

C-8 notwendig; dazu ist eine Trennung der Stereoisomere **12** und **13** nicht erforderlich.

Die Oxygenierung des aus **12/13** erhältlichen Enolats (Dimethylformamid, Kalium-*tert*-butoxid, -20°C) in Gegenwart von Triethylphosphit führt zu einem Gemisch aus (\pm)-6-Desoxycarminomycinon **2a** (11%) und dem Epimer **14** (32%), das sich mit Trifluoressigsäure äquilibrieren lässt (**2a** : **14** = 8 : 1)^[3]. Die spektroskopischen Daten von racemischem **2a** ($\text{Fp} = 215\text{--}216^\circ\text{C}$) stimmen mit Literaturwerten überein^[8]. (\pm)-**2a** verhält sich chromatographisch wie optisch aktives 6-Desoxycarminomycinon ($\text{Fp} = 176\text{--}177^\circ\text{C}$), das durch Methyletherspaltung (AlCl_3) aus natürlichem 6-Desoxydaunomycinon **2b**^[2] gewonnen wurde^[28].

Eingegangen am 7. Juli 1983 [Z 455]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1267–1282

- [2] F. Arcamone, G. Cassinelli, F. Di Matteo, S. Forenza, M. C. Ripamonti, G. Rivola, A. Vigevani, J. Clardy, T. McCabe, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1462.
- [3] H. Sekizaki, M. Jung, J. M. McNamara, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7372.
- [5] F. Arcamone: *Doxorubicin*, Academic Press, New York 1981.
- [8] A. S. Kende, S. D. Boettger, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2799.
- [18] K. Krohn, W. Baltus, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1579.
- [28] Anmerkung bei der Korrektur: **2a** wurde auch als Naturstoff gefunden: G. Cassinelli, G. Rivola, D. Ruggieri, F. Arcamone, A. Grein, S. Merli, C. Spalla, A. M. Casazza, A. Di Marco, G. Pratesi, *J. Antibiot.* **35** (1982) 176.

SbF $^{2+}$ als Lewis-Säure in Na(SbF)PO₄·nH₂O (n=2-4) und NH₄(SbF)PO₄·H₂O

Von Rainer Mattes* und Klaus Holz

SbF₃ bildet mit zahlreichen sauerstoffhaltigen Verbindungen Addukte, wobei es sich als Lewis-Säure verhält; untersucht wurden z. B. die Addukte mit Alkalimetall- oder Ammonium-sulfaten und -nitraten. Kürzlich wurden auch Verbindungen mit SbF $^{2+}$ -Gruppen beschrieben,

nämlich M I (SbF₂)SO₄ mit M I = Rb, Cs^[3], K(SbF₂)HPO₄^[4] sowie (SbF₃·SbF₅)₂^[5]. Aus wäßrigen 0.1–0.3 M Lösungen von SbF₃ und NaH₂PO₄ bzw. NH₄H₂PO₄ kristallisieren nach Filtration vom sofort ausgefallenen Niederschlag die neuartigen Verbindungen Na(SbF)PO₄·nH₂O (n=2-4) **1** und NH₄(SbF)PO₄·H₂O **2**. Sie enthalten die bisher nicht bekannte SbF $^{2+}$ -Gruppe, die koordinativ nur wenig abgesättigt und daher eine sehr starke Lewis-Säure ist.

Röntgen-Strukturanalysen an **1** und **2** ergaben, daß beide Verbindungen in hochsymmetrischen, fast identischen Schichtstrukturen kristallisieren. Die vier Sauerstoffatome der Anionen PO₄³⁻ sind jeweils an verschiedene SbF $^{2+}$ -Gruppen gebunden. Die Antimonatome sind oktaedrisch koordiniert, betrachtet man das stereochemisch aktive 5s-Elektronenpaar als sechsten Liganden. Der Sb–F-Abstand beträgt 193.4(4) pm in **1** und 192.3(4) pm in **2**, die Sb–O-Abstände variieren von 216 bis 220 pm. Aufgrund des höheren Platzbedarfs für das freie Elektronenpaar sind alle F–Sb–O-Winkel kleiner als 79°. PO₄-Tetraeder und SbFO₄-Oktaeder bilden, über die Sauerstoffatome vernetzt, Schichten mit tetragonaler Symmetrie, in denen die Fluoratome abwechselnd nach oben und unten orientiert sind. Mit VOPO₄·2H₂O und NbOPO₄·3H₂O sind erst zwei weitere Beispiele für das hier verwirklichte, einfache Strukturprinzip (Fig. 1), die abwechselnde Verknüpfung von Tetraedern und Oktaedern über je vier Ecken zu ebenen Schichten, bekannt. Diese Verbindungen interessieren wegen ihres Intercalationsverhaltens^[6].

