

ter Temperatur ($T > 70^\circ\text{C}$) bildet sich unter Druck ($p > 1.3\text{ GPa}$) wiederum eine Phase mit NaCl-Struktur („NaCl-II“). Es scheint, daß deren p , T -Stabilitätsbereich auch bei höheren Temperaturen deutlich von dem der Phase „NaCl-I“ getrennt bleibt, die Bindungsverhältnisse der beiden Phasen also unterschiedlich sind^[8]. Wir vermuten, daß es sich bei dieser Hochdruckphase um einen „NaCl-Typ“ mit statischer Fehlordnung handelt, der deshalb nicht kontinuierlich in den dynamisch fehlgeordneten Typ übergeht, weil das zur freien Rotation nötige Aktivierungsvolumen unter Druck nicht mehr aufgebracht werden kann.

Bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen grenzt das Existenzgebiet einer weiteren, neuen Modifikation „NaOH-II“ an das der „NaCl-II“-Phase an. Die NaOH-II-Struktur^[9] ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Sie

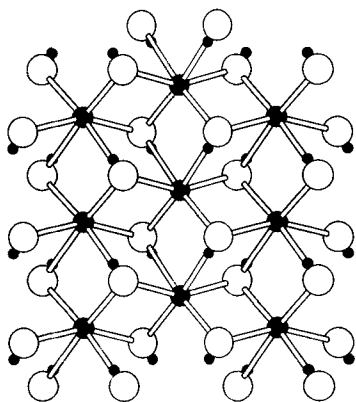


Abb. 2. Struktur der Hochdruckphase NaOH-II im Blick längs [001]. Große gefüllte Kreise: Na; große offene Kreise: O; kleine gefüllte Kreise: vermutliche H-Positionen.

läßt sich am besten als eine besondere Deformationsvariante des NiAs-Typs beschreiben, wobei die Na-Atome am stärksten von den Idealpositionen des Aristotyps abweichen. Aufgrund der hohen Dichte unter diesen Bedingungen haben die OH-Gruppen keine Möglichkeit zur freien Rotation. Wir finden sie in definierten Orientierungen, die die Verschiebung der Kationen bewirken. Obwohl die H-Positionen bislang experimentell nicht festzulegen sind, so zeigt doch die Analyse der Verschiebungen der Kationen, daß die OH-Dipole mit ihrem positiven Ende eher zwischen zwei in Blickrichtung aufeinanderfolgende Na-Ionen weisen als auf eine benachbarte OH-Gruppe. Die vermutete Orientierung der OH-Gruppen ist in die Abbildung mit aufgenommen.

Die Vielfalt der Strukturchemie der Alkalimetallhydroxide ist geprägt von den Radienquotienten und von der Orientierungsvielfalt der OH-Gruppen, die zu unterschiedlich starken Wasserstoffbrückenbindungen führt. Da deren Energiebeitrag vergleichsweise klein ist, können geringfügige Temperaturveränderungen zur Reorganisation der OH-Dipole führen. Unter Hochdruckbedingungen tritt die Möglichkeit zur Bildung von H-Brücken zurück hinter den Zwang zur Minimierung des Volumens und der interatomaren Repulsion. Elektrostatisch ungünstigere Konstellationen werden erzwungen, um eine dichtere Packung zu erzielen.

Eingegangen am 23. September 1992 [Z 5592]

- [1] H. Stehr, Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem. **1967**, 125, 332.
- [2] H.-J. Bleif, H. Dachs, Acta Crystallogr. Sect. A **1982**, 38, 470.
- [3] C. W. F. T. Pistorius, Progr. Solid. State Chem. **1978**, 11, 1.
- [4] H. Jacobs, J. Koekelkorn, T. Tacke, Z. Anorg. Allg. Chem. **1985**, 531, 119.

