

Die Identifizierung des Azids **9b** gelang spektroskopisch^[13] und durch Reduktion mit Iodid zum Amin **10b**, das anschließend zum bereits beschriebenen^[14] Tetrazolium-5-diazotat **8b** diazotiert werden konnte. Die Reduktion von **9b** mit Triphenylphosphan/Wasser führte dagegen zur Spaltung der C-N-Bindung. Im Gegensatz zu *Ballis* Azidiniumsalzen^[15] reagiert **9b** nicht mit Azid-Ionen. So ließ sich aus dem intensiv gelben, schlagunempfindlichen Tetraphenylborat-salz **9b** mit Tetrabutylammoniumchlorid oder -azid das entsprechende farblose Chlorid- bzw. Azid-Salz herstellen.

Experimentelles

9b: Zu 4.64 mmol **2b** gelöst in 50 mL THF wurden bei -90°C 5.1 mmol *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) und danach 10 mmol Tosylazid getropft. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbte sich im Laufe einiger Minuten dunkelrot. Nach Erwärmen auf 20°C innerhalb von 10 h wurde eingengt und der grünbraune Rückstand, der geringe Mengen des massenspektrometrisch nachgewiesenen **7b** enthält, mit Dichlormethan/Methanol (1:0 bis 10:1) an Kieselgel chromatographiert. Aus Acetonitril/Ether oder Dichlormethan/Ether erhielt man 2.00 mmol (43%) gelbe luftstabile Kristalle.

6b: Wie oben, aus 1.44 mmol **2b** in 30 mL THF, 1.50 mmol *n*-Butyllithium und 1.87 mmol **5** (portionsweise ungelöst zugegeben). Nach Chromatographie und der Hydrolyse des Anions in Salzsäure wurde das Produkt als Tetrafluorborat aus Wasser/Methanol (2:1) mit LiBF_4 gefällt. Aus Dichlormethan/Ether wurden 0.81 mmol (56%) des sauerstoffempfindlichen, dunkelroten feinkristallinen Pulvers erhalten.

10b: Zu 0.688 mmol **9b** in 2 mL Acetonitril wurden bei -40°C 3.5 mmol HI-Lösung (50% in H_2O) getropft. Unter starker Gasentwicklung färbte sich die Reaktionslösung dunkelbraun. Nach langsamem Erwärmen auf 20°C wurde eingengt, der Rückstand in 3 mL Dichlormethan aufgenommen, filtriert und mit 4 mL konzentrierter wässriger Salzsäure sowie anschließend tropfenweise mit H_2O_2 -Lösung (30%) bis zu einem Farbumschlag von braun nach violett versetzt. Die organische Phase wurde mit Dichlormethan/Methanol (1:0 bis 10:1) an Kieselgel chromatographiert. Aus Methanol kristallisierten 0.608 mmol (88%) des farblosen Chlorids.

Eingegangen am 15. März 1991 [Z 4500]

