

Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle unabhängig beobachteten Reflexe ( $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ) verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren);  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ . Benutzte Programme: zur Strukturlösung MoLEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorf, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57964 angefordert werden.

- [11] E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukauloo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1600.
- [12] a) W. R. Scheidt, M. Gouterman in *Iron Porphyrins, Part I* (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), Addison-Wesley, Reading/Massachusetts, **1983**, S. 89; b) A. Gold, K. Jayaraj, P. Doppelt, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150*, 177; c) M. A. Ivanca, A. G. Lappin, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 711; d) W. R. Scheidt, B. Cheng, M. K. Safo, F. Cukiernik, J.-C. Marchon, P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4420 (Zitat [8 g]).
- [13] K. Tatsumi, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3328. Nach den von diesen Autoren durchgeführten Berechnungen der potentiellen Energie von  $\mu$ -Oxidieisen(III)-porphyrinaten in Abhängigkeit vom Fe-O-Fe-Winkel ergibt sich für einen Winkel von etwas unter  $150^\circ$  ein sehr flaches Energieminimum (kaum mehr als  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Eine Diskussion der Fe-O-Fe-Winkel in oxoverbrückten dinuclearen Eisen-Komplexen in Proteinen findet sich bei J. Sanders-Loehr, W. D. Wheeler, A. K. Shiemke, B. A. Averill, T. M. Loehr, *ibid.* **1989**, *111*, 8084.
- [14] Von  $\mu$ -Oxobis[(2,3,6,7,12,13,16,17-octaethylporphycenato)eisen(III)] konnte ebenfalls eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Auch hier läßt die intramolekulare sterische Wechselwirkung der Alkylgruppen keine gewinkelte Anordnung der Fe-O-Fe-Einheit zu (Fe-O-Fe-Winkel:  $180^\circ$ ); E. Vogel, M. Kisters, J. Lex, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] S. Mitra in *Iron Porphyrins, Part II* (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), Addison-Wesley, Reading/Massachusetts, **1983**, S. 1.
- [16] Wir danken Herrn Dipl.-Phys. C. Butzlaiff (Medizinische Universität Lübeck) für die Tieftemperaturmessungen der magnetischen Suszeptibilität an dem  $\mu$ -Oxidieisen(III)-Komplex 3.
- [17] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543. Hiermit in Einklang ist die Beobachtung, daß der mononucleare Komplex Phenolato(2,7,12,17-tetra-*n*-propylporphycenato)eisen(III) mit dem relativ starken  $\pi$ -Donor-Phenolato-Liganden in axialer Position das höchste temperaturabhängige magnetische Moment der bisher untersuchten einkernigen Porphycenatoeisen-Komplexe zeigt [ $\mu_{\text{eff}} = 5.2 \mu_B$  (293 K) und  $4.9 \mu_B$  (81 K)]. Chloro(2,7,12,17-tetra-*n*-propylporphycenato)eisen(III) weist dagegen ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $3.5 \mu_B$  (250 K) auf; K. Wiegardt, E. Vogel, M. Lausmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] J. R. Hart, A. K. Rappé, S. M. Gorun, T. H. Upton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5254.
- [19] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625.
- [20] M. Lausmann, Dissertation, Universität Köln, **1993**. Die direkte Synthese von Chloro(tetra-*n*-propylporphycenato)eisen(III) (TPPrPeFeCl) nach der Acetat-Methode mit Eisen(III)-chlorid als Metallcarrier in siedendem Eisessig, über die A. Oertling et al. [5 i] bereits berichteten, bietet gegenüber der via **2** keinen Vorteil.
- [21] H. J. Anderson, C. E. Loader, R. X. Xu, N. Lê, N. J. Gogan, R. McDonald, L. G. Edwards, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 896.

