

$\text{OH})_6(\mu_2\text{-OH})_6\}^{9+}$ erhält. Nimmt man nun an, daß die äußeren μ_2 -OH-Ionen weitere $\{\text{FeOH}\}^{2+}$ -Einheiten binden, resultiert ein zweidimensional unendliches Netzwerk aus $\{\text{Fe(OH)}_2\}^+$ -Einheiten, in dem die Eisen-Ionen Oktaederlücken in einem Gitter aus hexagonal dichtest gepackten OH⁻-Ionen einnehmen; dies entspricht dem AX₂-Strukturtyp von CdI₂ oder des Mg(OH)₂.

Der Zusammenhang zwischen der Struktur des Clusterkerns von **1** und **2** und dem Strukturtyp AX₂ ist in Abbildung 4 verdeutlicht. Die Hydrolyse von Fe^{III}-Salzen führt normalerweise zu Goethit $\{\text{Fe(OH)}\}_n$, dessen Struktur aus der des Clusterkerns ableitbar ist, indem die Hälfte der μ_3 -OH-Brücken durch μ_3 -O-Brücken ersetzt wird, welche wiederum über Wasserstoffbrücken an die Hydroxid-Ionen der nächsten Schicht gebunden sind. Die Festlegung des Strukturtyps durch das Kaschieren der Ligandenladung, die Ligandenähnlichkeit und den Ligandenbißwinkel findet wahrscheinlich seine Parallele in der Biologie in Biomineralisationsvorgängen. Die 1989 beschriebene Übergangsmetallverbindung $[\text{Mn}_{10}\text{O}_{14}(\text{tren})_6]^{8+}$ (tren = N(CH₂CH₂NH₂)₃) weist ebenfalls eine AX₂-Gerüststruktur auf, obwohl hier die Metall-Ionen in den Oxidationsstufen III und IV auftreten^[7].

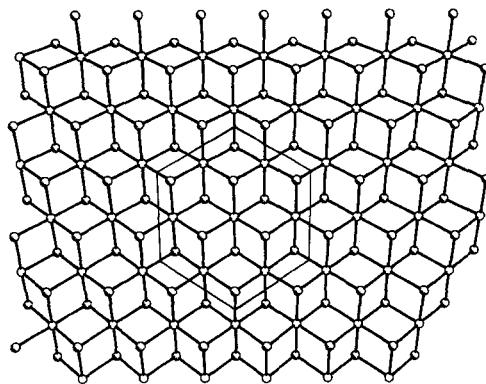


Abb. 4. Das zentrale Gerüst von **1** und **2** innerhalb des AX₂-Strukturtyps gezeigt.

EXAFS-Messungen am Fe/O-Kern von Ferritin wurden dahingehend interpretiert, daß es sich um eine Hydroxo-oxo-polyeisen-Verbindung handelt, in der die Eisenzentren von jeweils sechs O-Atomen im Abstand von ca. 1.9 Å und von weiteren sechs Eisenzentren mit einem mittleren Abstand von 3.1 Å umgeben sind^[8]. Spätere Analysen dieser Eisenschale ergaben, daß Wechselwirkungen zwischen Eisenatomen im Abstand von ca. 2.9 und ca. 3.5 Å vorhanden sind^[9, 10]. Der durchschnittliche Fe-Fe-Abstand in **1** und **2** ist 3.1 Å, wobei der kürzeste 2.95 und der längste 3.46 Å beträgt. Obwohl der Kern von Ferritin häufig mit dem Mineral Ferrihydrit verglichen wird, gibt es doch einige Kontroversen über die genaue Art der Eisenpositionen in diesem Mineral^[11–14]. Verbindungen wie **1** und **2**, die Biomineralisationsvorgänge nachahmen, sollten deshalb zum Verständnis der Bildung und des Aufbaus von natürlich vorkommenden Hydroxo(oxo)polyeisen-Verbindungen beitragen können.