- [5] Nach Einreichung dieser Zuschrift ist eine Arbeit von M. P. Krobok, P. G. Johansen, W. B. Holzapfel (J. Phys.: Condens. Matter **1992**, 4, 8141) erschienen, in der über Untersuchungen des gleichen Ausschnitts des Phasendiagramms mit IR- und Raman-Methoden berichtet wird, die die hier vorgelegten Ergebnisse bestätigen.
- [6] R. Haberkorn, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1988**.
- [7] G. Lederer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [8] Die „NaCl-I“-Phase hat bei Normaldruck und 320°C das gleiche Molvolumen wie die „NaCl-II“-Phase bei $2\text{ GPa}/120^\circ\text{C}$. Ein kontinuierlicher Übergang von der letzt- zur erstgenannten unter Erhöhung der Temperatur und anschließender Druckentlastung würde auf jeden Fall zu einer deutlichen Vergrößerung des Volumens führen. Die vorliegenden Volumenverhältnisse lassen sich nur erklären, wenn auf dem beschriebenen Weg das Existenzgebiet mindestens einer weiteren Modifikation durchlaufen wird, wobei sich diese bei Temperaturerhöhung aus der Phase vom Typ „NaCl-II“ unter Kontraktion bilden muß. Ein solcher Vorgang setzt voraus, daß dabei $\Delta U > 0$. In der Tat zeigen differentialthermoanalytische Untersuchungen^[3] die Existenz weiterer Phasen im fraglichen Bereich des p , T -Feldes an, deren Strukturen allerdings bislang unbekannt sind.
- [9] Orthorhombisch, $Pbcm$, $a = 314.8(1)$, $b = 595.8(2)$, $c = 612.8(2)\text{ pm}$, Rietveld-Verfeinerung mit Programm DBW [10] aus digitalisierten Daten eines Pulverdiagramms im Bereich $12^\circ < 2\theta < 27^\circ$, aufgenommen mit $\text{Mo}_{K\alpha 1}$ (Quarz-Monochromator), Gauß-Profilfunktion mit Halbwertsbreiten Anpassung; Na(4c): $x = 0.359(2)$; O(4d): $x = 0.800(3)$, $y = 0.043(2)$; $R/R_w/R_{\text{Bragg}} = 4.6/7.1/15.5$. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 766, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] D. B. Wiles, A. Sakthivel, R. A. Young, Program DBW 3.2S V87.11 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, Georgia Institute of Technology, Atlanta **1987**.

Synthese von 4-Oxo-L-prolin- und *cis*-4-Hydroxy-L-prolin-Derivaten aus L-Asparaginsäure**

Von Klaus Burger*, Martin Rudolph und Susanna Fehn

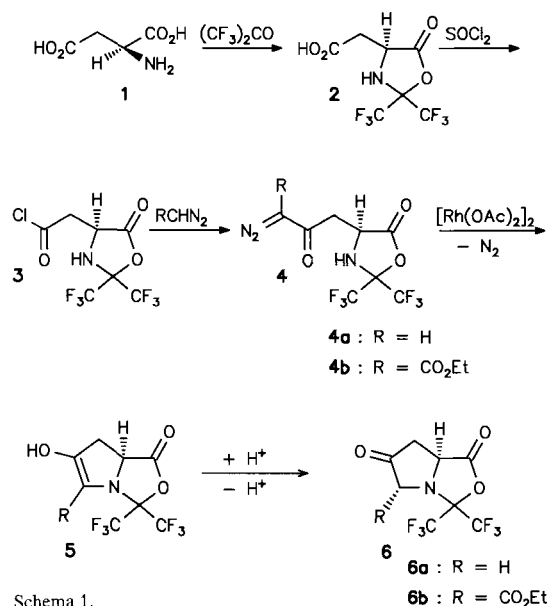
Jede stereokonservativ verlaufende Umwandlung einer Aminosäure ist präparativ wertvoll, vor allem, wenn sie mit Aminosäuren gelingt, die preiswert in beiden enantiomeren Formen zur Verfügung stehen^[1]. Wir haben gezeigt, daß die Hexafluoraceton-geschützten Asparaginsäure-Derivate **2–4** interessante Ausgangsverbindungen für Aminosäure-^[2] und Peptidsynthesen^[3] sind.

Die aus L-Asparaginsäure in drei Stufen zugänglichen Diazoketone **4**^[2] weisen bereits die komplette Gerüstatom-Sequenz von 4-Oxo-L-prolin auf^[4]. Zur Erreichung des Zielmoleküls muß lediglich eine C-N-Bindung geknüpft werden (**4** \rightarrow **6**). Die photochemische Umwandlung **4a** \rightarrow **6a** gelingt nicht, da das freigesetzte Carben wesentlich schneller einer Wolff-Umlagerung unterliegt als der zum Fünfring führenden N-H-Insertion (Schema 1).

