

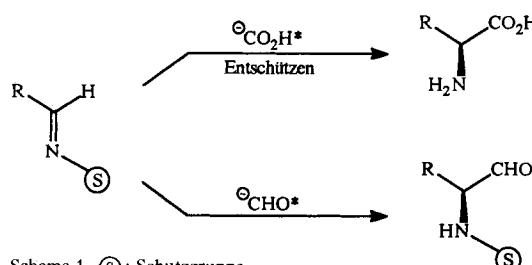
- lung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ),  $\mu = 16.91 \text{ cm}^{-1}$ , 3432 unabhängige Reflexe ( $+h+k+l$ ,  $-h-k-l$ , Friedel-Paare), davon 3183 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_m = 0.016$ ,  $\sin \theta/\lambda_{\text{max}} = 0.649$ . Strukturlösung nach der Schweratommethode (XTAL3.0 [23]). Wasserstoffpositionen berechnet. 146 Parameter verfeinert,  $R = 0.046$  ( $R_w = 0.044$ ). Maximale Restelektronendichte  $1.3 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $X_{\text{abs}} = -0.046$ .
- [22] Geeignete Einkristalle bildeten sich bei  $-20^\circ\text{C}$  in Diethylether. Die Substanz kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 7.645(1)$ ,  $b = 16.255(3)$ ,  $c = 13.078(1) \text{ \AA}$ . Bei einem Zellvolumen von  $1625.2 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  und  $M_r = 351.1$  ergibt sich eine Dichte von  $\rho_{\text{ber}} = 1.435 \text{ cm}^{-3}$ . Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle  $F(000) = 712$ . Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator,  $\Omega/2\theta$ -Scans,  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ),  $\mu = 15.66 \text{ cm}^{-1}$ , 3679 unabhängige Reflexe ( $\pm h+k+l$ ), davon 3524 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_m = 0.027$ ,  $\sin \theta/\lambda_{\text{max}} = 0.649$ . Strukturlösung nach der Schweratommethode (XTAL3.0<sup>[23]</sup>). Ein Teil der Wasserstoffpositionen konnte lokalisiert werden, die restlichen wurden berechnet. 164 Parameter verfeinert,  $R = 0.025$  ( $R_w = 0.030$ ). Maximale Restelektronendichte  $0.3 \text{ e \AA}^{-3}$  und  $X_{\text{abs}} = 0.03(3)$ . 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-56 952, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [23] S. R. Hall, J. M. Stewart, *XTAL3.0 Reference Manual*, Universities of Western Australia und Maryland, 1990.
- [24] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1965.
- [25] Alle Substanzen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, UV).

## Asymmetrische Synthese von $\alpha$ -Aminosäuren und $N$ -geschützten $\alpha$ -Aminoaldehyden durch Addition chiraler Vinylanionen an Sulfonylimine\*\*

Von Manfred Braun\* und Kersten Opdenbusch

Die Vielzahl der heute zur Verfügung stehenden Methoden zur Synthese von  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren basiert nur auf einigen wenigen grundlegenden Konzepten. Neben den enzymatischen Verfahren sind dies insbesondere die asymmetrische Hydrierung von Dehydroaminoäuren, die Alkylierung chiraler Glycinolat, die elektrophile und nucleophile Aminierung, die Anlagerung von C-Nucleophilen an Iminoester und die nucleophile Addition von  $\text{CO}_2\text{H}$ -Äquivalenten an chirale Imine<sup>[11]</sup>. Hier wird erstmals über eine stereoselektive Addition chiraler  $^-\text{CO}_2\text{H}$ - und  $^-\text{CHO}$ -Synthone an prochirale Sulfonylimine berichtet, womit sich ein Zugang zu nichtracemischen  $\alpha$ -Aminosäuren und den als Synthesebausteinen wertvollen  $N$ -geschützten  $\alpha$ -Aminoaldehyden eröffnet (Schema 1).

Das aus S-Ethyllactat in drei Stufen bequem zugängliche Dibromolefin (*S*)-1 wird durch stereoselektiven Brom/Li-



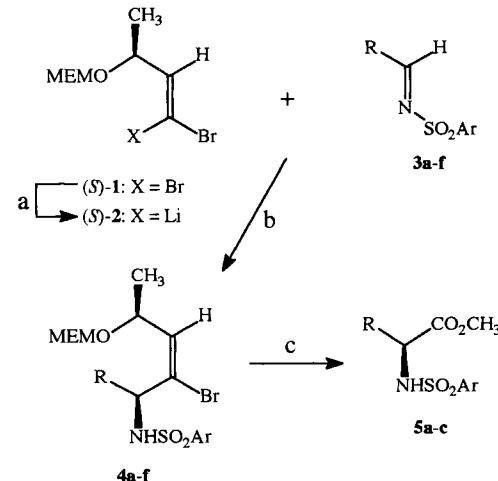
Schema 1. (S): Schutzgruppe.

