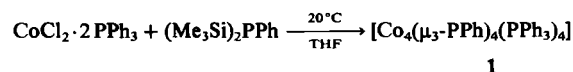


# Neue Cluster von Cobalt und Nickel mit Organophosphorliganden\*\*

Von Dieter Fenske\*, Ramazan Basoglu, Johannes Hachgenei und Friedhelm Rogel

Als Produkte der Reaktionen von Übergangsmetallhalogeniden mit silylierten Phosphanen<sup>[1]</sup> wurden auch zweikernige Metallkomplexe erhalten<sup>[2]</sup>. Wir haben nun auf diesem Wege sogar einen einfachen Zugang zu mehrkernigen Clustern gefunden.

Wird  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{PPh}_3$  in Tetrahydrofuran (THF) mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PPh}$  umgesetzt, so lässt sich der Vierkerncluster **1** isolieren (Ausbeute ca. 70%)<sup>[3a]</sup>.



Die dunkelgrüne Verbindung **1** ist diamagnetisch. In THF-Lösung kann sie reversibel zu  $1^+$  und  $1^{2+}$  oxidiert werden<sup>[4]</sup>. Mit  $\text{Br}_2$  oder  $\text{I}_2$  reagiert **1** unter Bildung von

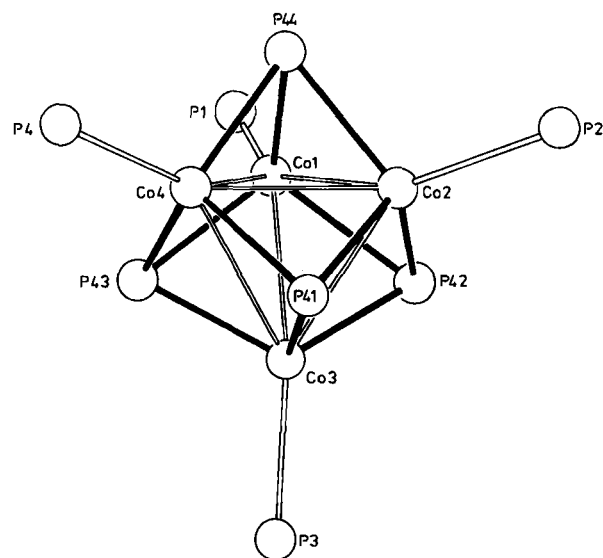


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** bzw.  $1^+$  im Kristall (die Phenylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt). P1, P2, P3 und P4 bedeuten die P-Atome der  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden, P41, P42, P43 und P44 die P-Atome der  $\mu_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden. **1**:  $\text{C}_{66}\text{H}_{80}\text{Co}_4\text{P}_8$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , Kristalle aus Toluol. Gitterkonstanten (180 K):  $a = b = 1414.4(3)$ ,  $c = 8295.0(30)$  pm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ; Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $Z = 6$ . Datensammlung: Syntax P2<sub>1</sub>,  $\text{MoK}\alpha$ , bis  $2\theta = 45^\circ$ ; 3098 Reflexe mit  $I > 1.96\sigma(I)$ , empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Atome (ohne H) führt mit allen Daten zu  $R_1 = 0.078$ ,  $R_2 = 0.066$ . **2**:  $\text{C}_{114}\text{H}_{93}\text{Cl}_3\text{Co}_5\text{P}_9$ , Kristalle aus Essigsäureethylester. Gitterkonstanten (293 K):  $a = 5094.6(31)$ ,  $b = 1478.7(4)$ ,  $c = 3932.1(11)$  pm,  $\beta = 132.07(3)^\circ$ ; Raumgruppe  $\text{C}2/c$ ,  $Z = 8$ . Datensammlung: Syntax R3,  $\text{MoK}\alpha$ , bis  $2\theta = 45^\circ$ ; 8703 Reflexe mit  $I > 1.96\sigma(I)$ , empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung für Co, P und Cl (starre Phenylgruppen mit C—C 139.5 pm) führt mit allen Daten zu  $R_1 = 0.084$ ,  $R_2 = 0.078$  (vgl. auch Abb. 2) [7].