Übergangsmetall-katalysierte Umsetzungen von α -Diazocarbonylverbindungen verlaufen über elektrophile Carbenkomplexe vom Fischer-Typ^[5]. Dadurch kann die Wolff-Umlagerung unterdrückt werden, und konsequenterweise treten Insertionsreaktionen auf^[6]. Setzt man **4a** in Chloroform bei Raumtemperatur mit katalytischen Mengen an Dirhodiumtetraacetat^[7] um, so erhält man in 73 % Ausbeute das 4-Oxo-L-prolin-Derivat **6a**. Die Umwandlung **4a** \rightarrow **6a** gelingt auch in einem 70proz. HF/Pyridin-Gemisch bei -20°C ^[8]. Dagegen fallen bei der Umsetzung von **4a**

[*] Prof. Dr. K. Burger, Dr. M. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Fehn
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Hexafluoraceton als Schutzgruppen- und Aktivierungsreagens in der Aminosäure- und Peptidchemie, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Firma Hoechst AG, Frankfurt/Main, danken wir für Chemikalienspenden. – 11. Mitteilung: K. Burger, M. Rudolph, E. Windeisen, A. Worku, S. Fehn, Monatsh. Chem., im Druck.



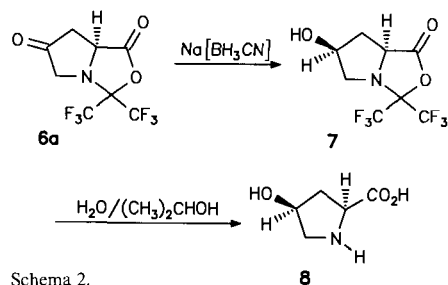
Scheme 1.

sowohl mit HCl als auch mit HBr die entsprechenden Halogenketone an^[2].

Zersetzt man dagegen das α -Diazoketon **4b** bei Raumtemperatur kontrolliert mit katalytischen Mengen an Dirhodiumtetraacetat, so zeigt die ¹⁹F-NMR-Analyse unmittelbar nach Abreaktion des Edukts die Bildung nur eines Produktes **5b** an, dem wir aufgrund NMR-spektroskopischer Befunde eine Enolsubstruktur zuschreiben. Die kristalline Verbindung **5b** ist bei -28°C längere Zeit haltbar. Bei Raumtemperatur lagert **5b** sowohl in Lösung als auch in Substanz (NMR-Kontrolle) stereochemisch einheitlich und quantitativ in das erwartete Oxoprolin-Derivat **6b** um.

Die Konfiguration des neugebildeten stereogenen Zentrums C8 wurde NMR-spektroskopisch durch ein heteronucleares NOE-Experiment (¹⁹F-¹H-HOESY)^[9] ermittelt. Im 2D-NOE-NMR-Spektrum wird zwischen dem Proton an C8 und nur einer Trifluormethylgruppe an C2 ein NOE-Effekt gefunden. Damit ist die Konfiguration der Verbindung **6b** festgelegt: C8 ist, bezogen auf das durch die (S)-Asparaginsäure eingeführte Referenz-Chiralitätszentrum C5, gleichfalls S-konfiguriert. Bei der Bildung des Chiralitätszentrums an C8 während einer Enol/Keton-Umlagerung (**5b** \rightarrow **6b**), handelt es sich um eine thermodynamisch kontrollierte Selbstorganisation eines stereogenen Zentrums^[10]. Dieses Verfahren ermöglicht aufgrund der guten Zugänglichkeit sehr unterschiedlich funktionalisierter Diazoverbindungen^[11] die diastereoselektive Synthese zahlreicher 4-Oxoprolin-Derivate mit interessantem Substitutionsmuster. Es sollte für die Peptidmodifikation und die Entwicklung von Prolindehydrogenase-Inhibitoren Bedeutung erlangen (Schema 2).

Die Verbindungen **4–6** besitzen ein beträchtliches Potential nicht nur im Hinblick auf diastereoselektive Synthesen von 5-substituierten 4-Oxoprolin-Derivaten. Aufgrund der



Scheme 2.

konkaven Form des Bicyclus **6**, dessen Innenseite zusätzlich durch eine Trifluormethylgruppe^[12] sterisch abgeschirmt ist, sollten nucleophile Additionen an die Carbonylfunktion bevorzugt von der *Re*-Seite erfolgen. Dies konnte am Beispiel der Reduktion der Ketofunktion von **6a** mit Na[BH₃CN] bestätigt werden (*de* > 86%). Die Stereochemie des Hauptprodukts **7** ist durch ein NOE-Experiment gesichert; sie entspricht der von *cis*-4-Hydroxy-L-prolin.

