

- [3] J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2278, zit. Lit.
- [4] J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter, S. Pohl, *Angew. Chem.* 91 (1979) 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 412.
- [5] a) W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11; b) Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Muench, G. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [6] a) G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11; b) Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [7] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 95 (1983) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 545; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 710.
- [8] Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2: Zu 100 mmol 1 in 200 mL wasserfreiem Acetonitril werden innerhalb 45 min 50 mmol P(SiMe₃)₃ getropft. Nach 10 h bei Raumtemperatur wird die Lösung eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen; 80–96% Ausbeute. – 3: Zu 10 mmol 2 in 30 mL Lösungsmittel werden 10 mmol des Hydrazins gegeben. Nach der Reaktion (siehe Tabelle 1) wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 30 mL Ether digeriert, die Suspension nach 1–2 d bei Raumtemperatur durch eine feinporige Fritte filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand von 3 wird getrocknet, destilliert (3d, e) oder sublimiert (3g bei 20°C/0.001 Torr); 40–98% Ausbeute.
- [9] Entsprechende Kondensation von 1,3-Bis(dimethylamino)allyl(vinamidinium)-perchloraten mit Hydrazin und Phenylhydrazin zu Pyrazolen; R. Gompper, R. Sobotta, *Synthesis* 1979, 385.
- [10] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 130.
- [11] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky, P. Linda: *The Tautomerism of Heterocycles*, Academic Press, New York 1976.

Strukturteil in $\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, dem Prototyp dieser Substanzklasse, übereinstimmt. Die kanalartigen Hohlräume (entlang [001]) dieses Gerüstes bestehen aus Würfeln, die jeweils über einander gegenüberliegende Flächen verknüpft sind. Überraschenderweise besetzen die Silberatome nicht die Zentren, sondern die gemeinsamen Flächen dieser Würfel (Abb. 1). Dadurch ergibt sich eine für

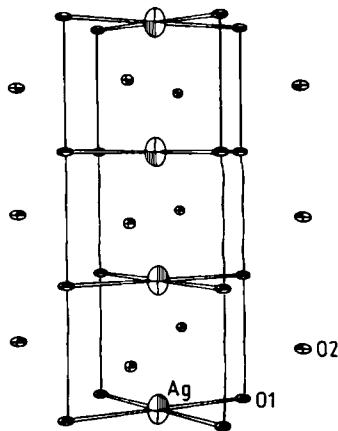


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$: Silber-Ionen in den Kanälen [2].

$\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$: Quadratisch-planar koordinierte Ag^{\oplus} -Ionen in den Kanälen einer neuartigen Hollanditvariante**

Von Fung Ming Chang und Martin Jansen*

In der Hollanditstruktur kristallisierende Verbindungen (idealisierte Formel: $\text{A}_{(2n-x)}^{\oplus}\text{B}_8\text{O}_{16}$, $n=1, 2$) werden gegenwärtig in der Festkörperchemie intensiv bearbeitet^[1], da der zeolithartige Aufbau praktische Anwendungen als Matrix für radioaktive Abfälle (¹³⁷Cs) und als ionenleitendes Material verspricht. Darüber hinaus ist die Hollanditstruktur als Hochdruckform der Feldspäte von geochemischer Bedeutung. So überrascht es nicht, daß ausführliche Darlegungen zur Einordnung des Strukturtyps in die anorganische Struktursystematik vorliegen und recht klare (bisher stets bestätigte) Vorstellungen über den Existenzbereich in Abhängigkeit vom Wirkungsradius der ein- oder zweiwertigen A-Kationen bestehen^[1b]. Bei Untersuchungen zum thermischen Abbau von AgMnO_4 haben wir $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ erhalten, die erste Verbindung mit Hollanditstruktur, die außerhalb dieses Bereiches liegt.

$\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ entsteht grobkristallin (Nadeln, maximal 0.1–0.4·1.0 mm³) aus Gemengen von AgMnO_4 und Ag_2O im Molverhältnis 1:1 bei 970°C unter 5 kbar Sauerstoff (Edelstahlautoklav) innerhalb von 7 d. Die Nebenprodukte Mn_2O_3 und Ag_2O werden durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit halbkonzentrierter Salpetersäure und verdünnter Salzsäure entfernt; $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ wird bei kurzer Einwirkzeit von diesen Säuren nicht angegriffen.