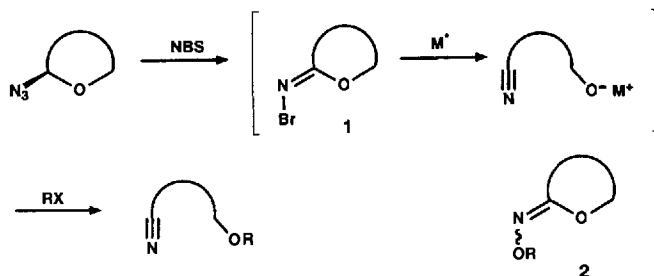
## Von Glycosylaziden über *N*-Bromglycosylimine zu Aldononitrilen

Alois Fürstner\* und Jean-Pierre Praly\*

*N*-Bromsuccinimid (NBS) reagiert mit  $\beta$ -Glycosylaziden in guten Ausbeuten zu *N*-Bromglycosyliminen **1**<sup>[1]</sup>, deren Chemie noch nicht erforscht ist. Ihre Ähnlichkeit mit (*Z*)-Hydroxyiminoglyconolactonen **2**, die z.B. zur Synthese von Spirozuckern, kohlenhydrat-stämmigen Oxazolen, Glycosylidencarbonen und ringerweiterten Strukturen angewendet wurden<sup>[2]</sup>, macht es loh-

[\*] Univ.-Doz. Dr. A. Fürstner  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/306-2980  
Dr. J.-P. Praly  
Université Claude Bernard Lyon 1  
Laboratoire de Chimie Organique Associé au CNRS, ESCIL  
43, Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne (Frankreich)

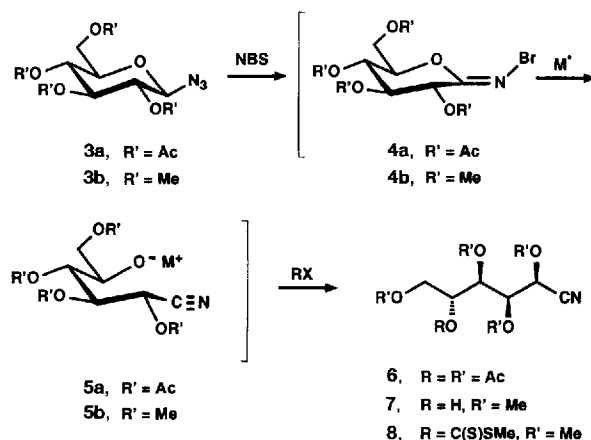
nenswert, die Reaktivität von **1** näher zu untersuchen. Dabei muß ihrer hohen Hydrolyseempfindlichkeit sowie geringen thermischen Stabilität Rechnung getragen werden. Wir berichten hier über eine von aktiven Metallen ausgelöste Reaktion, die diese empfindlichen Verbindungen in substituierte Aldononitrile überführt.



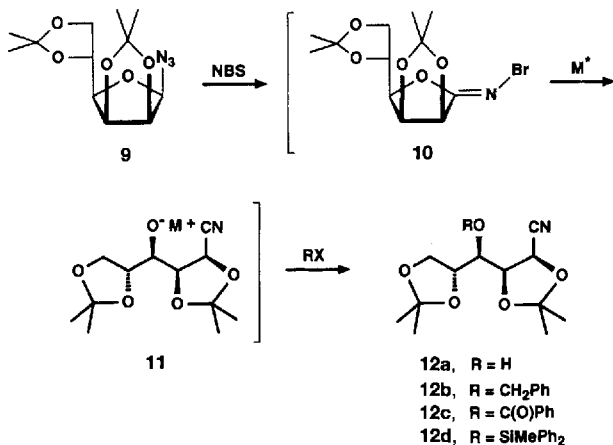
Schema 1. Sukzessive Reaktionen von Glycosylaziden mit NBS und Metall-Graphit ( $M^*$ ) (schematisch). Die strukturelle Analogie zwischen *N*-Bromglycosyliminen **1** und (*Z*)-Hydroxyiminoglyconolactonen **2** ist offenkundig.