$\text{CoX}_2 \cdot 2\text{PPh}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ).  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  sowie  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  oxidieren **1** unter Bildung von  $1^+\text{Cl}^-$ . In Toluol entsteht aus  $\text{CH}_3\text{COCl}$  und **1** oberhalb 330 K ein grünes Öl, dessen Kristallisation das salzartige Produkt **2** mit der Zusammensetzung  $1^+[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^-$  ergibt<sup>[3b]</sup>. Umsetzung von **2** mit  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{PF}_6]$  führt zu  $1^+[\text{PF}_6]^-$  **3**. Die Verbindungen **2** und **3** sind paramagnetisch ( $\mu_{\text{eff}} = 4.55$  bzw.  $2.50\mu_B$  bei 300 K)<sup>[5]</sup>.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** erscheinen für die Phenylprotonen des Anions  $[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^-$  breite Signale bei  $\delta = 13.60$ ,  $-3.10$  und  $-3.70$ <sup>[6]</sup>. Für die Phenylprotonen der  $\mu_3\text{-PPh}$ -Liganden im Kation  $1^+$  beobachtet man eine starke Entschirmung ( $\delta = 15.06$ ,  $11.06$  und  $10.52$ ), welche bei den  $\text{PPh}_3$ -Liganden weniger deutlich wird ( $\delta = 7.53$ ,  $6.09$  und  $6.02$ ). Die entsprechenden Signale im Spektrum von neutralem **1** erscheinen bei  $\delta = 6.7\text{--}7.6$ .

Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, kristallisiert **1** zusammen mit  $\text{PPh}_3$  im Verhältnis 1 : 1. Die Molekülstruktur von **1** enthält einen  $\text{Co}_4$ -Cluster. Jede Tetraederfläche dieses Clusters ist von einem  $\mu_3\text{-PPh}$ -Liganden koordiniert, und an jedes Co-Atom ist ein  $\text{PPh}_3$ -Ligand gebunden. In **1** weist der Cluster eine dreizählige Achse auf (die Atome Co1, P1 und P41 besetzen die Lagen 6c, Co2, P2 und P3 die Lagen 18f; als Folge dieser Besetzung ist der Phenylring an P41 statistisch fehlgeordnet). **2** enthält einen Cluster gleicher Struktur als Kation und  $[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^-$  als Anion. Die Abbildungen 1 und 2 geben deren Struktur wieder.

In **1** und  $1^+$  ist jedes Co-Atom verzerrt-tetraedrisch von drei  $\mu_3\text{-P}$ - und einem einzähnig koordinierten P-Atom umgeben ( $(\mu_3\text{-P})\text{-Co}(\mu_3\text{-P})$   $103\text{--}105^\circ$ ,  $\text{P-Co}(\mu_3\text{-P})$   $114\text{--}117^\circ$ ).

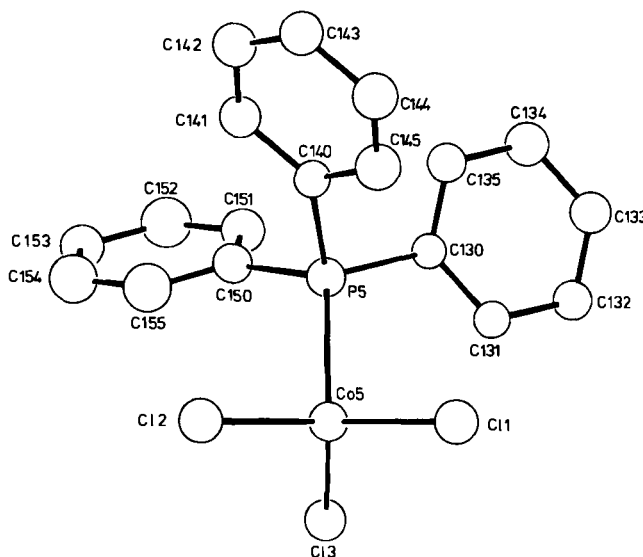


Abb. 2. Molekülstruktur des Anions  $[\text{CoCl}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$  im Kristall von **2**. Bindungslängen [pm]: Co5—Cl1 226.9(6), Co5—Cl2 223.8(9), Co5—Cl3 222.2(9), Co5—P5 239.4(8); Bindungswinkel  $^\circ$ : Cl—Co5—Cl 113–116, Cl—Co5—P5 103–105.

