

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 CCl<sub>4</sub> reagieren; nach Schichtchromatographie an Silicagel (Laufmittel Benzol) wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

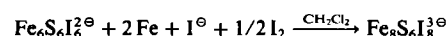
Eingegangen am 22. Mai,  
in veränderter Fassung am 24. September 1984 [Z 845]

- [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. Arnost, 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. Postosvskii, 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. Honneck, 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 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 278 (lg ε = 3.4), MS (CI mit Isobutan): m/z 295 (M<sup>+</sup> + 1, 100%). - **5a**: Ausb. 50%; Fp = 90°C, UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 296 nm (lg ε = 3.4); MS (CI mit Isobutan): m/z 261 (M<sup>+</sup> + 1, 100%). - **10a**: Ausb. 17%, Fp = 98°C (*n*-Hexan); IR (KBr): ν = 3180 (NH), 1150 cm<sup>-1</sup> (CF<sub>3</sub>); MS: m/z 247 (M<sup>+</sup>, 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 Fe<sub>8</sub>-Würfel: Synthese und Struktur von (Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub> · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\*\*

Von Siegfried Pohl\* und Wolfgang Saak

In Zusammenhang mit der Synthese einer Reihe von Eisen-Schwefel-Clustern<sup>[1-5]</sup> wurden auch Modelle für den Aufbau des aktiven Zentrums des FeMo-Proteins der Nitrogenase<sup>[3,6]</sup> entwickelt. Ausgehend von (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>6</sub><sup>[4]</sup> 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.

Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub><sup>3⊖</sup> wurde als Salz (Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub> · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1** isoliert, das in Form schwarzer Oktaeder kristallisiert. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse liegen in **1** diskrete Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub><sup>3⊖</sup>-Clusteranionen vor (Abb. 1), die bei kristallographischer C<sub>2h</sub>-Symmetrie annähernd O<sub>h</sub>-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 μ<sub>4</sub>-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 zwwertig wären, ebenfalls herstellen ließe; ein analoger Thiolat-substituierter Co-Cluster wurde bereits beschrieben<sup>[6]</sup>.

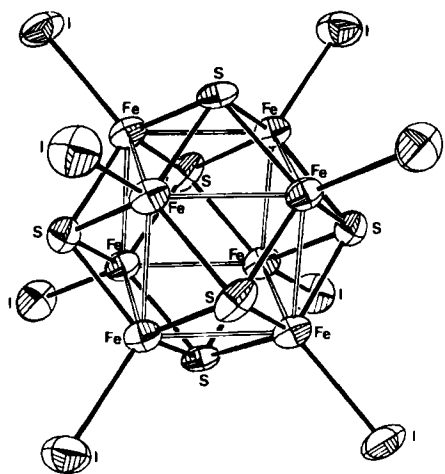


Abb. 1. Struktur des Anions Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub><sup>3⊖</sup> im Kristall von **1**; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Strukturdaten: C<sub>2</sub>/m, a = 1707.3(4), b = 2269.4(7), c = 1206.1(2) pm, β = 135.22(2)°, Z = 2; 1612 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 947 beobachtet (I > 1.96σ(I)); R<sub>w</sub> = 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/I<sub>2</sub>/S/I<sup>⊖</sup>, die bisher zur Synthese der Clusteranionen Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>I<sub>2</sub><sup>⊖</sup>, Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub><sup>2⊖</sup>[7], Fe<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>6</sub><sup>2⊖</sup>[4] und nunmehr auch Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub><sup>3⊖</sup> führten, ist für die Bildung eines Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>-Clusters mit ausschließlich μ<sub>4</sub>-gebundenem Schwefel Ligandenmangel für die Eisenatome Voraussetzung. So konnten wir **1** bisher lediglich aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>-Cluster zu Produkten wie Fe<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>6</sub><sup>2⊖</sup> oder Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub><sup>2⊖</sup> umgewandelt wird, die μ<sub>3</sub>-gebundenen Schwefel enthalten.

