

sestrategie mit der bereits beschriebenen für die Endiin-Untereinheit von **1** könnte zu unmittelbaren Vorstufen von Dynemicin A **1** und zum Naturstoff selbst führen. Darüber hinaus sind die neuen Verbindungen **3** und **4** als potentielle intercalierende Agentien gegenüber Doppelstrang-DNA von Interesse und vielleicht auch biologisch nützlich<sup>[9, 10]</sup>.

Eingegangen am 11. November,  
veränderte Fassung am 6. Dezember 1993 [Z 6492]

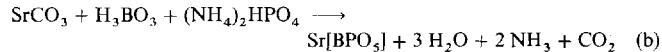
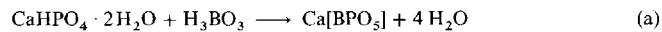
- [1] M. Konishi, K. Matsumoto, T. Tsuno, H. Kanei, T. Miyaki, T. Oki, H. Kawaguchi, G. D. VanDuyne, J. Clardy, *J. Antibiot.* **1989**, *42*, 1449; M. Konishi, H. Ohkuma, T. Tsuno, T. Oki, G. D. VanDuyne, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3715; Y. Sugura, T. Shiraki, M. Konishi, T. Oki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 3831; T. Shiraki, Y. Sugura, *Biochemistry* **1990**, *29*, 9795.
- [2] Übersichtsartikel: a) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387; b) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *25*, 497; c) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, E. W. Yue, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5881.
- [3] R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25.
- [4] J. A. Porco, Jr., F. J. Schoen, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7410; K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, A. L. Smith, S. V. Wendeborn, *ibid.* **1990**, *112*, 7416; P. A. Wender, C. K. Zercher, *ibid.* **1991**, *113*, 2311; P. Magnus, S. M. Fortt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 544; J. L. Wood, J. A. Porco, J. Taunton, A. Y. Lee, J. Clardy, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5898.
- [5] H. Chikashita, J. A. Porco, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1692.
- [6] J. Taunton, J. L. Wood, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10378.
- [7] K. C. Nicolaou, P. Maligres, T. Suzuki, S. V. Wendeborn, W.-M. Dai, R. K. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8890.
- [8] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879; P. Blake, R. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 34.
- [9] Alle neuen Verbindungen zeigten die zu erwartenden spektroskopischen, elementaranalytischen und/oder hochauflösten massenspektrometrischen Daten. Die Ausbeuten beziehen sich auf chromatographisch und spektroskopisch einheitliche Substanzen.
- [10] Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **8–10** sowie **3** – **8**:  $R_f = 0.53$  (Kieselgel, Essigester); IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 1763$  ( $\text{C=O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.77$  (s, 1 H), 7.33 (s, 1 H), 6.77–6.88 (m, 3 H), 6.37 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1 H), 3.83 (s, 3 H), 3.82 (s, 3 H), 3.61 (s, 3 H), 3.05–3.14 (m, 2 H), 2.94 (br. t,  $J = 5.9$  Hz, 2 H), 1.88–2.02 (m, 4 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168.8$ , 153.4, 152.4, 152.0, 151.9, 144.2, 144.14, 137.7, 131.3, 130.0, 124.3, 123.2, 115.1, 114.1, 112.7, 106.6, 75.2, 56.7, 55.9, 55.7, 27.2, 25.6, 22.3, 22.0; MS:  $m/z$  ( $M^+$ ) ber. 428.1474, gef. 428.1461. – **9**:  $R_f = 0.54$  (Kieselgel, 10% Methanol in Essigester, 1% Essigsäure); IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 1699$  ( $\text{C=O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.46$  (s, 1 H), 7.28 (s, 1 H), 6.85 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H), 6.66 (d,  $J = 8.8$ , 3.1 Hz, 1 H), 6.10 (br. s, 1 H), 3.98 (s, 2 H), 3.83 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 3.49 (m, 3 H), 3.07 (br. t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 2.85 (br. t,  $J = 5.1$  Hz, 2 H), 1.80–1.91 (m, 4 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 169.5$ , 155.7, 152.4, 150.9, 149.4, 139.7, 138.3, 129.8, 128.9, 126.9, 115.2, 110.7, 109.8, 101.0, 55.9, 55.0, 27.2, 26.5, 24.5, 21.9, 21.8, 20.9; MS:  $m/z$  ( $M^+$ ) ber. 408.1811, gef. 408.1825. – **10**:  $R_f = 0.65$  (Kieselgel, Diethylether); IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 1621$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.56$  (s, 1 H), 8.27 (s, 1 H), 6.80 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 6.76 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 6.72 (s, 1 H), 4.09 (s, 3 H), 4.08 (s, 3 H), 4.04 (s, 3 H), 3.02 (br. t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 2.92 (br. t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 1.94–2.01 (m, 2 H), 1.85–1.91 (m, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.2$ , 155.1, 152.4, 149.5, 143.5, 141.2, 140.9, 130.0, 128.0, 126.1, 125.3, 115.8, 111.5, 103.9, 103.8, 103.7, 94.5, 56.7, 55.8, 55.5, 27.1, 25.8, 22.6, 22.1; MS:  $m/z$  ( $M^+$ ) ber. 390.1705, gef. 390.1715. – **3**:  $R_f = 0.50$  (Kieselgel, 10% Methanol in Essigester); IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 1682$  (Chinon);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.76$  (s, 1 H), 7.37 (s, 1 H), 7.14 (s, 2 H), 4.05 (s, 3 H), 3.94 (s, 6 H), 3.00 (br. t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 2.88 (br. t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 1.94–2.02 (m, 2 H), 1.85–1.92 (m, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 185.3$ , 183.4, 154.4, 153.0, 151.6, 151.4, 139.4, 137.7, 132.0, 131.7, 126.8, 125.5, 124.9, 118.1, 118.0, 110.2, 106.4, 56.8, 56.7, 56.3, 27.1, 25.0, 22.2, 21.9; HR-MS (FAB)  $m/z$  ( $M^+$ ) ber. 404.1498, gef. 404.1515. – **4**:  $R_f = 0.50$  (Kieselgel, 10% Methanol in Essigester); IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 1680$  ( $\text{C=O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.14$  (s, 1 H), 9.06 (s, 1 H), 7.18 (s, 2 H), 4.11 (s, 3 H), 3.97 (s, 3 H), 3.96 (s, 3 H), 3.15 (br. t,  $J = 6.0$  Hz, 2 H), 2.84 (br. t,  $J = 6.0$  Hz, 2 H), 2.24–2.33 (m, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.5$ , 184.9, 183.0, 156.7, 153.1, 151.7, 139.9, 139.5, 134.9, 132.1, 129.7, 128.4, 126.9, 125.3, 118.3, 118.2, 110.2, 56.9, 56.8, 56.5, 40.9, 28.0, 22.6; HR-MS (FAB)  $m/z$  ( $M^+$ ) ber. 418.1291, gef. 418.1308.

