

## Redox-Intercalationsreaktionen von $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von Jack W. Johnson\* und Allan J. Jacobson

$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[1]</sup>, eine Verbindung mit Schichtstruktur, reagiert mit Neutralliganden wie Pyridin zu Intercalationsverbindungen, in denen der Ligand direkt an die Metallatome der Wirtsschichten koordiniert ist<sup>[2]</sup>. Da  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  leicht reduzierbare  $\text{V}^{5+}$ -Ionen enthält, zeigt es – wie auch die reduzierbaren binären Oxide und die Schichtdichalkogenide<sup>[3]</sup> – Redox-Intercalationsreaktionen.

$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde mit vielen milden, wässrigen Reduktionsmitteln umgesetzt. Im Verlauf der Reduktion werden Kationen zwischen den Schichten eingelagert. Dabei wird die tetragonale Struktur des Gitters<sup>[1]</sup> erhalten; der  $a$ -Wert bleibt mit ca. 6.2 Å praktisch konstant, während sich der  $c$ -Wert entsprechend der Vergrößerung des Schichtabstands verändert.

Als geeignetes Reduktionsmittel für die Intercalation der meisten ein- und zweiwertigen Kationen erwies sich das Iodid-Ion [Gl. (a)]; es können aber auch andere wässrige Reduktionsmittel einschließlich  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  verwendet werden. In Tabelle 1 ist eine Reihe von Verbindungen  $\text{A}_x\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , die mit der Iodidmethode hergestellt wurden, aufgeführt.  $\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  reagiert ähnlich wie  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[4]</sup>.

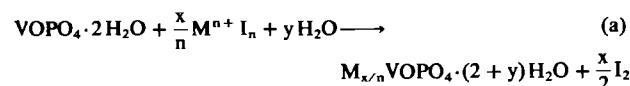


Tabelle 1. Intercalationsverbindungen  $\text{A}_x\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , die durch Redox-Intercalation mit Iodiden in wässriger Lösung hergestellt wurden [5].

A	x	y	c [Å]
Li	1.0	2.1	6.41
Na	0.26	2.0	6.70
Na	0.46	2.0	6.52
Na	0.68	2.0	6.53
K	0.69	1.5	6.38
Rb	0.51	1.8	6.48
Cs	0.25	1.8	6.87
Cs	0.50	1.8	7.06
Mg	0.19	3.5	9.79
Ni	0.23	2.9	9.18 (6.61)
$\text{NH}_4$	0.48	2.0	6.76
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$	0.33	2.0	ca. 9.2

Das Ausmaß der Reduktion (x in  $\text{A}_x\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) hängt von den Reaktionsbedingungen und dem Metallkation ab. Bei Lithium wird eine vollständige Reduktion von  $\text{V}^{5+}$  zu  $\text{V}^{4+}$  erreicht (x = 1); im allgemeinen ist jedoch  $x < 1$ . Bei Variation von x treten sowohl zweiphasige als auch einphasige Bereiche auf; die Intercalation von  $\text{Na}^+$ -Ionen führt z. B. zu zwei nicht-stöchiometrischen Phasen mit  $0.16 < x < 0.33$  und  $0.48 < x < 0.68$ . Der Schichtabstand bei den Natriumphasen beträgt 6.70 bzw. 6.52 Å. Dies entspricht einer Abstandsverringerung zwischen den Schichten (in  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beträgt der Abstand 7.4 Å), eine Folge der starken elektronischen Wechselwirkung zwischen Kationen und negativ geladenen Schichten. Der Wassergehalt (y) der Intercalationsverbindungen mit einwertigen Kationen schwankt bei normaler Luftfeuchtigkeit zwischen 1.8 und 2.1  $\text{H}_2\text{O}/\text{VOPO}_4$ ; dieser Wert ist umso geringer, je größer das Kation ist. Bei kleinen zweiwertigen

Kationen, deren Ladungs/Radius-Verhältnis größer als 2.59 e Å<sup>-1</sup> ist, werden zwei definierte Hydrate gebildet; von  $\text{Ni}_{0.23}\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  gibt es z. B. zwei Hydrate mit einem Schichtabstand von 6.61 bzw. 9.18 Å. Organische und organometallische Kationen wie  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  und  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$  werden ebenfalls in  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eingelagert, doch sind die Produkte weniger kristallin.