Ersetzt man im Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>-Cluster ein Eisenatom durch Molybdän, ergibt sich ein Atomverhältnis, das dem im

FeMo-Cofaktor aus *Azobacter vinelandii* entspricht<sup>(8,9)</sup> (vgl. auch<sup>(3)</sup>). 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) Et<sub>3</sub>Ni und 0.07 g (0.27 mmol) I<sub>2</sub> werden in 60 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 1.0 g (0.52 mmol) (Et<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>6</sub> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bedingt. In stärker 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. Ceconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 640, zit. Lit.  
 [3] G. Henkel, H. Strasdeit, 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.

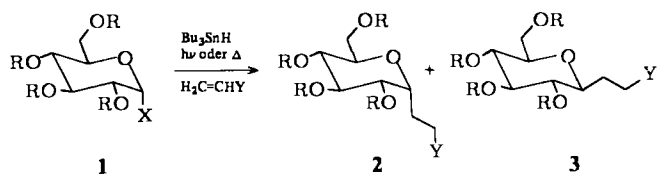
#### Konformation von Glycosyl-Radikalen: Radikalstabilisierung durch β-CO-Bindungen\*\*

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

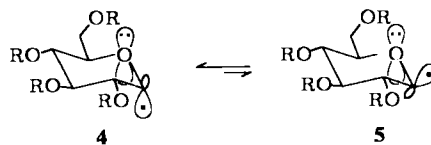
Die Umsetzung des Tetraacetylglucosylbromids **1a** (X=Br) mit *n*Bu<sub>3</sub>SnH in Gegenwart von Acrylonitril oder Acrylsäure-methylester ergibt die CC-Verknüpfungsprodukte **2** mit axialer Anordnung der Substituenten an C-1<sup>(1)</sup>. Diese Stereoselektivität wurde mit dem Auftreten des σ-Radikals **4** gedeutet<sup>(1,2)</sup>, das wegen der Wechselwirkung mit dem nichtbindenden Elektronenpaar am Ringsauerstoffatom stabiler<sup>(2)</sup> und nucleophiler<sup>(3)</sup> 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 Tetramethylglucosylbromid **1b** (X=Br) eingesetzt wird. Um diesen Befund zu verstehen, untersuchten wir die interme-

[\*] Prof. Dr. B. Giese, J. Dupuis  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie  
 der Technischen Hochschule  
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt  
 Prof. Dr. H. Fischer, D. Rügge  
 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.

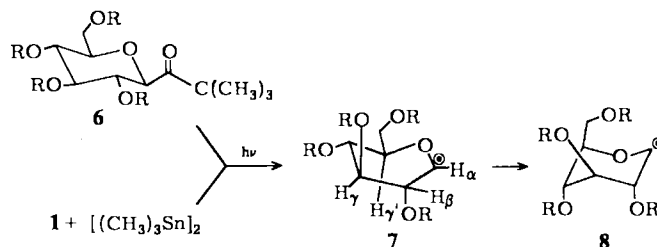


a, R = Ac; b, R = CH<sub>3</sub>; X = Cl, Br; Y = CN, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



diär auftretenden Glucosyl-Radikale ESR-spektroskopisch.

Photolyse der Ketone **6**<sup>(4)</sup> 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<sup>(5)</sup>, 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<sup>•</sup>HOR' anomal große α-Kopplungskonstante, die auf ein nahezu planares Radikal hinweist<sup>(6)</sup> (Tabelle 1).



a, R = Ac; b, R = CH<sub>3</sub>

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 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sup>•</sup> in Gegenwart von **1a** (X=Br) in Tetrahydrofuran. [c] Photolyse von **6b** in 2-Propanol. [d] Photolyse von [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sup>•</sup> in Gegenwart von **9** in Toluol. [e] Photolyse von [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sup>•</sup> in Gegenwart von **11** in Tetrahydrofuran.

Mit der Umwandlung der <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Konformation der Edukte **1** und **6** in die B<sub>2,5</sub>-Konformation<sup>(7)</sup> 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,