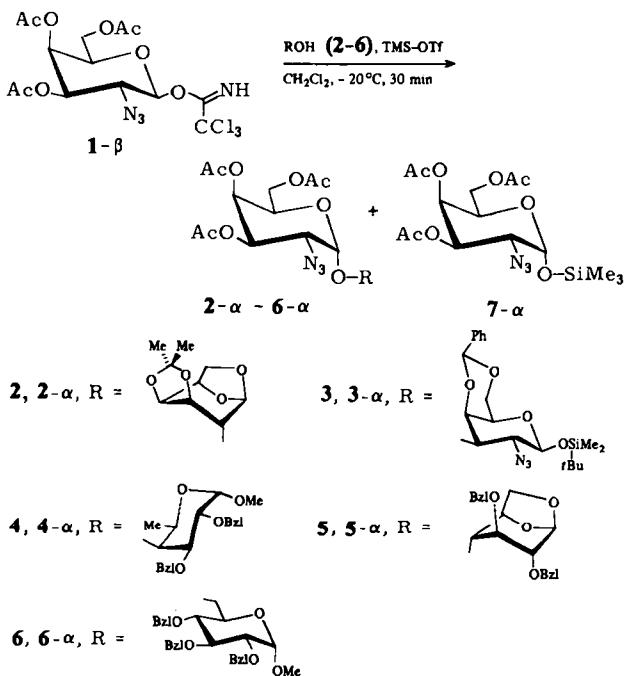


und Oligosaccharid-Synthesen von Interesse<sup>[1]</sup>. Die problemlos zugänglichen  $O$ -( $\alpha$ -D-Glycosyl)-trichloracetimidate der benzylgeschützten D-Glucos-, D-Galacto- und D-Xylopyranose sowie des D-Glucopyranuronsäureesters können säurekatalysiert in guten Ausbeuten überwiegend oder ausschließlich zu  $\beta$ -verknüpften Glycosiden, sowie zu  $\beta$ -verknüpften Di- und Oligosacchariden umgesetzt werden<sup>[2]</sup>.

Wir haben nun gefunden, daß  $O$ -( $\beta$ -D-Glycosyl)-trichloracetimidate mit Glycopyranosiden, die eine freie OH-Gruppe enthalten, in Gegenwart von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMS-OTf) als Katalysator<sup>[3]</sup> in guten Ausbeuten zu  $\alpha$ -verknüpften Disacchariden reagieren. Das aus 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-D-galactose<sup>[5]</sup> mit Trichloracetonitril direkt zugängliche  $\beta$ -Trichloracetimidat 1- $\beta$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Raumtemperatur, 1.5 h; Ausb.: 55%;  $[\alpha]_{578}^{22} -4.8$ ,  $c=1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) setzt sich mit den 2-, 3- und 4-ungeschützten Glycopyranosiden 2-5 und TMS-OTf (Imidat : Alkohol : TMS-OTf = 1.1 : 1.0 : 0.04) ausschließlich zu den biologisch wichtigen  $\alpha$ -verknüpften Disacchariden 2- $\alpha$ -5- $\alpha$  um<sup>[6]</sup> (Ausb.,  $[\alpha]_{578}^{22}$ : 2- $\alpha$ : 53%, +95.2; 3- $\alpha$ : 70%, +102.2; 4- $\alpha$ : 56%, +151.6; 5- $\alpha$ : 40%, +23.6). Erwartungsgemäß wurde mit dem D-Glucopyranosid 6, das eine primäre OH-Gruppe enthält, unter gleichen Bedingungen zwar eine höhere Ausbeute, aber eine geringere  $\alpha$ -Selektivität (Ausb.: 80%; 6- $\alpha$ : 6- $\beta$  = 4:1; 6- $\alpha$ :  $[\alpha]_{578}^{22} +112.2$ ,  $c=1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) erhalten<sup>[6]</sup>. Als Nebenprodukt tritt bei diesen Reaktionen unter anderem das Trimethylsilyl- $\alpha$ -D-galactopyranosid 7- $\alpha$  auf, aus dem jedoch 1- $\beta$  zurückgewonnen werden kann.



Mechanistisch ist von Interesse, daß TMS-OTf-katalysiert auch das durch Basekatalyse aus 1- $\beta$  zugängliche  $\alpha$ -Trichloracetimidat 1- $\alpha$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , NaH, Raumtemperatur, 1 h; Ausb. 80%,  $[\alpha]_{578}^{22} +103.6$ ,  $c=1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) mit 2 ausschließlich zum  $\alpha$ -verknüpften Disaccharid 2- $\alpha$  (Ausb.: 50%) reagiert.