Experimentelles

Die Cluster **1** und **2** entstanden gemeinsam bei der Zugabe von 1 Äquiv. (2.5 mmol) H₃heidi zu 2 Äquiv. (5 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Wasser (30–40 mL). Die erhaltene Lösung wurde mit 6 Äquiv. (15 mmol) Pyridin versetzt und zum Kristallisieren stehengelassen; Elementaranalyse: exp. C 16.9, H 4.4, N 4.3, Fe 26.5%; ber. für $\text{C}_{109}\text{H}_{332}\text{Fe}_{36}\text{N}_{22}\text{O}_{226}$ (**1** + **2** + 60H₂O + 4NO₃⁻) C 17.1, H 4.4, N 4.1, Fe 26.6%.

Werden H₃heidi und Fe im Verhältnis 1:1 gemischt, erhält man ausschließlich **3**. Elementaranalyse: exp. C 28.87, H 4.02, N 5.54, Fe 21.72%; ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Fe}_2$ C 29.41, H 4.53, N 5.72, Fe 22.79%.

Eingegangen am 16. August 1991 [Z 4876]

- [1] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 66–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 77–78.
- [2] K. L. Taft, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9629–9630.
- [3] S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3337.
- [4] W. Micklitz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6856, zit. Lit.
- [5] Röntgenstrukturanalysen: **1** und **2** kristallisierten in einer gemeinsamen triklinen Elementarzelle zusammen mit 60 Kristallwassermolekülen sowie vier NO₃⁻-Ionen. $\text{C}_{54}\text{H}_{166}\text{N}_{11}\text{O}_{41,3}\text{Fe}_{18}$; $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$; $a = 12.693(13)$, $b = 18.061(17)$, $c = 28.784(15)$ Å, $\alpha = 93.66(6)$, $\beta = 94.95(6)$, $\gamma = 89.88(8)$ °, $V = 6561$ Å³ ($T = 22^\circ\text{C}$); $\rho_{\text{ber.}} = 1.92$ g cm⁻³, Mo_{Kα}, $\lambda = 0.71073$ Å, $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$; 19119 Reflexe (8252 mit $F > 4\sigma(F)$); Direkte Methoden (SHELXTL). Die zentralen Eisenatome der beiden Cluster befinden sich an den Inversionszentren bei 0, 0, 0 und 0.5, 0.5, 0.5. Für 878 verfeinerte Parameter war $R = 0.1345$ und $R_w = 0.1424$. Diese ungewöhnlich hohen R-Werte lassen sich auf die ausgeprägte Fehlordnung des Kristallwassers sowie die Tatsache zurückführen, daß bisher nur kleine, schwach reflektierende Kristalle gezüchtet werden konnten. Wir arbeiten derzeit daran, die Kristallisation dieser und ähnlicher Stoffe zu optimieren. **3**: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{Fe}$; $P\bar{1}$, $Z = 2$; $a = 6.838(1)$, $b = 7.058(1)$, $c = 9.676(2)$ Å, $\alpha = 103.29(1)$, $\beta = 93.58(1)$, $\gamma = 97.83(1)$ °, $V = 448.1$ Å³ ($T = 22^\circ\text{C}$); $\rho_{\text{ber.}} = 1.84$ g cm⁻³, Mo_{Kα}, $\lambda = 0.71073$ Å, $2^\circ < 2\theta < 52^\circ$; 1748 Reflexe (1659 mit $F > 6\sigma(F)$); Patterson-Synthese (SHELXTL). Die beiden Hälften des Moleküls sind durch ein Inversionszentrum symmetrieverknüpft. Für 157 verfeinerte Parameter war $R = 0.0351$ und $R_w = 0.0394$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein, Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55936, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Die Zuordnung der Oxo- und Hydroxobrücken wurde aufgrund geometrischer Überlegungen für jedes Sauerstoffatom getroffen und ihre Anzahl durch die Ergebnisse der C, H, N, Fe-Analyse bestätigt. Die Elementaranalyse ist darüber hinaus mit der Anwesenheit von vier Nitrat-Ionen in der Elementarzelle, die sowohl **1** als auch **2** enthält, in Einklang.
- [7] K. S. Hagen, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 774–775.
- [8] S. M. Heald, E. A. Stern, B. Bunker, E. M. Holt, S. L. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 67.
- [9] Q. T. Islam, D. E. Sayers, S. M. Gorun, E. C. Theil, *J. Inorg. Biochem.* **1989**, *36*, 51–62.
- [10] J. S. Rohrer, Q. T. Islam, G. D. Watt, D. E. Sayers, E. C. Theil, *Biochemistry* **1990**, *29*, 259–264.
- [11] K. M. Towe, W. F. Bradley, *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *24*, 384–392.
- [12] R. A. Eggleton, R. W. Fitzpatrick, *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 111–124.
- [13] A. Manceau, J. M. Combes, G. Calas, *Clays Clay Miner.* **1990**, *38*, 331–334.
- [14] R. A. Eggleton, R. W. Fitzpatrick, *Clays Clay Miner.* **1990**, *38*, 335–336.

