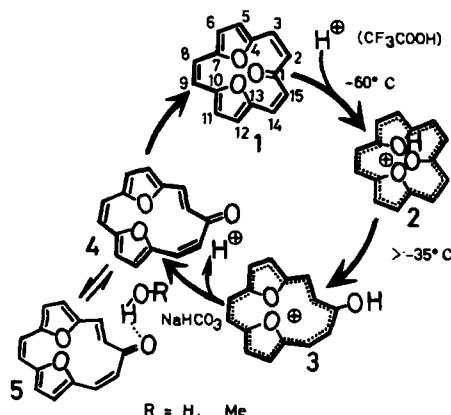


ten nun über einen [15]Annulenon – Hydroxy[15]annulenylum-Ionen-Cyclus, durch welchen sich 4 als Hauptisomer gewinnen läßt. Wir fanden auch, daß Wasser den Grundzustand von 4 stabilisiert; dabei entsteht ein Addukt 5, R = H, dessen organischer Teil als ein 14 $\pi$ -Annulenylolat formuliert werden kann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



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

Das *cis*-Annulenylum-Ion 2 wurde durch Auflösen von 1 in  $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (1:5) bei  $-60^\circ\text{C}$  erzeugt [ $^1\text{H}$ -NMR: AB-System mit Zentrum bei  $\delta = 8.61$  und  $8.99$  ( $J_{\text{cis}} = 9.77$  Hz), 4 H, H-2, H-15, H-3, H-14; Singulett bei  $\delta = 9.06$ , 6 H, 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 ( $\delta = 8.85$ – $10.30$ ) und eines inneren Protons auf ( $\delta = -3.68$ ,  $J_{\text{trans}} = 14.6$  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  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zu 3, das bei  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{CF}_3\text{COOD}$  erzeugt worden war, und anschließende chromatographische Trennung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivität III) wurde reines 4 erhalten. 4 erwies sich als diatrop; die äußeren Protonen absorbieren im Bereich von  $\delta = 6.82$ – $8.18$  (9 H), das innere Proton bei  $\delta = 4.54$  ( $J_{\text{trans}} = 16$  Hz, in  $\text{CDCl}_3$ ,  $27^\circ\text{C}$ ).

Die chemische Verschiebung des inneren Protons hängt stark vom Lösungsmittel und von der Temperatur ab. In  $\text{D}_3\text{COD}$  verschiebt sich das Signal beim Abkühlen zunehmend nach höherem Feld [ $\delta = 2.51$  ( $0^\circ\text{C}$ ), 1.85 ( $-25^\circ\text{C}$ ), 0.57 ( $-55^\circ\text{C}$ )]. Derart starke Verschiebungen wurden auch bei  $25^\circ\text{C}$  beobachtet, wenn man den  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt erhöhte [ $\delta = 3.02$  ( $\text{D}_3\text{COD} : \text{D}_2\text{O} = 100 : 0$ ), 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  $k_{\text{H}^+}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ca. dreimal größer als in 25% wäßrigem  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist und daß das Verhältnis  $k_{\text{H}^+}$  (in Aceton) /  $k_{\text{H}^+}$  (in 25% wäßrigem  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) mindestens einige Tausend beträgt.

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

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<sup>[6]</sup>. Somit könnte der Annulenon-Cyclus das erste Beispiel eines „geschlossenen“ Kreislaufs sein<sup>[5]</sup>, bei dem sich Geschwindigkeiten und Gleichgewichte mit konventionellen kinetischen und thermodynamischen Methoden untersuchen lassen<sup>[5]</sup> 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

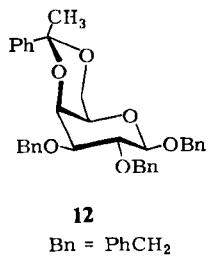
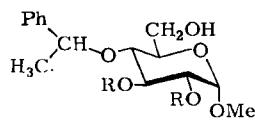
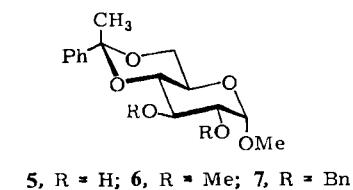
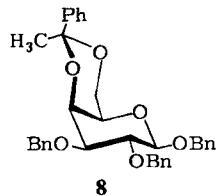
Bisher gab es nur zwei Beispiele für die Herstellung von 4,6- $O$ - $\alpha$ -Methylbenzyliden-hexopyranosiden<sup>[1]</sup>. In beiden Fällen wurde hauptsächlich eines der diastereomeren Acetale gebildet, und in Analogie zu den entsprechenden Benzyliden-Derivaten wurde vorgeschlagen, die Phenylgruppe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

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

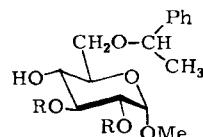
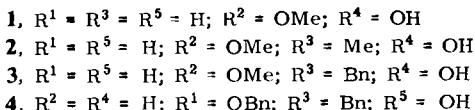
Die Konfiguration der Acetal-C-Atome wurde anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der C-2'-Substituenten zugeordnet; bei 2,2-disubstituierten 1,3-Dioxanen sind diese Daten sehr aussagekräftig. Bei einer axialen Methylgruppe wird das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal bei tieferem<sup>[3]</sup> und das entsprechende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei höherem Feld<sup>[4]</sup> 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.<sup>[3]</sup>, 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 „perpendikulären“ Rotamer ungünstige Wechselwirkungen mit anderen H-Atomen vermeiden kann<sup>[3]</sup>.

