

tall-Metall-Bindungen quer über den Ring erforderlich. Im „inneren Dreieck“ sind die Ru–H–Ru-Abstände etwa 0.3 Å länger als bei anderen Verbindungen dieser Art (Ru2–Ru6 3.242(2), Ru4–Ru2 3.226(2) und Ru4–Ru6 3.213(2) Å). Dies scheint ein Kompromiß zwischen dem Zwang zur Auffüllung der Valenzschale und den Kräften zu sein, die die enge Annäherung von je zwei Ecken des zentralen Dreiecks verhindern.

Eingegangen am 25. Oktober,
in erweiterter Fassung am 16. Dezember 1982 [Z 186]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 198–209

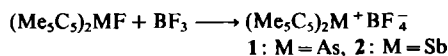
- [1] A. Mayr, Y. C. Lin, N. M. Boag, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1704.
[2] R. J. Goudsmith, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 640.

Synthese und Struktur von Metallocen-Kationen der 5B-Elemente Arsen und Antimon

Von Peter Jutzi*, Thomas Wippermann, Carl Krüger und Hans-Jürgen Kraus

Die Existenz kationischer, mit den 4B-Metallocenen $(R_5C_5)_2M$ ($M = Ge, Sn, Pb$) isoelektronischer η^5 -Cyclopentadienyl-Komplexe $(R_5C_5)_2M^+$ ($M = 5B$ -Element) ist durch NMR-spektroskopische Befunde^[1] sowie durch theoretische Betrachtungen^[1b] nahegelegt worden. Wir konnten nun erstmals solche „Metallocenium“-Ionen als Tetrafluoroborate isolieren und an einem Beispiel die Kristallstruktur bestimmen.

Bei der Umsetzung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)fluorarsan bzw. -stiban^[2] mit Bortrifluorid bzw. Bortrifluorid-Diethylether in Hexan bei -20°C wird unter Fluorid-Abstraktion das entsprechende Bis(pentamethylcyclopentadienyl)element-Kation gebildet.



Die in Hexan schwerlöslichen Salze 1 bzw. 2 lösen sich gut in polaren, aprotischen Solventien und sind aus Dichlormethan als gelbe bzw. orange Kristalle erhältlich, deren Identität durch analytische und spektroskopische Daten gesichert ist.

Während die NMR-Spektren^[3] von 1 und 2 in Lösung auf dynamische Strukturen hinweisen, zeigt die an 1 durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse^[4], daß im Kation die Cyclopentadienyl-Liganden an das Zentralatom nicht ideal *pentahapto*-gebunden sind; vielmehr wird eine Verzerrung in Richtung *di-* und *trihapto*-Koordination beobachtet (vgl. in Fig. 1 sowohl die entsprechenden Bindungslängen als auch die Abwinkelung von fünf Methylgruppen aus der Ringebene nach außen (C6: 12° , C7: 3.8° , C10: 3.2° , C17: 9.7° , C18: 10.3°). Eine derartige Abweichung von der idealen *pentahapto*-Struktur hatte sich beim Decamethylstannocen bereits angedeutet^[5]. Die beiden Cyclopentadienylringe in 1 sind wie erwartet nicht coplanar, der Winkel zwischen ihnen beträgt 36.5° .

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, T. Wippermann
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Dr. C. Krüger, Dr. H.-J. Kraus
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