- [1] R. H. Lowack, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 333.
- [2] R. H. Lowack, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1990; R. Weiss, R. H. Lowack, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **100** (1991) 483.
- [3] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 361.
- [4] Die in einem 5 mm-NMR-Röhrchen aus 98 mg **2b** (gelöst in 0.4 mL $[\text{D}_8]\text{THF}$) mit 0.17 mmol *n*-Bu⁺Li²⁸ (in 0.3 mL $[\text{D}_8]\text{THF}$) bei -98°C unter Argon präparierte Probe wurde bei -100°C vermessen; vgl. auch: W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7191.
- [5] M. Schindler, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 394; M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2459.
- [6] **2** gemessen für 6 verschiedene Arylreste R: $\delta = 154.9 \pm 0.8$, **2** berechnet (IGLO/DZ//6-31G*) für R = H: 161.8; 2,3-Diaryltetrazolium-5-olat gemessen: 173.2, 2*H*-Tetrazolium-5-olat berechnet: 169.6; **3b** gemessen: 202.4, **3** berechnet (R = H): 196.5, 3 · 2 H_2O berechnet (R = H): 204.7. Die Berechnungen berücksichtigen jedoch keine Konfigurationswechselwirkungen und erlauben deshalb keine zuverlässigen Aussagen über Solvations- und Aggregationsgrad der Carbenoide **3**.
- [7] Vgl. auch: D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chem. Acta* **63** (1983) 308.
- [8] D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **91** (1979) 844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 784.
- [9] **5** zersetzt sich im Gegensatz zu anderen Aryldiazoniumsalzen in THF nur langsam; weitere *N*-Elektrophile vgl. H. Quast, E. Schmitt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **732** (1970) 43.
- [10] Keine Reaktion wurde z. B. mit Distickstoffoxid oder Palladiumdichlorid beobachtet.
- [11] J. N. Ashley, B. M. Davis, A. W. Nineham, R. Slack, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3881.
- [12] Auf THF als Solvens konnte nicht verzichtet werden, da **2** in anderen Lösungsmitteln wie 1,2-Dimethoxyethan oder Dichlormethan unlöslich bzw. **3** gegenüber der Ringöffnung zu **1** instabil war.
- [13] Ausgewählte physikalische Daten der 2,3-*p*-Anisyltetrazolium-Verbindungen **6**, **8**–**10**: **6b** als BF₄[−]-Salz Fp = 148 – 149°C (Zers.); UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) = 512 (5.3×10^4); ¹H-NMR (400 MHz, CD_3CN): δ = 3.24 (s, 6H), 3.88 (s, 6H), 6.93 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 7.61 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 8.02 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD_3CN): δ = 41.07, 56.99, 116.51, 126.59, 128.61, 145.12, 157.77, 164.54, 171.58; MS (EI, 70 eV, Ar = MeOC_6H_4): *m/z* 431 (*MH*⁺, 6%), 415 (*M*⁺ – Me, 5), 401 (*MH*⁺ – 2 Me, 83), 387 (18), 322 (15), 309 (66), 299 (17), 295 (13), 281 (66), 269 (24), 266 (59), 251 (26), 242

(Ar_2N_2 , 94), 227 (63), 214 (Ar_2 , 39), 161 (39), 148 ($\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2$, 99), 135 (ArN_2 , 82), 121 (ArN , 75), 108 (ArH , 73), 107 (Ar , 100), 92 (62), 77 (59). **9b**: Fp = 158 – 168°C (Zers.); IR (11% in CH_3NO_3 , 42 μm): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 2164; UV/VIS: λ_{max} [nm] (ϵ) = 325 (1.0×10^4); ¹H-NMR (CD_3CN): δ = 3.82 (s, 6H), 6.83 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 6.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 8H), 7.05 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 7.27 (m, 8H), 7.50 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H); ¹³C-NMR (CD_3CN): δ = 57.05, 116.66, 122.75, 126.53, 126.56, 126.59, 128.44, 136.74, 163.48, 164.51 (q, *J* = 49 Hz), 164.82. **10b** als Chlorid: Fp > 250°C (Zers.); ¹H-NMR (CD_3OD): δ = 3.30 (s, 2H), 3.85 (s, 6H), 7.09 (d, *J* = 9 Hz, 4H), 7.58 (d, *J* = 9 Hz, 4H); ¹³C-NMR (CD_3OD): δ = 56.61, 116.20, 127.14, 128.78, 164.47, 167.46; MS: *m/z* 299 (*M*⁺, 8%), 269 (*M*⁺ – 2 Me, 7), 229 (Ar_2NH , 13), 214 (Ar_2 , 19), 162 (ArN_3CH , 7), 148 (ArN_2CH , 13), 135 (ArN_2 , 49), 122 (ArNH , 33), 107 (Ar , 100), 92 (49), 77 (61). **8b**: Fp = 157 – 165°C (Zers.); ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 3.90 (s, 6H), 7.18 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 7.70 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H); ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 56.77, 116.61, 126.82, 128.96, 165.27, 166.71; MS: *m/z* 326 (*M*⁺, 1.4%), 298 ($\text{Ar}_2\text{N}_4\text{CO}$, 2.9), 282 ($\text{Ar}_2\text{N}_3\text{CN}$, 2.2), 270 ($\text{Ar}_2\text{N}_4\text{CO}$ – N_2 , 2.1), 255 ($\text{Ar}_2\text{N}_3\text{CO}$ – Me, 1.3), 242 (Ar_2N_2 , 1.3), 229 (Ar_2NH , 1.1), 214 (Ar_2 , 1.5), 161 (ArN_3C , 1.7), 135 (ArN_2 , 80), 107 (Ar , 100), 92 (33), 77 (43).

[14] E. Bamberger, R. Padova, E. Ormerod, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **446** (1926) 260.

[15] H. Balli, F. Kersting, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **647** (1961) 11.

