

Tabelle 2. Nucleophile Addition von RLi an 2.

R	3 : 4	Ausb. [%]
a <i>t</i> -Bu	0 100	84
b CH <sub>3</sub>	29 71	98
c <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CH=CH ( <i>trans</i> )	55 45	85
d <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CH=CH ( <i>cis</i> )	19 81	80
e <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -C≡C	73 27	95
f Me <sub>3</sub> Si-C≡C	80 20	83
g CH <sub>3</sub> O-C≡C	74 26	92
h <i>t</i> -BuO-C≡C	69 31	94
i C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-C≡C	75 25	89
j Cl-C≡C	74 26	79
k H	75 25	100

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

Das neutrale  $\eta^4$ -2,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon( $\eta^5$ -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; einzig 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.

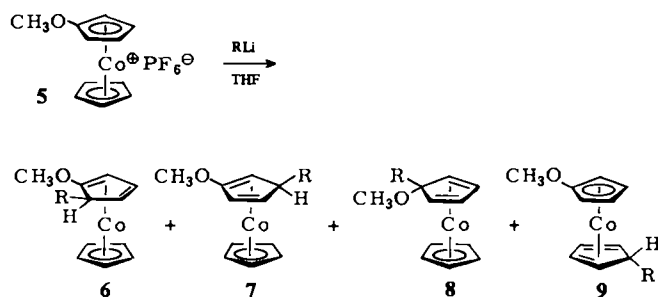
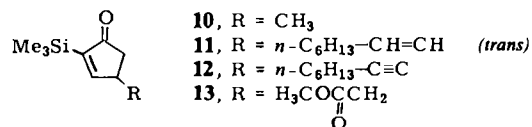


Tabelle 3. Nucleophile Addition von RLi an 5.

R	6 : 7 : 8 : 9	Ausb. [%]
a <i>t</i> -Bu	59 4 0 37	75
b CH <sub>3</sub>	64 20 0 16	82
c <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CH=CH ( <i>trans</i> )	66 21 0 13	89
d Me <sub>3</sub> Si-C≡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 – CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O oder FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>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. Serratos, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 361; N. E. Shore, M. C. Croutace, *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, J. Y. 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. Tanc, 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. Lichtenthaler\* und Pan Jarglis

Professor Herrmann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

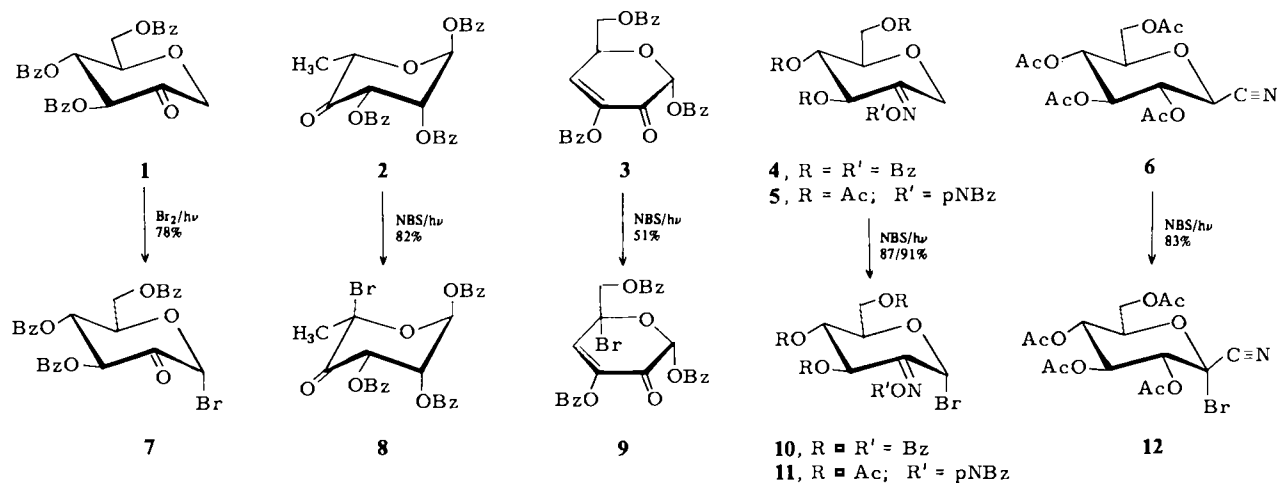
Die Vielfalt von Reaktionen am anomeren Zentrum von Zuckern bilden das Rückgrat der Kohlenhydratchemie<sup>[2]</sup>. Reaktionen von Monosacchariden an proanomerer Zentren, d. h. an solchen, die durch Einführung einer funktionellen Gruppe an C-4 in furanoiden oder C-5 in pyranoiden Systemen anomer werden, sind selten: Bildung einer Doppelbindung an der proanomerer Position und anschließende Addition<sup>[3]</sup> oder radikalische Bromierung<sup>[4]</sup> sind zwar möglich, liefern aber meist nur mäßige Ausbeuten.