BaNb₇O₉, ein neues Oxoniobat mit Doppelschichten spitzenverknüpfter Nb₆-Oktaeder **

Von Gunnar Svensson*, Jürgen Köhler* und Arndt Simon

Vor kurzem berichteten wir über die Verbindung K₄Al₂Nb₁₁O₂₁^[1], in deren Struktur zwei Nb₆O₁₂-Cluster so kondensiert sind, daß die beiden Nb₆-Oktaeder eine Spitze gemeinsam haben. Die Struktur dokumentiert damit den ersten Schritt zum Aufbau von Ketten, Schichten und letztendlich der über alle Oktaederspitzen dreidimensional verknüpften NbO-Struktur. In der Zwischenzeit konnte das Konzept der kondensierten Cluster^[2] durch zahlreiche Beispiele be-

[*] Dr. G. Svensson^[+], Dr. J. Köhler, Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[+] Ständige Adresse: Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University, S-10691 Stockholm (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für G.S.) gefördert.

legt werden, bei reduzierten Oxiden insbesondere auch durch Strukturen mit kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern^[3–5] und mit spitzenverknüpften Nb_6 -Oktaedern^[6–8]. Wir berichten hier über die Verbindung BaNb_7O_9 , die ein wichtiges Zwischenglied auf dem Wege steigender Dimensionalität in reduzierten Oxoniobaten ist; in ihr wird strukturell der erste Schritt des Übergangs vom zwei- zum dreidimensionalen System vollzogen.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen im System $\text{Ba}-\text{Nb}-\text{O}$ haben gezeigt^[9], daß in einem „Phasoid“^[10, 11] eine Vielzahl unterschiedlichster Baugruppen mit spitzenkondensierten Nb_6 -Oktaedern, wie z.B. Viererketten und Doppelschichten, vorliegen. Es lag nahe zu versuchen, solche Strukturvarianten in stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen zu verwirklichen. Die Darstellung von BaNb_7O_9 gelang nach vielen Versuchen nur bei Temperaturen oberhalb 1800 K bei zusätzlichem Einsatz von Flußmittel^[12], wobei die Größe der dabei entstandenen Kristalle (Durchmesser ≤ 0.01 mm) gerade noch ausreichend für eine Einkristallstrukturbestimmung war^[13].

In der Struktur von BaNb_7O_9 liegen Doppelschichten der Zusammensetzung Nb_7O_8 mit spitzenverknüpften Nb_6 -Oktaedern vor, welche von zwei BaO -Schichten umgeben sind (Abb. 1). Die Struktur kann als „Intergrowth“ von BaO und

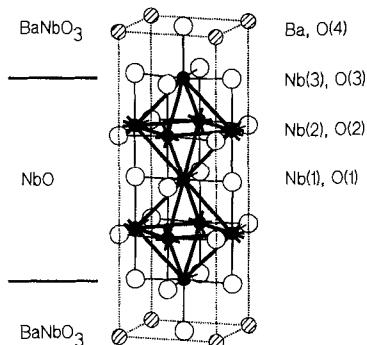


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von BaNb_7O_9 mit der darin auftretenden Doppelschicht spitzenverknüpfter Nb_6 -Oktaeder (die weitere Verknüpfung der Nb-Atome ist angedeutet).

