

So findet man in  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4(\text{S}_2)_6\text{O}]^{2-}$  **1**<sup>[1a]</sup> und  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4(\text{S}_2)_5(\text{S})_3]^{4-}$  **2**<sup>[1b]</sup>, für die nahezu gleiche Stöchiometrie gilt, vier verschiedenartig koordinierte  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden. Salze von **1** und **2** ließen sich unter wenig unterschiedlichen Bedingungen durch Reaktion von  $[\text{MoNO}]^{3+}$ -Komplexen<sup>[2]</sup> mit  $\text{S}_x^{2-}$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten. Es ist uns jetzt gelungen, den neuen diamagnetischen Komplex  $[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S})_3\text{OH}]^{3-}$  **3** (Fig. 1a) in Kristallen der Salze  $\text{K}_{1.5}(\text{NH}_4)_{1.5}[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S})_3\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **3a** und  $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S})_3\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **3b** zu isolieren und durch Elementaranalyse, ESCA-, UV/VIS-, IR-<sup>[3]</sup> und Raman-Spektroskopie sowie magnetische Messungen und vollständige Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> zu charakterisieren.

In dem Zweikernkomplex **3** fungieren je eines der Anionen  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  („dachförmig“ koordiniert) und  $\text{S}_3^{2-}$  als Brückenliganden. Ein Komplex mit einem verbrückenden  $\text{S}_3^{2-}$ -Liganden war bisher nicht bekannt. Die pentagonal-bipyramidale Koordination der Molybdänatome, die auch in **1** und **2** vorkommt, wird durch einen „side-on“ gebundenen  $\text{S}_2^{2-}$ - und einen NO-Liganden vervollständigt. Die äquatoriale Ebene der Bipyramide wird hierbei nur durch Schwefelatome gebildet.

Strukturchemisch besonders interessant ist, daß die achtegliedrige heterocyclische Einheit  $\{\text{S}_5\text{Mo}_2(\text{S}_2)\}$  die Gestalt des Cyclooctaschwefels hat (vgl. Fig. 1b); das achte

Ringatom ( $\text{S}'$ ) wird hierbei im Schwerpunkt der  $\text{S}_2^{2-}$ -Gruppe angenommen. (Mit dieser Art der Betrachtung von  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden ließe sich vielleicht eine Systematik der Strukturchemie von  $\text{S}_2^{2-}$ -Komplexen entwickeln!)

Die Bildung von **3** erscheint dadurch begünstigt, daß zum einen die pentagonal-bipyramidale Umgebung der Zentralatome, die für  $[\text{MoNO}]^{3+}$ -Komplexe häufig beobachtet wird, nicht gestört und zum anderen eine Kronenform des  $\{\text{S}_5\text{Mo}_2(\text{S}_2)\}$ -Heterocyclus wie in **8** erreicht wird. Wir erwarten, daß es möglich sein wird, weitere Metallkomplexe mit „Einheiten“ herzustellen, die formal Derivaten des Cyclooctaschwefels entsprechen.

Bemerkenswert ist, daß sich **3** erst nach längerer Zeit bildet (im Gegensatz zu **1** und **2**), wobei wahrscheinlich die Oxidation von  $\text{S}_2^{2-}$  zu  $\text{S}_3^{2-}$  durch Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle spielt (vgl. Arbeitsvorschrift<sup>[5]</sup>).

Eingegangen am 15. Juni,  
ergänzt am 28. September 1983 [Z 422]

