

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 , $+137^\circ$). – ^1H -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 Komplexbildner, 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 ^1H -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.

zuordnen. Im IR-Spektrum von **1** tritt die ν_{CO} -Bande bei 1930 cm^{-1} , und damit bei niedrigeren Wellenzahlen als bei $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$ **3** und anderen $[\text{Ru}^{II}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{X}]^{n+}$ -Komplexen^[3], auf; dies war aufgrund der Donoreigenschaften des Hydridions zu erwarten. In Figur 1 ist das Absorptionsspektrum der PF_6^- -Salze von **1** sowie von **3** und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^{2+}$ **4** (zwischen 300 und 600 nm) abgebildet. Die Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Bande, die bei vielen $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ -Komplexen im sichtbaren Bereich liegt^[4], ist bei **3** und **4** hypsochrom verschoben. Das Spektrum von **1** zeichnet sich durch eine Bande bei 448 nm aus, möglicherweise eine MLCT-Bande. Wahrscheinlich ist der erste angeregte Zustand von **1** nicht der gleiche wie der von **3** und **4**, denn die Bestrahlung methanolischer Lösungen von **1** ($\lambda > 330\text{ nm}$) führt nur zu sehr langsamer Zersetzung des Komplexes; unter den gleichen Bedingungen decarbonylieren andere $[\text{Ru}^{II}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{X}]^{n+}$ -Komplexe schnell.

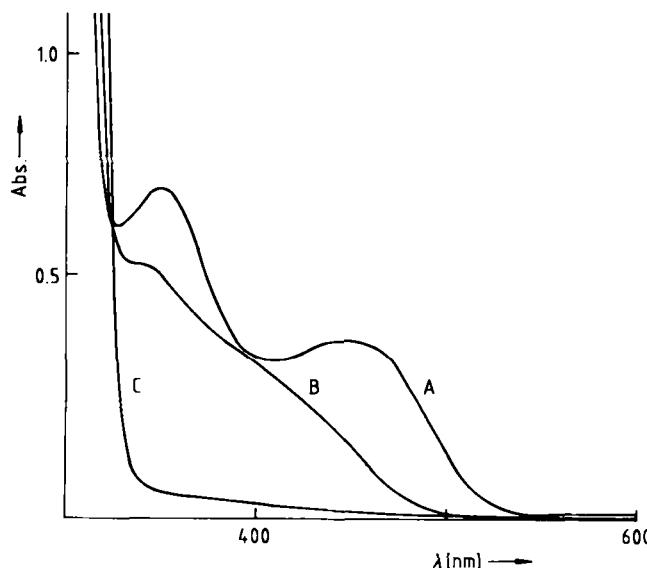
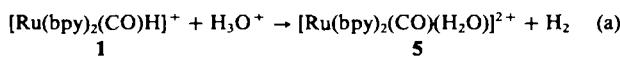


Fig. 1. Absorptionsspektren von $1.0 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ CH_3CN -Lösungen der PF_6^- -Salze von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{H}]^+$ **1** (A), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$ **3** (B) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^{2+}$ **4** (C).

Die Hydridokomplexkationen **1** und **2** sind in organischen Solventien und in schwach basischen wässrigen Pufferlösungen (z. B. bei pH 9.1) stabil. In Gegenwart von Säuren zersetzt sich **1** jedoch rasch unter Bildung von H_2 und **5** [Gl. (a)]. Der Aquokomplex **5** wurde durch NMR- und UV/VIS-Spektren sowie durch eine unabhängige Synthese^[5a] identifiziert, H_2 wurde massenspektroskopisch nachgewiesen^[5b]. **1** zersetzt sich auch in neutralen wässrigen Lösungen; bei pH 5.1 (0.1 M Kaliumhydrogenphthalat-Pufferlösung) und $18 \pm 1^\circ\text{C}$ beträgt die Halbwertszeit von **1** ca. 10 min.