Metall-Graphit-Reagentien ermöglichen wegen ihrer hohen Aktivität zahlreiche Reaktionen in aprotischen Lösungsmitteln unter Neutralbedingungen bereits bei tiefen Temperaturen, weshalb sie problemlos auf hydrolyselabile Substrate anwendbar sind<sup>[3]</sup>. Sie sind ferner mit funktionellen Gruppen gut verträglich, so daß sie auch bei komplexen Naturstoffen angewendet werden können<sup>[4]</sup>. So bewirken sowohl  $C_8K$  als auch  $Zn/Ag$ -Graphit z.B. reduktive Eliminierungen von Desoxyhalogenzuckern unter Ringöffnung<sup>[5]</sup>. Auch bei *N*-Bromglycosyliminen sind solche Desalkoxyhalogenierungen denkbar, sofern an diesen Substraten eine saubere *N*-Metallierung gelingt (Schema 1).

Allerdings gab die Umsetzung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylazid **3a**<sup>[6]</sup> mit NBS und Azobisisobutyronitril (AIBN) in  $CCl_4$  gemäß der Literaturvorschrift<sup>[1]</sup> und die anschließende Reaktion des erhaltenen Bromimins **4a** mit  $Zn/Ag$ -Graphit im Überschuß in THF zunächst keinen sauberen Verlauf. Da NMR-Untersuchungen des Rohproduktes die Anwesenheit von mehreren Aldononitrilderivaten nahelegten, wurde das Gemisch acetyliert ( $Ac_2O$ /Pyridin), wonach Penta-*O*-acetylglucononitril **6**<sup>[7]</sup> in 71 % Ausbeute isoliert werden konnte (Schema 2). Da offensichtlich eine partielle Wanderung der Acetylgruppen im intermediären, ringgeöffneten Zinkalkoholat **5a** ( $M = ZnBr$ ) für diese Beobachtung verantwortlich zeichnet, wählten wir die basenstabilen Azide **3b** und **9**<sup>[8]</sup> (Schema 3) als



Schema 2. Reaktion nach Schema 1 in der Glucosereihe;  $M^* = Zn/Ag$ -Graphit oder  $2 C_8K$  (siehe Tabelle 1).



Schema 3. Eintropfreaktion zur Überführung des Mannofuranosylazids **9** in geschützte Mannonitrile **12**. M\* = Zn/Ag-Graphit oder 2 C<sub>6</sub>K (siehe Tabelle 1).

**Ausgangsmaterialien.** In der Tat lieferten beide nach Umwandlung in die entsprechenden Bromimine und Reaktion mit Zn/Ag-Graphit oder C<sub>6</sub>K die jeweiligen Nitrile in guten Ausbeuten (Tabelle 1). Durch Verwendung von C<sub>6</sub>K ergab sich der zusätzliche Vorteil, daß sich die intermediären Kaliumalkoholate **5b** und **11** (M = K) in situ mit Elektrophilen abfangen lassen, was die Bildung von unterschiedlich substituierten Aldononitrilen in einem einzigen, mit guten Ausbeuten verlaufenden Syntheseschritt erlaubt (Tabelle 1). Über das Synthesepotential solcher

Tabelle 1. Herstellung von Aldononitrilen aus Glycosylaziden.

| Substrat  | M*-Graphit       | RX   | Produkt (Ausb.)                  |
|-----------|------------------|--|----------------------------------|
| <b>3a</b> | Zn/Ag            | Ac <sub>2</sub> O [a]                            | <b>6</b> (71 %)                  |
| <b>3b</b> | C <sub>6</sub> K | CS <sub>2</sub> /MeI                             | <b>7</b> (10 %), <b>8</b> (62 %) |
| <b>9</b>  | Zn/Ag            | - [b]  | <b>12a</b> (87 %)                |
| <b>9</b>  | C <sub>6</sub> K | - [b]  | <b>12a</b> (90 %)                |
| <b>9</b>  | C <sub>6</sub> K | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br | <b>12b</b> (76 %)                |
| <b>9</b>  | C <sub>6</sub> K | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl               | <b>12c</b> (80 %)                |
| <b>9</b>  | C <sub>6</sub> K | Ph <sub>2</sub> MeSiCl                           | <b>12d</b> (86 %)                |

[a] Acetylierung mit Ac<sub>2</sub>O (5 Äquiv.) in Pyridin. [b] Feuchtigkeit der Lösungsmittel während der Aufarbeitung zur Protonierung.

hochfunktionalisierten Zuckerbausteine, die bisher auf mehrstufigen Wegen hergestellt werden mußten, wurde kürzlich berichtet<sup>[10]</sup>.

