

- [1] Neuere Überblicke über die Chemie der [2_n]Cyclophane: a) V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 65; b) H. Hopf, J. Kleinschroth, *Angew. Chem.* 94 (1982) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 469; c) V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* 113 (1983) 87; d) H. Hopf in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *The Cyclophanes*, Academic Press, New York 1983, S. 521 ff; e) E. Heilbronner, Z. Yang, *Top. Curr. Chem.* 115 (1984) 1; f) F. Gerson, *ibid.* 115 (1984) 57.

[2] a) H. Hopf, C. Mlynek, S. El-Tamany, L. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6620; b) R. T. Swann, A. W. Hanson, V. Boekelheide, *ibid.* 108 (1986) 3324; c) H. Hopf, *Naturwissenschaften* 70 (1983) 349.

[3] M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1273.

[4] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 288.

[5] Zwei s-Indacenophan-Dianionen sind von Hafner et al. hergestellt worden; siehe P. Bickert, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1983.

[6] a) W. Huber, K. Müllen, O. Wennerström, *Angew. Chem.* 92 (1980) 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 624; b) K. Müllen, H. Unterberg, W. Huber, O. Wennerström, U. Norinder, D. Tanner, B. Thulin, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7514.

[7] R. Frim, F.-W. Raulfs, H. Hopf, M. Rabinovitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 174.

[8] J. Hücker, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig 1986.

[9] Alle neuen Verbindungen wurden durch NMR-, IR-, UV- und Massenspektren sowie Elementaranalysen charakterisiert.

[10] A. Manschreck, R. Frim, M. Rabinovitz, unveröffentlicht. Das ¹H-NMR-Spektrum des 12,14-Di-*tert*-butyl-benzol[*g*]chrysen-Dianions gleicht demjenigen der Benzol[*g*]chrysen-Einheit in ¹²⁰I in auffälliger Weise.

[11] H. Günther: *NMR Spectroscopy*, Wiley, New York 1980, S. 63–120.

[12] a) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5846; b) R. Schaefer, W. F. Schneider, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 966; c) H. Spiesecke, W. F. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1961, 468.

[13] a) A. Minsky, A. Y. Meyer, R. Poupko, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2164; b) A. Minsky, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *Tetrahedron* 41 (1985) 785.

[14] a) J. Weiser, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 96 (1984) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 623; b) B. Rosenau, C. Krieger, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2081; c) H. Vogler, L. Schanne, H. A. Staab, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1254.

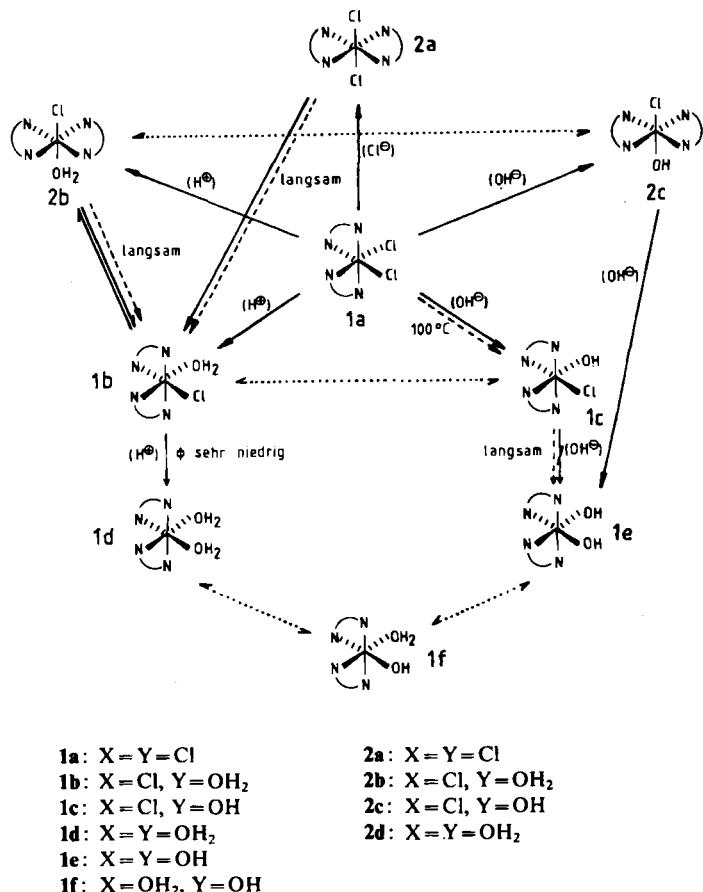
Photoisomerisierung von Bis(bipyridyl)rhodium(III)-Komplexen; Darstellung von *trans*-[Rh(bpy)₂YCl]ⁿ⁺, Y = Cl, H₂O**