Galactosyltransferase-katalysierte Synthese von 2'-Desoxy-*N*-acetylactosamin**

Von Joachim Thiem* und Torsten Wiemann

Professor Burchard Franck zum 65. Geburtstag gewidmet

2-Desoxyzucker sind Bestandteile von Herzglycosiden^[1 a] und vielen Antibiotica^[1 b]. Die Synthese ihrer Glycoside und deren Einsatz in der Medizin sowie als Enzyminhibitoren hat großes Interesse gefunden^[1 c]. Da eine steuernde Nachbargruppe fehlt, ist die stereoselektive Synthese von 2-Desoxyglycosiden eine problematische Aufgabe, zu deren Lösung mehrere Methoden vorgeschlagen wurden.

Können 2-Desoxy- α -glycoside noch mit guten Resultaten mit der *N*-Iodsuccinimid(NIS)-Methode^[2 a–c] oder analogen Verfahren^[2 d–f] erhalten werden, so sind 2-Desoxy- β -glycoside durch den anomeren Effekt besonders schwer zu synthetisieren. Meist benutzt man hier einen Hilfssubstituenten wie z. B. bei der (Dibrommethyl)methylether-Methode^[3 a] (DBE-Methode) und anderen Verfahren^[3 b–e] oder man entfernt die 2'-OH Funktion nach der Glycosylierung durch Reduktion^[4]. Soweit uns bekannt ist, existiert bislang nur ein Beispiel für eine enzymatische Synthese eines 2-Desoxyzuckers. *Lehmann et al.*^[5] haben beobachtet, daß D-Glucal von β -Glucosidase akzeptiert wird und konnten ein 2'-Desoxy- β -disaccharid in 8% Ausbeute isolieren.

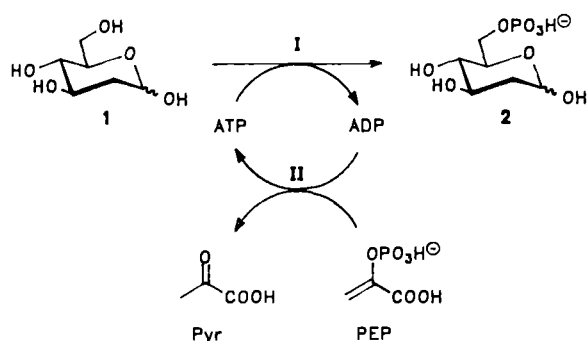
Wir haben die Galactosyltransferase (EC 2.4.1.22) für die Synthese eines 2'-Desoxy- β -D-disaccharids verwendet. In vivo transferiert sie Galactose von Uridin-5'-diphosphat-galactose auf terminale *N*-Acetylglucosaminreste. Das Acceptor-Substrat ist mit Erfolg in zahlreichen präparativen Arbeiten variiert worden^[6]. Ein Beispiel für die synthetische Anwendung eines veränderten Donor-Substrats ist bislang jedoch unbekannt. Wie wir nun festgestellt haben, akzeptiert die Galactosyltransferase Uridindiphosphat(UDP)-2-desoxygalactose, wobei 2-Desoxygalactose stereo- und regiospezifisch mit $\beta(1-4)$ -glycosidischer Bindung auf *N*-Acetylglucosamin transferiert wird.

Das als Ausgangssubstanz verwendete 2-Desoxy-D-*arabino*-hexose-6-phosphat **2** wurde durch enzymatische Phos-

[*] Prof. Dr. J. Thiem, Dipl.-Chem. T. Wiemann
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. T. W. dankt Frau Sabine Fänger für ihre Mitarbeit.

