

die [4+2]-Cycloreversion von 11 notwendigen, drastischen Bedingungen (Toluol, 100°C, 1 h) auch mit Anthracen 13 zu Naphthophthalazinen 14, so daß im Reaktionsgemisch insgesamt drei [4+2]-Cycloadditionen miteinander konkurrieren. Mit 2a als Edukt dominiert 16a (63%, Fp = 160°C; 14a: 4%, Fp = 210°C); mit 2b entsteht bevorzugt 14b (31%, Fp = 191°C; 16b: 11%, Fp = 151°C).

Arbeitsvorschrift

Man löst je 5 mmol 2a,b und 1a,b in 30 mL wasserfreiem Toluol und erhitzt bis zum Verschwinden der roten Farbe von 2. Die Produkte 4 (gelbe Öle) werden im Hochvakuum destilliert; die kristallinen Produkte 5 werden durch Umkristallisation aus n-Hexan/Cyclohexan (1:1) gereinigt. Zur Gewinnung von 10a-c läßt man 2a mit 6a-c analog bei Raumtemperatur in CCl₄ reagieren; nach Schichtchromatographie an Silicagel (Laufmittel Benzol) wird aus n-Hexan umkristallisiert.

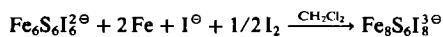
Eingegangen am 22. Mai,
in veränderter Fassung am 24. September 1984 [Z 845]

- [1] Übersichten: S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* 38 (1982) 3087; H. Wollweber: *Diels-Alder-Reaktion*, Thieme, Stuttgart 1972.
- [2] J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1029; *Tetrahedron* 39 (1983) 1487.
- [3] K. Hartke, T. Kissel, J. Quante, G. Henssen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 953; P. Beslin, P. Metzner, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4657; E. Vedejs, M. J. Arnott, J. M. Dolphin, J. Eustache, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2601; C. M. Bladon, I. E. G. Ferguson, G. W. Kirby, A. W. Lochead, D. C. McDongall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 423; E. Vedejs, T. H. Eberlein, D. L. Varie, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1445; E. Vedejs, D. A. Perry, *ibid.* 105 (1983) 1683; E. Vedejs, D. A. Perry, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* 105 (1983) 6999.
- [4] Übersichten: J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779; D. L. Boger, *Tetrahedron* 39 (1983) 2869; E. G. Kovalev, I. Ya. Postovskii, G. L. Rusinov, I. L. Shegal, *Khim. Geterosikl. Soedin.* 1981, 1462; inzwischen ist eine „inverse“ [4+2]-Cycloaddition von Adamantanthon an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen bekannt geworden: T. Katada, S. Eguchi, T. Esaki, T. Sasaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 1869.
- [5] Übersicht: H. Beyer, *Z. Chem.* 9 (1969) 361; vgl. auch H. Beyer, H. Honeck, L. Reichelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 741 (1970) 45; J. Sandström, *Ark. Kem.* 8 (1955) 523; W. D. Pfeiffer, E. Bulka, *Synthesis* 1977, 485, zit. Lit.
- [6] Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 80 (1968) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 321.
- [7] Zum Beispiel 4b: Ausb. 71%, Kp = 40°C/0.2 Torr, UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 278 (lg ε = 3.4), MS (CI mit Isobutan): m/z 295 (M⁺ + 1, 100%). - 5a: Ausb. 50%; Fp = 90°C, UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 296 nm (lg ε = 3.4); MS (CI mit Isobutan): m/z 261 (M⁺ + 1, 100%). - 10a: Ausb. 17%, Fp = 98°C (n-Hexan); IR (KBr): ν = 3180 (NH), 1150 cm⁻¹ (CF₃); MS: m/z 247 (M⁺, 36%), 246 (100%).
- [8] R. Allmann, M. Nagel, unveröffentlicht.
- [9] Vgl. R. R. Schmidt, H. Huth, *Tetrahedron Lett.* 1975, 33.
- [10] K. von Auwers, O. Ungemach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 66 (1933) 1205.