Von Gerd Krüger, Stefan Wieland und Rudi van Eldik*

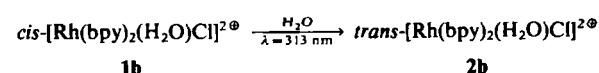
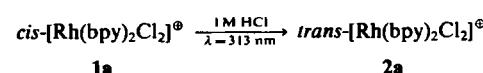
Untersuchungen an d⁶-Übergangsmetall-poly(pyridyl)-Komplexen haben zu grundlegenden Erkenntnissen der anorganischen Photochemie beigetragen^[1]. Art und Anordnung der Liganden können die photophysikalischen Eigenschaften und damit das photochemische Verhalten entscheidend beeinflussen. Demnach hat neben dem „tuning“ der Liganden^[2] auch ihre relative Lage im Komplex im Hinblick auf eine Erweiterung eines π -Systems große Bedeutung.

In oktaedrischen Komplexen $[M(bpy)_3XY]^{n\pm}$ mit zwei-zähnig koordinierten 1,4-Diazabutadienen vom Typ 2,2'-Bipyridyl (bpy) wurde die *trans*-Anordnung aufgrund der räumlichen Nähe der Protonen gegenüberliegender bpy-Liganden ($H-6\alpha$, $H-6\beta$ bzw. $H-6'\alpha'$, $H-6'\beta'$) lange für unwahrscheinlich gehalten^[3]. Die Bis(bipyridyl)-Komplexe der d⁸-Metallionen $Pd^{2\pm}$ und $Pt^{2\pm}$ mit vorwiegend quadratisch-planarer Umgebung begegnen den sterischen Zwängen durch Verzerrung entweder des MN_4 -Komplexeils oder der Liganden^[4].

Wie bei den sehr langsamten thermischen Austauschreaktionen wurde auch bei früheren Photolysen mit Rhodium(III)-Komplexen nach einleitender Anregung der Intraliganden-Zustände (**1a** mit $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$), LF-Zustände (**1a** mit Schulter bei $\lambda = 380 \text{ nm}$) oder eventueller $\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow \text{d}(\text{Rh})$ -CT-Zustände nur eine Photoaquatisierung unter Retention der *cis*-Konfiguration beobachtet¹⁵. In einer hochdruckkinetischen Untersuchung im Hinblick auf Reaktionsmechanismus und Quantenausbeute der Photolyse von **1a** wurde erstmalig außer auf die Photoaquatisierung auch auf eine eventuelle Neben- oder Folgereaktion mit ähnlichen stereochemischen Konsequenzen wie bei der *cis-trans*-Isomerisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ aufmerksam gemacht¹⁶.



Wir berichten nun anhand UV- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Befunde an Photolyselösungen von **1a-f** über eine lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung von Bis(bipyridyl)-Komplexen und die Isolierung der neuen Verbindungen **2a** Cl und **2b** (ClO_4)₂.



Die Charakterisierung der isolierten *trans*-Komplexsalze stützt sich (neben den Werten der Elementaranalysen) auf die deutliche Rotverschiebung der Absorptionsbanden der d-d-Übergänge gegenüber denen der *cis*-Komplexe sowie auf den Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *cis*- und

[*] Priv.-Doz. Dr. R. van Eldik, Dipl.-Chem. G. Krüger,
Dipl.-Chem. S. Wieland
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main '50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsförderung gefördert.

trans-Komplexen. Während die vier diastereotopen Pyridylringe der *cis*-Komplexe mit $X \neq Y$ im Prinzip 16 Signalgruppen ergeben, wird das Signalmuster der *trans*-Komplexe durch die nöhere Symmetrie auf das Grundmuster des freien 2,2'-Bipyridyls mit vier Signalgruppen reduziert. Rhodium ist somit das zweite Übergangsmetall mit bevorzugt oktaedrischer Umgebung, bei dem die Photosynthese den präparativen Zugang zu *trans*-Poly(bipyridyl)-Komplexen eröffnet.