## Borophosphate – eine vernachlässigte Verbindungsklasse: die Kristallstrukturen von $\text{M}''[\text{BPO}_5]$ ( $\text{M}'' = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) und $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]^{**}$

Rüdiger Kniep\*, Güller Gözel, Brigitte Eisenmann, Caroline Röhr, Matthias Asbrand und Meral Kizilyalli

Bei aller Aktivität, die sich heute auf dem Gebiet der mikroporösen Feststoffe entfaltet, ist es erstaunlich, daß intermediäre Phasen der Systeme  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}/\text{M}^{\text{II}}\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5(-\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Alkalimetall}$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Erdalkalimetall}$ ) „vergessen“ wurden. Bauer<sup>[1, 2]</sup> (1965/1966) berichtete über Herstellung und Röntgenpulverdiagramme der isotypen (hexagonalen) Phasen  $\text{M}''[\text{BPO}_5]$  ( $\text{M}'' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Ramamoorthy und Rockett<sup>[3]</sup> (1974) bestätigten bei Untersuchungen zu Phasengleichgewichten im System  $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  bei  $900^{\circ}\text{C}$  die Existenz von  $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ . Von Liebertz und Stähr<sup>[4]</sup> (1982) wurde die Verbindung  $\text{Mg}_3[\text{BPO}_7]$  (Dimorphie; Isotypie zu  $\alpha$ -/ $\beta$ - $\text{Zn}_3[\text{BPO}_7]$ ) beschrieben. Rulmont und Tarte<sup>[5]</sup> (1988) beschäftigten sich mit den von Bauer<sup>[1, 2]</sup> hergestellten Borophosphaten  $\text{M}''[\text{BPO}_5]$  und vermuteten, daß diese im Stillwellit-Typ<sup>[6]</sup> ( $\text{Ce}[\text{BSiO}_5]$ ) kristallisieren. – Das neutrale Borophosphat  $\text{BPO}_4$ <sup>[7–9]</sup> interessiert insbesondere wegen der Strukturbeziehungen (Isosterie) zu den polymorphen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen<sup>[19]</sup>.