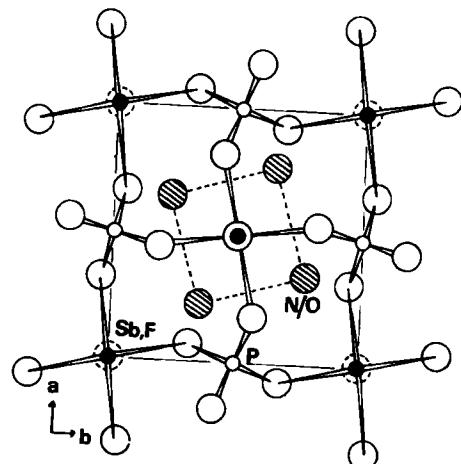


Fig. 1. Struktur einer Schicht von **2** im Kristall (gefüllte Kreise: Sb; F liegt über oder unter Sb). Raumgruppe I4, $a = 656.5(2)$, $c = 1439.8(5)$ pm, $Z = 4$; 646 Reflexe mit $F > 3.92\sigma(F)$, 46 Parameter, $R = 0.025$, $R_w = 0.035$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50609, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Schichten sind in **1** und **2** unterschiedlich gestapelt. Der innenzentrierten Elementarzelle entsprechend stehen in **2** die Fluoratome und freien Elektronenpaare benachbarter Schichten gegeneinander. Der Schichtabstand (1/2 der c -Achse) beträgt 714.9(3) pm. Zwischen den Schichten befinden sich, statistisch über eine Punktlage verteilt, die NH $^+$ -Ionen und die H₂O-Moleküle. Sie bilden über N–H...O-Wasserstoffbrücken der Länge 290.0(8) pm cyclische Gruppen (NH $_4$ –OH $_2$) $^{2+}$, die über weitere Wasserstoffbrücken der Länge 278.6(2.6) bzw. 304.2(2.5) pm an die Sauerstoffatome der darüber- bzw. darunterliegenden Schicht gebunden sind. Die Wasserstoffbrückensysteme sind zur Stabilisierung der Gesamtstruktur von Bedeutung:

* Prof. Dr. R. Mattes, K. Holz

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

Denn bei gleichen Versuchsbedingungen entsteht mit KH_2PO_4 statt $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ die anders zusammengesetzte Verbindung $\text{K}(\text{SbF}_2)\text{HPO}_4^{[4]}$.

Die Struktur von 1 ist in bezug auf die Schichtabfolge fehlgeordnet. Durch Spiegelung in einer Ebene senkrecht zur *b*-Achse durch die P-, Sb- und F-Atome entsteht aus einer Schicht A die dazu „enantiomere“ Schicht B. Die Schichten A und B sind in *c*-Richtung in statistischer Abfolge im Abstand 867.9(17) pm gestapelt. Röntgenographisch ergibt sich somit für die Struktur die Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{m}$ mit Halbbesetzung aller vierzähligen Punktlagen. Auf die gestörte Periodizität weist auch das diffuse Erscheinungsbild aller Reflexe in [001]-Richtung hin.

Die hohe Symmetrie der Verbindungen zeigt sich auch in ihren relativ bandenarmen Schwingungsspektren. Das Raman-Spektrum enthält zwei intensive Banden im PO-Valenzschwingungsbereich: $\nu_s(\text{PO}_4)$ bei 958 bzw. 955 cm⁻¹ und $\nu_{as}(\text{PO}_4)$ bei 1004 bzw. 1008 cm⁻¹ (für 1 bzw. 2); $\nu(\text{SbF})$, ebenfalls intensiv, erscheint für 1 bei 540, für 2 dagegen bei 605 cm⁻¹ (hier macht sich wahrscheinlich der Unterschied in der Schichtabfolge bemerkbar). Die ¹²⁵Sb-Mößbauer-Spektren (Messung bei 4 K mit $\text{Ba}^{121m}\text{SnO}_3$ als Quelle) von 1 und 2 zeigen eine breite Absorptionsbande mit einer Schulter zur Seite negativer Geschwindigkeiten der Quelle. Die im Vergleich zu $\text{SbF}_3^{[8]}$ kleineren Werte der Isomerieverschiebung ($\delta = -5.76(1)$ und $-4.98(1)$ mm/s in 1 bzw. 2) weisen eine geringere s-Elektronendichte am Antimonkern aus, d. h. das s-Elektronenpaar ist stärker an den Bindungen der Liganden beteiligt als in SbF_3 ; die Quadrupolkopplungskonstanten ΔE_Q – sie betragen 14.4(1) bzw. 18.0(1) mm/s – sind kleiner als bei SbF_3 , da das Koordinationspolyeder weniger verzerrt ist.