Eingegangen am 17. Mai,  
in erweiterter Fassung am 23. Juli 1982 [Z 47]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 1707-1714

[1] Eine Möglichkeit ist die Disaccharidbildung durch 1-O-Alkylierung: R. R. Schmidt, U. Moering, M. Reichrath, *Chem. Ber.* 115 (1982) 39, zit. Lit.

- [2] a) R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 731; b) 94 (1982) 77 bzw. 21 (1982) 77; c) R. R. Schmidt, G. Grundler, *Synthesis* 1981, 885; d) R. R. Schmidt, 1. Eur. Symp. Carbohydr. Glycoconjugates, Wien 1981.
- [3] Kürzlich wurde TMS-OTf als Kupplungsreagens für die Synthese von β-D-Glycosiden vorgeschlagen: a) T. Ogawa, K. Beppu, S. Nakabayashi, *Carbohydr. Res.* 93 (1981) C6; b) siehe [6a], S. 195.
- [5] Herstellung von 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-D-galactose durch Azidonitrierung des entsprechenden Galactals nach R. U. Lemieux und R. M. Ratcliffe (*Can. J. Chem.* 57 (1979) 1244).
- [6] a) H. Paulsen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 155; b) H. Paulsen, A. Bünsch, *Carbohydr. Res.* 100 (1982) 143.

## (2,9:6,12-η-2,3,5,6-Tetrakis(methylen)-bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen, eine isolierbare Bis(olefin)zirconium(II)-Verbindung\*\*

Von Gerhard Erker\*, Klaus Engel und Pierre Vogel

Die Gleichgewichtsbeziehung zwischen Bis(olefin)übergangsmetall-Komplexen und Metallacyclopantanen ist von großer Bedeutung für die Entwicklung metallkatalysierter Prozesse zur Umwandlung olefinischer Substrate<sup>[1b]</sup>. Wegen der raschen Umlagerung zu den begünstigten Metallacyclen konnten Bis(olefin)komplexe von Metallen der IV. Nebengruppe im Gegensatz zu denen anderer Übergangsmetalle bisher nicht nachgewiesen werden<sup>[3]</sup>. Durch Verwendung des olefinischen Liganden 2,3,5,6-Tetrakis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan 6<sup>[7a]</sup> ist es gelungen, den unseres Wissens ersten bei Raumtemperatur isolierbaren Bis(olefin)zirconocen-Komplex herzustellen.

Durch photochemisch induzierte reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen<sup>[5]</sup> in situ erzeugtes Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)zirconium(II) reagiert mit 6 unter Koordinierung der 1,4-Dien-Einheit zur Titelverbindung 7. Das in den verwendeten aromatischen Solventien nur mäßig lösliche 7 ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich; Sauerstoff wie auch Halogenalkane setzen den Liganden 6 frei. Erhitzen von 7 (Benzol, 60 °C,  $\tau_{1/2} \approx 5$  min) führt zur Bildung des Isomers 8, bei dem eine der beiden konjugierten Dien-Einheiten von 6 an die Zirconocen-Gruppe gebunden ist. Durch Bestrahlung (HPK 125, Pyrex-Filter) von 8 in Benzol bei Raumtemperatur kann der Bis(olefin)zirconocen-Komplex 7 quantitativ zurückgewonnen werden.

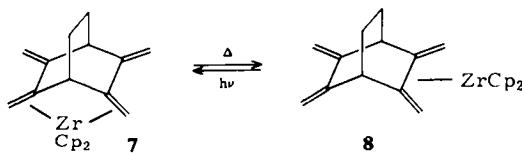


Tabelle 1 und 2 (Auszug).  $^1\text{H}$ -[ $^{13}\text{C}$ ]NMR-Daten der Zirconocenkomplexe 7 und 8 [a].

|                           | 7                                       | 8   |
|---------------------------|---|---|
| =CH <sub>2</sub> (frei)   | 4.46, 4.39 br. s (<1)<br>[96.2 t (157)] | 5.13, 4.60 br. s (<1)<br>[103 t (158)]      |
| -CH <sub>2</sub> (kompl.) | 2.30, -0.02 d (3.6)<br>[17.8 t (152)]   | 2.51, 0.14 d (11.0)<br>[45.4 dd (130; 145)] |
| Cp                        | 5.07, 4.68 [104.0, 104.5]               | 5.50, 5.30 [104.0, 106.0]                   |