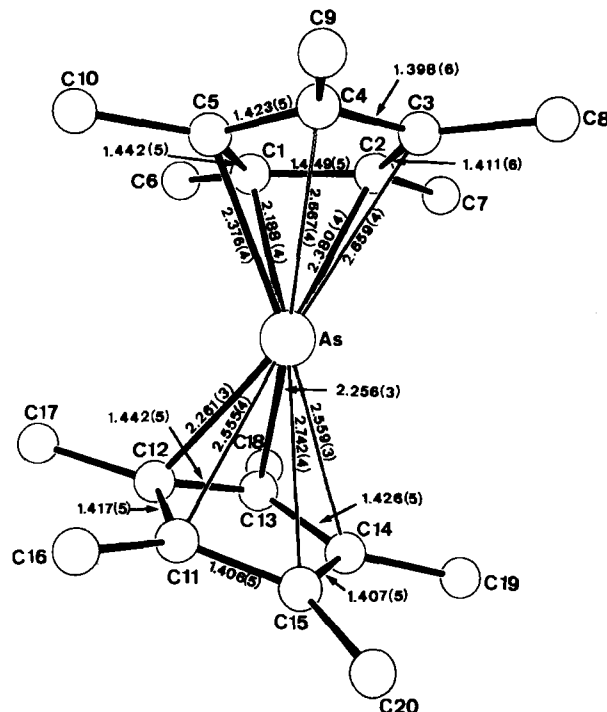


Fig. 1. Struktur des Kations von 1 im Kristall.

Für die Stabilität solcher Kationen ist die Wahl des Anions ausschlaggebend: Mit $AlCl_4^-$, BCl_4^- , BBr_4^- oder $SbCl_6^-$ als Gegenion entziehen sie sich der Isolierung.

Eingegangen am 25. Oktober 1982 [Z 187]

- [1] a) P. Jutzi, F. Kohl, H. Saleske, A. Seufert, *IX. Int. Conf. Organomet. Chem.*, Dijon 1979, *Abstr.* A 38; b) S. G. Baxter, A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5572; S. G. Baxter, A. H. Cowley, J. G. Lasch, M. Lattman, W. P. Sharum, C. A. Stewart, *ibid.* 104 (1982) 4064.
[2] P. Jutzi, T. Wippermann, unveröffentlicht.
[3] 1: 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta(CH_3) = 2.20$ (s); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta(CH_3) = 9.8$ (s), $\delta(C\text{-Ring}) = 129.8$ (s); ^{11}B -NMR ($CDCl_3$, $BF_3 \cdot Et_2O$ ext.): $\delta(BF_4^-) = -0.6$; ^{19}F -NMR ($CDCl_3$, C_6F_6 int.): $\delta(BF_4^-) = 9$ (s). 2: 1H -NMR: $\delta(CH_3) = 2.22$ (s); ^{13}C -NMR: $\delta(CH_3) = 10.5$ (s), $\delta(C\text{-Ring}) = 127.4$ (s); ^{11}B -NMR: $\delta(BF_4^-) = -0.9$ (s); ^{19}F -NMR: $\delta(BF_4^-) = 12$ (s).
[4] Strukturdaten: $P2_1/n$, $a = 13.1946(7)$, $b = 12.4792(6)$, $c = 13.1980(9)$ Å, $\beta = 104.349(4)^\circ$, $V = 2105.4$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.363$ g cm⁻³, $Z = 4$; Reflexe: 4314, davon beobachtet 3636 ($I > 2\sigma(I)$), versfeinerte Parameter: 235, $R = 0.047$, $R_w = 0.067$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50293, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[5] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.

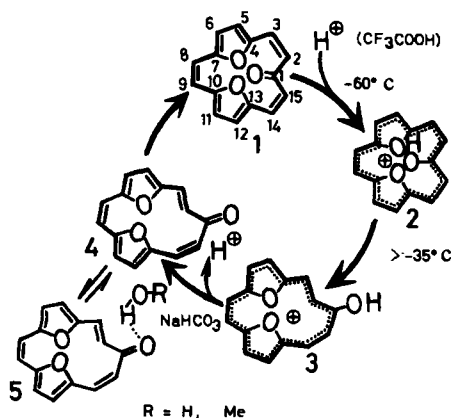
Einfache Herstellung und Stabilisierung von 2-trans-4,7 : 10,13-Diepoxy[15]annulenon

Von Haru Ogawa*, Tadashi Inoue, Taiji Imoto, Izumi Miyamoto, Hidefumi Kato und Yōichi Taniguchi