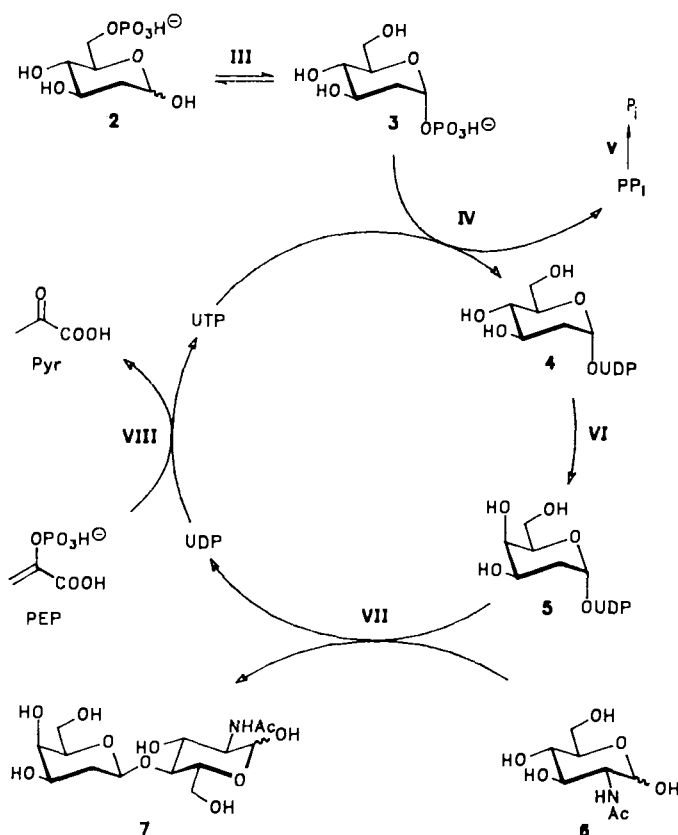
phorylierung von 2-Desoxy-*arabino*-hexose **1** mit in-situ-Regenerierung von Adenosintriphosphat (ATP) synthetisiert (Schema 1). Sowohl die Hexokinase als auch die Pyruvatki-



Schema 1. Synthese von 2-Desoxyglucose-6-phosphat (Enzyme: I Hexokinase-VA-Epoxy, II Pyruvatkinase-VA-Epoxy).

nase sind zuvor an VA-Epoxy immobilisiert worden^[7]. Das 6-Phosphat **2** wurde durch Chromatographie an DEAE-Celulose (80% Ausbeute) isoliert.

Die folgenden Schritte werden als Eintopfsynthese mit immobilisierten Enzymen durchgeführt (Schema 2). Durch den



Schema 2. Enzymatische Glycosylierung (Enzyme: III Phosphoglucomutase, IV UDP-Glucose-Pyrophosphorylase, V anorganische Pyrophosphatase, VI UDP-Galactose-4-Epimerase, VII Galactosyltransferase, VIII Pyruvatkinase. Alle Enzyme an aktivierter CH-Sepharose 4B immobilisiert).

Reaktionszyklus wird der Cofaktor Uridintriphosphat (UTP) ständig regeneriert, wodurch sich sowohl die Inhibierungseffekte als auch die Kosten minimieren. Ein derartiger Zyklus – mit anderem Träger und Substraten – wurde zuerst von Whitesides et al.^[8 a] und später auch von anderen Arbeits-

gruppen^[8 b, c] verwendet. Mit Phosphoglucomutase **III** steht das 6-Phosphat **2** mit dem 1-Phosphat **3** im Gleichgewicht, das durch UDP-Glucose-Pyrophosphorylase **IV** und anorganische Pyrophosphatase **V** in Richtung **3** verschoben wird. Auf diese Weise konnten Withers et al.^[9] das extrem hydrolyseempfindliche 2-Desoxy-1-phosphat **3** isolieren. Die so synthetisierte UDP-2-Desoxyglucose **4** liegt durch Katalyse von UDP-Galactose-4-Epimerase **VI** mit UDP-2-Desoxygalactose **5** im Gleichgewicht. Die kinetischen Parameter für diese Reaktion sind von Kochetkov et al.^[10] bereits bestimmt worden. **5** wird von Galactosyltransferase **VII** als Donor-Substrat akzeptiert, wobei 2-Desoxygalactose auf *N*-Acetylglucosamin **7** übertragen wird. Das entstehende 2'-Desoxy-*N*-acetylglucosamin **7** wird in 40% Ausbeute erhalten (150 µmol-Maßstab). Der Strukturbeweis erfolgt durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch FAB-Massenspektrometrie (Tabelle 1). Als Nebenprodukt wird UDP ge-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **7**. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton, [D₅]Aceton als interner Standard); ¹³C-NMR (63 MHz, H₂O, CH₃CN als interner Standard).