[a]  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  rel. TMS,  $^2J_{\text{HH}}$  [ $J_{\text{CH}}$ ] in Hz.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, K. Engel  
Abteilung für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1  
Prof. Dr. P. Vogel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

Nach den NMR-Spektren (Tabelle 1 und 2) hat **7** einen deutlich stärker ausgeprägten  $\pi$ -Komplex-Charakter als **8**. Die Ähnlichkeit der Spektren von **7** mit denen der bisher bekannten einkernigen (*s-trans*- $\eta^4$ -Dien)zirconocen-Komplexe<sup>[6]</sup> ist bemerkenswert. Der Befund, daß **7** leicht und reversibel in einen ( $\eta^4$ -Dien)metall-Komplex **8** „normaler“ Struktur und Stabilität umgewandelt werden kann, läßt es aussichtsreich erscheinen, weitere Bis(olefin)-Komplexe von Elementen des linken Teils der Übergangsreihen auch im Gleichgewicht mit den isomeren Metallacyclopentanen beobachten zu können.

Eingegangen am 21. Mai,  
in veränderter Fassung am 16. Juli 1982 [Z 51 S]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1746–1756

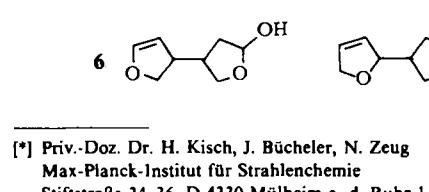
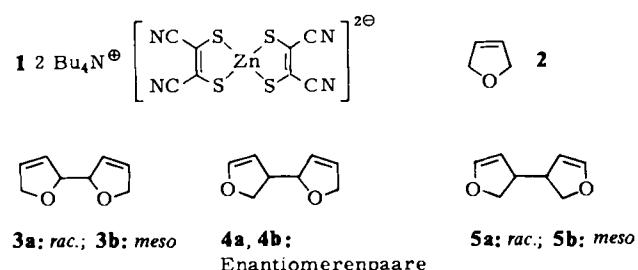
- [1] b) A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2952.
- [3] J. X. McDermott, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6529; D. R. McAlister, D. K. Erwin, J. E. Bercaw, *ibid.* 100 (1978) 5966.
- [5] G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 189.
- [6] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6344.
- [7] a) A. Chollet, M. Wismar, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4271.

## Zinksulfid als Katalysator der heterogenen Photoreduktion von Wasser

Von Joachim Bücheler, Norbert Zeug und Horst Kisch\*

Metalldithiolene wie **1** ermöglichen in Gegenwart milder Reduktionsmittel die bisher effektivste katalytische Wasserstoffherzeugung aus Wasser mit UV-Licht. Die eigentlichen Katalysatoren werden im ersten Reaktionsschritt aus den Komplexen gebildet. Als bestes System erwies sich **1** in  $H_2O/2,5$ -Dihydrofuran **2**<sup>[1]</sup>. Wir berichten über den Reaktionsablauf und die Identifizierung des Katalysators als Zinksulfid.

Die gaschromatographische Analyse der Reaktionslösung<sup>[2]</sup> ergibt **3a**, **3b**, **4a**, **b**, **5a**, **5b** als Hauptprodukte der Oxidation von **2**. Ihre Bildungsgeschwindigkeit korreliert mit der  $H_2$ -Entwicklung (Fig. 1). Die Trennung gelang durch präparative GC, die Strukturzuordnung beruht auf GC-MS<sup>[3]</sup> und 270-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Daten einschließlich ausgedehnter Entkopplungsversuche. Nach kurzen Belichtungszeiten entstehen nur **3a**, **b** und zwei neue Verbindungen, für welche wir aufgrund von GC-MS- und IR-Daten die Strukturen **6** und/oder **7** vorschlagen<sup>[3]</sup>.



[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Kisch, J. Bücheler, N. Zeug  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Wird die Photoreduktion mit  $D_2O$  durchgeführt<sup>[2]</sup>, so entsteht zunächst reines  $D_2$ . Mit zunehmendem Umsatz werden jedoch auch HD und  $H_2$  gebildet, während der  $D_2$ -Anteil entsprechend abfällt: 32%  $D_2$ , 50% HD, 18%  $H_2$  nach Entwicklung von 2.2 L (0.1 mol) Wasserstoff.