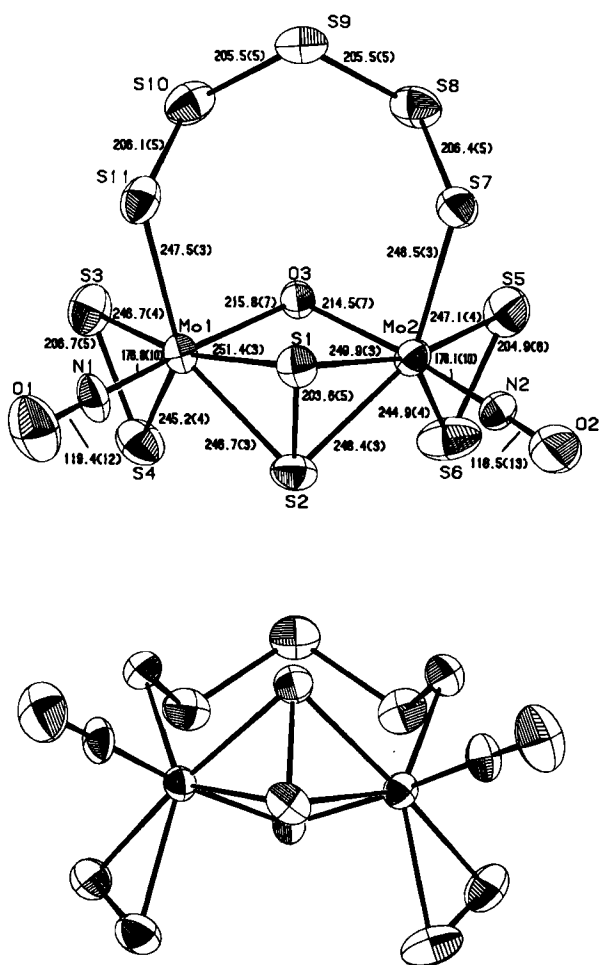


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes **3** in Kristallen von **3b** in zwei verschiedenen Projektionen. Ausgewählte Bindungswinkel: S–S–S 108,2, S–S–Mo 108,1, S–Mo–S' 111,6 (vgl. Text), Mo–S'–Mo 97,3, N–Mo–O3 173,4 (Mittelwerte), Mo–O–Mo 104,9(3)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50504, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] a) A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, S. Sarkar, *Angew. Chem.* 94 (1982) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 535; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1167; b) A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *Angew. Chem.* 91 (1979) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 168; weitere experimentelle Details bei A. Müller, R. G. Bhattacharyya, W. Eltzner, N. Mohan, A. Neumann, S. Sarkar in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell: *Proc. 3rd Int. Conf. Molybdenum*, Climax Molybdenum Comp., Ann Arbor 1979, S. 79.
- [2] A. Müller, W. Eltzner, S. Sarkar, H. Bögge, P. J. Aymonino, N. Mohan, U. Seyer, P. Subramanian, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [3] Hauptabsorptionsbanden im IR-Spektrum (Anionen-Schwingungen von **3b**; CsI-Preßling): ca. 3580 ( $\nu(\text{OH})$ ), 1560 s ( $\nu(\text{NO})$ ), 810 m ( $\nu(\text{Mo}(\text{OH})\text{Mo})$ ), 608 m ( $\nu(\text{MoN})$ ), 521 m ( $\nu(\text{S}_2)$ ), 474 w/425 m ( $\nu(\text{S}_3)$ ), 341/315 m ( $\nu(\text{MoS})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .
- [4] **3b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $a = 1114,8(4)$ ,  $b = 1588,0(5)$ ,  $c = 1206,7(4)$  pm,  $\beta = 97,09(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $R = 0,065$  für 2587 unabhängige Reflexe (Syntex P2<sub>1</sub>; Mo $\text{K}\alpha$ ). Die Einkristallstrukturanalyse am isostrukturellen **3a** führt praktisch zur gleichen Struktur des Anions **3**.
- [5] Arbeitsvorschrift: Ein Gemisch aus 2,5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2,1 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und 15 g  $\text{KSCN}$  bzw. 15 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (**3a** bzw. **3b**) in 20 mL Wasser wird 1 h unter Rühren auf 80°C erwärmt. Die Lösung, die  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{NH}_2\text{O})(\text{NCS})_4]^{2-}$  (**2**) enthält, wird nach Zugabe von 55 mL Ammoniumpolysulfid-Lösung [erhalten durch Einleitung von  $\text{H}_2\text{S}$  (ca. 1,5 h) in eine Suspension von 9 g Schwefel in einer wäßrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung (200 mL 25proz. Lösung mit 300 mL  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt)] – und für **3a** zusätzlich als Puffer 2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – in einem 300-mL-Erlenmeyerkolben (bei allen Operationen mit Uhrglas bedeckt) 1 d auf 50–55°C erwärmt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. – **3a**: Nach 2 w werden die ausgefallenen orange-rotten Kristalle als einziges Reaktionsprodukt (neben Schwefel) abfiltriert und mit Ethanol sowie  $\text{CS}_2$  gewaschen. (Ein eventuell nach 1 w vorhandener Niederschlag wird abfiltriert.) Ausbeute 1,0 g. – **3b**: Aufarbeitung wie bei der isostrukturellen Verbindung **3a**. Es scheiden sich aber neben den orange-rotten lanzettenförmigen Kristallen **3b** (an der Kontaktstelle Becherglas/Luft/Wasser-oberfläche) Schwefel (infolge höheren  $\text{NH}_4^+$ -Gehaltes der Lösung niedrigerer pH-Wert!) und das  $\text{NH}_4^+$ -Salz von **2** (**1b**) am Boden ab. Ausbeute (mechanisch abgetrennt) 0,1 g.