$\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  und  $\text{Sr}[\text{BPO}_5]$  wurden in Anlehnung an die Angaben von Bauer<sup>[1]</sup> als einphasige, mikrokristalline Pulver nach Gleichung (a) bzw. (b) in Pt-Tiegel bei  $900^{\circ}\text{C}$  erhalten:



Eingesetzt wurden gemörserte Mischungen in den Molverhältnissen, die aus den Gleichungen (a) und (b) hervorgehen.  $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  wurde durch Aufheizen der Reaktionsmischung mit  $2\text{ K min}^{-1}$  auf  $900^{\circ}\text{C}$  und Abkühlen auf Raumtemperatur mit gleicher Geschwindigkeit synthetisiert. Im Falle von  $\text{Sr}[\text{BPO}_5]$  wurde mit  $2\text{ K min}^{-1}$  auf  $600^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt, auf Raumtemperatur abgekühlt, erneut gemörser und zur Vervollständigung der Reaktion 24 h bei  $900^{\circ}\text{C}$  gehalten. Nach DTA-Untersuchungen schmelzen die Borophosphate inkongruent bei  $1025^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ ) bzw.  $1092^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Sr}[\text{BPO}_5]$ ).

Einphasiges  $\text{Ba}[\text{BPO}_5]$  konnte in Analogie zu den Gleichungen (a) und (b) nicht erhalten werden. Versuche mit einem Überschluß an  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  als Flüss- oder Lösungsmittel führten hingegen unter folgenden Bedingungen zu Einkristallen der neuen Verbindung  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$ : Mischungen aus  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  im Molverhältnis 2:1:3 wurden im Pt-Tiegel innerhalb von 4 h auf  $1300^{\circ}\text{C}$  erhitzt und 8 h bei dieser Temperatur belassen. Nach 24 h bei  $1000^{\circ}\text{C}$  wurde innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstand eine glasige Matrix, in die elongierte orthorhombische Prismen von  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  eingebettet waren; nach Röntgenpulveruntersuchungen lag als zusätzliches kristallines Nebenprodukt  $\text{Ba}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$  vor. Die Kristallstrukturen der isotypen Phasen

[\*] Prof. Dr. R. Kniep, Dr. G. Gözel<sup>[+1]</sup>, Priv.-Doz. Dr. B. Eisenmann, Dr. C. Röhr, Dipl.-Ing. M. Asbrand, Prof. Dr. M. Kizilyalli<sup>[+1]</sup>  
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule  
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt  
Telefax: Int. + 6151/16-4073

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Pinguin-Stiftung (Düsseldorf) gefördert. G. G. dankt der TÜBİTAK für ein Stipendium zu einem Forschungsaufenthalt an der TH Darmstadt.

[+] Ständige Adresse: Middle East Technical University,  
Department of Chemistry, TR-06531 Ankara (Türkei)

$\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  und  $\text{Sr}[\text{BPO}_5]$  wurden über Röntgenpulverdaten verfeinert<sup>[10]</sup> (siehe auch Abb. 1); die Kristallstruktur von  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  wurde mit Einkristallmethoden bestimmt<sup>[11]</sup>.

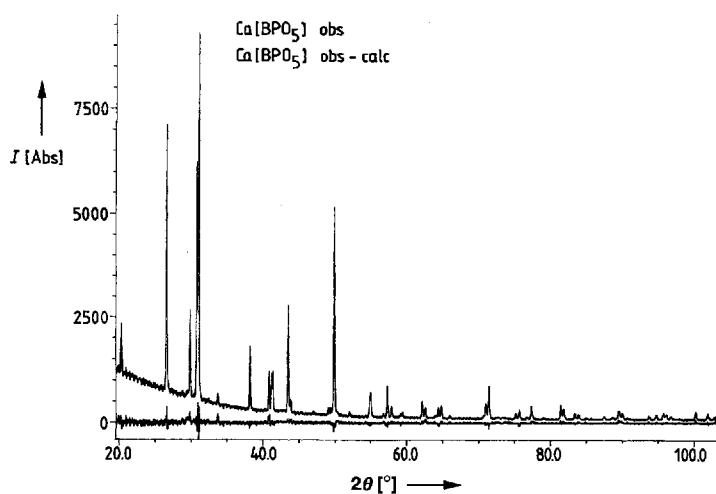


Abb. 1. Oben: Röntgenpulverdiagramm ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) von  $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ . Unten: Differenzdiagramm (gemessen – berechnet).