[\*] Prof. Dr. M. Braun, Dipl.-Chem. K. Opdenbusch

Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität  
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG (Chemikalienspenden) gefördert. In dieser Arbeit wird durchgehend die eingeführte Bezeichnung „Sulfonylimin“ für  $N$ -Alkylidensulfonamide verwendet.

thium-Austausch mit *n*-Butyllithium in das Vinylanion 2 ( $E:Z > 99:1$ ) überführt (Schema 2)<sup>[22]</sup>. Anschließende Zugabe der Mesitylsulfonylimine 3 bei  $-110^\circ\text{C}$  ergibt überwiegend die Addukte 4, deren Diastereomerenüberschüsse (*de*) und chemische Ausbeuten in Tabelle 1 angegeben sind<sup>[3]</sup>.



Schema 2. Diastereoselektive Verknüpfung des Dibromolefins (*S*)-1 mit Sulfonyliminen 3 und Spaltung der Addukte 4a-c. a) *n*BuLi,  $\text{Et}_2\text{O}$ . b)  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Thex =  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , Ar = 2,4,6-( $\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ , MEM =  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . R siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Addukte 4 durch Addition des Vinylanions 2 an Mesitylsulfonylimine 3.

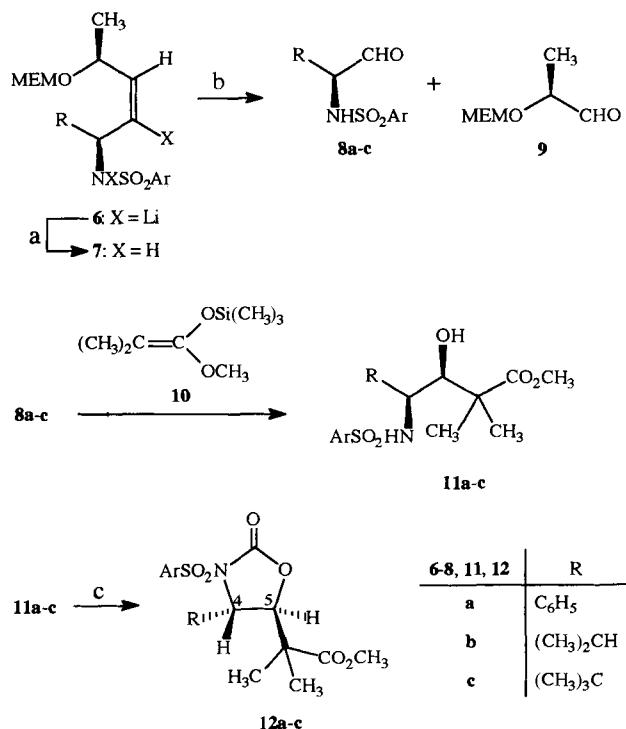
| Verb. | R                                                          | Ausb. [%] [a] | (de) [%] [b] |
|-------|------------------------------------------------------------|---------------|--------------|
| 3-4   |                                                            | 4             | 4            |
| a     | $\text{C}_6\text{H}_5$                                     | 62            | 92           |
| b     | $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$                       | 63            | 92           |
| c     | $4\text{-}(\text{ThexMe}_2\text{SiO})\text{C}_6\text{H}_4$ | 54            | 92           |
| d     | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$                             | 20            | 94           |
| e     | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$                                 | 40            | 94           |
| f     | $(\text{CH}_3)_3\text{C}$                                  | 52            | 96           |

[a] An säulenchromatographisch gereinigten Produkten. [b] Jeweils im Rohprodukt NMR-spektroskopisch bestimmt.