### Eine einfache und leistungsfähige Synthese acylierter Glycosylbromide aus Hydroxyglycol-estern\*

Von Frieder W. Lichtenthaler\*, Eckehard Cuny und Sabine Weprek

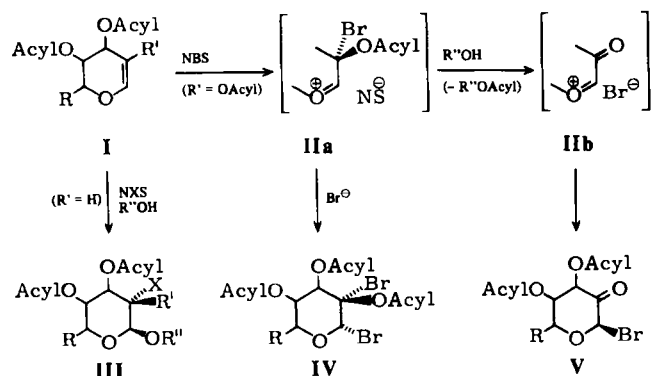
Professor Friedrich Cramer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzung von Glycol-estern mit *N*-Brom- oder *N*-Iodsuccinimid (NBS bzw. NIS) in Gegenwart eines Alkohols führt hochstereoselektiv zu Alkoxyhalogeniden (**I**→**III**,  $\text{R}'=\text{H}$ ), die sich als Zwischenprodukte bei der

[\*] Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dr. E. Cuny, S. Weprek  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Zuckerenolone, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: [5].

Synthese von 2-Desoxy- $\alpha$ -glycosiden bewährt haben<sup>[1]</sup>. Mit Hydroxyglycal-estern (I, R' = OAcyl) nimmt diese Reaktion (z. B. NBS/Methanol in Dichlormethan bei Raumtemperatur, 30 min) einen anderen Verlauf: Es werden nicht 2-Acyloxy-2-brom-glycoside (III, R' = OAcyl) erhalten, wie sie auch analog zur Bromierung I  $\rightarrow$  IIa  $\rightarrow$  IV<sup>[2]</sup> zu erwarten wären, sondern glatt und stereospezifisch  $\alpha$ -Glycosylbromide V, da das primär gebildete Bromaddukt IIa durch das O-Nucleophil (R''OH) nicht am anomeren C-Atom, sondern an der 2-Acyloxy-Gruppe angegriffen wird, was über Intermediat IIb zu V führt.



X = Br, I; R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OAc; Acyl = Acetyl(Ac), Benzoyl(Bz)

Gegenüber dem bisherigen Dreistufen-Verfahren zur Umwandlung von Hydroxyglycal-estern in  $\alpha$ -Glycosylbromide – Hydroxylaminolyse<sup>[3a]</sup>, Entoximierung<sup>[3b]</sup> und Photobromierung<sup>[3c]</sup> – erweist sich der auf der Sequenz I  $\rightarrow$  IIa  $\rightarrow$  IIb  $\rightarrow$  V aufbauende Einstufenprozess als verbesserte, allgemeine Methode (Tabelle 1): Nicht nur Monosaccharid-Derivate (1a–1d), sondern auch von Cellobiose und Lactose abgeleitete Verbindungen liefern die entsprechenden Ulosylbromide 2a–2f in 80–90% Ausbeute. Damit werden diese zum Aufbau von Oligosacchariden und als chirale Edukte für Naturstoffsynthesen günstig funktionalisierte Monosaccharide gut zugänglich.