Versuche, das Xanthogenat **8**, das aus dem Kaliumalkoholat **5b** (M = K) durch Abfangen mit CS<sub>2</sub> und anschließende Alkylierung mit Methyljodid erhalten wurde, unter radikalischen Bedingungen zu cyclisieren, schlugen hingegen fehl<sup>[11]</sup>.

Es gelangen also die ersten Umsetzungen von empfindlichen *N*-Bromglycosyliminen. Durch Metall-Graphit-Reagenzien werden diese Kohlenhydratderivate reduktiv zu Aldononitrilen geöffnet. Wenn C<sub>6</sub>K als Reduktionsmittel benutzt wird, ergibt sich zusätzlich die Möglichkeit zur in-situ-Derivatisierung. Die Reaktionssequenz bietet nicht nur einen neuen, in hohen Ausbeuten verlaufenden Zugang zu acyclischen, enantiomerenreinen Zuckerbausteinen, sondern zeigt erstmals, daß Desalkoxyhalogenierungen auch entlang von (Hetero)-Doppelbindungssystemen stattfinden können.

#### Arbeitsvorschrift

**12c:** Zur Lösung von 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden-β-D-mannofuranosylazid **9** (300 mg, 1.05 mmol) [8] in CCl<sub>4</sub> (40 mL) gibt man NBS (393 mg, 2.21 mmol) und AIBN (ca. 10 mg). Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt bis

Tabelle 2. Physikalische und analytische Daten von **3b**, **6–8** und **12a–d**.

**3b:** Sirup;  $[\alpha]_D^{20} = -22$  ( $c = 2$  in CHCl<sub>3</sub>); IR:  $\tilde{\nu} = 2110$  cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.91$  (t,  $J(2,3) = 8.5$ , 1H, H-2), 3.06 (t,  $J(3,4) = 8.8$ , 1H, H-3), 3.06 (m,  $J(5,6) = 1.5$ ,  $J(5,6') = 3.8$ , 1H, H-5), 3.14 (s, 3H, OMe), 3.22 (t,  $J(4,5) = 9.5$ , 1H, H-4), 3.38, 3.40 (s, jeweils 3H, OMe), 3.41 (m, 2H, H-6,6'), 3.50 (s, 3H, OMe), 4.12 (d,  $J(1,2) = 8.4$ , 1H, H-1); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 59.17$ , 60.25, 60.37, 60.75, 71.27, 77.49, 79.29, 83.90, 87.30, 90.13.

**6:** Schmp. 83–85 °C (Lit. [7]: 82–84 °C);  $[\alpha]_D^{20} = +46.9$  ( $c = 0.6$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Lit. [7]: +47.3); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.56$  (dd,  $J(3,4) = 2.6$ ,  $J(4,5) = 8.3$ , 1H, H-4), 5.48 (d,  $J(2,3) = 6.3$ , 1H, H-2), 5.37 (dd, 1H, H-3), 5.11 (ddd,  $J(5,6) = 2.9$ ,  $J(5,6') = 5$ , 1H, H-5), 4.08, 4.22 (dAB,  $J(6,6') = 12.5$ , 2H, H-6,6'), 2.14, 2.12, 2.11, 2.03, 2.02 (s, jeweils 3H, MeCOO); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 170.41$  (s), 169.60 (s), 169.46 (s), 169.41 (s), 168.24 (s), 114.11 (s), 68.22 (d), 67.19 (d), 67.10 (d), 61.61 (t), 58.90 (d), 20.62 (q), 20.31 (q), 20.05 (q).