¹³C-NMR (freier Zucker **7**): δ = 89.59 (C-1, α-Form), 93.93 (C-1, β-Form), 99.42 (C-1'), 52.80 (C-2, α-Form), 55.29 (C-2, β-Form), 32.54 (C-2'), 68.30 (C-3, α-Form), 71.48 (C-3, β-Form), 66.72 (C-3'), 77.87 (C-4, α-Form), 77.44 (C-4, β-Form), 65.73 (C-4'), 69.17 (C-5, α-Form), 73.79 (C-5, β-Form), 74.65 (C-5'), 59.18 (C-6), 60.43 (C-6'), 173.31 (NH-CO-CH₃), 20.97 (NHCO-CH₃, α-Form), 21.25 (NHCO-CH₃, β-Form)
¹H-NMR (Heptaacetat von **7**): δ = 5.77 (d, J_{1a,2} = 8.8 Hz, H-1, β-Form), 6.06 (d, J_{1c,2} = 3.6 Hz, H-1, α-Form), 7.15 (d, J_{NH,2} = 9.4 Hz, NH, α-Form), 7.11 (d, J_{NH,2} = 9.4 Hz, NH, β-Form), 4.33 (ddd, J_{2,3} = 10.4 Hz, H-2, α-Form), 4.07 (m, H-2, β-Form), 5.23 (m, 1H, H-3), 3.95 (t, J_{3,4} = J_{4,5} = 9.6 Hz, 1H, H-4), 3.83 (ddd, J_{5,6a} = 4.4 Hz, J_{5,6b} = 2.2 Hz, 1H, H-5), 4.34 (dd, J_{6a,6b} = 12.2 Hz, 1H, H-6a), 4.23 (dd, 1H, H-6b), 4.83 (dd, J_{1',2'} = 9.6 Hz, J_{1',2'} = 2.2 Hz, 1H, H-1'), 1.76 (ddd, J_{2'a,2'e} = 12.4 Hz, J_{2'a,3'} = 12.5 Hz, 1H, H-2'a), 1.95 (m, 1H, H-2'e), 5.04 (ddd, J_{2'e,3'/J,4'} = 3.2/5.0 Hz, 1H, H-3'), 5.23 (m, 1H, H-4'), 4.00 (ddd, J_{4',5'} = 5.6 Hz, 1H, H-5'), 4.20 (dd, J_{5',6'a} = 3.6 Hz, J_{6'a,6'b} = 12.2 Hz, 1H, H-6'a), 4.11 ppm (dd, J_{5',6'b} = 2.0 Hz, 1H, H-6'b)

FAB-MS (freier Zucker **7**): M⁺ + 1 = 368, M⁺ + Na = 390

bildet, das in einer durch die Pyruvatkinase **VIII** katalysierten Reaktion mit Phosphoenolpyruvat (PEP) als Phosphatdonor zu UTP phosphoryliert wird. Letzteres kann wieder in die Reaktion zur Bildung von UDP-2-Desoxyglucose eingehen. Der Reaktionsumsatz kann durch photometrische Bestimmung des Phosphats nach einer modifizierten Fiske-Subbarow-Methode^[11] quantifiziert werden. Sämtliche Enzyme des Cyclus sind an CH-aktivierter Sepharose immobilisiert und können mehrfach eingesetzt werden.

Arbeitsvorschrift

Die Reaktion wird in Tris-Puffer (100 mM, pH 7.5, 9 mL) durchgeführt. Der Puffer enthält MgCl₂ (10 mM), MnCl₂ (5 mM), KCl (40 mM), Na₂S₂O₃ (0.02%) und Rinderserumalbumin (BSA) (0.5%). Nach Zugabe von 2-Desoxy-D-*arabino*-hexose-6-phosphat (**2**, NH₄⁺-Salz, 100 mg, 40 mM), *N*-Acetylglucosamin (**6**, 120 mg, 60 mM), PEP (82 mg, 44 mM), Glucose-1,6-diphosphat (0.1 mg, katalytisch) und UTP (11 mg, 2 mM), Kontrolle des pH-Werts und Desoxygenieren mit Helium wurden die immobilisierten Enzyme zugegeben (Phosphoglucomutase (Kaninchenmuskel): 20 U, UDP-Glucose-Pyrophosphorylase (Rinderleber): 10 U, anorganische Pyrophosphatase (Hefe): 20 U, UDP-Galactose-4-Epimerase (Hefe): 5 U, Galactosyltransferase (Rindermilch): 2 U, Pyruvatkinase (Kaninchenmuskel): 50 U). Der Ansatz wird 2 Wochen auf dem Schüttelapparat bei 30°C inkubiert. Die abfiltrierten und gewaschenen Enzyme können wiederverwendet werden. Nach Entfernen der Phosphate an einer Ionenaustauschssäule (Dowex 1 × 8, H⁺-Form) wird das Produkt durch Gelpermeationschromatographie (Fractogel TSK HW-40 (S), 2 × 110 cm) isoliert (53 mg, 144 µmol, 40% Ausbeute).

