als echte nucleophile Substitution, wofür insbesondere die Erhaltung der Konfiguration bei der Synthese von 3c/4c und 3d/4d spricht. Das weniger substituierte Cobaltocenium-Salz 5 addiert Organolithium-Verbindungen zu den Neutralkomplexen 6–9 (Tabelle 3). Auch hier zeigt sich, daß der Verlauf der Addition von sterischen Faktoren, der Ladungsverteilung und Orbitalverhältnissen gesteuert wird; dies wird durch „Extended-Hückel-Rechnungen“ bestätigt.

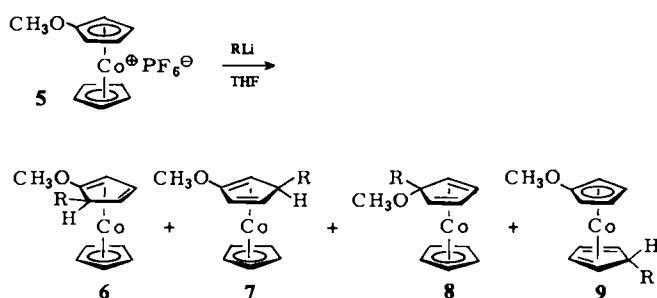
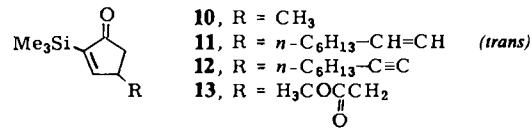


Tabelle 3. Nucleophile Addition von RLi an 5.

	R	6 : 7 : 8 : 9	Ausb. [%]
a	<i>t</i> -Bu	59 : 4 : 0 : 37	75
b	CH_3	64 : 20 : 0 : 16	82
c	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH=CH}$ (<i>trans</i>)	66 : 21 : 0 : 13	89
d	$\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C}$	68 : 14 : 10 : 8	77

Die Eignung dieser Reaktion als Synthesemethode für Fünfringverbindungen zeigt sich daran, daß 3 oxidativ entmetalliert werden kann. Durch Oxidation und Hydrolyse – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Oxalsäure – lassen sich die möglicherweise als Zwischenstufen für Syn-

thesen nützlichen 4-substituierten 2-Trimethylsilyl-2-cyclopentenone 10–13 herstellen.



Eingegangen am 14. April 1982 [Z 10]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl. 1982*, 1360–1372

[1] Siehe zit. Lit. in B. M. Trost, T. A. Runge, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7559.

[2] R. A. Ellison, *Synthesis* 1973, 397.

[5] A. Bou, M. A. Pericás, F. Serratosa, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 361; N. E. Shore, M. C. Croudace, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5436; R. F. Newton, P. L. Pauson, R. G. Taylor, *J. Chem. Res. (S)* 1980, 277; (M) 1980, 3501; A. J. Pearson, M. Chandler, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3933; T. Hudlicky, F. J. Koszyk, T. M. Kutchan, J. P. Sheth, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5020; R. C. Larock, K. Oertle, G. F. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 190; B. M. Trost, D. M. T. Chan, *ibid.* 101 (1979) 6429; Y. Ito, H. Aoyama, T. Hirao, A. Mochizuki, T. Saegusa, *ibid.* 101 (1979) 494; R. Grigg, T. R. B. Mitchell, A. Ramasubbu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 669; J. L. Roustan, Y. J. Merour, C. Charrier, J. Benaim, P. Cadiot, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 61; H. Schmid, P. Naab, K. Hayakawa, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1427; Y. Hayakawa, K. Yokoyama, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1799; W. Best, B. Fell, G. Schmitt, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2914; E. Weissberger, P. Laszlo, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 209.

[6] E. R. F. Gesing, J. P. Tane, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1023.

[7] J. E. Sheats, *J. Organomet. Chem. Libr.* 7 (1979) 461.

Funktionalisierung proanomerer Zentren durch Photobromierung: ein neuer Zugang zu Oxo- und Acyloxyimino-glycosylbromiden**