Das 2-trans-[15]Annulenon 4 mit zwei Sauerstoffbrücken ist zwar hergestellt worden^[1], konnte aber aufgrund seiner Zersetzlichkeit nicht untersucht werden. Wir berich-

[*] Prof. Dr. H. Ogawa, T. Inoue, Prof. Dr. T. Imoto
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University 62
Maidashi, Fukuoka 812 (Japan)
I. Miyamoto, Dr. H. Kato, Prof. Dr. Y. Taniguchi
Department of General Chemistry, National Kurume Technical College
Komorino, Kurume 830 (Japan)

ten nun über einen [15]Annulenon – Hydroxy[15]annulenylum-Ionen-Cyclus, durch welchen sich 4 als Hauptisomer gewinnen läßt. Wir fanden auch, daß Wasser den Grundzustand von 4 stabilisiert; dabei entsteht ein Addukt 5, R = H, dessen organischer Teil als ein 14 π -Annulenylol formuliert werden kann (Schema 1).



Schema 1. Der [15]Annulenon – Hydroxy[15]annulenylum-Ionen-Cyclus.

Das *cis*-Annulenylum-Ion 2 wurde durch Auflösen von 1 in CF₃COOD/CD₂Cl₂ (1:5) bei –60 °C erzeugt [¹H-NMR: AB-System mit Zentrum bei δ = 8.61 und 8.99 (J_{cis} = 9.77 Hz), 4H, H-2, H-15, H-3, H-14; Singulett bei δ = 9.06, 6H, H-5, H-6, H-8, H-9, H-11 und H-12]. Beim Erwärmen der Lösung veränderte sich das Spektrum drastisch: Es traten Signale neun äußerer Protonen (δ = 8.85–10.30) und eines inneren Protons auf (δ = –3.68, J_{trans} = 14.6 Hz), aus denen hervorgeht, daß sich das *cis,trans*-Gleichgewicht 2 \rightleftharpoons 3 stark zugunsten von 3 verschoben hat (3 : 2 \approx 12 : 1). Durch Zusatz gesättigter NaHCO₃-Lösung zu 3, das bei 25 °C in CF₃COOD erzeugt worden war, und anschließende chromatographische Trennung (CH₂Cl₂, Al₂O₃, Aktivität III) wurde reines 4 erhalten. 4 erwies sich als diatrop; die äußeren Protonen absorbieren im Bereich von δ = 6.82–8.18 (9H), das innere Proton bei δ = 4.54 (J_{trans} = 16 Hz, in CDCl₃, 27 °C).

Die chemische Verschiebung des inneren Protons hängt stark vom Lösungsmittel und von der Temperatur ab. In D₃COD verschiebt sich das Signal beim Abkühlen zunehmend nach höherem Feld [δ = 2.51 (0 °C), 1.85 (–25 °C), 0.57 (–55 °C)]. Derart starke Verschiebungen wurden auch bei 25 °C beobachtet, wenn man den D₂O-Gehalt erhöhte [δ = 3.02 (D₃COD : D₂O = 100 : 0), 2.60 (100 : 16), 1.31 (100 : 40), 0.87 (100 : 56)]. Diese Beobachtungen zeigen, daß sich die dipolare gestreckte Form 5 bildet, in der die Wasserstoffbrücke die *trans*-Geometrie stabilisiert.

Kinetische Messungen der Isomerisierung 4 \rightarrow 1 (UV-Spektroskopie) bestätigen diese Resultate. Wie erwartet verzögert sich die Isomerisierung, deren Geschwindigkeit am besten durch Gl. (1) wiedergegeben wird, in wäßrigen Solventien. Daran zeigt sich, daß k_{H^+} in CH₃OH ca. dreimal größer als in 25% wäßrigem CH₃OH ist und daß das Verhältnis k_{H^+} (in Aceton)/ k_{H^+} (in 25% wäßrigem CH₃OH) mindestens einige Tausend beträgt.