Ein neuer Eisen-Schwefel-Cluster mit zentralem Fe₈-Würfel: Synthese und Struktur von (Et₄N)₃Fe₈S₆I₈ · 2CH₂Cl₂**

Von Siegfried Pohl* und Wolfgang Saak

In Zusammenhang mit der Synthese einer Reihe von Eisen-Schwefel-Clustern^[1-5] wurden auch Modelle für den Aufbau des aktiven Zentrums des FeMo-Proteins der Nitrogenase^[3,6] entwickelt. Ausgehend von (Et₄N)₂Fe₆S₆I₆^[4] konnten wir nach



[*] Priv.-Doz. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

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

einen neuen Fe–S-Cluster synthetisieren, dessen Gerüst in Hinblick auf diese Modelle interessiert.

Fe₈S₆I₈³⁻ wurde als Salz (Et₄N)₃Fe₈S₆I₈ · 2CH₂Cl₂ 1 isoliert, das in Form schwarzer Oktaeder kristallisiert. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse liegen in 1 diskrete Fe₈S₆I₈³⁻-Clusteranionen vor (Abb. 1), die bei kristallographischer C_{2h}-Symmetrie annähernd O_h-Symmetrie aufweisen. Die acht Eisenatome bilden mit Winkeln von 90.0° und Fe–Fe-Abständen von 270.4(8)–273.3(9) pm einen nahezu idealen Würfel. Mit den über den Würfelflächen μ₄-gebundenen sechs Schwefelatomen (Fe–S-Abstände: 230.9(9)–233.2(10) pm) ergibt sich damit ein fast reguläres Dodekaeder mit zwölf Vierecksflächen. Für die Eisenatome resultiert daraus unter Berücksichtigung der terminalen Iodatome eine nur schwach verzerrt tetraedrische Umgebung mit Winkeln zwischen 107.5(5) und 112.6(3)°. Die formale Oxidationsstufe beträgt für alle Eisenatome +2.125. Wir nehmen an, daß sich bei Modifizierung der Synthesebedingungen der entsprechende vierfach negativ geladene Cluster, in dem die Eisenatome ausschließlich zweiwertig wären, ebenfalls herstellen ließe; ein analoger Thiolat-substituierter Co-Cluster wurde bereits beschrieben^[6].

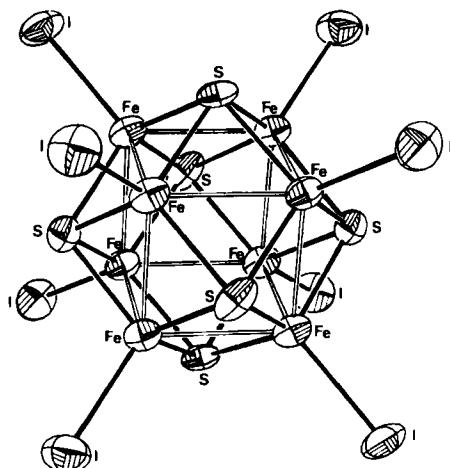


Abb. 1. Struktur des Anions Fe₈S₆I₈³⁻ im Kristall von 1; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Strukturdaten: C_{2h}, a = 1707.3(4), b = 2269.4(7), c = 1206.1(2) pm, β = 135.22(2)°, Z = 2; 1612 symmetriuneabhängige Reflexe, davon 947 beobachtet ($I > 1.96\sigma(I)$); $R_w = 0.072$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51081, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Nach unseren Untersuchungen im Redoxsystem Fe/I₂/S/I³⁻, die bisher zur Synthese der Clusteranionen Fe₂S₂I₄²⁻, Fe₄S₄I₄²⁻^[7], Fe₆S₆I₆²⁻^[4] und nunmehr auch Fe₈S₆I₈³⁻ führten, ist für die Bildung eines Fe₈S₆-Clusters mit ausschließlich μ₄-gebundenem Schwefel Ligandenmangel für die Eisenatome Voraussetzung. So konnten wir 1 bisher lediglich aus CH₂Cl₂ isolieren, einem Lösungsmittel, das gegenüber Fe nicht als koordinierendes Teilchen fungiert. In Einklang mit dieser Vorstellung wird überschüssiger Schwefel durch Eisen im Komplex reduziert, d. h. als Ligand verfügbar gemacht, mit der Folge, daß der Fe₈S₆-Cluster zu Produkten wie Fe₆S₆I₆²⁻ oder Fe₄S₄I₄²⁻ umgewandelt wird, die μ₃-gebundenen Schwefel enthalten.