Die durch nucleophile Addition an die Ketofunktion oder durch Umwandlung der Carbonylfunktion entstehenden L-Prolin-Derivate sind bereits *N*-geschützte, Carboxygruppen-aktivierte Aminosäuren, die direkt für eine Funktionalisierung der Carboxygruppe eingesetzt werden können. Mit der Derivatisierung der Carboxygruppe ist die Deblockierung der Aminofunktion gekoppelt. Die Freisetzung der Aminosäuren gelingt in neutralem Milieu mit 2-Propanol/Wasser^[13]. Die Hydrolyse von **7** führt zu *cis*-4-Hydroxy-L-prolin **8**^[14]. **8** ist ein Prolin-Antagonist bei der Collagen-Synthese^[15] und inhibiert das Wachstum von Tumorzellkulturen, die Basalmembran-Collagen synthetisieren^[16]. Startet man die Synthesesequenz mit D-Asparaginsäure, so gelangt man zu den entsprechenden D-Prolin-Derivaten.

Weitere Nutzung von Verbindungen des Typs **4–7** für die regio- und stereoselektive Funktionalisierung am Prolingerüst sowie die Übertragung des vorgestellten Konzepts auf strukturell ähnliche heterocyclische Aminosäuren ist möglich.

Experimentelles^[17]

5 (R = CO₂C₂H₅): 5.60 g **4b** [2] (14.8 mmol) werden unter N₂ bei Raumtemperatur in 200 mL CHCl₃ gelöst und mit [Rh(OAc)₃]₂ (12 mg, 27 μmol) versetzt. Nach 2 d zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum völligen Umsatz an. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 100 mL Hexan extrahiert. Die Hexanauszüge werden zur Trockene eingedampft. Man erhält **5** (4.67 g, 90%) als kristalline Substanz, die bereits zu 10% in **6b** umgewandelt ist, jedoch bei -28°C keine weitere Umwandlungstendenz mehr zeigt. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (t, *J* = 7 Hz, 3H; CH₃), 2.93 (dd, *J* = 9, 18 Hz, 1H; H-C6), 3.24 (dd, *J* = 10, 18 Hz, 1H; H-C6), 4.31–4.39 (m, 2H; OCH₂), 4.75 (dd, *J* = 9, 10 Hz, 1H; H-C5), 10.19 (brs, 1H; OH); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.6 (CH₃), 33.9 (C6), 59.1 (C5), 61.5 (OCH₂), 92.7 (sept, *J* = 39 Hz; C2), 109.5 (C8), 119.9 (q, *J* = 291 Hz; CF₃), 120.2 (q, *J* = 286 Hz; CF₃), 165.7 (C7), 166.6, 168.7 (C=O-Ester, C4); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -0.4 (q, *J* = 9 Hz, 3F; CF₃), 4.5 (q, *J* = 9 Hz, 3F; CF₃).

6a: Zu [Rh(OAc)₃]₂ (24 mg, 54 μmol) in 200 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ werden unter N₂ und kräftigem Rühren langsam 3.05 g **4a** [2] (10 mmol) in 150 mL CH₂Cl₂ getropft. Nach 24 h zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum völligen Umsatz an. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Kugelrohr (1.3 mbar, 80 $^\circ\text{C}$ Ofentemperatur) fraktionierend destilliert. Man erhält **6a** als farbloses Öl (2.02 g, 73%). [α]_D²⁵: -168.0 (*c* = 1.0 CHCl₃). IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 1835, 1770. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.66 (dd, *J* = 9, 19 Hz, 1H; H-C6), 2.83 (dd, *J* = 9, 19 Hz, 1H; H-C6), 3.68 (d, *J* = 19 Hz, 1H; H-C8), 3.82 (d, *J* = 19 Hz, 1H; H-C8), 4.54 (t, *J* = 9 Hz, 1H; H-C5); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 37.4 (CH₃), 54.0 (C5), 57.2 (C8), 91.6 (sept, *J* = 33 Hz; C2), 120.3 (q, *J* = 291 Hz; CF₃), 120.4 (q, *J* = 286 Hz; CF₃), 168.8 (C4), 207.7 (C7); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -3.4 (q, *J* = 9 Hz, 3F; CF₃), 5.0 (q, *J* = 9 Hz, 3F; CF₃).

