

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 höhere 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 .

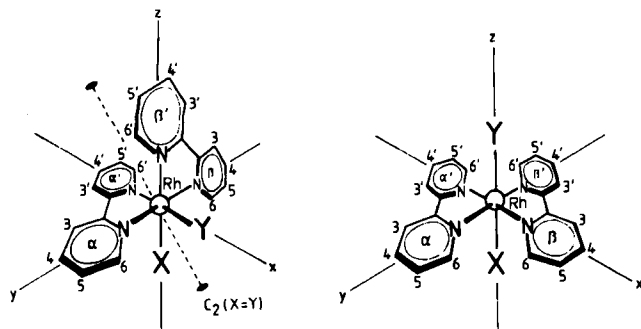


Abb. 1. Reaktionsschema der beobachteten Umwandlungen der Rhodium(III)-Komplexionen bei 25°C (ohne Angabe der Ladungen): — photochemisch bei $\lambda = 313$ nm; ----- thermisch bei 25°C, wenn nichts anderes angegeben; Säure-Base-Gleichgewicht.

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** $\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 Rühren 110 h bestrahlt. Das ausgefallene, sehr feinverteilte Produkt wird abgesaugt, aus 600 mL 0.01 M HCl umkristallisiert, nacheinander mit H_2O , EtOH und Et_2O 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 $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 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.

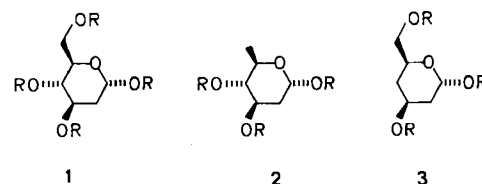
Eingegangen am 20. Oktober, veränderte Fassung am 5. Dezember 1986 [Z 1955]

- [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. Gröninger, 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], Olivomycin^[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. Gröninger, 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.