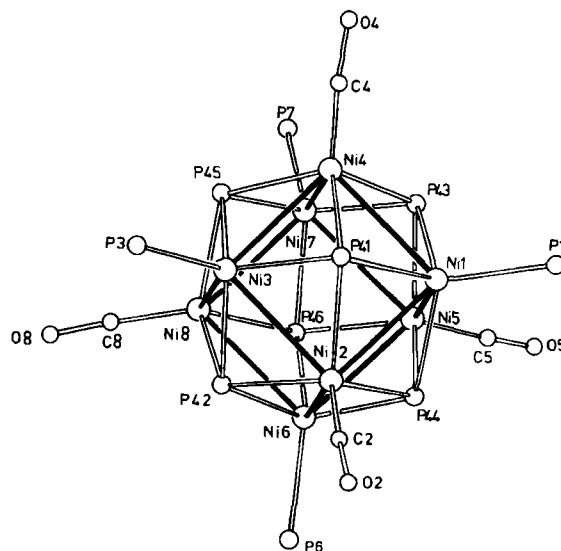
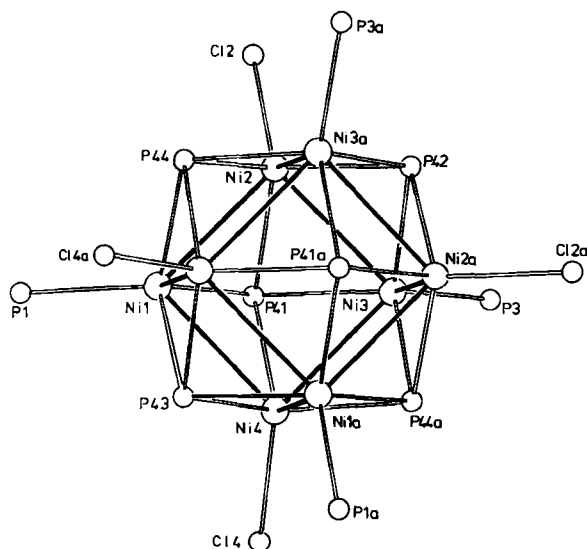
Die Co-Atome bilden ihrerseits ein Tetraeder ( $1$ : Co1—Co2  $3 \times 258.6(2)$ , Co2—Co2A  $3 \times 257.1(3)$  pm;  $1^+$ : Co1—Co2 256.6(3), Co1—Co3 261.1(6), Co1—Co4 259.6(5), Co2—Co3 254.1(6), Co2—Co4 252.7(6), Co3—Co4 254.9(4) pm), die Bindungswinkel im  $\text{Co}_4$ -Cluster betragen  $59.6\text{--}60.1(1)^\circ$  für **1** und  $58.6\text{--}61.3(1)^\circ$  für  $1^+$ . In Einklang mit der Edelgasregel (60 Valenzelektronen) hat der  $\text{Co}_4$ -Clu-

\* Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. R. Basoglu, Dipl.-Chem. J. Hachgenei, Dipl.-Chem. F. Rogel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe 1

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. H. G. von Schnering, Stuttgart, danken wir für Diskussionsbeiträge, dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe für Messung der Kristalldaten.

Bei der analogen Umsetzung von  $\text{NiCl}_2$  mit  $\text{PPH}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PPH}^{[\text{c}]}$  wird das Silylphosphan nicht vollständig verbraucht. Zugabe von Acetylchlorid bewirkt eine Farbänderung von braun nach grün und Bildung eines kristallinen Niederschlags. Durch fraktionierende Kristallisation aus Essigsäureethylester lassen sich die Cluster **4** und **5** isolieren.

Wie aus den Abbildungen 3 und 4 hervorgeht, enthalten die beiden Verbindungen **4** und **5** einen Würfel aus acht Ni-Atomen, bei dem jede Fläche von einem  $\mu_4$ -PPh-Liganden koordiniert ist. Ni ist nahezu tetraedrisch von den daran gebundenen Liganden umgeben. In **5** ist Ni alternierend an CO ( $\nu_{\text{CO}} = 1948 \text{ cm}^{-1}$ ) oder PPh<sub>3</sub> gebunden. Zählt man den Brückenliganden PPh als 4e-Donor, so enthält **5** 120 Valenzelektronen und ist somit isoelektronisch mit einem bereits von *Dahl et al.* beschriebenen Cluster  $\text{Ni}_8(\text{CO})_8(\text{PPh})_6$ <sup>[12]</sup>. Die Struktur von **4** kann aus der von **5** durch Austausch von CO durch  $\text{Cl}^\ominus$  abgeleitet werden. Jedoch enthält der Cluster **4** nur 116 Valenzelektronen und entspricht nicht der Edelgasregel. Also stehen in **4** bzw. **5**



säureethylester) trennen: Ausbeute an 4 60–70%. Zur Umwandlung in 5 werden 4.2 g 4 unter CO mit Natriumamalgam (0.2 g Na in 40 g Hg) in 100 mL THF umgesetzt (Farbänderung grün→braun). Umkristallisation des Niederschlags aus Essigsäureethylester ergibt 5 mit einer Ausbeute von 50–60%.