6b: 4.67 g **5** (13.4 mmol) werden in 50 mL CHCl₃ gelöst und durch ein Kieselgelbett (Durchmesser 90 mm, Höhe 70 mm, Korngröße 0.032–0.063 mm) filtriert. Man wäscht fünfmal mit 50 mL CHCl₃ nach, dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein und erhält **6b** als farbloses Öl (4.40 g, 94%). [α]_D²⁵: -104.5 (*c* = 2.0 CHCl₃). IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 1830, 1770, 1740. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (t, *J* = 7 Hz, 3H; CH₃), 2.71 (dd, *J* = 9, 19 Hz, 1H; H-C6), 2.94 (dd, *J* = 8.5, 19 Hz, 1H; H-C6), 4.23–4.32 (m, 2H; OCH₂), 4.46 (s, 1H; H-C8), 4.77 (dd, *J* = 8.5, 9 Hz, 1H; H-C5); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.9 (CH₃), 37.1 (C6), 56.3 (C5), 62.9 (OCH₂), 66.1 (C8), 91.3 (sept, *J* = 32 Hz; C2), 120.0 (q, *J* = 291 Hz; CF₃), 120.1 (q, *J* = 287 Hz; CF₃), 165.2, 167.9 (C=O-Ester, C4), 201.9 (C7); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -2.3 (q, *J* = 9 Hz, 3F; CF₃), 5.9 (q, *J* = 9 Hz, 3F; CF₃).

7: 1.07 g **6a** (3.88 mmol) werden in 10 mL wasserfreiem 2-Propanol bei 0°C unter Rühren portionenweise mit 0.12 g Na[BH₃CN] (1.94 mmol) versetzt. Nach Zugabe von 4 mL Eisessig wird solange gerührt, bis die ¹⁹F-NMR-Analyse kein Edukt mehr anzeigt (ca. 1 h). Die Reaktionsmischung wird danach in CHCl₃ aufgenommen und zweimal mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Man erhält **7** als farbloses Öl (0.74 g, 68%). [α]_D²⁵: -28.4 (*c* = 1.2 CHCl₃). IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3600–3200, 2960, 1815. ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.20 (ddd, *J* = 13.5, 4.5, 2 Hz, 1H; H-C6), 2.35 (ddd, *J* = 13.5, 9, 4 Hz, 1H; H-C6), 3.29

(dd, $J = 13, 9.5$ Hz, 1 H; H-C8), 3.48 (ddd, $J = 13, 4, 2$ Hz, 1 H; H-C8), 4.24 (m, 1 H; H-C5), 4.40 (m, 1 H; H-C7); ^{13}C -NMR ([D_6]Aceton): $\delta = 37.1$ (C6), 57.7 (C5), 60.9 (C8), 69.4 (C7), 92.8 (sept, $J = 32$ Hz; C2), 120.2 (q, $J = 288$ Hz; CF_3), 122.2 (q, $J = 288$ Hz; CF_3), 172.7 (C4); ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -1.72$ (q, $J = 10.5$ Hz, 3 F; CF_3), 7.28 (q, $J = 10.5$ Hz, 3 F; CF_3).

8: 1.06 g (3.79 mmol) **7** werden in 20 mL 2-Propanol/20 mL Wasser bei Raumtemperatur gerührt. Zeigt die ^{19}F -NMR-Analyse kein Edukt mehr an, wird im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ umkristallisiert. Man erhält 0.43 g (41 %) **8**, Fp = 241°C (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: -60.9 ($c = 1.0$ H_2O). ^1H -NMR (D_2O): $\delta = 2.31$ (m , 1 H; H-C3), 2.56 (m , 1 H; H-C3), 3.43 (dd, $J = 2.5, 12.5$ Hz, 1 H; H-C5), 3.53 (m , 1 H; H-C5), 4.28 (dd, $J = 2.5, 10.5$ Hz, 1 H; H-C2), 4.64 (m , 1 H; H-C4); ^{13}C -NMR (D_2O): $\delta = 39.8$ (C3), 55.6 (C5), 62.4 (C2), 71.8 (C4), 177.2 (CO_2H).