In kristallinem  $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  ( $\text{Sr}[\text{BPO}_5]$ ) und  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  liegen  $\text{BO}_4$ -Anionenverbände aus  $\text{BO}_4$ - und  $\text{PO}_4$ -Tetraedern vor, die über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind (Abb. 2 und 3). Die im Stillwellit-Typ<sup>[16]</sup> kristallisierenden Phasen  $M^{\text{II}}[\text{BPO}_5]$  enthalten parallel [001] verlaufende zentrale Dreier-Einfachketten aus  $\text{BO}_4$ -Tetraedern, die über terminale  $\text{PO}_4$ -Tetraeder zu cyclisch verzweigten Dreier-Einfachketten<sup>[13]</sup> vervollständigt werden. Die polymeren Tetraeder-Anionenverbände in kristallinem  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  bestehen aus parallel [001] verlaufenden zentralen Vierer-Einfachketten ( $\text{BO}_4$  und  $\text{PO}_4$  alternierend); die beiden freien Ecken jedes  $\text{BO}_4$ -Tetraeders gehören zusätzlich je einem terminalen  $\text{PO}_4$ -Tetraeder an, so daß insgesamt zweifach offen verzweigte Vierer-Einfachketten<sup>[13]</sup> resultieren. Ein derartiges Verknüpfungsmuster war bei Tetraeder-Strukturen bisher nicht beobachtet worden.  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  enthält breite Kanäle, in denen die Barium-Ionen positioniert sind.

Die Bindungslängen und -winkel in den polymeren Tetraederanionen der hier vorgestellten Borophosphate entsprechen etwa denen in bekannten Polyphosphaten und Boraten mit tetraedrisch koordinierten Zentralatomen (siehe Tabelle 1).

Nach den hier dargelegten Befunden und mit Blick auf bekannte Verknüpfungsmöglichkeiten von Tetraedereinheiten

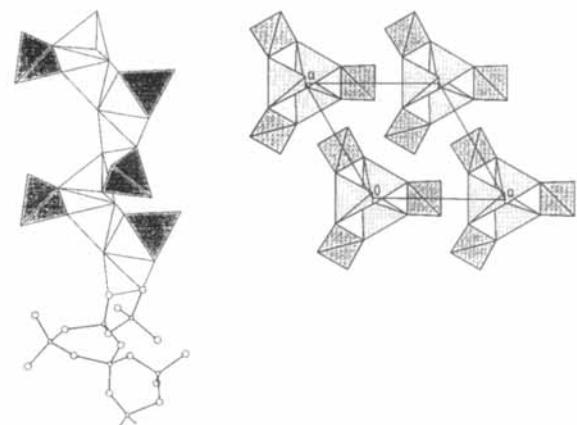


Abb. 2. Struktur von  $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  ( $\text{Sr}[\text{BPO}_5]$ ) im Kristall (Ausschnitt). Links: Parallel [001] verlaufende, cyclisch verzweigte Tetraederkette  $\frac{1}{2}[\text{BPO}_5^{2-}]$ ; helle Tetraeder:  $\text{BO}_4$ ; dunkle Tetraeder:  $\text{PO}_4$ . Rechts: Packung der Tetraederketten  $\frac{1}{2}[\text{BPO}_5^{2-}]$ ; Blickrichtung entlang [001].

