

*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  $\phi$ .

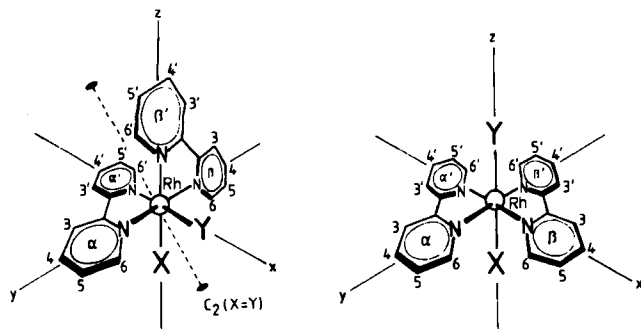


Abb. 1. Reaktionsschema der beobachteten Umwandlungen der Rhodium(III)-Komplexionen bei 25°C (ohne Angabe der Ladungen): — photochemisch bei  $\lambda = 313$  nm; ----- thermisch bei 25°C, wenn nichts anderes angegeben; ..... Säure-Base-Gleichgewicht.

Die Photosubstitution von **2a** zu **1b** und die Photoisomerisierung von **1a** zu **2a** in Gegenwart eines  $\text{Cl}^-$ -Überschusses lassen eine gemeinsame Zwischenstufe vermuten, die durch die lichtinduzierte Dissoziation eines Chloroliganden entsteht. Entsprechend früheren Darlegungen<sup>[7]</sup> 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  $\sigma$ -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 <sup>1</sup>H-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  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Wasserstrahlvakuum über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Man erhält in 36% Ausbeute gelbes **2a** Cl mit korrekten C-, H-, N-, Cl-Analysenwerten; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 250$  (sh) ( $\epsilon = 21200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 307 (sh) (18900), 312.5 (19600), 326 (sh) (8780), 405 (103) nm.

**2b** ( $\text{ClO}_4$ )<sub>2</sub>: Wie oben beschrieben werden 1.2 g **1b** ( $\text{ClO}_4$ )<sub>2</sub>  $\cdot \text{H}_2\text{O}$  gelöst in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 45 h bestrahlt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, aus 120 mL 0.01 M  $\text{HClO}_4$  umkristallisiert und wie oben gewaschen und getrocknet. Man erhält gelborangefarbenes **2b** ( $\text{ClO}_4$ )<sub>2</sub> (22%) mit korrekten C-, H-, N-, Cl-Analysenwerten; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 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  $\text{HClO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 248$  (22900), 310 (20000), 323 (sh) (14300), 375 (100) nm.

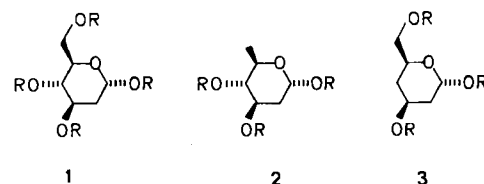
Eingegangen am 20. Oktober, veränderte Fassung am 5. Dezember 1986 [Z 1955]

- [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** ( $R = \text{H}, \text{Ac}$ ), die z. B. für den Aufbau von Compactin<sup>[1]</sup>, Olivomycin<sup>[2]</sup> und Milbemycin<sup>[3]</sup> benötigt werden, sind wichtige Zielmoleküle in der Naturstoffsynthese. Allerdings

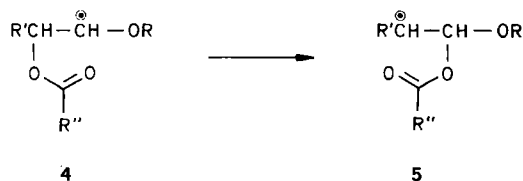


war die Synthese von 2-Desoxyzuckern bislang recht aufwendig; sie ließen sich z. B. aus Glycosylhalogeniden durch reduktive Eliminierung zu Glycalen, deren Solvomercurierung und anschließende Demercurierung mit

[\*] 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.