Bemerkenswert unter den vielseitigen Reaktionen von Ulosylbromiden ist ihre leichte Rückführung auf die Glycal-Stufe durch Perkow-Reaktion<sup>[4]</sup>, wodurch pyranoide Enolphosphate wie 3b und 3c zugänglich werden, sowie ihre  $\beta$ -selektiv gestaltbare Alkoholyse. Silbercarbonat-induziert entstehen glatt  $\beta$ -Glycosidulose, z. B. 4a, das mit BH<sub>4</sub><sup>+</sup> einheitlich zum Isopropyl- $\beta$ -D-mannopyranosid (79%) reduziert wird; dies demonstriert das Synthesepotential der Ulosylbromide 2a–2f zum Aufbau  $\beta$ -D-Mannose-Reste enthaltender Oligosaccharide. Wird der Alkoholyse eine  $\beta$ -Eliminierung angeschlossen, z. B. durch Rühren mit Hydrogencarbonat in Aceton, entstehen glatt  $\beta$ -D-Enolglycoside (5a–5c), die vielseitig verwendbare chirale Synthesebausteine sind. Bei der durch Umsetzung mit Natriumacetat oder -benzoat primär erfolgenden  $\beta$ -selektiven Acidolyse von Ulosylbromiden wird die Eliminierung bereits unter den Reaktionsbedingungen ausgelöst; peracylierte  $\beta$ -D-Enolone wie z. B. 5d–5f sind damit erstmals präparativ befriedigend zugänglich.

5c ist ein Glycosid, 5f das Dibenzoat der  $\beta$ -D-Actinoseptose, einer im Antibiotikum Spectinomycin<sup>[6a]</sup> und in Pfeilgiftglycosiden des Uscharin-Typs<sup>[6b]</sup> vorkommenden 2,3-Diketohexose. Dies unterstreicht das Synthesepotential von Ulosylbromiden zum Aufbau derartiger Verbindungen und eröffnet die Möglichkeit, Calotropa-Cardenolide, in denen Zucker und Steroid-Aglycon gemäß Struktur 7 verknüpft sind<sup>[6b]</sup>, erstmals zu synthetisieren, denn die Alko-

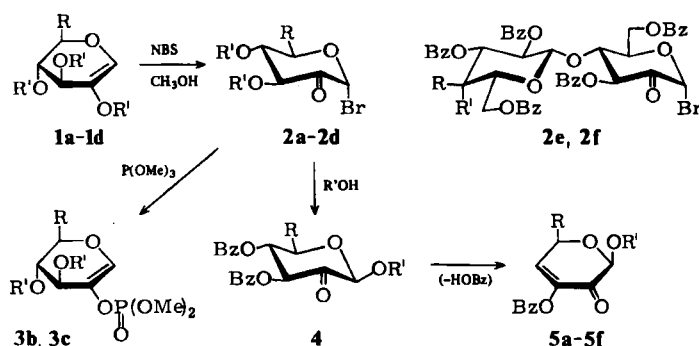
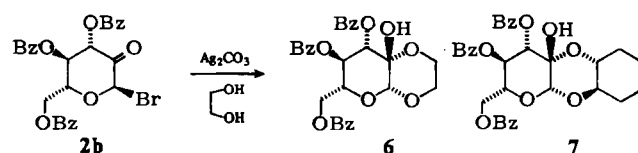


Tabelle 1. NBS/Methanol-induzierte Umwandlungen von Hydroxyglycal-estern 1 in Ulosylbromide 2 und Folgeprodukte: Bedingungen [a], Ausbeuten und physikalische Daten [b]. Ac = Acetyl, Bz = Benzoyl.