Placiert man dagegen eine Oxo- oder Acyloxyimino-Funktion, d. h. eine Elektronenacceptorgruppe, vicinal zum proanomerer Zentrum, wird dessen C—H-Bindung „push-pull“ – oder capto-dativ<sup>[7]</sup> – 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  $\alpha$ - und  $\beta$ -verknüpfter Disaccharide; auch Enolone lassen sich daraus leicht gewinnen, da die Alkoholyse unter schwach basischen Bedingungen  $\beta$ -

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

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



Schema 1. Photobromierungen in CCl<sub>4</sub> durch Bestrahlen 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 (Fp = 190–192 °C,  $[\alpha]_D^{20}$  –10° in CHCl<sub>3</sub>, 94%) durch Pyridiniumchlorochromat-Oxidation von 1,2,3-Tri-*O*-benzoyl- $\alpha$ -L-rhamnose; 4 (Fp = 138–139 °C,  $[\alpha]_D^{21}$  –37° in CHCl<sub>3</sub>, 91%) und 5 (89–90 °C, –70°, 85%) durch Acylierung der freien Oxime [20] mit Benzoylchlorid bzw. *p*-Nitrobenzoylchlorid/Pyridin. – Produkte: 7 (Fp = 174 °C,  $[\alpha]_D^{21}$  +185° in CHCl<sub>3</sub>), 8 (118–119 °C, +109°), 9 (181–183 °C, –21°), 10 (138–139 °C, –37°), 11 (amorph, +156°), 12 (92 °C, +137°). – <sup>1</sup>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 Methanolyse bevorzugt (Ausbeute 66%) das  $\alpha$ -D-Enolon (3, OMe anstelle von  $\alpha$ -OBz); Methanolyse in Gegenwart von NaHCO<sub>3</sub> ergibt das entsprechende  $\beta$ -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 die Konformation bestimmenden Substituenten trägt ( $\alpha$ -OBz), ist es weitgehend planar, so daß ein 3 : 1-Gemisch der Anomere resultiert, aus dem das  $\alpha$ , $\alpha$ -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  $\alpha$ -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<sup>[21]</sup>, hat jedoch den Vorteil, daß Disaccharid-Analoga von 10 und 11, die vielseitig verwendbare Bausteine zum Aufbau Lactosamin-, Maltosamin- und Cellobiosamin-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<sub>4</sub> (3–4 h, 76 °C) können jedoch 1 und 4 glatt in die  $\alpha$ -Glycosylchloride 7 (Cl anstelle von Br, Fp = 153–154 °C,  $[\alpha]_D^{20}$  +155° in CHCl<sub>3</sub>, 87%) und 10 (Cl anstelle von Br, Sirup,  $[\alpha]_D^{22}$  +198° in CHCl<sub>3</sub>, 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. 1* 1977, 1996; R. J. Ferrier, P. C. Tyler, *ibid.* 1980, 1528, 2767; R. Blattner, R. J. Ferrier, *ibid.* 1980, 1523.  
[7] H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 91 (1979) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 917.  
[20] F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1425.  
[21] R. U. Lemieux, Y. Ito, K. James, T. L. Nagabhushan, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 7; R. U. Lemieux, K. James, T. L. Nagabhushan, *ibid.* 51 (1973) 42, 48.

### ***cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)H]<sup>+</sup> – eine mögliche Zwischenstufe bei der [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-katalysierten photochemischen H<sub>2</sub>-Entwicklung aus Wasser?\***

Von John M. Kelly\* und Johannes G. Vos

Die Verwendung von Bipyridyl-ruthenium-Komplexen bei der photochemischen Wasserspaltung mit sichtbarem Licht<sup>[1]</sup> stimulierte auch Untersuchungen zur Chemie dieser Verbindungen. Es wäre von Interesse zu prüfen, ob sich Hydridkomplexe nutzen lassen, um H<sub>2</sub> zu entwickeln; dabei könnte der gleiche Komplex als primärer Elektronen-acceptor dienen. Wir berichten hier über die Synthese des PF<sub>6</sub>-Salzes von *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)H]<sup>+</sup> 1, einem Komplexkation, das sich in wäßrigen Lösungen unterhalb pH 7 unter Bildung von H<sub>2</sub> in [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> umwandelt.

*cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)Cl]<sup>+</sup> reagiert mit NaBH<sub>4</sub> in wäßrigem Ethanol zu 1, das als Hexafluorophosphat in mehr als 70% Ausbeute isoliert wird. Das entsprechende 4,4'-Dimethylbipyridyl-Derivat *cis*-[Ru(C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)H]<sup>+</sup> 2 wurde analog hergestellt. Salze von 1 und 2 gaben korrekte Elementaranalysen. Das Singulett im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1 bei  $\delta$  = –11.47 ist ein direkter Hinweis auf den Hydridliganden<sup>[2]</sup>; die Signale im Bereich  $\delta$  = 7.2–9.3 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.