Nach Säulenchromatographie der Addukte 4 werden die Überschüßdiastereomere jeweils mit  $>98\%$  *de* erhalten. Die arylsubstituierten Imine 3a,b gewinnt man durch Erhitzen einer Mischung aus Mesitylsulfonamid und dem Dimethylacetal des entsprechenden Arylaldehyds<sup>[4a]</sup>. Dagegen werden die Imine 3c-f durch Umsetzung von Mesitylsulfonamid mit Thionylchlorid und anschließende Reaktion des dabei gebildeten *N*-Sulfinylarylsulfonamids  $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$  mit dem jeweiligen Aldehyd unter Zusatz von Bortrifluorid-Etherat dargestellt<sup>[4b]</sup>. Allerdings lassen sich die von Isobutyraldehyd und 3-Methylbutanal abgeleiteten Sulfonylimine 3d und 3e nicht frei vom jeweiligen tautomeren Enamin gewinnen; entsprechend niedrigere chemische Ausbeuten ergeben sich für die Addukte 4d und 4e (vgl. Tabelle 1; spektroskopische Daten von 4a-f siehe Tabelle 2).

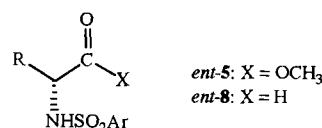
Die Ozonolyse der Bromolefine 4a-c in Methanol/Dichlormethan<sup>[5]</sup> führt direkt zu den *N*-geschützten Aminosäuremethylestern 5a-c (70 bis 80%). Diese lassen sich in die freien Aminosäuren überführen, wie das Beispiel 5a zeigt: Verseifung ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) und anschließende Abspaltung der Sulfonamidschutzgruppe mit Naphthalinatrium in 1,2-Dimethoxyethan bei  $-40^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup> liefert Phenylglycin in 78% Ausbeute (*ee* > 98%).

Zur Gewinnung der *N*-geschützten Aminoaldehyde **8a–c** werden zunächst die Addukte **4a,e,f** unter Brom/Lithium-Austausch erneut lithiert (*tert*-Butyllithium, THF). Die so erzeugten Dilithiumverbindungen **6a–c** lassen sich zu den *Z*-Alkenen **7a–c** protonieren, deren Ozonolyse nach Aufarbeitung mit Dimethylsulfid die Aldehyde **8a–c** in nahezu quantitativen Ausbeuten ergibt (Schema 3). Der dabei



Schema 3. Synthese und diastereoselektive Mukaiyama-Reaktion der *N*-geschützten Aminoaldehyde **8**. a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . b)  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . c)  $\text{COCl}_2$ , Toluol oder  $\text{Et}_3\text{N}$ .

gleichzeitig anfallende MEM-geschützte Lactaldehyd **9** wird im Hochvakuum ( $10^{-4}$  Torr/25 °C) in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert und kann zur Synthese des Dibromolefins **1** wiederverwendet werden<sup>[21]</sup>. Eine Racemisierung der zurückbleibenden *N*-geschützten Aminoaldehyde **8a–c** lässt sich unter diesen Bedingungen weitgehend unterdrücken. Ausgehend von dem aus *R*-2-Methylpropyllactat erhältlichen *R*-Dibromolefin **1**<sup>[22]</sup> führen analoge Sequenzen zu den enantiomeren *N*-sulfonylierten Aminoaldehyden *ent*-**8** bzw. zu den Estern *ent*-**5**.



Um die Verwendbarkeit der *N*-geschützten Aminoaldehyde **8a–c** als Ausgangsstoffe für weitere stereoselektive C–C-Verknüpfungen zu testen<sup>[17]</sup>, wurden sie mit dem Ketensilylacetat **10** in Gegenwart von Titanetrachlorid („Mukaiyama-Aldol-Reaktion“<sup>[18]</sup>) umgesetzt. Mit bemerkenswerter Stereoselektivität (*de* > 98 %) entstehen dabei die *syn*-konfigurierten Addukte **11a–c** (72–76 % Ausbeute bezogen auf **7**), was als Resultat einer chelatkontrollierten Reaktion<sup>[19]</sup> interpretiert werden kann. Die relative Konfiguration der  $\beta$ -Hydroxyester **11a–c** wird durch Überführung

in die Oxazolidinone **12a–c** ( $\text{COCl}_2$ , Pyridin, Toluol) bewiesen, in deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Kopplungskonstante der Protonen H4 und H5 von 4.5 Hz eine eindeutige Zuordnung der *trans*-Konfiguration ermöglicht (Tabelle 2)<sup>[10, 11]</sup>.