NaBH<sub>4</sub> herstellen<sup>[4]</sup>. Wir haben nun eine neue Methode ausgearbeitet, mit der Glycosylhalogenide direkt in die 2-Desoxyzucker überführt werden können. Sie beruht auf der schnellen und irreversiblen Wanderung der Acyloxygruppe im  $\beta$ -Acyloxyalkylradikal **4** unter Ausbildung des Acyloxyalkylradikals **5**<sup>[5]</sup>.



Erzeugt man Glycosylradikale durch Halogenabstraktion aus den entsprechenden Glycosylhalogeniden<sup>[6]</sup>, können die umgelagerten Radikale abgefangen werden, wenn die Konzentration an Bu<sub>3</sub>SnH niedrig ist. So entstehen bei 12stündigem Zutropfen einer 0.2 molaren Bu<sub>3</sub>SnH-Lösung zu 0.05 molaren Lösungen der Glucosylbromide **6** (R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in siedendem Benzol in Gegenwart von 10 mol-% Azobisisobutyronitril (AIBN) die 2-Desoxyzucker **7** in 80–95% Ausbeute. Analog reagieren Galactosyl-, Allosyl- und Xylosylbromide in 70–85% Ausbeute zu den umgelagerten Reduktionsprodukten **8–10** (Tabelle 1)<sup>[7]</sup>.

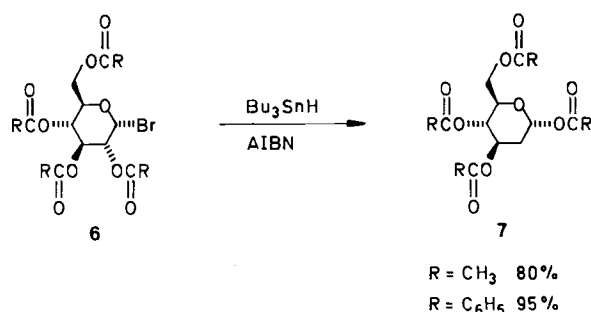
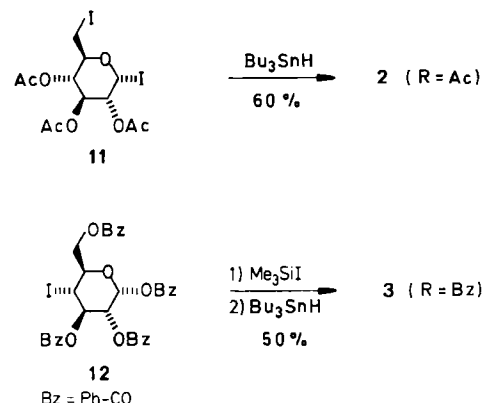


Tabelle 1. Synthese von 2-Desoxyzuckern aus Glycosylbromiden.

Glycosylbromid	2-Desoxyzucker	Ausb [%]
		70
		70
		85

Die Desoxyzucker **2** und **3** lassen sich aus den entsprechenden Dihalogeniden herstellen: Bei der Reduktion des 1,6-Diodids **11** entsteht zu 60% der Desoxyzucker **2** (R=Ac). Für die Synthese von **3** (R=Bz) wurde die

4-Iodglucose **12** mit Trimethylsilyliodid am anomeren C-Atom iodiert und in situ mit Bu<sub>3</sub>SnH reduziert. Hierbei wandert nur die Acetoxygruppe an C-2 nach C-1, nicht dagegen die an C-3 nach C-4.



Diese neue Synthesemethode eröffnet somit einen kurzen und allgemein anwendbaren Zugang zur Stoffklasse der 2-Desoxyzucker.

Eingegangen am 7. November,  
ergänzte Fassung am 18. Dezember 1986 [Z 1982]