**7:** Sirup;  $[\alpha]_D^{20} = +62$  ( $c = 0.2$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.37$  (d,  $J(2,3) = 6.8$ , 1H, H-2), 3.88 (dt,  $J = 4$ , 8, 1H, H-5), 3.79 (dd,  $J = 2.6$ , 7, 1H), 3.45–3.62 (m, 4H), 3.57, 3.54, 3.47, 3.38 (s, jeweils 3H, OMe); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 116.87$  (s), 80.98 (d), 79.85 (d), 73.22 (t), 72.19 (d), 69.50 (d), 61.29 (q), 60.51 (q), 59.19 (q), 58.84 (q).

**8:** Sirup;  $[\alpha]_D^{20} = +10.4$  ( $c = 4.9$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.80$  (dt,  $J = 3$ , 6.6, 1H, H-5), 4.31 (d,  $J(2,3) = 7$ , 1H, H-2), 3.96 (dd,  $J = 2.6$ , 7, 1H, H-3), 3.80, 3.63 (dAB,  $J(5,6) = 2.6$ ,  $J(5,6') = 3.8$ ,  $J(6,6') = 11.6$ , 2H, H-6,6'), 3.48 (2s, m, 7H, H-4, 2-OMe), 3.40, 3.30 (s, jeweils 3H, OMe), 2.51 (s, 3H, C(S)SMe); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 215.22$  (s), 116.37 (s), 80.77 (d), 80.61 (d), 78.25 (d), 71.73 (d), 69.68 (t), 61.08 (q), 61.02 (q), 59.17 (q), 58.74 (q), 19.28 (q).

**12a:** Schmp. 97–98 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +62.4$  ( $c = 1.2$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.81$  (d,  $J(2,3) = 5$ , 1H, H-2), 4.15 (ddd,  $J(3,4) = J(4,5) = 8.2$ ,  $J(4,5) = 1.5$ , 1H, H-4), 4.07 (dd, 1H, H-3), 3.78–3.95 (m, 3H, H-5, H-6,6'), 3.21 (bs, 1H, OH), 1.53, 1.39, 1.34, 1.27 (s, jeweils 3H, Me); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 117.12$  (s), 117.55 (s), 110.43 (s), 79.50 (d), 75.69 (d), 72.55 (d), 68.02 (t), 66.37 (d), 26.97 (q), 25.92 (2q), 25.16 (q).

**12b:** Schmp. 74–76 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +71.5$  ( $c = 1.2$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.35$ –7.39 (m, 5H, -Ph), 5.00, 4.70 (AB,  $J(AB) = 11.4$ , 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.89 (d,  $J(2,3) = 4.9$ , 1H, H-2), 4.24 (dd,  $J(3,4) = 8.5$ , 1H, H-3), 4.18 (dd,  $J(4,5) = 6.5$ , 1H, H-4), 3.98 (ddd,  $J(5,6) = J(5,6') = 8.7$ , 1H, H-5), 3.82 (dd,  $J(6,6') = 8.7$ , 1H, H-6), 3.74 (dd, 1H, H-6'), 1.68, 1.46, 1.45, 1.34 (s, jeweils 3H, Me); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 138.05$  (s), 128.61 (d), 128.42 (d), 128.29 (d), 128.17 (d), 117.55 (s), 111.65 (s), 110.72 (s), 81.08 (d), 79.97 (d), 75.42 (d), 74.75 (d), 68.50 (t), 67.04 (d), 27.26 (q), 26.22 (q), 25.90 (q), 25.44 (q).