NbO oder auch des Perowskites BaNbO_3 und NbO diskutiert werden. Die erste Art der Beschreibung ist die einfachere, berücksichtigt aber nicht die Vernetzung der BaO -Schichten mit den benachbarten NbO -Schichten. Mit der zweiten Art versteht man leicht den Zusammenhang zwischen BaNb_7O_9 , BaNb_4O_6 und $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$, die alle, wie auch NbO und BaNbO_3 , zu der homologen Reihe $\text{Ba}_n\text{Nb}_{n+3m}\text{O}_{3n+3m}$ (n = Zahl der Perowskischichten, m = Zahl der NbO -Schichten mit vollständigen Oktaedern) gehören.

In BaNb_7O_9 sind die Ba-Atome wie im real existierenden $\text{Ba}_{0.95}\text{NbO}_3$ ^[14] kuboktaedrisch von 12 O-Atomen umgeben, und der mittlere Ba-O-Abstand ist mit 292 pm nur unwesentlich größer als der entsprechende Abstand in $\text{Ba}_{0.95}\text{NbO}_3$ mit 289 pm. Die Abstände des zentralen Nb(1) zu den acht benachbarten Nb(2) sind mit 298 pm länger als die Abstände Nb(2)-Nb(2) mit 296 pm und Nb(2)-Nb(3) mit 289 pm. Diese liegen in der Größenordnung der Nb-Nb-Abstände in NbO (297 pm). Die Abstände Nb-O betragen 209 bis 212 pm wie bei anderen Gliedern der homologen Reihe.

Nach der Ladungsbilanz für den ionischen Grenzfall besetzen 19 Elektronen Nb-Nb-bindende Zustände (pro Nb_7O_8 als Einheit der Doppelschicht). Bandstrukturrechnungen für BaNb_7O_9 (Extended-Hückel-Näherung^[15], Parameter für Nb^[16], Sr-Parameter^[17]) wurden für Ba eingesetzt, führen zu den in Abbildung 2 gezeigten Ergebnissen.

Die Zustandsdichte (DOS, Density of States) an der Fermi-Kante E_F (vgl. Abb. 2a) weist die Verbindung als Metall aus. Wie die entsprechenden Kurven der Überlappungspopulationen (COOP, Crystal Orbital Overlap Populations) zeigen, sind die Bänder mit Nb-Nb-bindendem Charakter fast gefüllt (Abb. 2b), und zwar auf Kosten einer partiellen Besetzung von Bändern mit Nb-O-antibindendem Charakter (Abb. 2c). Die Nb-O-bindenden Zustände liegen um

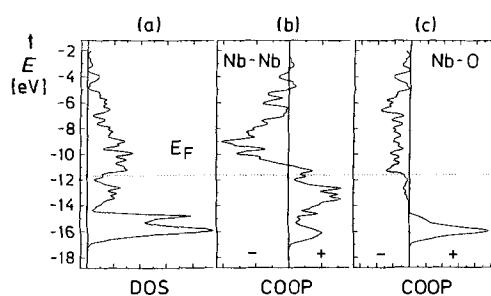


Abb. 2. a) Zustandsdichte (DOS), b) COOP-Diagramme für Nb-Nb-Wechselwirkungen und c) COOP-Diagramme für Nb-O-Wechselwirkungen in BaNb_7O_9 .