Mit den rein dargestellten Perchloraten von **1a**, **1b**, **1d** wurde bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 313 nm und pH-Werten zwischen 2 und 13 ein Reaktionsverhalten gemäß Abbildung 1 beobachtet. Die thermischen Austauschreaktionen verlaufen bei 25°C weit langsamer als die photochemischen Austauschreaktionen und Photoisomerisierungen. Hauptprodukte der Bestrahlung von **1a** sind im gesamten pH-Bereich die *cis*-Monosubstitutionsprodukte: Während sich im sauren Medium ein photostationäres Gleichgewicht zwischen **1b** und **2b** einstellt, entstehen im alkalischen Bereich **1c** und **2c**, das zu **1e** weiterreagiert. Die Existenz von **2b** oder **2c** bestimmt in charakteristischer Weise das UV-Differenzenspektrum zwischen bestrahlter und unbestrahlter Lösung. Ein photochemischer Austausch des Chloroliganden in **1c** ließ sich nicht beobachten; bei **1b** verläuft er mit sehr geringer Quantenausbeute ϕ .

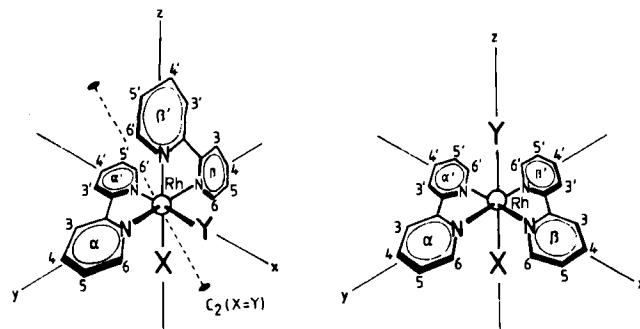


Abb. 1. Reaktionsschema der beobachteten Umwandlungen der Rhodium(III)-Komplexe bei 25°C (ohne Angabe der Ladungen): — photochemisch bei $\lambda = 313$ nm; - - - thermisch bei 25°C, wenn nichts anderes angegeben; Säure-Base-Gleichgewicht.

Die Photosubstitution von **2a** zu **1b** und die Photoisomerisierung von **1a** zu **2a** in Gegenwart eines Cl^- -Überschusses lassen eine gemeinsame Zwischenstufe vermuten, die durch die lichtinduzierte Dissoziation eines Chloroliganden entsteht. Entsprechend früheren Darlegungen^[7] führt dieser Schritt zu einem Gleichgewicht zwischen zwei angeregten, quadratisch-pyramidalen Zwischenstufen, die sich durch die Liganden in apicaler und basaler Position unterscheiden. Energetisch bevorzugt ist die Zwischenstufe, die den Liganden mit der geringeren σ -Donorstärke in apicaler Position enthält. Da für letztere die Reihenfolge $\text{Cl} < \text{H}_2\text{O} < \text{bpy} < \text{OH}$ gilt, erklärt dieses Modell sehr gut die gleichzeitige Entstehung von **1b** und **2b** bzw. von **1c** und **2c** bei der Photolyse von **1a** im sauren bzw. alkalischen Medium. Nimmt man an, daß koordiniertes Wasser wie bei anderen Rhodiumkomplexen photolabil ist, so wird auch verständlich, daß erst nach sehr langer Bestrahlungszeit von **2b** das Photoprodukt **2d** auftritt.

Wir schließen somit, daß sich auch anorganische Komplexe durch photochemische Reaktionen in sterisch gehinderte Isomere umwandeln lassen, die anders nicht erhältlich sind.

Arbeitsvorschriften

Die *Edukte* ergaben korrekte Elementaranalysen und passende UV- und ^1H -NMR-Spektren.