Die vollständige Röntgen-Strukturanalyse^[2] zeigt, daß in der neuen Verbindung ein Mn_8O_{16} -Gerüst aus ecken- und kantenverknüpften MnO_6 -Oktaedern vorliegt, das in allen wesentlichen Strukturmerkmalen mit dem entsprechenden

Ag^{\oplus} ungewöhnliche, hier erstmals beobachtete quadratisch-planare Koordination. Eine höhere Oxidationsstufe (2+ oder 3+) von Silber (bei entsprechender Ladungskompensation im Mn_8O_{16} -Teilgitter), für die diese Koordination charakteristisch wäre, kann aufgrund der beobachteten Abstände ($\text{Ag}-\text{O}$: 244, in Ag_2O_3 ^[3] z. B. 202 pm) ausgeschlossen werden. Anders als in fast allen Fällen^[4] sind die für A^{\oplus} -Ionen verfügbaren Gitterplätze weitgehend besetzt^[5]. Beide Besonderheiten führen wir auf eine ausgeprägte Anpassungsfähigkeit von einwertigem Silber an eine vorgegebene Matrix zurück. Ag^{\oplus} kann in Oxoverbindungen relativ leicht unter Bildung untypischer Umgebungen mit Koordinationszahlen drei oder vier von der linearen Zweierkoordination abweichen^[6]; die kurzen Abstände zwischen den A-Positionen, die deren vollständiger Besetzung häufig entgegenstehen, sind nach neueren Erkenntnissen^[7] bei Ag^{\oplus} unproblematisch.

Als Folgerung aus den vorliegenden Ergebnissen ist der Existenzbereich der Hollanditstruktur neu zu definieren und die Argumentation zum Einfluß der Größe des A^{\oplus} -Ions auf symmetrierniedrigende Verzerrungen^[1b] des B_8O_{16} -Gerüstes zu überdenken.

Hollandite sind Modellsubstanzen zum Studium eindimensionaler Ionenleiter. In $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ können die sonst bei der Ionenwanderung im Festkörper zu überwindenden Repulsionskräfte (Born-Abstoßung) beim Durchtritt des wandernden Ions durch eine Fläche seines Koordinationspolyeders nicht auftreten, weil die Silber-Ionen die engsten Stellen des eindimensionalen Diffusionskanals als reguläre Gitterplätze besetzen. Es ist daher eine besonders niedrige Aktivierung zur Ionenleitung zu erwarten.

eingegangen am 20. Juli,
in veränderter Fassung am 24. August 1984 [Z 932]

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. F. M. Chang
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover

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

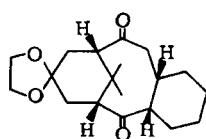
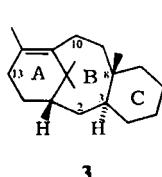
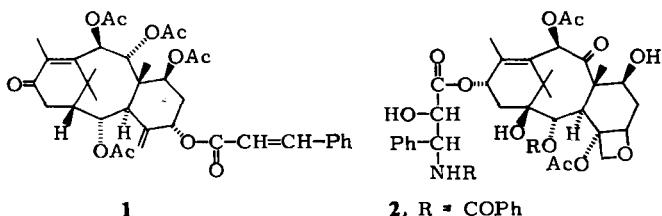
[1] a) L. A. Bursill, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 530; G. Grzinic, L. A. Bursill, D. J. Smith, *J. Solid State Chem.* 47 (1983) 151; L. A. Bursill, J. Kwiatkowska, *ibid.* 52 (1984) 45; H. Watelet, J.-P. Besse, G. Baud, R.

- Chevalier, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 863; W. Sinclair, G. M. McLaughlin, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 245; b) P. Hagemüller, W. van Gool: *Solid Electrolytes*, Academic Press, London 1978, S. 382; J. E. Post, R. B. von Dreele, P. R. Buseck, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 1056.
- [2] Tetragonal, $14/m$, $a = 972.5(7)$, $c = 288.5(2)$ pm, $Z = 1$, Vierkreisdiffraktometer AED 2, Siemens, Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, 314 unabhängige Reflexe mit $1 > 3\sigma(I)$, $R = 0.061$; Atomabstände [pm]: Mn-O1 193.9(6), Mn-O'1 195.1(9), Mn-O2 189.1(5), Mn-O'2 187.1(9), Ag-O1 243.7(9), Ag-Ag 288.5(2), Mn-Atome in Abbildung 1 nicht gezeigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51049, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] B. Standle, M. Jansen, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [4] Die bisher bekannten Ausnahmen sind $K_{1.97}V_6O_{16}$ und $K_{1.79}V_6O_{16}$; W. Abriel, F. Rau, K.-J. Range, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 1463.
- [5] Die Verfeinerung des Besetzungsfaktors für Ag $^{+}$ unter gleichzeitiger Freigabe der Temperaturfaktoren ergab eine Besetzung der „Tunnelplätze“ zu 89.6(9%).
- [6] M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 3584.
- [7] M. Jansen, *J. Less Common Met.* 76 (1980) 285.

Ein neuer Zugang zum Taxangerüst**

Von **Haribert Neh, Siegfried Blechert***, **Wolfgang Schnick** und **Martin Jansen**

Taxane, z. B. Taxinin B 1 oder Taxol 2, sind ungewöhnliche, hydroxylierte Diterpene, die in Pflanzen der Familie Taxaceae, zu denen die Eibe (*Taxus baccata* L.) gehört, vorkommen^[1]. Die antileukämische und antitumorale Wirkung einiger Taxane^[2] sowie die Probleme bei der Synthese des ungewöhnlichen tricyclischen Kohlenstoffgerüstes 3 haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse an dieser Substanzklasse geweckt^[3]. Nach in-vitro-Versuchen^[4] könnten auch weniger substituierte Taxanderrivate biologisch wirksam sein. Die Synthese eines tricyclischen Taxangerüstes mit funktionellen Gruppen in Ring A und B, die leicht in Hydroxygruppen überführbar sein sollten, erschien uns aus diesen Gründen lohnenswert. Wir berichten hier über einen stereoselektiven Zugang zum Tricyclus 4.