–16.0 eV. Das schmale Band bei –14.8 eV, welches reinen (nichtbindenden) O-2p-Charakter aufweist, ist typisch für Perowskite^[18], allerdings auch in der Bandstruktur von NbO ^[19] zu erkennen. Die Besetzung aller Nb-Nb-bindender Zustände in BaNb_7O_9 würde zur Besetzung stark Nb-O-antibindender Bandzustände führen und der Situation im isolierten Nb_6O_{12} -Cluster entsprechen, wenn dieser das Maximum von 16 Valenzelektronen in Nb-Nb-bindenden Zuständen enthält^[20]. Man findet in der Regel auch nur als magische Zahl 14 Valenzelektronen (vgl.^[21–23]), da dann ausschließlich bindende Zustände besetzt sind. Auch in NbO ^[19], BaNb_4O_6 und $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{21}$ ^[1, 24] sind nicht alle Nb-Nb-bindenden Zustände besetzt, da stark antibindende Nb-O-Zustände direkt oberhalb der Fermi-Kante liegen. Eine weitere Reduktion der Nb_7O_8 -Schicht in BaNb_7O_9 , z.B. durch Ersatz von Ba durch La, sollte kaum möglich sein, da dann zwar Nb-Nb-bindende, aber auch stark Nb-O-antibindende Zustände besetzt werden müßten.

Man kennt inzwischen eine ganze Reihe von Strukturen mit isolierten Nb_6O_{12} -Clustern^[21–23, 25–27]. Der erste Schritt einer Kondensation über Spitzen der Nb_6 -Oktaeder ist in $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{21}$ ^[11] realisiert. Hypothetische Oligomere der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Nb}_{5n+1}\text{O}_{8n+4}$ (n = Zahl der Oktaeder) sind noch unbekannt, jedoch wurde die unendliche Kette spitzenverknüpfter Nb_6 -Oktaeder jüngst in BaNb_5O_8 ^[17] gefunden. Viererketten liegen offensichtlich in $\text{Ba}_4\text{Nb}_1\text{O}_{26}$ ^[28] vor, obwohl eine Verfeinerung dieser Kristallstruktur noch aussteht. In BaNb_4O_6 , $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ ^[16] und $\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ ^[29] sind die Nb_6O_{12} -Cluster über vier Spitzen der Nb_6 -Oktaeder zu Schichten und in dem hier vorgestellten BaNb_7O_9 über fünf Spitzen zu Doppelschichten verknüpft. Sicherlich sind noch weitere Zwischenstufen zwischen den Extremen des isolierten Nb_6O_{12} -Clusters einerseits und der NbO -Struktur mit allseitig spitzenverknüpften Nb_6 -Oktaedern andererseits herstellbar.

Eingegangen am 9. September 1991 [Z 4908]

CAS-Registry-Nummern:
 BaNb_7O_9 , 12291-80-4; NbO_2 , 12034-59-2; $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$, 12291-80-4; Nb , 7440-03-1.

[1] A. Simon, J. Köhler, R. Tischtau, G. Müller, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1662.

[2] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1; *ibid.* **1988**, *100*, 163 bzw. **1988**, *27*, 159.

[3] C. C. Torardi, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3963.