Von Frieder W. Lichtenhaller* und Pan Jarglis

Professor Herrmann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

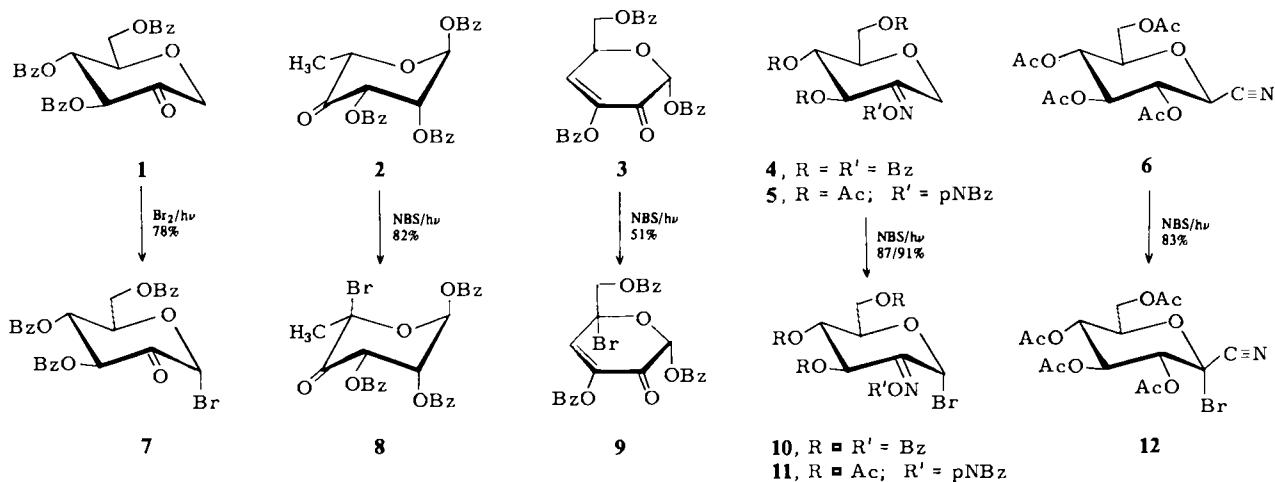
Die Vielfalt von Reaktionen am anomeren Zentrum von Zuckern bilden das Rückgrat der Kohlenhydratchemie^[1]. Reaktionen von Monosacchariden an proanomeren Zentren, d. h. an solchen, die durch Einführung einer funktionalen Gruppe an C-4 in furanoiden oder C-5 in pyranoiden Systemen anomer werden, sind selten: Bildung einer Doppelbindung an der proanomeren Position und anschließende Addition^[3] oder radikalische Bromierung^[4] sind zwar möglich, liefern aber meist nur mäßige Ausbeuten.

Placierte man dagegen eine Oxo- oder Acyloxyimino-Funktion, d. h. eine Elektronenacceptorgruppe, vicinal zum proanomeren Zentrum, wird dessen C—H-Bindung „push-pull“ – oder *capto-dativ*^[7] – substituiert und damit radicophil; folglich verlaufen radikalische Reaktionen leichter und mit höherer Regio- und Stereoselektivität, was die einfache, präparativ ergiebige Photobromierung der Verbindungen 1–6 zeigt (Schema 1).

Mit 1 und 2 ist die Reaktion stereospezifisch; die einzigen Produkte sind die Glycosylbromide 7 bzw. 8, ideale Edukte für die Synthese α - und β -verknüpfter Disaccharide; auch Enolone lassen sich daraus leicht gewinnen, da die Alkoholyse unter schwach basischen Bedingungen β -

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenhaller, Dr. P. Jarglis
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Zuckerolone, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: P. Jarglis, F. W. Lichtenhaller, *Angew. Chem.* 94 (1982) 140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 141; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 175.



Schema 1. Photobromierungen in CCl_4 durch Bestrahlung mit 250 W-Wolframlampe oder 450 W-IR-Heizlampe, 15–60 min, Rückflußtemperatur. – Abkürzungen: Ac = Acetyl; Bz = Benzoyl; pNBz = *p*-Nitrobenzoyl; NBS = *N*-Bromsuccinimid. – Edukte, soweit neu: 2 ($\text{Fp} = 190\text{--}192^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -10^\circ$ in CHCl_3 , 94%) durch Pyridiniumchlorochromat-Oxidation von 1,2,3-Tri-*O*-benzoyl- α -L-rhamnose; 4 ($\text{Fp} = 138\text{--}139^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{21} = -37^\circ$ in CHCl_3 , 91%) und 5 ($89\text{--}90^\circ\text{C}$, -70° , 85%) durch Acylierung der freien Oxime [20] mit Benzoylchlorid bzw. *p*-Nitrobenzoylchlorid/Pyridin. – Produkte: 7 ($\text{Fp} = 174^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{21} = +185^\circ$ in CHCl_3), 8 ($118\text{--}119^\circ\text{C}$, $+109^\circ$), 9 ($181\text{--}183^\circ\text{C}$, -21°), 10 ($138\text{--}139^\circ\text{C}$, -37°), 11 (amorph, $+156^\circ$), 12 (92°C , $+137^\circ$). – $^1\text{H-NMR}$ -Daten und Arbeitsvorschriften für 7, 10 und 12 siehe Supplement.

Eliminierung von Benzoesäure nach sich zieht. So liefert 7 bei in-situ-Anomerisierung mit Tetraethylammoniumbromid und nachfolgender Methanolysen bevorzugt (Ausbeute 66%) das α -D-Enolon (3, OMe anstelle von α -OBz); Methanolysen in Gegenwart von NaHCO_3 ergibt das entsprechende β -D-Enolon (80%).

Im Tribenzoyl-enolon 3 ist die proanomere C—H-Bindung vinylog push-pull aktiviert, so daß auch hier die Photobromierung leicht möglich ist. Da das intermediär entstehende Radikal nur einen der Konformation bestimmenden Substituenten trägt (α -OBz), ist es weitgehend planar, so daß ein 3 : 1-Gemisch der Anomere resultiert, aus dem das α , α -Isomer 9 in 51% Ausbeute isoliert werden kann.