Eingegangen am 18. September 1992 [Z 5578]

- [1] D. Seebach, M. Boes, R. Naef, W. B. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5390–5398.
- [2] K. Burger, M. Rudolph, H. Neuhauser, M. Gold, *Synthesis* **1992**, 1150; K. Burger, M. Gold, H. Neuhauser, M. Rudolph, E. Höß, *ibid.* **1992**, 1145.
- [3] K. Burger, M. Rudolph, *Chem.-Ztg.* **1990**, *114*, 249–251.
- [4] A. A. Patchett, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 185–192; R. H. Andreatta, V. Nair, A. V. Robertson, W. R. J. Simpson, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1493–1509.
- [5] Übersichten: M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919–939; G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *137*, 75–253; J. Adams, D. M. Spero, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1765–1808.
- [6] K. Kondo, I. Ojima, *Chem. Commun.* **1972**, 860–861.
- [7] R. W. Ratcliffe, T. N. Salzmann, B. G. Christensen, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 31–34.
- [8] M. Rudolph, *Dissertation*, Technische Universität München, **1991**.
- [9] C. Yu, G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6533–6537.
- [10] Übersicht: R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active α -Amino Acids, Self Reproduction of Chirality*, Pergamon, New York, **1989**, S. 62–84.
- [11] Übersicht: M. Regitz, G. Maas, W. Ilger, *Diazoalkane, Eigenschaften und Synthese*, Thieme, Stuttgart, **1977**.
- [12] Das van-der-Waals-Volumen der Trifluormethylgruppe (42.6 \AA^3) ist mehr als doppelt so groß wie das der Methylgruppe, der van-der-Waals-Radius (2.7 \AA) liegt zwischen dem der Methyl- (2.0 \AA) und der *tert*-Butylgruppe (3.5 \AA): D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320–1367, zit. Lit.
- [13] K. Burger, M. Rudolph, H. Neuhauser, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1365–1368.
- [14] H. Leuchs, K. Bormann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, *52*, 2086–2097.
- [15] E. M. L. Tan, L. Ryhnen, J. Uitto, *J. Invest. Dermatol.* **1983**, *80*, 261–267; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 137603s.
- [16] W. D. Klohs, R. W. Steinkampf, M. S. Wicha, A. E. Mertus, J. B. Tunac, W. R. Leopold, *J. Natl. Cancer Inst.* **1985**, *75*, 353–359; *Chem. Abstr.* **1985**, *103*, 115868b.
- [17] Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparatur nach Tottoli (Fa. Büchi). IR-Spektren: Perkin-Elmer-Geräte 157 G und 257. ^1H -NMR: Bruker AM 360 (360.1 MHz), Tetramethylsilan als interner Standard; ^{13}C -NMR: Bruker AM 360 (90.6 MHz), Tetramethylsilan als interner Standard; ^{19}F -NMR: Jeol C 60 HL (56.5 MHz) oder Bruker AM 360 (338.8 MHz), Trifluoressigsäure als externer Standard. Elementaranalysen: C, H, N-Analysenautomat EA 415/0, Monar System (Fa. Heraeus). Für alle beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten: $\text{C} \pm 0.17$, $\text{H} \pm 0.31$, $\text{N} \pm 0.12$.

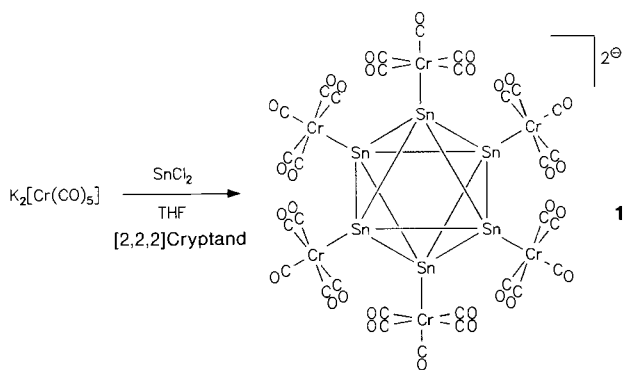
Das erste oktaedrische Zintl-Ion: Sn_6^{2-} als Ligand in $[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$