[4]  $10^{-3}$  M Lösung in Tetrahydrofuran ( $10^{-1}$  mol  $[(C_4H_9)_4N][PF_6]$  als Leitsalz):  $1 \xrightarrow{0.42\text{ V}} 1^+ \xrightarrow{1.09\text{ V}} 1^{2+}$ .

[5] Prof. A. Simon und Dr. W. Urland, Stuttgart, danken wir für Hilfe bei der Messung und Interpretation der magnetischen Eigenschaften.

[6] Lim You Yan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 73 (1977) 446.

[7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50657, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] Trinh-Toan, W. P. Fehlhammer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3389; W. A. Neumann, Trinh-Toan, L. F. Dahl, *ibid.* 94 (1972) 3383.

[9] Vgl. H. Klein, H. Karsch, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2525.

[10] Das Bromoderivat kristallisiert in der Raumgruppe C2/c. Gitterkonstanten bei 170 K:  $a = 1934.0(15)$ ,  $b = 2573.5(20)$ ,  $c = 2256.1(16)$  pm,  $\beta = 92.12(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $2\theta_{\max} = 40^\circ$ , 2735 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , isotrope Verfeinerung,  $R_1 = 0.088$ ,  $R_2 = 0.087$ . Ni–Ni 259.2–262.3(5), Ni–( $\mu$ -P) 220.8–222.9(6), Ni–P 224.6–227.2(6), Ni–Br 237.2–239.0(5) pm.

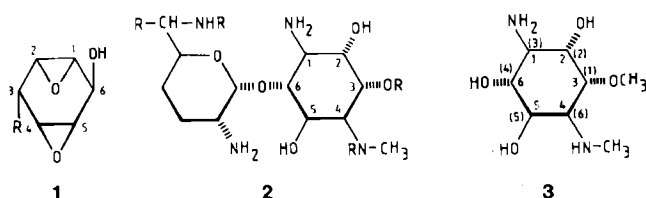
[11] 5 kristallisiert noch in einer anderen Modifikation, Raumgruppe P3. Gitterkonstanten bei 170 K:  $a = b = 2909.1(20)$ ,  $c = 3450.7(25)$  pm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $Z = 8$ ,  $2\theta_{\max} = 40^\circ$ , 7500 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.098$ ,  $R_2 = 0.092$ .

[12] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5046.

## Totalsynthese eines Fortimicin-Aglycons\*\*

Von Jürgen Schubert, Reinhard Schwesinger und Horst Prinzbach\*

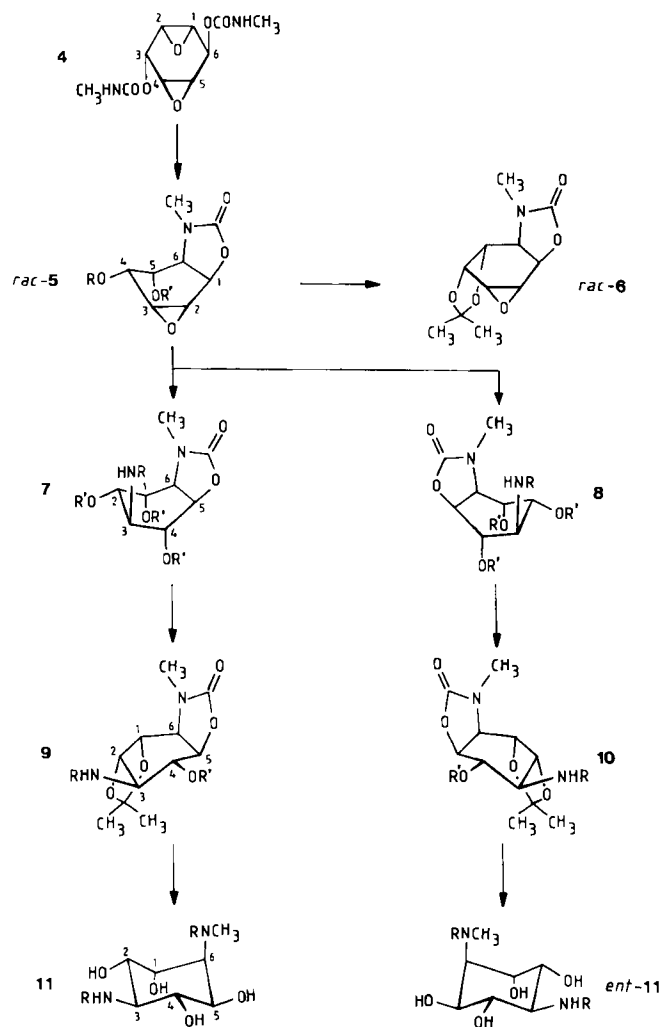
Mit den aus Benzol zugänglichen (Desoxy)Anhydroinositen wie 1 ( $R = H, OH$ ) wurden leistungsfähige Synthesen für eine breite Palette von *cis*-1,3- und *cis*-1,4-(Desoxy)Inosadiaminen entwickelt<sup>[1]</sup>. Solche *cis*-1,4-(Desoxy)Inosadiamine sind die Aglycon-Bestandteile mehrerer neuer, breit wirkender und strukturell einfacher Aminoglycosid-Antibiotica (Fortimicine 2<sup>[2]</sup>, Istamycine<sup>[3]</sup>, Sannamycine<sup>[4]</sup>).