$$\text{Geschwindigkeit} = (k_{H^+} [H^+] + k_{therm}) [4] \quad (1)$$

Signifikant für den Annulenon-Cyclus ist der Befund, daß vier kooperative Konformationsänderungen nacheinander ablaufen, die von der Protonierungs- und Deprotonierungs-Sequenz initiiert werden. Interessanterweise finden

nahe verwandte Umlagerungen in Bacteriorhodopsin statt^[6]. Somit könnte der Annulenon-Cyclus das erste Beispiel eines „geschlossenen“ Kreislaufs sein^[5], bei dem sich Geschwindigkeiten und Gleichgewichte mit konventionellen kinetischen und thermodynamischen Methoden untersuchen lassen^[5] und der sich als Modell eines biologischen Cyclus eignet.

Eingegangen am 27. Mai 1981,
in veränderter Fassung am 10. Januar 1983 [Z 415]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 243–253

- [1] H. Ogawa, N. Shimojo, H. Kato, H. Saikachi, *Tetrahedron* 30 (1974) 1033.
[5] T. L. Hill: *Free Energy Transduction in Biology*, Academic Press, New York 1977, S. 213.
[6] D. Oesterhelt, *Angew. Chem.* 88 (1976) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 17; W. Stoekenius, R. H. Rozier, R. A. Bogomolni, *Biochim. Biophys. Acta* 505 (1978) 215.

Bildung, Struktur und Synthesepotential von Gluco- und Galactopyranosid-Acetophenonacetalen mit 1,3-Dioxanringen

Von András Lipták* und Péter Fügedi

Bisher gab es nur zwei Beispiele für die Herstellung von 4,6-*O*- α -Methylbenzyliden-hexopyranosiden^[1]. In beiden Fällen wurde hauptsächlich eines der diastereomeren Acetale gebildet, und in Analogie zu den entsprechenden Benzyliden-Derivaten wurde vorgeschlagen, die Phenylgruppe sei äquatorial angeordnet^[2].

Die erneute Untersuchung der Acetalaustauschreaktion (Dimethylformamid, *p*-Toluolsulfonsäure, Raumtemperatur) zwischen Acetophenondimethylacetal und den Glucopyranosid-Derivaten 1–3 ergab, daß sich jeweils beide isomere Acetale bildeten, wobei die Produkte der kinetisch kontrollierten Reaktion (5–7), die sich in 20–30% Ausbeute isolieren ließen, schnell in die thermodynamisch bevorzugten Isomere 9–11 umgewandelt wurden. Unter Gleichgewichtsbedingungen können diese in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Das Galactopyranosid-Derivat 4 reagierte ähnlich zu 8 und 12.

Die Konfiguration der Acetal-C-Atome wurde anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen der C-2'-Substituenten zugeordnet; bei 2,2-disubstituierten 1,3-Dioxanen sind diese Daten sehr aussagekräftig. Bei einer axialen Methylgruppe wird das ¹H-NMR-Signal bei tieferem^[3] und das entsprechende ¹³C-NMR-Signal bei höherem Feld^[4] als beim äquatorialen Isomer beobachtet. Im vorliegenden Fall erwiesen sich die kinetisch bevorzugten Produkte 5–8 (Tabelle 1) überraschenderweise als (*R*)-Isomere mit axialen Methylgruppen, die thermodynamisch bevorzugten Produkte 9–12 als (*S*)-Isomere mit axialen Phenylgruppen.

Dieser Befund widerspricht früheren Vorstellungen über Kohlenhydratacetale dieser Art, ist aber in Einklang mit der Beobachtung von Eliel et al.^[3], daß in einem 2-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxan-Derivat das Isomer mit axialer Phenylgruppe um 2.55 kcal/mol stabiler ist. Dies läßt sich dadurch erklären, daß eine axiale Phenylgruppe im „perpendikularen“ Rotamer ungünstige Wechselwirkungen mit anderen H-Atomen vermeiden kann^[3].

[*] Dr. A. Lipták, Dr. P. Fügedi
Institute of Biochemistry, Kossuth L. University
P.O.B. 55, H-4010 Debrecen (Ungarn)