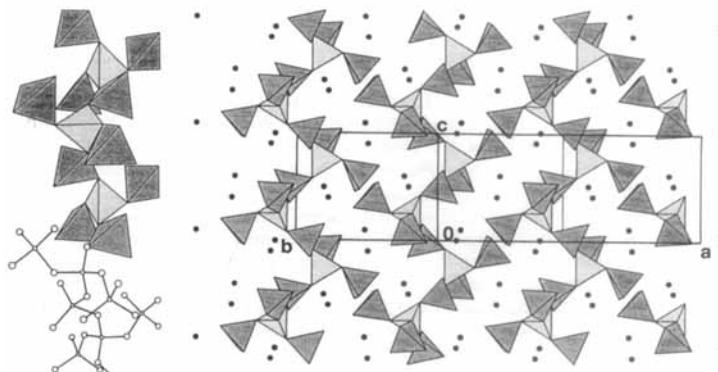


Abb. 3. Struktur von  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  im Kristall (Ausschnitt). Links: Parallel [001] verlaufende, zweifach offen verzweigte Tetraederkette  $\frac{1}{2}[\text{BP}_3\text{O}_{12}^{2-}]$ ; helle Tetraeder:  $\text{BO}_4$ ; dunkle Tetraeder:  $\text{PO}_4$ . Rechts: Anordnung der Tetraederketten im Strukturverband;  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen (schwarze Kreise) innerhalb breiterer Kanäle.

kann erwartet werden, daß auch Borophosphate mit Schicht-, Gerüst- und Hohlraumstrukturen zugänglich sind. Die Vielfalt der möglichen Verknüpfungsprinzipien wird sicher dadurch erweitert, daß Bor neben der tetraedrischen auch die trigonal-planare Umgebung von Sauerstoff realisiert. In diesem Zusammenhang sei das „mikroporöse“ Zinkoborat  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ <sup>[17]</sup> genannt, in dem  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder und trigonal-planare  $\text{BO}_3$ -Ein-

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] der drei hier vorgestellten Borophosphate und einiger Vergleichsverbindungen. Die Indices br und term bedeuten verbrückend bzw. terminal.

	B-O <sub>br</sub>	P-O <sub>br</sub>	P-O <sub>term</sub>	O-B-O	B-O-B	O-P-O	P-O-P	B-O-P
$\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$	144(2) 145(2)	158(2) 162(2)	151(2)- 156(2)	107(2)- 111(2)		103(1)- 114(1)		130(2)
$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ [14]	144.2(1)- 147.9(1)			107.9(1)- 110.2(1)	121.5(1)- 124.5(1)			
$\text{AgM}[\text{PO}_4]_2$ [15]		160.1(3)- 161.7(3)	147.9(3)- 149.3(3)			101.9(1)- 120.8(2)	129.6(2) 134.5(2)	
$\text{Ca}[\text{BPO}_5]$	146(6) 158(6)	149(3)	149(3)	102(2)- 116(2)		106(1)- 113(1)		126(1)
$\text{Sr}[\text{BPO}_5]$	149(9) 151(9)	150(4)	143(4)	104(3)- 112(3)		104(1)- 121(1)		129(2)
$\text{Na}_2[\text{ZnPO}_4(\text{OH})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [16] [a]		154.7(4) 154.8(4)	152.8(4) 153.1(4)			108.1(2)- 111.4(2)		

[a] Es liegen zentrale Zweier-Einfachketten aus  $\text{ZnO}_2(\text{OH})_2$ -Tetraedern vor, die über terminale  $\text{PO}_4$ -Gruppen zu cyclisch verzweigten Zweier-Einfachketten vervollständigt werden.

heiten ein von Hohlräumen durchzogenes, dreidimensionales Netzwerk bilden. Auf die technologische Bedeutung des Einbaus von Bor in Tetraeder-Hohlraumstrukturen (z.B. Alumosilicate) ist am Beispiel „Bor/MFI-Zeolith“<sup>[18]</sup> bereits hingewiesen worden.

Eingegangen am 20. Oktober 1993 [Z 6436]