Edukt	Pro- dukt	R	R'	Bed. [a]	Ausb. [%]	Fp [°C]	$[\alpha]_D^{25}$ (c = 1, CHCl <sub>3</sub> )
1a	2a	CH <sub>2</sub> OAc	Ac	A	92	Sirup	+233.7
1b	2b	CH <sub>2</sub> OBz	Bz	A	89	179–180	+208.2
1c	2c	Me	Bz	A	83	125–126	+191.4
1d	2d	H	Bz	A	78	Sirup	+100.6
1e [c]	2e	—	—	A	82	amorph	+80.3
1f [c]	2f	—	—	A	79	amorph	+111.3
2b	3b	CH <sub>2</sub> OBz	Bz	B	93	106–107	–95.1
2c	3c	Me	Bz	B	85	115–116	–185.7
2b	4a	CH <sub>2</sub> OBz	CHMe <sub>2</sub>	C	85	110–111	–52.5
2b	4b	CH <sub>2</sub> OBz	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C	72	135–136	–46.6
2b	5a	CH <sub>2</sub> OBz	CHMe <sub>2</sub>	D	69	123–124	–118.1
2b	5b	CH <sub>2</sub> OBz	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	D	74	137–138	–116.0
2c	5c	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	D	84	103–104	–95.0
2b	5d	CH <sub>2</sub> OBz	Ac	E	68	145–147	–70.8
2b	5e	CH <sub>2</sub> OBz	Bz	E	86	104–105	–74.6
2c	5f	Me	Bz	E	76	82–83	–89.0
2b	6	—	—	F	76	181–182	–7.7
2b	7	—	—	F	72	amorph	–8.9

[a] A: 1 in Dichlormethan mit je 1.2 Moläquiv. Methanol und NBS 30 min, 25°C; Aufarbeitung durch Waschen mit 10% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und Wasser. – B: P(OMe)<sub>3</sub>, 10 min, 25°C. – C: Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Isopropylalkohol (1 Moläquiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.5 h, 25°C. – D: Rühren in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Feuchtigkeitsausschluß mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Isopropylalkohol (je 1.2 Moläquiv.) bzw. Cyclohexanol für 1.5 h bei 25°C, sodann NaHCO<sub>3</sub>/Aceton, 10 h, 25°C. – E: wasserfreies NaOAc bzw. NaOBz in Dimethoxyethan, 5 h, 25°C. – F: Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Glycol bzw. trans-1,2-Cyclohexandiol in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5 h, 20°C. – [b] Verbrennungsanalytische Daten, Molekulargewichte (FD/EI-MS) und NMR-Befunde sind in Einklang mit den zugeordneten Strukturen; typische <sup>1</sup>H-NMR-Daten (300 MHz in CDCl<sub>3</sub>): 2b [3c] und 2c [5]. – 3b: 7.05 (1-H), 6.00 (3-H), 5.72 (4-H), 4.80 (5-H), J<sub>3,4</sub> = J<sub>4,5</sub> = 3.6 Hz. – 4b: 5.22 (1-H), 5.98 (3-H), 5.92 (4-H), 4.52 (5-H), J<sub>3,4</sub> = 10.0, J<sub>4,5</sub> = 8.0 Hz. – 5a: 5.19 (1-H), 6.91 (4-H), 5.08 (5-H), J<sub>4,5</sub> = 3.5 Hz. – 5c: [5]. – 5e: 6.66 (1-H), 7.03 (4-H), 5.23 (5-H), J<sub>4,5</sub> = 3.2 Hz. – 5f: [5]. – 6: 4.85 (1-H), 5.22 (3-H), 5.86 (4-H), 4.10 (5-H), J<sub>3,4</sub> = J<sub>4,5</sub> = 9.9 Hz. – [c] 1e: Hepta-O-benzoyl-hydroxycellobial [3a]. – 1f: Hepta-O-benzoyl-hydroxylactal, Fp = 93–96°C,  $[\alpha]_D^{25}$  +52 (c = 1, CHCl<sub>3</sub>); Synthese analog 1e.

holyse mit Diolen (z. B. 2b  $\rightarrow$  6 und 2b  $\rightarrow$  7) führt nicht nur zum  $\beta$ -Glycosid, sondern unter formaler Anellierung eines Dioxanrings zum Cyclohemiketal.



Eingegangen am 15. Juli 1983 [Z 470]

- [1] K. Tatsuta, K. Fujimoto, M. Kinoshita, S. Umezawa, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 85; J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, *Synthesis* 1978, 696.
- [2] F. W. Lichtenthaler, T. Sakakibara, E. Oeser, *Carbohydr. Res.* 59 (1977) 47; *Chem. Ber.* 113 (1980) 471.
- [3] a) F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1425; b) F. W. Lichtenthaler, E. S. H. El Ashry, V. H. Göckel, *ibid.* 21 (1980) 1429; c) F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, *Angew. Chem.* 94 (1982) 643; *Angew.*

- Angew. Chem.* 95 (1983) Nr. 11