Verwendung der Hydroxyimino-Funktion als captives („pull“) Element eines capto-dativen Systems erfordert Schutz auch dieser OH-Gruppe, am zweckmäßigsten durch Benzoylierung. So werden die peracylierten 1,5-Anhydro-D-fructose-Derivate 4 und 5 in sehr guten Ausbeuten (Schema 1) in die Bromide 10 bzw. 11 umgewandelt. Derartige stabile α -Bromide eröffnen einen leistungsfähigen Syntheseweg zu Aminozucker-enthaltenden Oligosacchariden, und zwar durch Glycolyse unter den Bedingungen einer Königs-Knorr-Reaktion, Reduktion und Deblockierung. Dieser Zugang ähnelt Lemieuxs Nitroso-Halogenid-Verfahren^[21], hat jedoch den Vorteil, daß Disaccharid-Analoga von 10 und 11, die vielseitig verwendbare Bausteine zum Aufbau Lactosamin-, Maltosamin- und Cello-biosamin-enthaltender Oligosaccharide sind, leicht hergestellt werden können. Das Nitril 6 läßt sich ebenfalls sehr gut am push-pull-substituierten proanomeren Zentrum photobromieren.

Versuche, das Chlor-Analogon von 7 durch Photochlorierung von 1 mit *N*-Chlorsuccinimid herzustellen, waren nicht erfolgreich. Mit Sulfonylchlorid/Azobisisobutyronitril in CCl_4 (3–4 h, 76°C) können jedoch 1 und 4 glatt in die α -Glycosylchloride 7 (Cl anstelle von Br, $\text{Fp} = 153\text{--}154^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +155^\circ$ in CHCl_3 , 87%) und 10 (Cl anstelle von Br, Sirup, $[\alpha]_D^{22} = +198^\circ$ in CHCl_3 , 90%) umgewandelt werden.

Eingegangen am 15. April 1982 [Z 12]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1449–1459

[2] Übersicht: F. Bochkov, G. E. Zaikov: *Chemistry of the O-Glycosidic Bond*, Pergamon, Oxford 1979.

- [3] B. Helferich, N. M. Bigelow, *Z. Physiol. Chem.* 200 (1931) 263; L. Zervas, I. Papadimitrou, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 73 (1940) 174; J. Lehmann, E. Pfeiffer, H. Reinshagen, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2745; I. D. Jenkins, J. P. H. Verheyden, J. G. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3346.
- [4] R. J. Ferrier, R. H. Furneaux, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1977, 1996; R. J. Ferrier, P. C. Tyler, *ibid.* 1980, 1528, 2767; R. Blattner, R. J. Ferrier, *ibid.* 1980, 1523.
- [5] H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem. 91* (1979) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 917.
- [6] F. W. Lichtenhaller, P. Jarglis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1425.
- [7] R. U. Lemieux, Y. Ito, K. James, T. L. Nagabushan, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 7; R. U. Lemieux, K. James, T. L. Nagabushan, *ibid.* 51 (1973) 42, 48.

cis-[Ru(bpy)₂(CO)H]⁺ – eine mögliche Zwischenstufe bei der [Ru(bpy)₃]²⁺-katalysierten photochemischen H_2 -Entwicklung aus Wasser?**

Von John M. Kelly* und Johannes G. Vos

Die Verwendung von Bipyridyl-ruthenium-Komplexen bei der photochemischen Wasserspaltung mit sichtbarem Licht^[1] stimulierte auch Untersuchungen zur Chemie dieser Verbindungen. Es wäre von Interesse zu prüfen, ob sich Hydridkomplexe nutzen lassen, um H_2 zu entwickeln; dabei könnte der gleiche Komplex als primärer Elektronen-acceptor dienen. Wir berichten hier über die Synthese des PF_6 -Salzes von *cis*-[Ru(bpy)₂(CO)H]⁺ 1, einem Komplexbildung, das sich in wässrigen Lösungen unterhalb pH 7 unter Bildung von H_2 in [Ru(bpy)₂(CO)(H_2O)]²⁺ umwandelt.

cis-[Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺ reagiert mit NaBH_4 in wässrigem Ethanol zu 1, das als Hexafluorophosphat in mehr als 70% Ausbeute isoliert wird. Das entsprechende 4,4'-Dimethyl-bipyridyl-Derivat *cis*-[Ru(C₁₂H₁₂N₂)₂(CO)H]⁺ 2 wurde analog hergestellt. Salze von 1 und 2 gaben korrekte Elementaranalysen. Das Singulett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1 bei $\delta = -11.47$ ist ein direkter Hinweis auf den Hydridliganden^[2]; die Signale im Bereich $\delta = 7.2\text{--}9.3$ sind den magnetisch nicht äquivalenten 16 bpy-Protonen (die beiden *cis*-bpy-Liganden haben unterschiedliche Umgebung) zu-

[*] Dr. J. M. Kelly, Dr. J. G. Vos
 Department of Chemistry, Trinity College
 Dublin 2 (Irland)

[**] Diese Arbeit wurde durch das EWG Solar Energy Programme Project D und den National Board for Science and Technology (Irland) unterstützt.