Ersetzt man im Fe₈S₆-Cluster ein Eisenatom durch Molybdän, ergibt sich ein Atomverhältnis, das dem im

FeMo-Cofaktor aus *Azobacter vinelandii* entspricht^[8,9] (vgl. auch^[3]). Die Synthese von **1** ist somit wahrscheinlich ein wesentlicher Schritt in Richtung einer Verbindung, die in diesem Zusammenhang als Modellsubstanz bezeichnet werden kann.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter Stickstoff in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt. 0.06 g (1.07 mmol) Fe, 0.13 g (0.52 mmol) Et₄NI und 0.07 g (0.27 mmol) I₂ werden in 60 mL CH₂Cl₂ 24 h bei Raumtemperatur geführt. Nach Zugabe von 1.0 g (0.52 mmol) (Et₄N)₂Fe₆S₆I₆ wird die Suspension mehrmals im geschlossenen Kolben (unter Druck) auf ca. 60°C erhitzt. Der entstehende amorphe Niederschlag wandelt sich bei Raumtemperatur innerhalb mehrerer Wochen zum Teil in kristallines **1** um. Die gut ausgebildeten Kristalle lassen sich in ca. 40proz. Ausbeute leicht von dem amorphen Rest mechanisch trennen. Die lange Kristallisationsdauer ist durch die geringe Löslichkeit von **1** in CH₂Cl₂ bedingt. In starker polaren Lösungsmitteln konnte **1** bisher jedoch nicht synthetisiert werden.

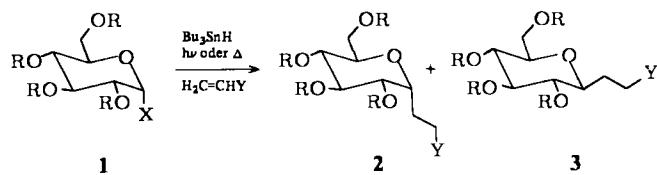
Eingegangen am 2. Juli 1984 [Z 912]

- [1] K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3905, zit. Lit.
- [2] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 640, zit. Lit.
- [3] G. Henkel, H. Straskeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489, zit. Lit.
- [4] W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.* **96** (1984) 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 150, zit. Lit.
- [5] M. G. Kanatzidis, W. R. Dunham, W. R. Hagen, D. Coucouvanis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 356, zit. Lit.
- [6] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1744.
- [7] W. Saak, S. Pohl, unveröffentlicht.
- [8] V. K. Shaw, W. J. Brill, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **74** (1977) 3249.
- [9] B. K. Burgess, E. I. Stiefel, W. E. Newton, *J. Biol. Chem.* **255** (1980) 353.

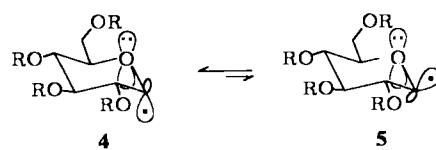
Konformation von Glycosyl-Radikalen: Radikalstabilisierung durch β-CO-Bindungen**

Von Jacques Dupuis, Bernd Giese*, Daniel Rüegge,
Hanns Fischer, Hans-Gert Korth und Reiner Sustmann

Die Umsetzung des Tetraacetylglucosylbromids **1a** (X = Br) mit nBu₃SnH in Gegenwart von Acrylonitril oder Acrylsäure-methylester ergibt die CC-Verknüpfungsprodukte **2** mit axialer Anordnung der Substituenten an C-1^[1]. Diese Stereoselektivität wurde mit dem Auftreten des σ-Radikals **4** gedeutet^[1,2], das wegen der Wechselwirkung mit dem nichtbindenden Elektronenpaar am Ringsauerstoffatom stabiler^[2] und nucleophiler^[3] als das σ-Radikal **5** sein sollte. Die hohe Diastereoselektivität dieser Reaktion sinkt jedoch von über 50 (**2a** : **3a** > 98 : 2) auf 3.5 (**2b** : **3b** = 78 : 22) ab, wenn anstelle von **1a** (X = Br) das Trimethylglucosylbromid **1b** (X = Br) eingesetzt wird. Um diesen Befund zu verstehen, untersuchten wir die interme-