Tabelle 2. Charakteristische spektroskopische Daten der Verbindungen **4a–f** und **12a–c**.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>4a:</b> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): $\delta = 1.03$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_3)$ , 2.29 (s, 3H, $\text{ArCH}_3$ ), 2.65 (s, 6H, $\text{ArCH}_3$ ), 3.32 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ ), 3.42–3.68 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.35–4.45 (qd, $J_1 = 9.1$ Hz, $J_2 = 6.3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_3)$ , 4.65 (s, 2H, $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5.47 (d, $J = 9.2$ Hz, NH), 5.62 (d, $J = 9.2$ Hz, $\text{CH}(\text{N}-)$ ), 5.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, $\text{BrC}=\text{CH}$ ), 6.94–7.42 (m, 7H, ArH); ( <i>R,S</i> )-Diastereomer: 1.18 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 6.04 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H) |
| <b>4b:</b> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): $\delta = 1.03$ (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_3)$ , 5.90 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, $\text{BrC}=\text{CH}$ ); ( <i>R,S</i> )-Diastereomer: 1.10 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H), 6.01 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>4c:</b> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): $\delta = 1.05$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_3)$ , 5.90 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, $\text{BrC}=\text{CH}$ ); ( <i>R,S</i> )-Diastereomer: 6.02 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>4d:</b> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): $\delta = 1.18$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_3)$ , 5.69 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, $\text{BrC}=\text{CH}$ ); ( <i>R,S</i> )-Diastereomer: 5.80 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>4e:</b> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): $\delta = 1.02$ Hz (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_3)$ , 5.80 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H, $\text{BrC}=\text{CH}$ ); ( <i>R,S</i> )-Diastereomer: 5.85 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>4f:</b> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): $\delta = 1.18$ (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_3)$ , 5.93 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, $\text{BrC}=\text{CH}$ ); ( <i>R,S</i> )-Diastereomer: 6.00 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>12a:</b> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): $\delta = 1.29$ (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 3H, $\text{ArCH}_3$ ), 2.45 (s, 6H, $\text{ArCH}_3$ ), 3.62 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ ), 4.59 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{O}-)$ ), 5.19 (d, $J = 4.5$ Hz, $\text{CH}(\text{N}-)$ ), 6.84 (s, 2H, ArH), 7.31 (m, 5H, ArH)                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>12b:</b> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): $\delta = 0.92$ (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 1.03 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.24 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.55 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.31 (s, 3H, $\text{ArCH}_3$ ), 2.69 (s, 6H, $\text{ArCH}_3$ ), 3.66 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ ), 4.21 (dd, $J_1 = 3$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{N}-)$ ), 4.43 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{O}-)$ ), 6.98 (s, 2H, ArH)                                                                                                                             |
| <b>12c:</b> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): $\delta = 0.99$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.18 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.24 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 3H, $\text{ArCH}_3$ ), 2.72 (s, 6H, $\text{ArCH}_3$ ), 3.70 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ ), 4.10 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{N}-)$ ), 4.55 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{O}-)$ ), 6.97 (s, 2H, ArH)                                                                                                                                                                                                                                                                |

Ferner zeigen  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsexperimente mit  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ <sup>[12]</sup> einen Enantiomerenüberschuss der Heterocyclen **12a–c** von 93–96 % an<sup>[13]</sup>. Daß die optische Reinheit von **12a–c** nur geringfügig unter dem Diastereomerenüberschuß der entsprechenden chromatographierten Addukte **4a,e,f** liegt, zeigt, daß die *N*-sulfonylierten Aminoaldehyde **8** unter den Bedingungen ihrer Erzeugung, Isolierung und Umsetzung in der Mukaiyama-Reaktion weitgehend konfigurationsstabil sind. Allerdings führt das Erhitzen der Aldehyde **8** erwartungsgemäß zur Racemisierung. Die Addition der chiralen Vinylanionen (*S*)- und (*R*)-**2** an Sulfonylimine **3** ermöglicht insbesondere einen einfachen Zugang zu Arylglycinen<sup>[14]</sup> und *N*-geschützten Arylglycinaldehyden mit hoher Enantioselektivität, wobei sich im letzteren Fall die Mesitylsulfonylschutzgruppe auch als effizientes stereoregulierendes Element für nucleophile Additionen an die Aldehydgruppe erweist.

Eingegangen am 28. November 1992 [Z 5710]

[1] Übersichten: R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active  $\alpha$ -Amino Acids*, Vol. 7, Pergamon, Oxford, 1989; J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, 1991, S. 300–305; D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 4 (Hrsg.: R. Scheffold), Springer, Berlin, 1986, S. 125–259; U. Schöllkopf, *Pure Appl. Chem.* 1983, 55, 1799–1806;  *$\alpha$ -Amino Acid Synthesis* (Hrsg.: M. J. O'Donnell) (*Tetrahedron* 1988, 44, 5253–5614).