**12c:** Schmp. 131–132 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +20.8$  ( $c = 0.3$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.45$ –8.09 (m, 5H, Ph), 5.57 (dd,  $J(3,4) = J(4,5) = 8.3$ , 1H, H-4), 4.96 (d,  $J(2,3) = 5.2$ , 1H, H-2), 4.48 (dd, 1H, H-3), 4.11–4.28 (m, 2H, H-6,6'), 4.02 (dd,  $J(5,6) = J(5,6') = 8.6$ , 1H, H-5), 1.59, 1.50, 1.40, 1.38 (s, jeweils 3H, Me); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.49$  (s), 133.61 (d), 130.18 (d), 129.75 (s), 128.70 (d), 116.92 (s), 112.18 (s), 110.95 (s), 77.79 (d), 75.04 (d), 72.67 (d), 67.89 (t), 66.48 (d), 27.10 (q), 26.26 (2q), 25.74 (q).

**12d:** Sirup  $[\alpha]_D^{20} = +42.2$  ( $c = 0.7$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.41$ –7.69 (m, 10H, Ph); 4.87 (d,  $J(2,3) = 3.3$ , 1H, H-2), 4.08–4.21 (m, 4H), 3.72 (dd, 1H), 1.58, 1.45, 1.38, 1.25 (s, jeweils 3H, Me); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 138.02$  (s), 137.98 (s), 134.60 (d), 134.50 (d), 134.14 (d), 130.16 (d), 129.91 (d), 128.05 (d), 127.64 (d), 117.32 (s), 111.11 (s), 110.66 (s), 80.32 (d), 76.59 (d), 75.04 (d), 68.86 (t), 66.64 (d), 27.07 (q), 25.76 (2q), 25.56 (q), -2.24 (1q).

dünnschichtchromatographisch (DC) kein Substrat mehr detektiert werden kann und eine schwach braune Farbe der Lösung vollständigen Umsatz anzeigt (2–3 h). Es wird von ungelösten Bestandteilen abfiltriert, diese werden mit CCl<sub>4</sub> (10 mL) gewaschen, das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen (Badtemperatur < 20 °C) und der verbleibende Rückstand zweimal mit je 3 mL THF nachgedampft, um die vollständige Entfernung des CCl<sub>4</sub> aus dem Sirup sicherzustellen. Das rohe *N*-Bromin **10** wird in THF (3 mL) gelöst und zu einer Suspension von C<sub>6</sub>K (426 mg, 3.15 mmol) [5, 9] in THF (20 mL) unter Argon zugegeben. DC zeigt die rasche Umsetzung (< 5 min) zu einem polareren Produkt. Nach Zugabe von Benzoylchlorid (300 mg, 2.13 mmol) in THF (1 mL) wird das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt; anschließend wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Dadurch erhält man **12c** als farblose Kristalle (304 mg, 80 %).

Eingegangen am 28. Oktober 1993 [Z 6460]

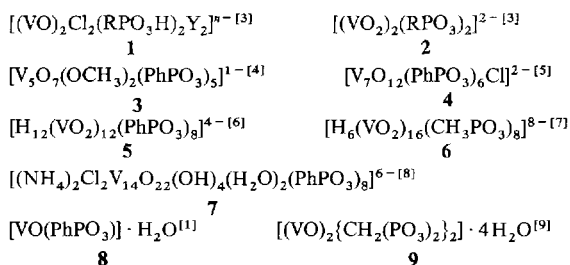
- [1] a) J.-P. Praly, C. Di Stefano, L. Somsak, G. Descotes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 200–201; b) J.-P. Praly, D. Senni, R. Faure, unveröffentlicht. [2] a) D. Beer, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2254–2274; b) E. Bozo, A. Vasella, *ibid.* **1992**, *75*, 2613–2633; c) A. Vasella, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 507–518; d) M. Yokoyama, K. Sujino, M. Irie, N. Yamazaki, T. Hiayama, N. Yamada, M. Togo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 2801–2809; e) M.