Eingegangen am 1. Juli 1983 [Z 439]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1315–1322

- [3] R. Fourcade, M. Bourgault, B. Bonnet, B. Ducourant, *J. Solid State Chem.* 43 (1982) 81.
- [4] S. Hürtler, R. Mattes, D. Rühl, *J. Solid State Chem.* 46 (1983) 204.
- [5] R. J. Gillespie, D. R. Slim, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 971.
- [6] K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1503; J. W. Johnson, A. J. Jacobson, *Angew. Chem.* 95 (1983) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 412.
- [8] T. Birchall, B. Ducourant, R. Fourcade, G. Mascherpa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2313.

Neuartige katalytische Anwendung eines Übergangsmetalclusters: Spirocyclisierung von Alkylisocyanaten

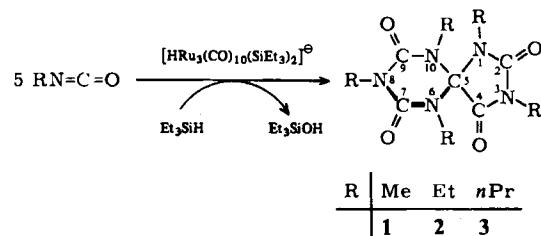
Von Georg Süß-Fink*, Gerhard Herrmann und Ulf Thewalt

Seit Übergangsmetalcluster als Katalysatoren diskutiert werden^[1], ist eine kaum überschaubare Vielfalt solcher Verbindungen hergestellt und charakterisiert worden^[2]. Neue katalytische Anwendungen dieser Komplexe lassen jedoch auf sich warten^[3]. Wir berichten über eine neuartige

[*] Dr. G. Süß-Fink [**], G. Herrmann
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth
Prof. Dr. U. Thewalt
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm
[**] Gegenwärtige Adresse: Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex (Frankreich).

homogen katalysierte Spirocyclisierung von Alkylisocyanaten, die einen überraschend einfachen Zugang zu [4.5]-Spiroheterocyclen eröffnet. Die Reaktion verläuft in Gegenwart von Triethylsilan und dem bei katalytischen Silylierungsreaktionen entdeckten^[4] Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ als (Prä)katalysator.

Die Umsetzung von MeNCO mit Et₃SiH und $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ (5000 : 1000 : 1) in Tetrahydrofuran-Lösung bei 150°C ergibt die spirocyclische Verbindung 1, die beim Abkühlen auskristallisiert ($F_p = 224^\circ\text{C}$, Ausbeute 40%). Als Nebenprodukte entstehen Triethylsilanol und – durch dessen Kondensation – Hexaethyldisiloxan. Einem der fünf in 1 eingebauten Isocyanatmoleküle wird offenbar durch Triethylsilan das Sauerstoffatom entzogen. Andere aliphatische Isocyanate reagieren analog, die Spirocyclisierungsprodukte sind aber aufgrund ihrer besseren Löslichkeit nur mit chromatographischen Methoden isolierbar. Phenylisocyanat reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Das als Prækatalysator benutzte Clusteranion wird zwar unter den Reaktionsbedingungen verändert, doch ist der aus der Lösung gewonnene metallorganische Rückstand bei weiterer Verwendung unverändert katalytisch aktiv.



Die Zusammensetzung der Verbindungen 1–3 ist durch Elementaranalyse und (hochauflösende) Massenspektrometrie gesichert. Die spektroskopischen Daten (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) sind mit einem spirocyclischen System aus NR- und CO-Baueinheiten in Einklang. Für das Methylderivat 1 wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt (Fig. 1).

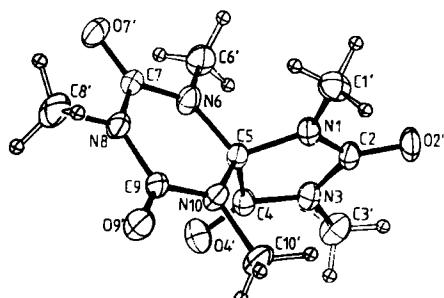


Fig. 1. Struktur des Spiroheterocyclus 1 im Kristall. Bindungslängen [\AA] in den Ringen: N1–C2 1.353(3), C2–N3 1.404(4), N3–C4 1.352(3), C4–C5 1.556(4), C5–N1 1.454(3), C5–N6 1.442(3), N6–C7 1.355(3), C7–N8 1.377(3), N8–C9 1.378(4), C9–N10 1.359(3), N10–C5 1.446(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50537, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die beiden Ringe im Molekül 1 sind nahezu eben und zueinander senkrecht angeordnet (Abweichungen der Ringatome von den jeweils besten Ebenen < 0.04 Å; Winkel zwischen den Ebenen 90.5°). Außer den vom Spiroatom C5 ausgehenden CN-Bindungen, deren Länge für Einfachbindungen spricht (Mittelwert 1.447 Å), weisen alle