- [2] H. Mahler, M. Braun, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5145–5148; *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1379–1395.
- [3] Die entsprechenden Tolylsulfonylimine ergeben deutlich niedrigere Diastereoselektivitäten: H. Mahler, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1989.
- [4] a) J. Lichtenberger, J.-P. Fleury, B. Barette, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 669–680; G. Tosolini, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2731–2737; b) G. Kresze, R. Albrecht, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 781–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 595–596; R. Albrecht, G. Kresze, B. Mlakar, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 483–489.
- [5] Vergleiche K. Griesbaum, H. Keul, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 748–749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 716.
- [6] S. Ji, L. B. Gortler, A. Waring, A. Battisti, S. Bank, W. D. Closson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5311–5312.
- [7] Vergleiche J. Jurzac, A. Golebiowski, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 149–164.
- [8] Vergleiche T. Mukaiyama, *Org. React.* **1982**, 28, 203–331.
- [9] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 542–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 556–569; M. T. Reetz, M. W. Drewes, A. Schmitz, *ibid.* **1987**, 26, 1186–1188 bzw. **1987**, 26, 1141–1143; M. T. Reetz, *ibid.* **1991**, 103, 1559–1573 bzw. **1991**, 30, 1531–1546.
- [10] Bei der Aldolreaktion mit dem Lithiumsalonat von Isobuttersäuremethyl-ester entsteht neben **11a** das an C3 diastereomere Produkt im Verhältnis von 8:1 zugunsten der chelatkontrollierten Verbindung. Die Kopplungs- konstante  $J(^4\text{H}, ^5\text{H})$  für *cis*-konfiguriertes **12a** ergibt sich zu 6.8 Hz.
- [11] S. Futagawa, T. Inui, T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 3308–3310; D. H. Rich, E. T. O. Sun, *J. Med. Chem.* **1980**, 23, 27–33; D. J. Kempf, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3921–3926.
- [12]  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  = Tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-*d*-camphorato]-europium (bezogen von Aldrich).
- [13] In Gegenwart von  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  sind die Resonanzfrequenzen der Protonen H4 und H5 der enantiomeren Verbindung **ent-12a** zu höheren, und die der Verbindungen **ent-12b, c** zu niedrigeren Feldstärken verschoben.
- [14] D. A. Evans, D. A. Evrard, S. D. Rychnowsky, T. Fröh, W. G. Whittingham, K. M. DeVries, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1189–1192; R. M. Williams, J. A. Hendrix, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 889–917.

## $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ -Cluster in ternären Technetiumchalcogeniden\*\*

Von Welf Bronger\*, Martin Kanert, Markus Loevenich, Dieter Schmitz und Klaus Schwochau

Oktaedrische Baueinheiten aus sechs Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframatomen sind schon seit mehr als vier Jahrzehnten bekannt. Für die Anionen X, die diese  $\text{M}_6$ -Oktaeder in der ersten Sphäre umhüllen, werden zwei unterschiedliche Anordnungen beobachtet: Die  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Cluster mit einer Koordination durch X-Atome über den Kanten der  $\text{M}_6$ -Oktaeder und die  $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Cluster mit einer Koordination über den Flächen. Die erstgenannte Zusammensetzung tritt vornehmlich bei Niob- und Tantal-, die zweite bei Molybdän- und Wolframverbindungen auf. Im kristallinen Festkörper werden die Cluster im allgemeinen über ihre M-Atome durch anionische Brücken miteinander verknüpft.

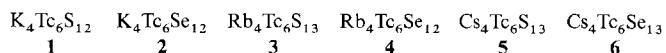
Entsprechende Rheniumcluster, deren Existenz in den sechziger Jahren bereits diskutiert wurde<sup>[11]</sup>, konnten erstmals 1978 in ternären Sulfiden wie  $\text{Na}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$  nachgewiesen werden<sup>[12]</sup>. Als charakteristische Baueinheiten treten  $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster auf, die über weitere S-Atome oder  $\text{S}_2$ -Baugruppen zu anionischen Gerüststrukturen verknüpft sind. Die Alkali- metall-Ionen besetzen Lücken mit geeigneten Schwefelkoordinationen.

Gibt es analoge Technetiumcluster? Wir sind dieser Frage über die Darstellung und die strukturelle Charakterisierung

ternärer Technetiumchalcogenide nachgegangen und können jetzt über unsere Ergebnisse berichten.