Wir berichten über einen von 1,2:4,5-Dianhydro-*epi*-inosit 1 ( $R = OH$ ) ausgehenden, auch für die Totalsynthese chemisch modifizierter Fortimicine brauchbaren Zugang zu enantiomerenreinem 3-Des-*O*-methylfortamin 11a<sup>[5]</sup>. (In die Formel von Fortamin 3 sind die „Fortimicin-Numerierung“ und – eingeklammert – die „Inosit-Numerierung“ eingetragen.) Das in Schema 1 skizzierte Vorgehen ist durch hohe Selektivität der Epoxidöffnung (in 4/5d) und eine leistungsfähige Racematspaltung (chromatographische Trennung der diastereomeren (*R*)-(+)-1-Phenylethylaminaddukte 9a/10a) ausgezeichnet; es trägt dem Befund Rechnung, daß über 1 zwei unterschiedliche N-Funktionen wegen ungenügender kinetischer Differenzierung der Teilschritte nicht selektiv eingeführt werden konnten<sup>[1,6]</sup>.

Das aus 1 mit Methylisocyanat hergestellte Bisurethan 4 (Dioxan, 100°C, 3 h, 95%,  $F_p = 203\text{--}205^\circ\text{C}^{[7]}$ ) wird durch starke, wenig nucleophile Basen, vorzugsweise Tris(dime-

thylamino)-methyliminophosphoran<sup>[8]</sup> (Acetonitril, 60°C, 3 h), regiospezifisch unter Angriff an C-1 zum Oxazolidon *rac*-5a cyclisiert. Die a priori nicht unwahrscheinliche Konkurrenz<sup>[9]</sup> des Angriffs an C-2 ist in keinem Fall nachweisbar (<2%). In Kauf genommen werden muß allerdings die „Umesterung“ zum Gemisch der vier Komponenten *rac*-5a–d (zusammen 97%). Nach Verseifung mit Natriumethanolat/Ethanol (60°C, 1.5 h) isoliert man reines *rac*-5d (72–75%,  $F_p = 152\text{--}155^\circ\text{C}$  (nicht optimiert), daneben bis zu 5% des Adduktes von  $C_2H_5O^-$  an C-3)<sup>[10]</sup>. Eher glückhaft als erwartet ist die Spezifität, mit der der Halbsessel *rac*-5d ( $D_{2O}$ ,  $J_{3,4} = 1.0$ ,  $J_{4,5} = 4.0$ ,  $J_{5,6} = 3.5$  Hz) an C-3



Schema 1. Substituenten der Verbindungen *rac*-5, 7, 8, 9, 10, 11 und *ent*-11.

<i>rac</i> -5	a	b	c	d	
R	CONHMe	H	CONHMe	H	
R'	H	CONHMe	CONHMe	H	
7, 8	a	b			
R	( <i>R</i> )-CHMePh	(R)-CHMePh			
R'	H	Ac			
9, 10	a	b	c	d	e
R	( <i>R</i> )-CHMePh	( <i>R</i> )-CHMePh	( <i>R</i> )-CHMePh	H	Cbz
R'	H	Ac	MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	H	H
11, <i>ent</i> -11	a	b			
R	H	Cbz			

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, J. Schubert, Dr. R. Schwesinger  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.