Eingegangen am 15. März 1991 [Z 4497]

- [1] a) T. Reichstein, E. Weiss, *Adv. Carbohydr. Chem.* 17 (1962) 65; b) J. S. Brimacombe, *Angew. Chem.* 83 (1971) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 236; c) J. Thiem, W. Klaffke, *Top. Curr. Chem.* 154 (1990) 285.

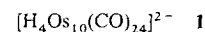
- [2] a) J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, *Synthesis* 1978, 696; b) J. Thiem, J. Elvers, *Chem. Ber.* 112 (1979) 818; c) J. Thiem, P. Ossowski, J. Schwentner, *ibid.* 113 (1980) 955; d) R. U. Lemieux, A. R. Morgan, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 2190; e) K. Tatsuta, K. Fujimoto, M. Kinoshita, S. Umezawa, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 85; f) P. J. Garegg, B. Samuelsson, *ibid.* 84 (1980) C1.
- [3] a) K. Bock, C. Pedersen, J. Thiem, *Carbohydr. Res.* 73 (1979) 85; b) R. Preuss, R. R. Schmidt, *Synthesis* 1988, 694; c) M. Perez, J.-M. Beau, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 75; d) K. C. Nicolaou, T. Ladduwahetty, J. L. Randall, A. Chucholowski, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2466; e) H. Jin, R. Tsai, K. Wiesner, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 2442.
- [4] T. Hayashi, T. Iwaoka, N. Takeda, E. Ohki, *Chem. Pharm. Bull.* 26 (1978) 1786; b) J. Thiem, H. Karl, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3039.
- [5] a) J. Lehmann, T. Schröter, *Carbohydr. Res.* 58 (1977) 65.
- [6] a) H. A. Nunez, R. Barker, *Biochemistry* 19 (1980) 489; b) S. David, C. Augé, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1501; c) M. M. Palcic, O. P. Srivastava, O. Hindsaul, *Carbohydr. Res.* 159 (1987) 315; d) C. Augé, C. Gautheron, H. Pora, *ibid.* 193 (1989) 288; e) J. Thiem, T. Wiemann, *Angew. Chem.* 102 (1990) 78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 80.
- [7] a) Produktinformation, Firma Riedel-de Haën, Seelze 1987; b) K. Burg, O. Mauz, S. Noetzel, K. Sauber, *Angew. Makromol. Chem.* 157 (1988) 105.
- [8] a) S. L. Haynie, C.-H. Wong, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 5416; b) C. Augé, S. David, C. Mathieu, C. Gautheron, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1467; c) J. Thiem, W. Treder, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1096.
- [9] M. D. Percival, S. G. Withers, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 1970.
- [10] T. N. Druzhinina, Y. Y. Kusov, V. N. Shibaev, N. K. Kochetkov, P. Biely, S. Kucar, S. Bauer, *Biochim. Biophys. Acta* 381 (1975) 301.
- [11] T. G. Cooper, *Biochemische Arbeitsmethoden*, de Gruyter, Berlin 1981, S. 53.

Direkte Lokalisierung der Hydridoliganden im Dianion $[\text{H}_4\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ durch Neutronenbeugungsuntersuchung seines $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ -Salzes bei 20 K**

Von Alan Bashall, Lutz H. Gade, Jack Lewis*, Brian F. G. Johnson, Garry J. McIntyre* und Mary McPartlin*

Große Hydridocarbonylcluster von Übergangsmetallen sind ideale Modellsysteme zur Untersuchung der Chemisorption von Synthesegas an der Oberfläche fester Metalle oder kolloider Partikel^[1]. Mehrere zehnkernige Hydridocarbonylcluster des Osmiums und Rutheniums sind durch Röntgenbeugung charakterisiert worden^[2–4], und die meisten haben ein vierfach überdachtes oktaedrisches Metallgrundgerüst, das von einer Hülle dicht gepackter Carbonylliganden umgeben ist, die näherungsweise senkrecht zu den vier durch sechs Metallatome definierten Außenseiten des Grundgerüsts stehen. Keiner dieser Cluster weist die deutlichen Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Carbonylliganden auf, die stets mit oberflächengebundenen Hydridoliganden in kleineren Clustern einhergehen^[5–8] und man nahm daher an, die Hydridoliganden seien wahrscheinlich alle auf interstitiellen Positionen zu finden. Eine Neutronenbeugungsuntersuchung eines dieser zehnkernigen Cluster, des Dianions

1, hat nun ergeben, daß sich alle vier Hydridoliganden auf der Oberfläche des Metallgerüsts befinden.



Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen ermöglichen nicht die direkte Lokalisierung von H-Atomen in vielkernigen Carbonylclustern von Metallen der dritten Übergangsreihe, doch lassen sich mit ihnen Wasserstoffpositionen oft durch Anwendung indirekter Methoden ermitteln, sei es daß man auffällige Lücken („gaps“) zwischen den Carbonylliganden aufspürt^[5–8] oder Potentialminima bestimmt^[9]. So wurde beispielsweise eine μ_3 -Position auf der Oberfläche des oktaedrischen Clustermonoanions 2 aus der röntgenstrukturanalytisch ermittelten Verteilung der Liganden auf der Oberfläche abgeleitet^[6] und später durch Neutronenbeugungsuntersuchungen bestätigt^[10]. Zum ersten Mal wurde ein interstitielles H-Atom in einem Carbonylcluster im oktaedrischen Hohlraum des Ruthenium-Analogons von 2,



dem Clustermonoanion 3^[11] nachgewiesen. Diese unerwartete Lage wurde zunächst indirekt aus der extrem dichten Anordnung der Carbonylliganden, die keinen Raum für ein H-Atom auf der Oberfläche ließ, und aus NMR-Daten abgeleitet. Diese Strukturzuordnung war anfangs umstritten^[12], wurde aber später durch Neutronenbeugungsuntersuchungen abgesichert^[13]. Eine ähnliche oktaedrische Hydridumgebung liegt auch im Hexacobaltcluster $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]$ vor, wie Neutronenbeugungsuntersuchungen ergaben^[14].

Röntgenstrukturuntersuchungen des zehnkernigen Clustermonoanions 4^[2] sprachen ebenso für eine interstitielle Lokalisierung des H-Atoms, weil sie eine vollständige Bedeckung des Metallgerüsts durch Carbonylliganden sehr



ähnlich der im entsprechenden nichthydridischen Dianion 5^[15] ergaben. Da die einzige oktaedrische Lage in 4 vom Carbido-C-Atom besetzt ist, wurde als mögliche Position für einen Hydridoliganden ein leicht aufgeweiteter tetraedrischer Hohlraum im Cluster vorgeschlagen, was mit dem ¹⁸⁷Os-Satellitenmuster des NMR-Signals des Hydrid-H-Atoms in Einklang war^[16].

Die Carbidbildung beim Aufbau dieser vielkernigen Cluster wird durch Thermolyse der Os₃-Vorstufen in hochsiedenden protischen Lösungsmitteln unterdrückt. Die Röntgenstrukturuntersuchung von 1^[3], das ursprünglich in geringer Ausbeute durch Reaktion von $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ mit *i*BuOH erhalten worden war^[17], ergab wiederum eine Gesamtstruktur, die, abgesehen vom zentralen C-Atom, kaum von der des Carbidoanions 5 zu unterscheiden war. 1 wurde als $[\text{H}_4\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ formuliert, da die Hydridoliganden notwendig waren, um die für einen vierfach überdachten Oktaeder erforderliche Zahl von 134 Gerüstelektronen zu erreichen^[15, 18]. Die Anwesenheit der Hydridoliganden wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestätigt. Die große Ähnlichkeit der Carbonylverteilung in 1 mit der im nichthydridischen Dianion 5 sprach für möglicherweise interstitielle Lagen der vier Hydridoliganden. Darüber hinaus war auch eine Anzahl von Metall-Metall-Abständen im Cluster signifikant

[*] Prof. M. McPartlin, A. Bashall
School of Chemistry, The Polytechnic of North London
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)
Prof. Lord Lewis, L. H. Gade, Dr. B. F. G. Johnson
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Dr. G. J. McIntyre
Institut Laue-Langevin (ILL)
156X, F-38042 Grenoble Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (M. Mc P.) und dem Foreign and Commonwealth Office (Kurt Hahn-Stipendium für L. H. G.) gefördert. Wir danken Prof. J. W. Lauher (Stony Brook, USA) für die Überlassung seines Molekülgraphik-Programms CHEM-RAY.