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



9, R = H; 10, R = Me; 11, R = Bn  
Bn = PhCH<sub>2</sub>



15, R = Me; 16, R = Bn

Tabelle 1. Einige Daten der Verbindungen 5-16.

| Verb. | Fp [°C] | [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> [a] | <sup>1</sup> H-NMR [b] | <sup>13</sup> C-NMR [c] |
|-------|---------|-------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 5     | 107-109 | + 29 [c]                      | 1.68 [d]               | 20.9 [d]                |
| 6     | 95-96   | + 64                          | 1.72                   | 21.8                    |
| 7     | 112-113 | - 57                          | 1.73                   | 22.1                    |
| 8     | 85      | - 71                          | 1.69                   | 22.1                    |
| 9     | 168-170 | + 209 [c]                     | 1.43 [d]               | 31.8 [d]                |
| 10    | Sirup   | + 154                         | 1.55                   | 31.9                    |
| 11    | Sirup   | + 106                         | 1.55                   | 32.0                    |
| 12    | 118     | + 21                          | 1.65                   | 32.3                    |
| 13    | Sirup   | + 192                         | 1.52                   |                         |
| 14    | Sirup   | + 126                         | 1.44                   |                         |
| 15    | Sirup   | + 140                         | 1.46                   |                         |
| 16    | Sirup   | + 33                          | 1.43                   |                         |

[a] In Chloroform. [b] C-CH<sub>3</sub>, in CDCl<sub>3</sub>, TMS int.,  $\delta$ -Werte. [c] C-CH<sub>3</sub>, in Pyridin,  $\delta$ -Werte. [d] In [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid.

Die hydrogenolytische Ringöffnung der diastereomeren  $\alpha$ -Methylbenzylidenacetale mit LiAlH<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub><sup>[6]</sup> verläuft regio- und stereoselektiv. Die (R)-Isomere 6 und 7 ergeben ausschließlich die 4-O-( $\alpha$ -Methylbenzyl)-Derivate 13 bzw. 14, während die (S)-Isomere 10 und 11 zu den 6-O-( $\alpha$ -Methylbenzyl)-Derivaten 15 bzw. 16 führen. In beiden Fällen entstand nur einer der beiden möglichen diastereomeren Ether; die Konfiguration der neuen Chiralitätszentren ist noch nicht geklärt. Die Regioselektivität erinnert an die Resultate bei der Reduktion der fünfgliedrigen *exo*- und *endo*-Benzylidenacetale von Kohlenhydraten<sup>[6]</sup>.

Durch die Hydrogenolyse der geschützten Acetale 10 und 11 mit LiAlH<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub> eröffnet sich ein neuer Weg zur Herstellung von Glucopyranosiden, die selektiv an Position 4 ungeschützt sind.

Eingegangen am 18. März,  
in veränderter Fassung am 28. Dezember 1982 [Z 416]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1983, 254-263

[1] M. E. Evans, F. W. Parrish, L. Long, *Carbohydr. Res.* 3 (1967) 453; B. C. Lipshutz, M. C. Morey, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2419.  
[2] N. Baggett, J. M. Duxbury, A. B. Foster, J. M. Webber, *Carbohydr. Res.* 1 (1965) 22.  
[3] W. F. Bailey, H. Connon, E. L. Eliel, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2202, zit. Lit.

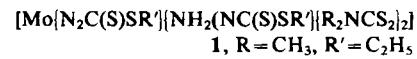
[4] P. J. Garegg, B. Lindberg, I. Kvarnström, *Carbohydr. Res.* 77 (1979) 71.  
[6] A. Lipták, P. Fügedi, P. Nánási, *Carbohydr. Res.* 51 (1976) C 19, zit. Lit.

[Mo{N<sub>2</sub>C(S)SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>}[NH<sub>2</sub>NC(S)SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]|(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] - ein schwefelreicher, siebenfach koordinierter Diazenido-hydrazido(1-)molybdän-Komplex\*\*

Von Rainer Mattes\* und Heinz Scholand

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Hydrazido(2-) und Diazenido-Komplexe des Molybdäns sind vermutlich Zwischenprodukte bei der Reduktion von koordiniertem Distickstoff; sie können unter anderem durch Umsetzung von Oxomolybdänverbindungen mit disubstituierten bzw. monosubstituierten Hydrazinen hergestellt werden<sup>[1a]</sup>. Für die zu Hydrazido(2-)Komplexen führende Reaktion wurde kürzlich ein plausibler Mechanismus postuliert<sup>[1b]</sup>, hingegen ist der Ablauf der Reaktion zu den Diazenido-Komplexen noch weitgehend ungeklärt (als Zwischenprodukte kommen Hydrazido(1-)Komplexe M-NHNHR in Frage, die durch Luftsauerstoff oxidiert werden könnten<sup>[1c]</sup>). Wir haben jetzt bei der Umsetzung von MoO<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (R<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub> = N,N-Dialkyldithiocarbamat) mit Alkyldithiocarbazaten NH<sub>2</sub>NHC(S)SR' „gemischte“ Diazenido-Hydrazido-Komplexe der Zusammensetzung



mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhalten<sup>[2]</sup>. In ihnen ist der Hydrazido(1-)Ligand nicht einzähnig (–NHNHR), sondern als N,S-Chelat gebunden<sup>[3]</sup>:

[\*] Prof. Dr. R. Mattes, H. Scholand  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

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