- [4] J. D. Corbett, R. E. McCarley in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures* (Hrsg.: J. Rouxel), Reidel, Dordrecht, Niederlande, 1986, S. 179.
- [5] R. Dronowski, A. Simon, *Angew. Chem.* 1989, 101, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 758.
- [6] G. Svensson, J. Köhler, A. Simon, *J. Less-Common Met.*, im Druck.
- [7] S. A. Davydov, B. N. Goschchitskii, E. A. Karkin, A. V. Mirmelstein, V. I. Voronin, V. D. Parkhomenko, V. G. Zubkov, V. A. Pereleyayev, I. F. Berger, I. A. Kontzeyava, *Int. J. Mod. Phys. B* 1990, 4, 1531.
- [8] V. G. Zubkov, V. A. Pereleyayev, I. F. Berger, I. A. Kontzeyava, O. B. Makarova, S. A. Turshevskii, V. A. Gubanov, V. I. Voronin, A. V. Mirmelstein, E. A. Karkin, *Sverkhprovodimost': Fiz. Khim. Tekhnol.* 1990, 3 (9), im Druck.
- [9] G. Svensson, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 1992, im Druck.
- [10] A. Magneli, *Chem. Scr.* 1986, 16, 535.
- [11] A. Magneli, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 1990, 1, 299.
- [12] Getrocknetes NbO_2 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ und Nb im Verhältnis 3.75:1:4 wurden mit 10 Gew.-% BaCl_2 zu einer Tablette gepréßt und in einer unter Argon zugeschweißten Nb-Ampulle 1 d bei 1640 °C getempert. Das Produkt enthielt kleine schwarze quaderförmige Kristalle (bis 0.01 mm) von BaNb_7O_9 , neben größeren Kristallen von BaNb_4O_6 . Das Guinier-Diagramm konnte tetragonal indiziert werden und die Verfeinerung ergab $a = 419.5(1)$ und $c = 1242.6(2)$ pm.
- [13] Raumgruppe $P4/mmm$ (Nr. 123), $Z = 1$, (CAD4-Diffraktometer); $\text{MoK}\alpha$; 240 Reflexe, davon 207 mit $F_0 \geq 4.0 \sigma (F_0)$ $R = 0.095$, $R_w = 0.066 \rho_{bcf} = 7.07 \text{ g cm}^{-3}$. Lageparameter: Ba 1a, Nb(1) 1d, Nb(2) 4i mit $z = 0.3291(2)$, Nb(3) 2h mit $z = 0.1681(2)$, O(1) 2e, O(2) 2g mit $z = 0.335(2)$, O(3) 4i mit $z = 0.160(1)$, O(4) 1c. Aufgrund der extremen Kleinheit des Kristalls konnte die Intensität der schwachen Reflexe nur ungenau vermessen werden, woraus sich der relativ hohe R -Wert erklärt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55880, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] B. Hessen, S. A. Sunshine, T. Siegrist, R. Jimenez, *Mater. Res. Bull.* 1991, 26, 85.
- [15] Extended-Hückel-Näherung: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 1397. H_{ij} -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3686; Tight-binding-Ansatz: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *ibid.* 1978, 100, 6093; spezielle k-Punkte: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* 1986, 30, 391.
- [16] R. H. Summerville, R. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 7240.
- [17] J. Hinze, H. H. Jaffe, *J. Phys. Chem.* 1963, 67, 1501.
- [18] R. A. Wheeler, M. H. Whangbo, T. Hughbanks, R. Hoffmann, J. K. Burdett, T. A. Allbright, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 2222.
- [19] J. K. Burdett, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3101.
- [20] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 10.
- [21] B. O. Marinder, *Chem. Scr.* 1977, 11, 97.
- [22] J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987, 553, 106.
- [23] J. Köhler, A. Simon, S. J. Hibble, A. K. Cheetham, *J. Less-Common Met.* 1988, 142, 123.
- [24] J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, unveröffentlicht.
- [25] D. M. Evans, L. Katz, *J. Solid State Chem.* 1973, 6, 459.
- [26] J. Köhler, G. Miller, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989, 568, 8.
- [27] K. B. Kersting, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* 1991, 93, 350.
- [28] V. G. Zubkov, V. A. Pereleyayev, G. P. Shveikin, unveröffentlicht.
- [29] G. Svensson, J. Köhler, A. Simon, *Acta Chem. Scand.*, im Druck.

Asymmetrische Liganden für übergangsmetallkatalysierte Reaktionen: 2-Diphenylphosphino-benzoylderivate C_2 -symmetrischer Diole und Diamine**

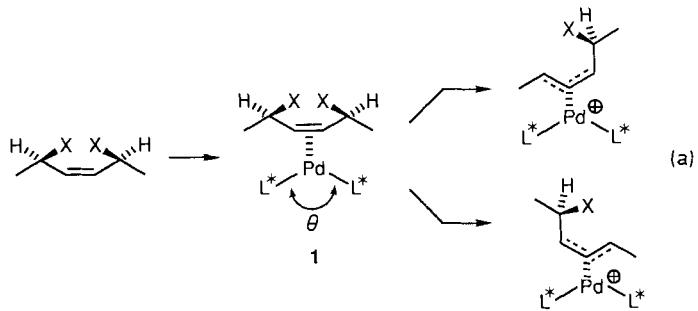
Von Barry M. Trost* und David L. Van Vranken