- [1] H. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 183–190.
- [2] H. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 225–312.
- [3] P. Ramamoorthy, T. J. Rockett, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, *57*, 501–502.
- [4] J. Liebertz, S. Stähr, *Z. Kristallogr.* **1982**, *160*, 135–137.
- [5] A. Rulmont, P. Tarte, *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 244–250.
- [6] A. A. Voronkov, Yu. A. Pyatenko, *Kristallografiya* **1967**, *12*, 258–265; *Sov. Phys. Crystallogr.* **1967**, *12*, 214–220.
- [7] G. E. R. Schulze, *Z. Phys. Chem.* **1934**, *B24*, 215–240.
- [8] J. D. Mackenzie, W. L. Roth, R. H. Wentorf, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 79.
- [9] F. Dachille, L. S. Deni Glasser, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 820–821.
- [10] a) Ca[BPO<sub>4</sub>] (Sr[BPO<sub>4</sub>]): Raumgruppe *P3*<sub>1</sub>*21*; *a* = 667.99(2) (684.88(1)), *c* = 661.21(3) (681.59(2)) pm; *Z* = 3;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 2.53 (3.19) g cm<sup>-3</sup>; Stoe-Diffraktometer 6.11.1., ortsempfindlicher Detektor, Cu-K $\alpha$ -Strahlung; 2*θ*-Bereich/Schrittweite: 10° bis 103°/0.02° (18° bis 105°/0.02°); zur Verfeinerung herangezogene Meßpunkte: 4138 (4006); Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode [12] (Isotypiebeziehung zu Stillwellit [6]); Zahl der verfeinerten Profilparameter: 16 (15); Zahl der verfeinerten Strukturparameter: 16 (16);  $R_{\text{wp}} = 0.079$  (0.11),  $R$  (*I*, *hkl*) = 0.073 (0.077). b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57927 angefordert werden.
- [11] Ba<sub>3</sub>[BP<sub>3</sub>O<sub>12</sub>]: Raumgruppe *I*<sub>bc</sub>a; *a* = 2221.1(8), *b* = 1429.6(6), *c* = 710.2(4) pm; *Z* = 8;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 4.17 g cm<sup>-3</sup>; 1328 unabhängige beobachtete Reflexe (*I* ≥ 2σ(*I*)); Philips PW 1100-Diffraktometer, 2 *θ*-Bereich von 5° bis 60°; Mo-K $\alpha$ -Strahlung; *R* = 0.075; Restelektronendichte +3.2/-4.9 e<sup>-</sup> 10<sup>-6</sup> pm<sup>-3</sup> [10b].
- [12] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [13] Nomenklatur nach F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985.
- [14] M. Wiebcke, C. C. Freyhardt, J. Felsche, G. Engelhardt, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [15] M. T. Averbuch-Pouchot, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 93–99.
- [16] W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2437–2441.
- [17] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 788–790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 724–726.
- [18] D. S. Santilli, S. I. Zones in *Synthesis of Microporous Materials: Vol. 1: Molecular Sieves* (Hrsg.: M. L. Occelli, H. E. Robson), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, S. 373.

Anmerkung bei der Korrektur (16. Februar 1994): Nach dem Einreichen der Arbeit wurden bei einer erneuten Literaturrecherche Strukturbestimmungen an den Mineralen Lüneburgit [(Mg<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>[B<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>])] und Seamanit [(Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>7</sub>[B(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[PO<sub>4</sub>])] aufgefunden. Lüneburgit (P. K. S. Gupta, G. H. Swihart, R. Dimitrijević, M. B. Hossain, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1400–1407) enthält dimere Tetraeder-Anionen [BPO<sub>7</sub>]<sup>6-</sup>, in der Kristallstruktur von Seamanit (P. B. Moore, S. Ghose, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1527–1538) liegen isolierte BO<sub>4</sub>- und PO<sub>4</sub>-Tetraeder vor.

## Flüssiges Schwefeldioxid als Lewis-acides Solvens für die Alkylierung und Alkoxyalkylierung von Allylsilanen\*\*

Herbert Mayr\*, Gorden Gorath und Bernhard Bauer

Der Einsatz von Metallhalogeniden als Lewis-Säuren bei Friedel-Crafts- und verwandten Reaktionen stößt zunehmend auf Kritik, da bei der gängigen wäßrigen Aufarbeitung nicht wiederverwertbare Salze anfallen. Insbesondere bei Reaktionen,

[\*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. G. Gorath, B. Bauer  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt  
Telefax: Int. + 6151/16-5591

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. W. Siegel und Dr. M. Eggersdorfer, BASF AG, für die Anregung zu dieser Untersuchung.

die stöchiometrische Mengen an Lewis-Säure erfordern, ist dies ein ökologisches und ökonomisches Problem. Obwohl das hohe Ionisationsvermögen von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), das überwiegend auf seinen Eigenschaften als Elektronenpaar-Acceptor beruht, seit langem bekannt ist<sup>[11]</sup>, wurde diese Eigenschaft bisher kaum genutzt, um Metallhalogenide bei elektrophilen Alkylierungen oder Acylierungen zu ersetzen<sup>[2]</sup>.