2a Cl: In 140 mL 1 M HCl werden 1.8 g **1a** Cl · 2 H_2O gelöst und bei 25°C in einer Duranglasapparatur mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150 Z1) durch einen zwischen 300 und 400 nm durchlässigen Filter unter Röhren 110 h bestrahlt. Das ausgefallene, sehr feinverteilte Produkt wird abgesaugt, aus 600 mL 0.01 M HCl umkristallisiert, nacheinander mit H_2O , EtOH und Et₂O gewaschen und im Wasserstrahlvakuum über CaCl_2 getrocknet. Man erhält in 36% Ausbeute gelbes **2a** Cl mit korrekten C-, H-, N-, Cl-Analysenwerten; ^1H -NMR (300 MHz, D_2O , Standard HDO ($\delta = 4.9$)): $\delta = 9.38$ (d, 4 H; H-6), 8.74 (d, 4 H, $J(3,4) = 7.5$ Hz; H-3), 8.57 (t, 4 H, $J(4,5) = 7.8$ Hz; H-4), 8.10 (t, 4 H, $J(5,6) = 5.7$ Hz; H-5); UV/VIS (H_2O): $\lambda_{\text{max}} = 250$ (sh) ($\epsilon = 21200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 307 (sh) (18900), 312.5 (19600), 326 (sh) (8780), 405 (103) nm.

2b (ClO_4)₂: Wie oben beschrieben werden 1.2 g **1b** (ClO_4)₂ · H_2O , gelöst in 100 mL H_2O , 45 h bestrahlt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, aus 120 mL 0.01 M HClO_4 umkristallisiert und wie oben gewaschen und getrocknet. Man erhält gelborangefarbenes **2b** (ClO_4)₂ (22%) mit korrekten C-, H-, N-, Cl-Analysenwerten; ^1H -NMR (300 MHz, D_2O , Standard HDO ($\delta = 4.9$)): $\delta = 9.43$ (d, 4 H; H-6), 8.79 (d, 4 H, $J(3,4) = 8.2$ Hz; H-3), 8.64 (t, 4 H, $J(4,5) = 7.8$ Hz; H-4), 8.14 (t, 4 H, $J(5,6) = 5.5$ Hz; H-5); UV/VIS (0.01 M HClO_4): $\lambda_{\text{max}} = 248$ (22900), 310 (20000), 323 (sh) (14300), 375 (100) nm.

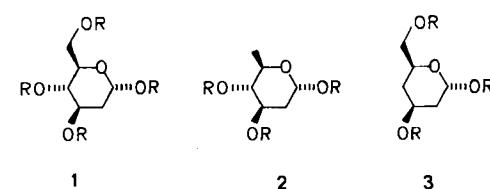
Eingegangen am 20. Oktober,
veränderte Fassung am 5. Dezember 1986 [Z 1955]

- [1] a) M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1345; b) K. Kalyanasundaram, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 511; c) C. Creutz, A. D. Keller, N. Sutin, A. P. Zipp, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3618.
- [2] P. C. Ford, *Rev. Chem. Intermed.* 2 (1979) 267.
- [3] E. D. McKenzie, *Coord. Chem. Rev.* 6 (1971) 187.
- [4] A. Hazell, A. Mukhopadhyay, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1647.
- [5] M. Muir, W.-L. Huang, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1831.
- [6] a) S. Wieland, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt am Main 1984; b) B. Durham, S. R. Wilson, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 600.
- [7] L. G. Vanquickenborne, A. Ceulemans, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 157.

Synthese von 2-Desoxyzuckern**

Von Bernd Giese*, Kay S. Gröniger, Tom Witzel,
Hans-Gert Korth und Reiner Sustmann

2-Desoxyzucker, insbesondere die Verbindungen **1**–**3** ($\text{R} = \text{H}, \text{Ac}$), die z. B. für den Aufbau von Compactin^[1], Oli-vomycin^[2] und Milbemycin^[3] benötigt werden, sind wichtige Zielmoleküle in der Naturstoffsynthese. Allerdings



war die Synthese von 2-Desoxyzuckern bislang recht aufwendig; sie ließen sich z. B. aus Glycosylhalogeniden durch reduktive Eliminierung zu Glycalen, deren Solvomercurierung und anschließende Demercurierung mit

[*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Ing. K. S. Gröniger, Dipl.-Ing. T. Witzel
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Dr. H.-G. Korth, Prof. Dr. R. Sustmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5, D-4300 Essen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.