- Yokoyama, M. Irie, K. Sujino, T. Kagemoto, H. Togo, M. Funabashi, *ibid.* **1992**, 2127–2134.
- [3] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 171–197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 164–189.
- [4] a) A. Fürstner, J. Baumgartner, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8541–8560; b) R. E. Ireland, T. K. Highsmith, L. D. Gagnas, J. L. Gleason, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5071–5073.
- [5] a) A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2307–2311; b) A. Fürstner, D. N. Jumbam, J. Teslic, H. Weidmann, *ibid.* **1991**, 56, 2213–2217; c) A. Fürstner, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3735–3738.
- [6] H. Paulsen, Z. Györgydeak, M. Friedmann, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1568–1578.
- [7] R. Kuhn, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 1047–1052.
- [8] Verbindung 9: W. Schörkhuber, E. Zbiral, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1455–1469. Verbindung 3b wurde durch Zemplen-Entacetylierung von 3a und anschließende Methylierung (NaH/MeI in Dimethylformamid) hergestellt; physikalische Daten finden sich in Tabelle 2.
- [9] Ähnliche Abfangexperimente wurde erfolgreich bei Glycalsynthesen angewendet, siehe a) A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Carbohydr. Chem.* **1988**, 7, 773–783; b) A. Fürstner, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 1211–1217.
- [10] P. Ermert, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 2043–2053.
- [11] Erfolgreiche Cyclisierungen von Kohlenstoffradikalen mit Nitrilen: a) D. L. J. Clive, P. L. Beaulieu, L. Set, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1313–1314; b) J. K. Dickson, R. Tsang, J. M. Llera, B. Fraser-Reid, *ibid.* **1989**, 54, 5350–5356; c) H. Pak, J. K. Dickson, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5357–5364; d) R. A. Alonso, C. S. Burgey, B. V. Rao, G. D. Vite, R. Vollerthun, M. A. Zottola, B. Fraser-Reid, *ibid.* **1993**, 115, 6666–6672; fehlgeschlagene Versuche: e) N. S. Simpkins, S. Stokes, A. J. Whittle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2471–2477; f) J. Marco-Contelles, C. Pozuelo, M. L. Jimeno, L. Martinez, A. Martinez-Grau, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2625–2631; g) B. W. A. Yeung, J. L. M. Contelles, B. Fraser-Reid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1160–1161.

## Das Oxovanadiumorganophosphonat-System: [(VO)<sub>6</sub>(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl], [(VO)<sub>4</sub>{PhP(O)<sub>2</sub>OP(O)<sub>2</sub>Ph}<sub>4</sub>Cl]<sup>–</sup> und [V<sub>18</sub>O<sub>25</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PhPO<sub>3</sub>)<sub>20</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>4–</sup>, komplexe Clusterstrukturen mit eingeschlossenen Chlorid-Ionen aus einfachen Vorstufen\*\*

José Salta, Qin Chen, Yuan-Da Chang und  
Jon Zubieta\*

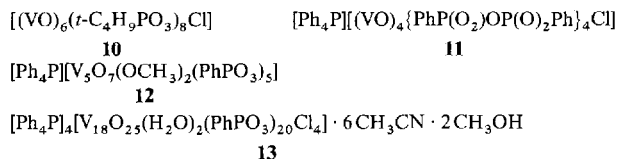
Das aktuelle Interesse am Oxovanadiumorganophosphonat-System V/O/RPO<sub>3</sub><sup>2–</sup> beruht zum einen auf den Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien als Sorbentien<sup>[1,2]</sup> und zum anderen auf strukturellen Aspekten. Neuere Arbeiten zum V/O/RPO<sub>3</sub><sup>2–</sup>-System lieferten die zweikernigen Komplexe 1 und 2, die vollständig oxidierten Cluster 3 und 4, die gemischtvalenten Cluster 5–7 sowie die Schichtverbindungen 8 und 9.



[\*] Prof. J. Zubieta, J. Salta, Q. Chen, Y.-D. Chang  
Department of Chemistry, Syracuse University  
Syracuse, NY 13244-4100 (USA)  
Telefax: Int. + 315/443-4070

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9119910) gefördert.