Die Intercalationen in  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  führen zu lokalisierten  $\text{V}^{4+}$ -Gitterplätzen. Das IR-Spektrum von  $\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zeigt nur eine von der  $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingung herrührende Bande bei 1010 cm<sup>-1</sup>, während das von  $\text{Na}_{0.5}\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zwei Banden (1013 und 992 cm<sup>-1</sup>;  $\text{V}^{5+} = 0$ ,  $\text{V}^{4+} = 0$ ) enthält. Im IR-Spektrum von  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  überlagern die Phosphatbanden die der  $\text{V}=\text{O}$ -Schwingung. Dies sind die ersten Einlagerungsreaktionen durch Elektronen/Ionen-Transfer, bei denen die übertragenen Ladungen so stark lokalisiert sind, daß der Prozeß zwar chemisch, nicht aber elektrochemisch abläuft<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 20. Januar 1983 [Z 247]

[1] G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 338 (1965) 266; H. R. Tietze, *J. Aust. Chem.* 34 (1981) 2035; M. Tachez, F. Theobald, J. Bernard, A. W. Hewat, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982) 291.

[2] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. F. Brody, S. M. Rich, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3820; J. W. Johnson, A. J. Jacobson, S. M. Rich, J. F. Brody, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982) 420.

[3] R. Schöllhorn "Solvated Intercalation Compounds of Layered Chalcogenide and Oxide Bronzes" in M. S. Whittingham, A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1982, S. 315–360; R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983.

[4] Die Reaktion findet bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten statt; dabei färben sich die suspendierten gelben  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen aufgrund der Bildung von  $\text{V}^{4+}$  grün, und der Überstand wird durch das entstehende  $\text{I}_3^-$  rotbraun. Die Menge an Lösungsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sollte so klein wie möglich gehalten werden, da  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wasserlöslich ist. Das strukturell verwandte  $\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (N. G. Chernorukov, N. P. Egorov, I. A. Korshunov, *Zh. Neorg. Khim.* 23 (1978) 2672) reagiert ähnlich, allerdings unter Bildung brauner Intercalationsverbindungen. Versuche zur elektrochemischen Einlagerung waren wegen der geringen Leitfähigkeit von Wirt- und Intercalationsverbindung erfolglos.

[5] Die Verbindungen sind in der Regel gut kristallin. Die experimentell bestimmten Schichtabstände sind gleich der tetragonalen c-Achse oder – bei Vorliegen einer Kationenordnung –  $c/2$ . Die Abstände hängen von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Aktivität ab; die in Tabelle 1 angegebenen Werte wurden unter normalen Laboratoriumsbedingungen gemessen. x und y wurden durch Mikroanalyse, Redox-Titration und Thermogravimetrie bestimmt.

## Das Tricyclo[9.3.1.0<sup>3,8</sup>]pentadecan-System – einfache Synthese des Taxangerüsts mit einem aromatischen C-Ring\*\*

Von Kenneth J. Shea\* und Peter D. Davis

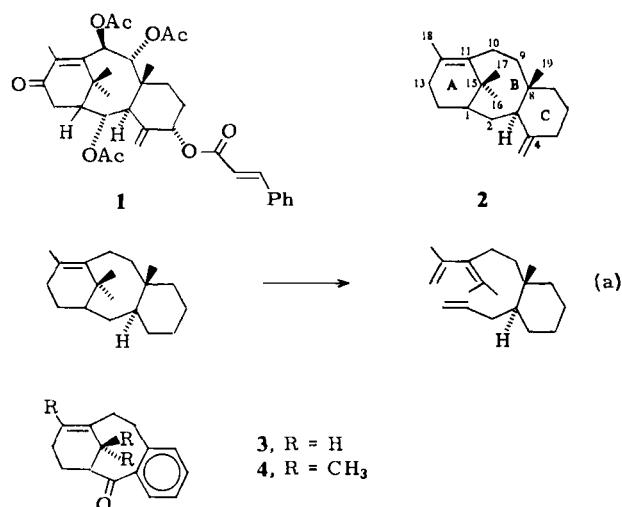
Taxane, zu denen auch Taxusin 1 gehört, sind Naturstoffe, die in der Eibe (*Taxus baccata*), im japanischen *Taxus cuspidata* und in verwandten Spezies (Taxaceae) vorkommen<sup>[1]</sup>. Das Kohlenstoffgerüst der Taxane, 2, enthält die neuartige anellierte-überbrückte Tricyclo[9.3.1.0<sup>3,8</sup>]pentadecan-Einheit mit einer Brückenkopf-Doppelbindung (C11–C12) und einem trimethylierten Ring A. Keines der Taxane konnte bisher synthetisiert werden<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über einen Zugang zum Taxangerüst durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion vom Typ II [Reaktionsgleichung (a)]. Um die Gangbarkeit dieses Weges zu de-