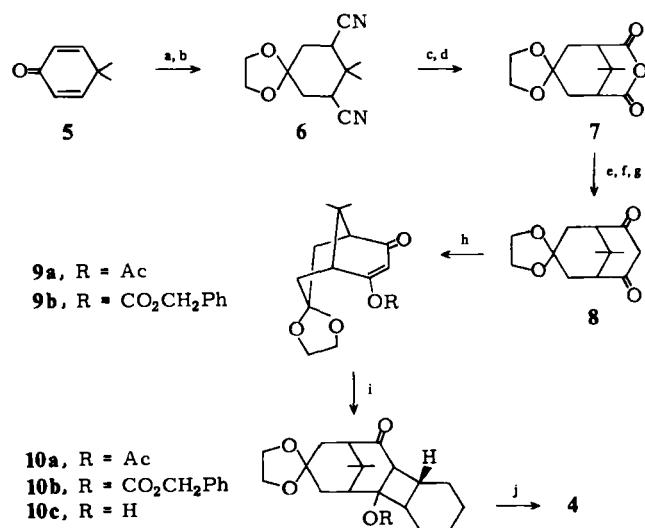
[*] Priv.-Doz. Dr. S. Blechert, Dipl.-Chem. H. Neh
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

Dipl.-Chem. W. Schnick [*], Prof. Dr. M. Jansen [*]
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

[†] Röntgen-Strukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF), Braunschweig-Stöckheim, danken wir für 400 MHz- ^1H -NMR-Messungen.

Ein Problem beim Aufbau des Taxangerüstes ist die Bildung des achtgliedrigen Rings. Zum Ziel führten bisher nur intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen, wobei man allerdings von einem aromatischen Ring C ausging^[5] oder aber auf die sperrige geminale Dimethylgruppe verzichtete^[6]. Zur Herstellung des mittleren Ringes wendeten wir die de-Mayo-Reaktion^[7,8] an. Der Schlüsselschritt unserer Reaktionssequenz 5 → 4 (Schema 1) ist die stereoselektive [2 + 2]-Photocycloaddition von Cyclohexen an den Bicyclus 9, da hierbei die Konfiguration an C-8 des Taxangerüstes festgelegt wird. Eine C-8- α -Ringverknüpfung sollte durch einen β ,*exo*-Angriff des Cyclohexens möglich sein. Als dirigierenden Substituenten wählten wir ein Ketal, von dem wir nach Modellbetrachtungen erwarteten, daß die Bildung eines β -Addukts begünstigt sein sollte.



Schema 1. a) KCN, NH_4Cl , Dimethylformamid (DMF)/ H_2O , 68% Ausb.; b) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, *p*-Toluolsulfinsäure, Benzol, 83% Ausb.; c) KOH , H_2O / H_2O , 3 d Rückfluß, Ausb. 88%; d) Dicyclohexylcarbodiimid, CH_2Cl_2 , 91% Ausb.; e) MeLi , -60°C , 55% Ausb.; f) CH_2N_2 , 95% Ausb.; g) KH , Xylool, Rückfluß, 85% Ausb.; h) $\text{Ac}_2\text{O}/\text{NaOAc}$, 96% Ausb. bzw. $\text{ClCO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, CH_2Cl_2 , währ. NaHCO_3 , 86% Ausb.; i) Cyclohexen/ CH_2Cl_2 , $\text{h}\nu$, -78°C , 10a: 56% Ausb. + 15% Edukt, 10b: 65% Ausb. + 30% Edukt; j) 0.5 N KOH /EtOH, 15 h, 56% Ausb.

Unsere Strategie zur Darstellung des 1,3-Diketons 8 ermöglicht es, auch intramolekulare Photocycloadditionen zu untersuchen, da aus dem Anhydrid 7 durch Umsetzungen mit anderen Alkylolithiumverbindungen als MeLi auch substituierte 1,3-Diketone synthetisiert werden können.

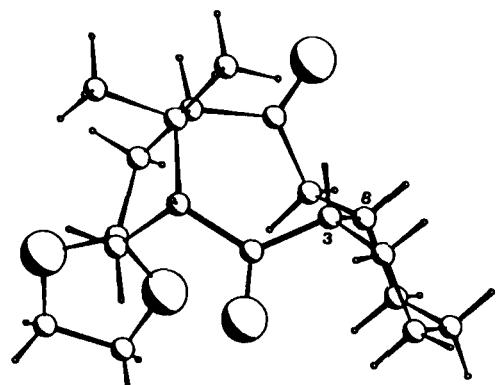


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (PLUTO-Zeichnung).