Diese Befunde deuten auf intermediäre OH-Radikale, welche zur Bildung der Produkte **3–7** Anlaß geben. Bei der Abstraktionsreaktion bildet sich Wasser zurück, und zwar  $HOD$  und  $H_2O$  bei Verwendung von  $D_2O$ <sup>[4a]</sup>. Dadurch wird die Änderung der Isotopenzusammensetzung der Gasphase mit zunehmender Reaktionszeit erklärbar. Die Produkte **3–7** erhält man auch durch radiolytische Erzeugung von OH-Radikalen in  $H_2O/2$  oder durch Photolyse von  $H_2O_2$  in **2**. Bei Kreuzungsexperimenten im System **1/2**/ $H_2O$ /Dioxan bleibt Dioxan inert, bei der Radiolyse (ohne **1**) werden dagegen auch die gemischten Dehydromere gebildet. Dies bestätigt die außerordentlich spezielle Reaktivität von **2** (ähnlich wie auch Tetrahydrofuran<sup>[1]</sup>) und deutet darauf hin, daß die OH-Radikale im katalytischen System nicht frei sind.

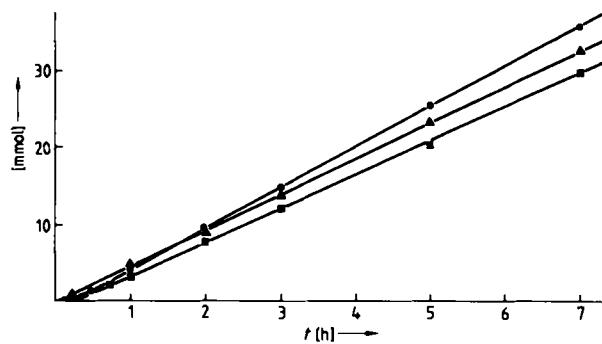


Fig. 1. ●—● Wasserstoff- und ■—■ Dehydromerebildung in Gegenwart von **1**, ▲—▲ Wasserstoffbildung in Gegenwart von 20 mg (0.20 mmol) ZnS [2].

Unterbricht man die Photoreduktion, sobald **1** völlig zersetzt ist, so läßt sich durch Zentrifugieren ein farbloser Feststoff gewinnen, der kubisches Zinksulfid in einem aus **2** entstandenen Polymer enthält<sup>[4b]</sup>. Die Belichtung einer Suspension dieses Feststoffs in  $H_2O/2$  führt zur gleichen katalytischen Photoreduktion von Wasser. Zinksulfid, hergestellt aus Zinksulfat und Thioharnstoff, zeigt in  $H_2O/2$  oder  $H_2O$ /Tetrahydrofuran etwa die gleiche Aktivität (Fig. 1). Die Photokorrosion von Zinksulfid in wässrigen Systemen wird offenbar durch **2** und/oder dessen Polymer verhindert.

Im System Zinksulfid in  $H_2O/2 = 1/14$  (v/v) beträgt die Quantenausbeute der  $H_2$ -Bildung bei 300 nm 0.1, wobei Reflexionsanteile des heterogenen Systems nicht berücksichtigt sind. Eine meßbare Wasserstoffentwicklung setzt jedoch schon bei 350 nm ein, der Energie der Bandlücke (3.54 eV) von kubischem Zinksulfid. Kolloidales Zinksulfid<sup>[5]</sup> ist wesentlich weniger aktiv.

Eingegangen am 4. Juni 1982 [Z 61]

- [1] R. Battaglia, R. Henning, H. Kisch, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 396, zit. Lit.
- [2] Es wurden 50 mg (0.06 mmol) **1** in 120 mL  $H_2O/2 = 1/14$  (v/v) in einer Tauchlampenapparatur aus Quarz mit einer Hg-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W ( $\lambda \geq 254$  nm) belichtet.
- [3] Analytische Säule: CW20M, 70 m, 70–240 °C, 0.9 bar  $H_2$ . Identifizierung von **3a** und **3b** und Nachweis von **4a** und **4b** erfolgten auf einer optisch aktiven Säule; **5a**, **5b** konnten bisher nicht zugeordnet werden. Vortrennung in **3a** + **3b**, **4a** + **4b**, **5a** + **5b** auf einer Lobar-Fertigsäule Si60 Li-Chroprep (40–63 µm), Laufmittel:  $CH_2Cl_2$ . Trennung von **3a** und **3b** so-