- [1] T. Rosen, M. J. Taschner, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3994; P. A. Grieco, R. Lis, R. E. Zelle, J. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5908; G. E. Keck, D. F. Kachensky, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2487.
- [2] W. R. Roush, J. A. Straub, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3349, zit. Lit.
- [3] R. Baker, R. H. O. Boyes, D. M. P. Broom, J. A. Devlin, C. J. Swain, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 829, zit. Lit.
- [4] Dies ist auch Teil einer auf den Verfahren in [1] basierenden industriellen Synthese von Compactin, für die große Mengen an Zn und Hg benötigt werden.
- [5] Die Wanderung von Acyloxygruppen in offenkettigen Radikalen wurde von Ingold et al. sowie Beckwith et al. untersucht: L. R. C. Barclay, J. Luszyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1793; S. Saebo, A. L. J. Beckwith, L. Radom, *ibid.* **106** (1984) 5119. Sie erhielten Umlagerungsgeschwindigkeiten zwischen 10<sup>2</sup> und 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> (75°C). Damit ist die Umlagerung um mindestens zwei Zehnerpotenzen langsamer als die H-Übertragung von Bu<sub>3</sub>SnH auf Alkylradikale: C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *ibid.* **103** (1981) 7739. Zur Wanderung der Acyloxygruppe in Glucosylradikalen siehe B. Giese, J. Dupuis, K. Gröninger, T. Haßkerl, T. Witzel in H. G. Viehe (Hrsg.): *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 283.
- [6] J. Dupuis, B. Giese, D. Ruegge, H. Fischer, H. G. Korth, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 896.
- [7] Die Strukturen der noch nicht beschriebenen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch bestimmt: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): **2** (R=Ac):  $\delta$ =1.19 (d, 3 H, *J*(5,6)=6.2 Hz; H-6), 1.92 (ddd, 1 H, *J*(1,2a)=3.6, *J*(2a,2e)=13.5, *J*(2a,3)=12.0 Hz; H-2a), 2.03, 2.07, 2.12 (je s, je 3 H; OAc), 2.25 (ddd, 1 H, *J*(1,2e)=1.5, *J*(2e,3)=5.3 Hz; H-2e), 3.94 (dq, 1 H, *J*(4,5)=9.8 Hz; H-5), 4.80 (t, 1 H, *J*(3,4)=9.8 Hz; H-4), 5.25 (ddd, 1 H; H-3), 6.19 (dd, 1 H; H-1); **3** (R=Bz):  $\delta$ =1.86 (q, 1 H, *J*(3,4a)=*J*(4a,5)=*J*(4a,4e)=11.2 Hz; H-4a), 2.19 (ddd, 1 H, *J*(1,2a)=3.5, *J*(2a,3)=11.2, *J*(2a,2e)=12.5 Hz; H-2a), 2.42–2.48 (m, 2 H; H-2e, H-4e), 4.38–4.48 (m, 3 H; H-5, H-6, H-6'), 5.68 (ddt, 1 H, *J*(2e,3)=*J*(3,4e)=4.7 Hz; H-3), 6.69 (br. d, 1 H, *J*(1,2e)<1.0 Hz; H-1), 8.18–7.28 (m, 15 H; 3 OBz); **9**:  $\delta$ =2.03, 2.08, 2.11, 2.13 (je s, je 3 H; OAc), 2.12–2.38 (m, 2 H; H-2), 4.14 (dd, 1 H, *J*(5,6)=2.0, *J*(6,6')=12.2 Hz; H-6), 4.34 (dd, 1 H, *J*(5,6')=4.3 Hz; H-6'), 4.42 (ddd, 1 H, *J*(4,5)=10.2 Hz; H-5), 4.97 (dd, 1 H, *J*(3,4)=3.1 Hz; H-4), 5.40 (q, 1 H, *J*(2,3)=3.2 Hz; H-3), 6.16 (d, 1 H, *J*(1,2a)=3.0 Hz, *J*(1,2e)<1.0 Hz; H-1); **10**:  $\delta$ =1.91 (ddd, 1 H, *J*(1,2a)=3.3, *J*(2a,3)=9.8, *J*(2a,2e)=13.6 Hz; H-2a), 2.14, 2.09, 2.08 (je s, je 3 H; OAc), 2.25 (ddd, 1 H, *J*(2e,3)=4.9, *J*(1,2e)=3.3 Hz; H-2e), 3.74 (dd, 1 H, *J*(4,5a)=9.0, *J*(5a,5e)=11.6 Hz; H-5a), 3.94 (dd, 1 H, *J*(4,5e)=4.9 Hz; H-5e), 4.93 (ddd, 1 H, *J*(3,4)=8.8 Hz; H-4), 5.28 (ddd, 1 H; H-3), 6.14 (t, 1 H; H-1).