Von Berthold Schiemenz und Gottfried Huttner*

Professor Hartmut Bärnighausen
zum 60. Geburtstag gewidmet

Oktaedrische M_6 -Cluster treten in der Chemie der d-Elemente ($\text{M} = \text{Übergangsmetall}$) sehr häufig auf^[1]. In der Chemie der Hauptgruppenelemente ist das Oktaeder als Bauprinzip von Clustern dagegen nur in der Borchemie bekannt^[1]. Oktaedrische Cluster sind bisher weder für Zintl-Ionen E_6^{n-} [^{2, 3}] ($\text{E} = \text{Hauptgruppenelement}$) noch für Isopolykationen E_6^{n+} [⁴] nachgewiesen. Der Grund dafür, daß das

Oktaeder als Baumuster hier nicht auftritt, scheint nicht bekannt^[2]. So ist etwa in der Chemie des Zinns, das eine reiche Zintl-Ionen-Chemie aufweist^[2, 3], ein oktaedrisches Ion Sn_6^{2-} nicht bekannt. Ein solches Ion könnte nach den Wade-Regeln^[5] als oktaedrischer Cluster mit 14 Gerüstelektronen stabil sein; auch seine vergleichsweise niedrige Ladung spricht dafür, daß es existieren könnte. Dennoch treten solche Cluster weder im Festkörper noch in Lösung auf^[2, 3]. Auch Versuche, Zintl-Ionen durch Übergangsmetallkomplexfragmente zu stabilisieren^[6], haben bisher nicht aus der Reihe der lange bekannten Anionen E_m^{n-} [^{2, 3}] herausgeführt.



Wir berichten hier über die Synthese von koordinativ stabilisiertem, oktaedrischem Sn_6^{2-} in $[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ **1**. $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ^[7] reagiert mit SnCl_2 in THF bei -70°C zu braunroten Lösungen, aus denen nach Zugabe von [2,2,2]Cryptand^[8] **1** als $\text{K}[2,2,2]\text{Cryptand}$ -Salz auskristallisiert werden kann^[9]. Aus den Reaktionslösungen fällt gleichzeitig elementares Zinn aus; als kristalline Verbindung kann weiter $[\text{K}^+[2,2,2]\text{Cryptand}]_2[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2]^{2-}$ isoliert werden.

Die Struktur des anionischen Clusters **1** zeigt Abbildung 1^[10]. Die sechs Zinnatome bilden mit Sn-Sn-Abstän-

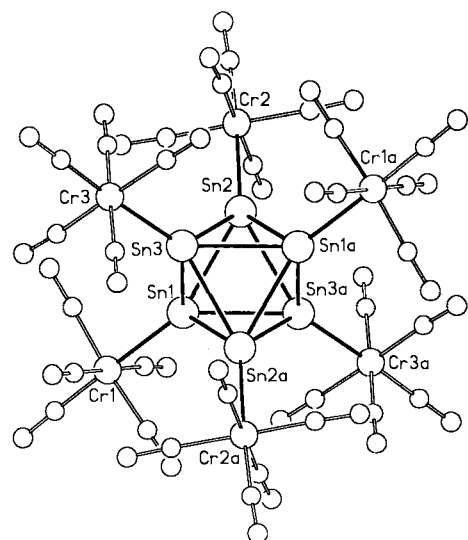


Abb. 1. Die Struktur des Anions $[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Sn1–Sn2 294.0(1), Sn1–Sn3 293.0(1), Sn1–Sn2a 294.8(1), Sn1–Sn3a 294.2(1), Sn2–Sn3 296.0(1), Sn2–Sn1a 294.8(1), Sn2–Sn3a 294.5(1), Sn1–Cr1 260.9(2), Sn2–Cr2 260.8(3), Sn3–Cr3 261.3(2); Cr1–Sn1–Sn2 148.0(1), Cr1–Sn1–Sn3 129.9(1), Cr1–Sn1–Sn2a 121.1(1), Cr1–Sn1–Sn3a 136.6(1), Cr2–Sn2–Sn1 135.1(1), Cr2–Sn2–Sn3 131.6(1), Cr2–Sn2–Sn1a 135.3(1), Cr2–Sn2–Sn3a 138.7(1), Cr3–Sn3–Sn1 135.3(1), Cr3–Sn3–Sn2 130.5(1), Cr3–Sn3–Sn1a 134.7(1), Cr3–Sn3–Sn2a 139.2(1). Die Mitte des Sn_6 -Oktaeders ist ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Atombezeichnungen Xi und Xia stehen für inversionssymmetrisch verwandte Atome.

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. B. Schiemenz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.