[\*] Prof. Dr. K. J. Shea, Dr. P. D. Davis  
Department of Chemistry, University of California  
Irvine, CA 92717 (USA)

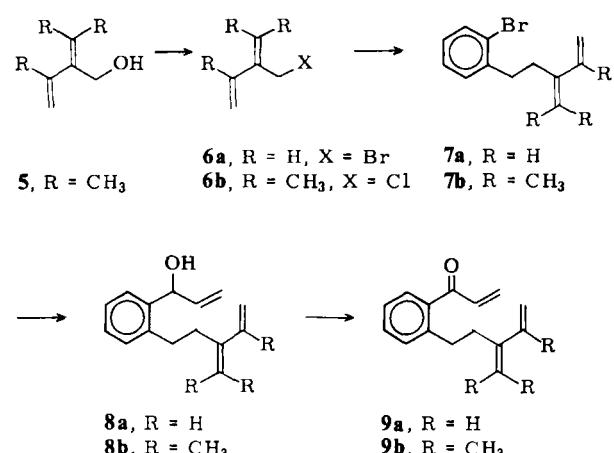
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Petroleum Research Foundation unterstützt. Prof. P. Lilly, University of Massachusetts, danken wir für eine Probe des Dienols 5.

[\*] Dr. J. W. Johnson, Dr. A. J. Jacobson  
Corporate Research Science Laboratories,  
Exxon Research and Engineering  
P.O. Box 45, Linden, NJ 07036 (USA)

monstrieren, synthetisierten wir die aromatischen Taxan-derivate **3** und **4**.



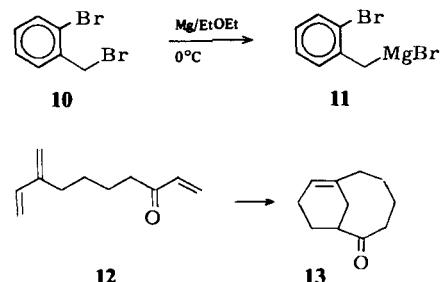
Die entscheidenden Zwischenstufen der Synthese sind die Trienone **9a** und **9b** (Schema 1), die durch Umsetzung des Grignard-Reagens **11** – hergestellt aus dem Dibromid **10** – mit den Butadienderivaten **6a** bzw. **6b** erhalten werden. Das Dien **7a** entsteht in Tetrahydrofuran (THF) in 54% Ausbeute aus dem 2-Brommethyl-1,3-butadien **6a** und **11**. Um zu dem Taxanderivat **4** zu gelangen, wird der Alkohol **5** nach Meyers in quantitativer Ausbeute in das Chlorid **6b** umgewandelt<sup>[9]</sup>. **6b** ergibt durch Umsetzung mit **11** (**6b** : **11** = 1 : 2) in THF das Dien **7b** (43%). Der Dienophilteil wird in zwei Stufen in **7** eingeführt: Metallierung (*s*BuLi, -78 °C) und Reaktionen mit Acrolein zu **8** und deren Oxidation mit Pyridiniumdichromat in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt die Trienone **9a** (50%) bzw. **9b** (63%).



Schema 1.

Wird eine 1 M Lösung von **9a** 1 h in Xylool auf 185 °C erhitzt, so erhält man nach Säulenchromatographie ein Produkt (70%), dessen spektroskopische Daten mit der Struktur **3** in Einklang sind. **9a** ist um den Faktor 10<sup>6</sup> reaktiver als das nicht-benzoanellierte Derivat **12** [ $t_{1/2}(9a) = 1$  h (65 °C);  $t_{1/2}(12) = 15$  h (155 °C)]. Dieser mit der Benzoanellierung einhergehende enorme Reaktivitätsanstieg ist wahrscheinlich ein allgemeines Phänomen bei intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen.

