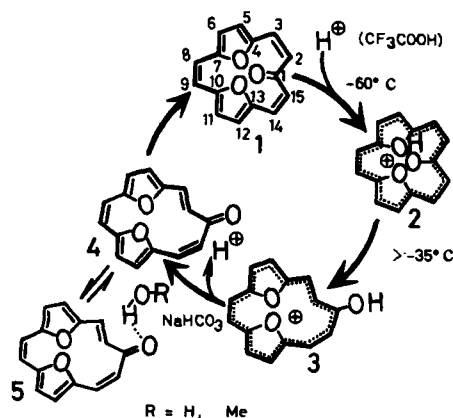


ten nun über einen [15]Annulenon – Hydroxy[15]annulenylum-Ionen-Cyclus, durch welchen sich 4 als Hauptisomer gewinnen läßt. Wir fanden auch, daß Wasser den Grundzustand von 4 stabilisiert; dabei entsteht ein Addukt 5, R = H, dessen organischer Teil als ein 14 π -Annulenylol formuliert werden kann (Schema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



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

Das *cis*-Annulenylum-Ion 2 wurde durch Auflösen von 1 in $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:5) bei -60°C erzeugt [^1H -NMR: AB-System mit Zentrum bei $\delta = 8.61$ und 8.99 ($J_{\text{cis}} = 9.77$ Hz), 4H, H-2, H-15, H-3, H-14; Singulett bei $\delta = 9.06$, 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 ($\delta = 8.85$ – 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 NaHCO_3 -Lösung zu 3, das bei 25°C in CF_3COOD erzeugt worden war, und anschließende chromatographische Trennung (CH_2Cl_2 , Al_2O_3 , Aktivität III) wurde reines 4 erhalten. 4 erwies sich als diatrop; die äußeren Protonen absorbieren im Bereich von $\delta = 6.82$ – 8.18 (9H), das innere Proton bei $\delta = 4.54$ ($J_{\text{trans}} = 16$ Hz, in CDCl_3 , 27°C).

Die chemische Verschiebung des inneren Protons hängt stark vom Lösungsmittel und von der Temperatur ab. In D_3COD verschiebt sich das Signal beim Abkühlen zunehmend nach höherem Feld [$\delta = 2.51$ (0°C), 1.85 (-25°C), 0.57 (-55°C)]. Derart starke Verschiebungen wurden auch bei 25°C beobachtet, wenn man den D_2O -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_{H^+} in CH_3OH ca. dreimal größer als in 25% wäßrigem CH_3OH ist und daß das Verhältnis k_{H^+} (in Aceton)/ k_{H^+} (in 25% wäßrigem CH_3OH) 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^[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 ^{13}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 ^1H -NMR-Signal bei tieferem^[3] und das entsprechende ^{13}C -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)

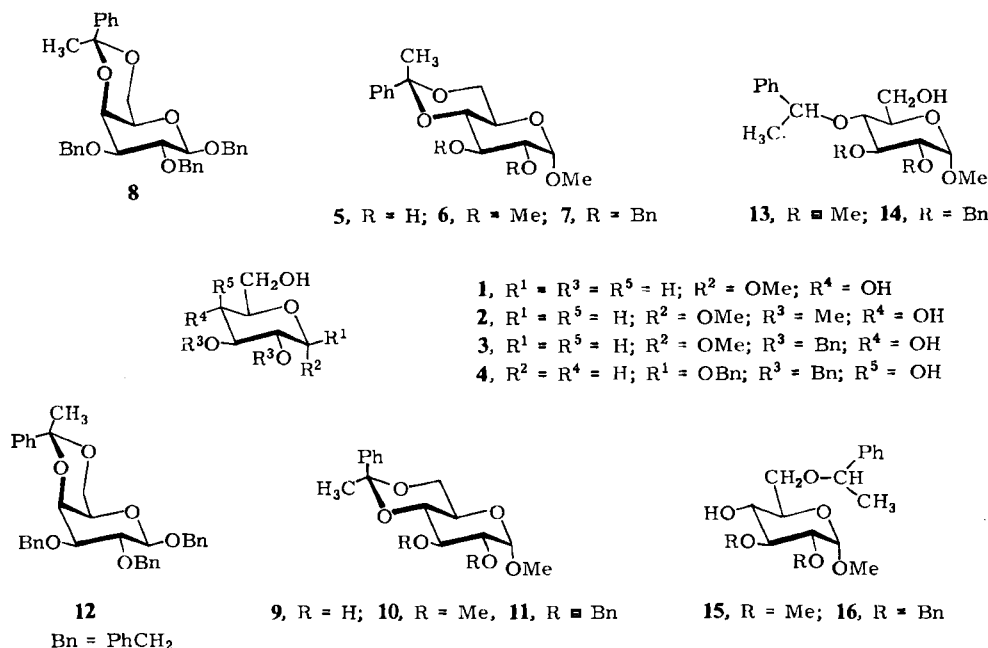


Tabelle 1. Einige Daten der Verbindungen 5–16.

Verb.	Fp [°C]	[α] _D [a]	¹ H-NMR [b]	¹³ 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–CH₃, in CDCl₃, TMS int., δ-Werte. [c] C–CH₃, in Pyridin, δ-Werte. [d] In [D₆]Dimethylsulfoxid.

Die hydrogenolytische Ringöffnung der diastereomeren α-Methylbenzylidenacetale mit LiAlH₄–AlCl₃^[6] verläuft regio- und stereoselektiv. Die (R)-Isomere 6 und 7 ergaben ausschließlich die 4-O-(α-Methylbenzyl)-Derivate 13 bzw. 14, während die (S)-Isomere 10 und 11 zu den 6-O-(α-Methylbenzyl)-Derivaten 15 bzw. 16 führten. 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^[6].

Durch die Hydrogenolyse der geschützten Acetale 10 und 11 mit LiAlH₄–AlCl₃ 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.

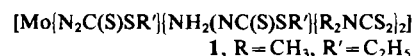
- [4] P. J. Garegg, B. Lindberg, I. Kvarnström, *Carbohydr. Res.* 77 (1979) 71.
 [6] A. Lipták, P. Fügedi, P. Nánási, *Carbohydr. Res.* 51 (1976) C 19, zit. Lit.

[Mo{N₂C(S)SC₂H₅}[NH₂NC(S)SC₂H₅][(CH₃)₂NCS₂]₂] – 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 di-substituierten bzw. monosubstituierten Hydrazinen hergestellt werden^[1a]. Für die zu Hydrazido(2–)-Komplexen führende Reaktion wurde kürzlich ein plausibler Mechanismus postuliert^[1b], 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^[1]). Wir haben jetzt bei der Umsetzung von MoO₂(R₂NCS₂)₂ (R₂NCS₂ = *N,N*-Dialkyldithiocarbamat) mit Alkyldithiocarbazaten NH₂NHC(S)SR' „gemischte“ Diazenido-Hydrazido-Komplexe der Zusammensetzung



mit R = CH₃, C₂H₅ und R' = CH₃, C₂H₅ erhalten^[2]. In ihnen ist der Hydrazido(1–)-Ligand nicht einzähnig (–NHNHR), sondern als *N,S*-Chelat gebunden^[3]:

[*] 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.