Die Synthesen der gewünschten Verbindungen konnten wir in einem radiochemischen Labor des Instituts für Nuklearchemie des Forschungszentrums Jülich durchführen. Es wurde das Technetium-Isotop  $^{99}\text{Tc}$  eingesetzt, das als einziges unter den langlebigen Nucliden in wägbaren Mengen durch induzierte Spaltung von  $^{235}\text{U}$  mit thermischen Neutronen zugänglich ist.  $^{99}\text{Tc}$  zerfällt unter  $\beta^-$ -Emission ( $t_{1/2} = 2.12 \times 10^5$  a,  $E_{\max} = 0.29$  MeV). Technetium und seine Verbindungen wurden in Plexiglasboxen gehandhabt, die die  $\beta$ -Strahlung weitgehend zurückhalten.

Uns gelang die Darstellung der ternären Technetiumchalcogenide **1–6**. Zur Synthese der Sulfide werden Alkalime-



tallcarbonat, elementares Technetium und Schwefel in einer Argonatmosphäre ca. 8 h auf 800 °C erhitzt. Nach Extraktion der erkalteten Schmelzen mit Wasser und Ethanol erhält man gut ausgebildete, schwarz glänzende Kristalle. Die Synthese der Selenide gelingt analog in einer Wasserstoffatmosphäre. Beim Versuch, die Schwefelverbindungen im Wasserstoffstrom darzustellen, erhält man neuartige Clusterstrukturen, mit deren Aufklärung wir derzeit beschäftigt sind.

Alle sechs phasenrein erhaltenen Chalcogenide kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$ . Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 aufgeführt, Verbindungen gleicher Zusammensetzung sind jeweils untereinander isotyp. Struktur-

Tabelle 1. Abmessungen der monoklinen Elementarzellen (Raumgruppe  $C2/c$ ) der ternären Technetiumchalcogenide **1–6**. Die aus Guinier-Aufnahmen ermittelten Gitterkonstanten sind in Å oder Grad angegeben (Standardabweichungen in Klammern).

| Verb.                                           | <i>a</i>  | <i>b</i>  | <i>c</i>  | $\beta$   |
|-------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{K}_4\text{Tc}_6\text{S}_{12}$ <b>1</b>   | 16.463(4) | 9.667(3)  | 11.841(2) | 91.40(2)  |
| $\text{K}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{12}$ <b>2</b>  | 17.165(2) | 10.019(2) | 12.301(2) | 91.42(1)  |
| $\text{Rb}_4\text{Tc}_6\text{S}_{13}$ <b>3</b>  | 9.745(2)  | 16.595(4) | 13.913(3) | 99.83(2)  |
| $\text{Rb}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{12}$ <b>4</b> | 17.640(4) | 10.092(1) | 12.464(1) | 91.30(1)  |
| $\text{Cs}_4\text{Tc}_6\text{S}_{13}$ <b>5</b>  | 9.983(1)  | 17.120(4) | 13.643(3) | 100.68(1) |
| $\text{Cs}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{13}$ <b>6</b> | 10.275(2) | 17.826(3) | 14.161(4) | 100.89(2) |

aufklärungen an Einkristallen<sup>[3]</sup> ergaben, daß in beiden Strukturtypen  $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ -Cluster als Baueinheiten auftreten (Abb. 1). Dabei bilden die sechs Technetiumatome jeweils

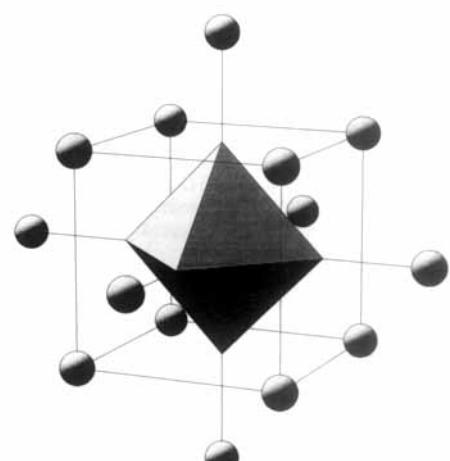


Abb. 1.  $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ -Baueinheit mit Brückenchalcogenatomen.

[\*] Prof. Dr. W. Bronger, Dipl.-Chem. M. Kanert, Dipl.-Chem.

M. Loevenich, Dr. D. Schmitz

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Prof.-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Prof. Dr. K. Schwochau

Institut für Nuklearchemie des Forschungszentrums Jülich GmbH

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Stöcklin möchten wir herzlich für Gastfreundschaft und Unterstützung im Institut für Nuklearchemie des Forschungszentrums Jülich danken.