Da bei flüssigem SO<sub>2</sub> als Lösungsmittel eine wäßrige Aufarbeitung entbehrlich und eine Wiederverwendung des umkondensierten SO<sub>2</sub> möglich sein sollte, haben wir am Beispiel der Alkylierungen und Alkoxyalkylierungen von Allylsilanen geprüft, ob SO<sub>2</sub> als Lösungsmittel dienen kann. Dabei kommt den Reaktionen mit Acetalen besonderes Interesse zu, da diese üblicherweise durch stöchiometrische Mengen an TiCl<sub>4</sub> induziert werden<sup>[3]</sup>, auch wenn katalytische Varianten bekannt sind<sup>[4]</sup>.

Setzt man die Acetale **1a–1e** in flüssigem SO<sub>2</sub> mit 1.2 Äquiv. Allyltrimethylsilan **2a** bei –60 °C um, erhält man die Homoallylether **3a–e** in sehr guter Ausbeute (Tabelle 1). Am Beispiel der Umsetzung von **1e** mit **2a** wurde gezeigt, daß die Reaktionen auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden können. Wegen des geringen Dampfdrucks von SO<sub>2</sub> bei 20 °C (ca. 3 bar bei 20 °C)<sup>[5a]</sup> konnten dazu dickwandige Glasgefäße mit Schraubverschluß<sup>[5b]</sup> verwendet werden, die zum Befüllen und Entleeren gekühlt und während der Reaktion mit einem Metallschutzmantel versehen wurden. Die hohen Ausbeuten dieser Reaktionen lassen aufgrund früherer Untersuchungen<sup>[6]</sup> zur relativen Elektrophilie von Acetalen erwarten, daß alle gängigen Acetale unter diesen Bedingungen reagieren.

Wie Tabelle 1 zeigt, waren auch Alkylierungen mit den Chlorverbindungen **1f–i** erfolgreich. Da es aber nicht gelang, 1-Chlor-1-phenylethan oder *tert*-Butylchlorid unter diesen Bedingungen mit **2a** umzusetzen, läßt sich extrapolieren, daß nur Alkylchloride mit hoher S<sub>N</sub>1-Reaktivität ( $k_1 > 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> in EtOH, 25 °C) unter diesen Bedingungen reagieren<sup>[7]</sup>.

Auch andere Allylsilane reagieren in SO<sub>2</sub> mit Benzaldehyd-dimethylacetal (Tabelle 2), doch ist unklar, warum Trimethyl(prenyl)silan **2c** deutlich langsamer reagiert als aufgrund seiner sonst beobachteten hohen Nucleophilie<sup>[8]</sup> erwartet wird. Verschiedentlich wurde die Bildung von Allylsilan/SO<sub>2</sub>-Copolymeren<sup>[9]</sup> beobachtet, für deren Entstehung sowohl ein Radikalkettenprozeß als auch ein ionischer Mechanismus in Frage kommt.

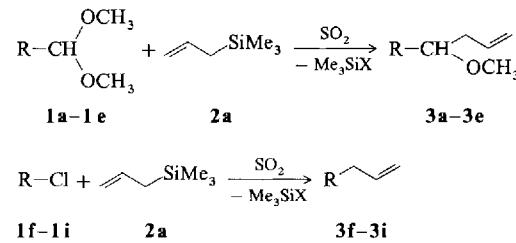


Tabelle 1. Umsetzungen der Acetale **1a–1e** und Alkylchloride **1f–1i** mit Allyltrimethylsilan in flüssigem SO<sub>2</sub>.

R	Edukt/Produkt	T [°C]	t [h][a]	Ausb. [%]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1a/3a</b>	–60	18	96
p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1b/3b</b>	–60	72	98
p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1c/3c</b>	–60	22	83
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<b>1d/3d</b>	–60	72	93
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<b>1e/3e</b>	20	46	86 [b]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C	<b>1f/3f</b>	20	330	80
(p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CH	<b>1g/3g</b>	–60	48	85
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> C	<b>1h/3h</b>	–60	20	76
(p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub>	<b>1i/3i</b>	20	185	93

[a] Reaktionszeiten sind nicht optimiert. [b] In Gegenwart eines Spur Iod.