Die Zusammensetzung und die Struktur der Reaktionsprodukte hängt insbesondere von Lösungsmittel, Temperatur und Templat ab. Die großen gemischtvalenten Cluster wurden aus Hydrothermalsynthesen erhalten<sup>[10,11]</sup>, die fünf- und siebenkernigen Komplexe wurden in organischen Lösungsmitteln konventionell hergestellt<sup>[4,5]</sup>, und die zweikernigen Spezies entstanden nur unter streng kontrollierten Bedingungen in Gegenwart eines sperrigen organischen Kations<sup>[3]</sup>. Die Solvothermal-synthese mit organischen Lösungsmitteln eröffnet durch mittlere Temperaturen und Drücke einen Zugang zu neuen, metastabilen Phasen, die weder durch konventionelle noch durch hydrothermale Methoden hergestellt werden können<sup>[11]</sup>. Während die gezielte Aggregation kleiner molekularer Einheiten zu Oligomeren oder Festkörpern in diesem System gewöhnlich nicht möglich ist, können anionische Template bis zu einem gewissen Grad die Kondensation von Vanadium-Polyedern mit Organophosphonat-Tetraedern steuern. Dies gelang bisher bei „nackten“ oder vorwiegend anorganischen Clustern mit einem [V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>E]<sup>–</sup>-Gerüst (E = anionischer Kern)<sup>[12]</sup> oder bei Oxovanadiumphosphat-Phasen<sup>[13]</sup>. Wir berichten hier über die Synthesen und die Kristallstrukturen der im V/O/RPO<sub>3</sub><sup>2–</sup>-System neuen Cluster 10–13, bei denen ein Gerüst aus Vanadium-zentrierten quadratischen Pyramiden und/oder Oktaedern sowie Organophosphonat-Tetraedern Chlorid-Ionen umschließt.



Die Solvothermalreaktion von t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> mit [Ph<sub>4</sub>P][VO<sub>2</sub>Cl]<sup>[14]</sup> in Acetonitril liefert glänzend dunkelgrüne Kristalle des gemischtvalenten Clusters [(V<sup>VO</sup>)<sub>5</sub>(V<sup>IV</sup>O)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl] 10<sup>[15]</sup>. Nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[16]</sup> besteht 10 aus einem sphärischen V/P/O-Gerüst, in dem eckenverknüpfte Vanadium-zentrierte quadratische Pyramiden und Organophosphonat-Tetraeder ein Chlorid-Ion einschließen, das als Templat

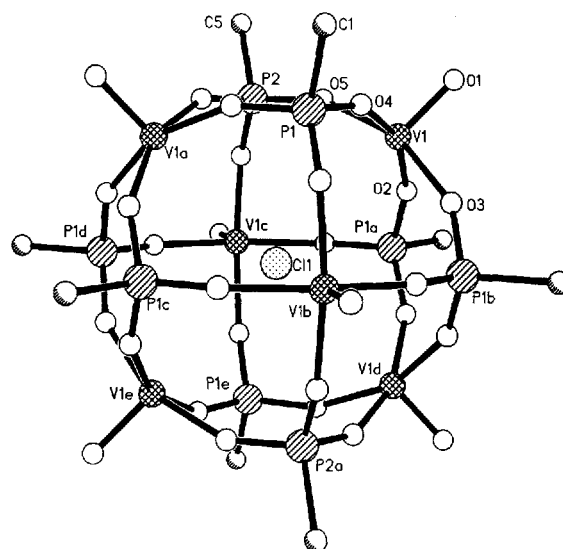


Abb. 1. Struktur von 10 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1-O1 1.563(7), V1-O2 1.850(3), V1-O3 1.863(8), V1-O4 1.860(5), V1-O5 1.848(9), P-O (Mittelwert) 1.494(10); O(apical)-V1-O(Ebene) (Mittelwert) 101.2(6). Das zentrale Chlorid-Ion liegt auf einer dreizähligen Drehinversionsachse, das P2-Atom auf einer dreizähligen Drehachse. Daher sind alle Atomlagen symmetrieäquivalent zu denen der asymmetrischen Einheit (V1 bis C5) im oberen rechten Quadranten der Kugelschale.