**9b** wandelt sich beim Erhitzen (Xylool, 0.1 M, 155 °C, 93 h) in 70% Ausbeute in das Cycloaddukt **4** um. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält drei Signale für Methylgruppen (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS:  $\delta = 1.29, 1.10$  und 0.70). Das  $sp^3$ -



Brückenkopf-C-Atom ergibt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Dublett bei sehr tiefem Feld (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS:  $\delta = 62.9$ ); gegenüber dem entsprechenden Signal von **3** ist es um 14.4 ppm tieffeldverschoben. Die Ursache dafür ist der  $\beta$ -Effekt der geminalen CH<sub>3</sub>-Gruppen an C-15<sup>[14]</sup>; dieser Befund beweist die Regiospezifität der intramolekularen Cycloaddition.

Eingegangen am 12. Januar 1983 [Z 239]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl. 1983, 564-570*

- [1] a) B. Lythgoe in R. H. Manske: *The Alkaloids. Vol. X*. Academic Press, New York 1968, S. 597; b) K. Nakanishi, T. Goto, S. Ito, S. Natori, S. Nozoe: *Natural Products Chemistry. Vol. 1*. Kodansha-Academic Press, Tokio 1974, S. 281-284; c) R. W. Miller, *J. Nat. Prod.* 43 (1980) 425.
- [5] Neuere Arbeiten zum Problem der Taxan-Synthesen: A. S. Kende, M. Benechie, D. P. Curran, P. Fludzinski, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4513; B. M. Trost, H. Hiemstra, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 886; S. F. Martin, J. B. White, R. Wagner, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3192.
- [9] a) Der Alkohol **5** wird durch Diisobutylaluminiumhydrid-Reduktion des entsprechenden Dienesters (I. Alkonyi, D. Szabo, *Chem. Ber.* 100 (1967) 2773) (90%) oder durch En-Reaktion von Tetramethylallen und Formaldehyd (R. C. Blume, US-Pat. 3 806 551 (1974) und 3 880 669 (1975), DuPont; *Chem. Abstr.* 81 (1975) 3344 bzw. 82 (1975) 172 295) erhalten.
- [14] F. W. Wehrli, T. Wirthlin: *Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra*. Heyden, London 1978, S. 22.

## Twist-Konformation von Tetrahydrofuran im Kristall\*\*

Von Peter Luger\* und Jürgen Buschmann

Die bevorzugte Konformation von Tetrahydrofuran, einem Grundkörper der Kohlenhydrate und anderer bedeutender biologischer Verbindungen, ist bis heute nicht bekannt. Es gibt zwar theoretische und experimentelle Arbeiten zu dieser Frage, doch geben sie letztlich keine endgültige Antwort. Nach Kraftfeld<sup>[11]</sup> und ab-initio-Berechnungen<sup>[2]</sup> sollte die Twist-Form (C<sub>2</sub>) energetisch bevorzugt sein, die Envelope-Form (C<sub>s</sub>) ist jedoch nur wenig instabiler (1 kcal/mol). Experimentelle Untersuchungen wie etwa Elektronenbeugungsmessungen<sup>[3,4]</sup> geben Hinweise auf nahezu freie Pseudorotation in der Gasphase, ohne jedoch statische Formen definitiv auszuschließen.

Wir haben nun die Konformation im Kristall durch Röntgenstrukturanalyse bei -170 °C und -125 °C bestimmt. Tetrahydrofuran (THF) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 4 Molekülen in der Elementarzelle (Gitterkonstanten bei -170 °C:  $a = 607.6(9)$ ,  $b = 891.4(9)$ ,  $c = 774.3(11)$  pm,  $\beta = 106.11(12)$ °; bei -125 °C:  $a = 618.6(2)$ ,  $b = 894.0(2)$ ,  $c = 783.5(2)$  pm,  $\beta = 106.41(2)$ °). Da ein DTA-Diagramm zwischen +20 °C und -140 °C unterhalb des Schmelzpunktes kein weiteres

[\*] Prof. Dr. P. Luger, Dr. J. Buschmann  
Institut für Kristallographie,  
Fachbereich Chemie der Freien Universität  
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. W. Dreißig sei für die Mitarbeit bei der Diffraktometermessung gedankt.