Die Tatsache, daß der gegen Bestrahlung relativ stabile Hydridokomplex **1** einfach hergestellt werden kann und daß er in schwach saurer Lösung unter H_2 -Entwicklung schnell zerfällt, legt nahe, ihn als H_2 -produzierende Spezies in photokatalytischen Reaktionen zu nutzen. Es ist interessant, daß **1** aus **3** hergestellt wird, das – wie wir früher zeigten^[3] – ein wichtiges Nebenprodukt bei der Synthese von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, dem Edukt für Tensid-Derivate von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[6a], ist. Obwohl ursprünglich berichtet worden war, daß Monoschichten dieser Tenside die photochemi-

sche Wasserspaltung katalysieren, fand man später, daß sorgfältig gereinigte Proben dies nicht tun; man nahm daraufhin an, daß nicht identifizierte Verunreinigungen die früher beobachtete Aktivität verursachen^[6a,b]. Eine derartige Verunreinigung könnte der Hydridokomplex **1** sein. Komplexe wie **1** und **2** sind auch als mögliche Katalysatoren für das Wassergas-Gleichgewicht und für Hydroformylierungen von Interesse, dies um so mehr, als kürzlich berichtet wurde, daß **3** die photoinduzierte Einstellung des Wassergas-Gleichgewichts katalysiert^[6c].

Arbeitsvorschrift: 0.5 g **3** · ClO_4^- werden in siedendem Ethanol/Wasser (2:1, v/v) mit 0.5 g NaBH_4 , in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach 20 min wird abgekühlt und eine wässrige Lösung von NH_4PF_6 zur Reaktionsmischung gegeben; während 12 h scheiden sich Kristalle ab (Ausbeute: 0.42 g $\approx 80\%$). Das Rohprodukt wird an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert (Eluents: Aceton) und aus Aceton/Wasser umkristallisiert; die orangen Kristalle werden schließlich bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. **1** · PF_6^- · 0.5(CH_3CN)₂: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CD_3CN): $\delta = 9.1\text{--}9.3$ (m, 2 H), 7.2–8.6 (m, 14 H), 2.09 (s, 3 H), –11.47 (s, 1 H). UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 275$ ($\lg \epsilon = 4.48$), 353 (3.70), 448 (3.49). IR (KBr): $\nu_{CO} = 1930\text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 4. Januar 1982 [Z 118]

CAS-Registry-Nummern:

1 · PF_6^- : 82414-89-9 / **2**: 82414-90-2 / **3** · ClO_4^- : 76549-23-0 / **4**: 75550-96-8 / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 15158-62-0.

- [1] a) M. Grätzel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** (1980) 981, zit. Lit.; b) E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6324, zit. Lit.
- [2] G. L. Geoffroy, J. R. Lehman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **20** (1977) 190.
- [3] J. M. Clear, J. M. Kelly, C. M. O'Connell, J. G. Vos, C. J. Cardin, S. R. Costa, A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 750.
- [4] B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 860.
- [5] a) J. M. Kelly, C. M. O'Connell, unveröffentlicht; b) wir danken Dr. M. E. Bridge und Mr. J. S. Somers für diese Messungen.
- [6] a) G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2337; **99** (1977) 4947; b) S. J. Valenty, G. L. Gaines, *ibid.* **99** (1977) 1285; A. Harriman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 777; c) D. J. Cole-Hamilton, *ibid.* **1980**, 1213.

$\text{K}_2[\text{Ni}_2(\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{CN})_2]$ – ein Zweikernkomplex mit dem $\text{S}_2\text{N}_2^{2-}$ -Chelatliganden**

Von Karlheinz Hornemann und Johannes Weiss*

Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Einkernkomplexe von Co^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} und Pt^{II} mit dem Chelatliganden $[\text{S}=\text{N}=\text{S}-\text{NH}]^0$ sind lange bekannt. Diese planaren Komplexe **1** sind stabil, intensiv farbig und haben *cis*-Konfiguration. Sie entstehen als Hauptprodukte bei der Umsetzung von S_4N_4 mit CoCl_2 , NiCl_2 , PdCl_2 bzw. H_2PtCl_6 ^[1].

Wir konnten nun den ersten Zweikernkomplex mit dem dianionischen Chelatliganden erhalten. Er bildet sich aus **1**, $\text{M} = \text{Ni}$, und KCN in methanolischer Lösung bei Gegenwart von KHCO_3 ^[2], während in alkalischerem Medium, d. h. ohne Gegenwart von KHCO_3 , der schon be-

[*] Prof. Dr. J. Weiss, K. Hornemann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] 11. Mitteilung über Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen. – 10. Mitteilung: U. Thewalt, J. Weiss, Z. Naturforsch. B **23** (1968) 1265.