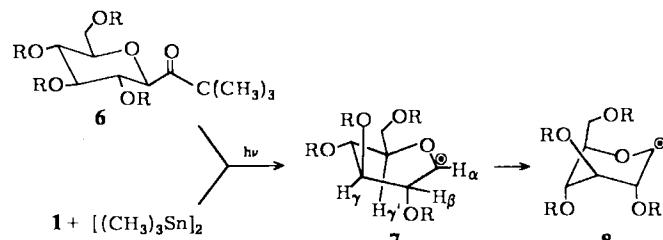


a, R = Ac; b, R = CH₃; X = Cl, Br; Y = CN, CO₂CH₃



diär auftretenden Glucosyl-Radikale ESR-spektroskopisch.

Photolyse der Ketone **6**^[4] oder Bromabstraktion aus **1a** (X = Br) mit Trimethylzinn-Radikalen führte zu Radikalen, deren ESR-Spektren mit einer Boot-Konformation wie in **7**, in dem die Substituenten an C-2 und C-3 axial stehen, vereinbar sind. Für diese Struktur sprechen a) die kleine β-Kopplungskonstante, die auf eine äquatoriale Anordnung der β-CH-Bindung hindeutet^[5], b) das Auftreten einer relativ großen γ-Kopplung, die durch eine W-Anordnung der Elektronen und somit eine weitgehend äquatoriale γ-CH-Bindung verursacht wird, und c) die für Radikale des Typs RC[•]HOR' anomal große α-Kopplungskonstante, die auf ein nahezu planares Radikal hinweist^[6] (Tabelle 1).



a, R = Ac; b, R = CH₃

Tabelle 1. ESR-Daten der Glucosyl- und Mannosyl-Radikale **7** und **10** bzw. **12**.

Radikal	T [°C]	Kopplungskonstanten [G]				g-Faktor
		α-CH	β-CH	γ'-CH	γ-CH	
7a [a]	-27	18.44	11.79	3.77	1.73	2.0031
	40	18.20	12.91	3.56	1.46	
7a [b]	-30	18.00	13.64	3.48	1.45	2.0031
	20	17.96	14.07	3.45	1.41	
7b [c]	-22	17.99	10.58	3.88	2.21	2.0032
	44	17.92	12.74	3.59	1.84	
10 [d]	-24	18.02	10.02	3.84	1.64	2.0033
	33	18.02	11.99	3.76	1.42	
12 [e]	20	18.52	3.53	3.07	—	2.0031
	95	18.34	4.24	3.07	—	

[a] Photolyse von **6a** in 2-Propanol. [b] Photolyse von [(CH₃)₃Sn]₂ in Gegenwart von **1a** (X = Br) in Tetrahydrofuran. [c] Photolyse von **6b** in 2-Propanol. [d] Photolyse von [(CH₃)₃Sn]₂ in Gegenwart von **9** in Toluol. [e] Photolyse von [(CH₃)₃Sn]₂ in Gegenwart von **11** in Tetrahydrofuran.

Mit der Umwandlung der ⁴C₁-Konformation der Edukte **1** und **6** in die B_{2,5}-Konformation^[7] des Radikals **7** gehen die Substituenten an C-2 und C-3 von der äquatorialen in die axiale Position über. Die ESR-Spektren lassen offen,

[*] Prof. Dr. B. Giese, J. Dupuis

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersestraße 22, D-6100 Darmstadt

Prof. Dr. H. Fischer, D. Rüegge
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurer Strasse 190, CH-8057 Zürich

Prof. Dr. R. Sustmann, Dr. H.-G. Korth
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5, D-4300 Essen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Schweizerischen Nationalfonds für Wissenschaft und Forschung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.