Der Erfolg der übergangsmetallkatalysierten asymmetrischen Hydrierung^[1, 2] und Oxidation^[1, 3] regt zur Suche

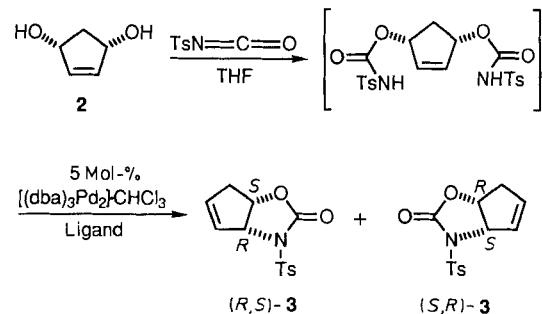
[*] Prof. Dr. B. M. Trost, D. L. Van Vranken
Department of Chemistry
Stanford University
Stanford, CA 94305 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem General Medical Sciences Institute der National Institutes of Health (NIH) gefördert (unter anderem durch ein National Science Foundation Graduate Fellowship). Für Massenspektren danken wir der Mass Spectrometry Facility der University of California, San Francisco, die von der NIH Division of Research Resources gefördert wird.

nach chiralen Liganden für andere übergangsmetallkatalysierte Reaktionen an. Bisher hat sich die palladiumkatalysierte allylische Alkylierung als besonders unempfindlich gegenüber asymmetrischer Induktion erwiesen, da sowohl Bindungsbildung als auch -spaltung auf der dem Palladium und seinen anderen Liganden gegenüberliegenden Seite stattfinden^[4–7]. Von den Möglichkeiten zur asymmetrischen Induktion allylischer Alkylierungen erschien uns die Differenzierung zwischen prochiralen Zentren nach Gleichung (a) eine generell nützliche Strategie, die obendrein in Zusammenhang mit unserem Projekt der Synthese von Glycosidasehemmern^[8] gebracht werden konnte. Als Modell-



reaktion nutzten wir die Cyclisierung des Diols 2 zum Oxa-zolidinon 3, die mit BINAP^[9] nur mit geringem Enantiomerenüberschüß (*ee*) verläuft, obwohl sich dieser asymmetrische Ligand in einem ähnlichen Fall als sehr erfolgreich erwiesen hat^[7, 8].



Neue Liganden müssen einfach zugänglich sein. Die leichte Herstellbarkeit von 2-Diphenylphosphinobenzoësäure 4 durch Wurtz-Kupplung von Natrium-2-chlorbenzoat und Natriumdiphenylphosphid (aus Natrium und Triphenylphosphan)^[10] und der einfache Zugang zu chiralen Diolen und Diaminen macht die entsprechenden Ester und Amide zu attraktiven potentiellen Liganden. Außerdem kann, durch Veränderung der Brücke in den zweizähnigen Liganden, der „Bißwinkel“ θ im Palladiumkomplex 1 [Gl. (a)] verändert werden. Eine Vergrößerung dieses Winkels durch Verlängerung der Brücke nähert das chirale Umfeld der Liganden dem reagierenden Allylsystem und könnte dadurch die asymmetrische Induktion verbessern^[7].

C_2 -symmetrische Liganden spielen in vielen asymmetrischen Reaktionen eine wichtige Rolle^[11]; deshalb sind Synthesen einer Reihe von Diestern aus C_2 -symmetrischen Diolen bekannt. Da Amide eine starrere Konformation als Ester haben, wurden auch potentielle Liganden aus Diaminen synthetisiert. Die chiralen Liganden 5–11 und 12c^[12] wurden durch Dicyclohexylcarbodiimid(DCC)-Kupplung (kat. Mengen 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), THF, Raumtemperatur (RT)) der Benzoësäure 4 mit den entsprechenden Diolen und Diaminen, die in enantiomerenerreiner Form er-