

sestrategie mit der bereits beschriebenen für die Endiin-Untereinheit von **1** könnte zu unmittelbaren Vorstufen von Dynemycin **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^[9, 10].

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

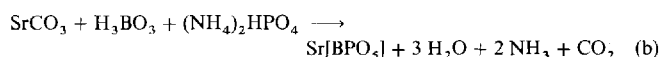
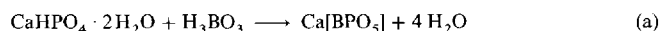
- [1] M. Konishi, K. Matsumoto, T. Tsuno, H. Kanei, T. Miyaki, T. Oki, H. Kawaguchi, G. D. VanDuyne, J. Clardy, *J. Antibiot.* **1989**, *42*, 1449; M. Konishi, H. Ohkuma, T. Tsuno, T. Oki, G. D. VanDuyne, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3715; Y. Sugura, T. Shiraki, M. Konishi, T. Oki, *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. Schoenen, 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 hochaufgelösten massenspektrometrischen Daten. Die Ausbeuten beziehen sich auf chromatographisch und spektroskopisch einheitliche Substanzen.
- [10] Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **8–10** sowie **3** und **4**. – **8**: $R_f = 0.53$ (Kieselgel, Essigester); IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}_{\max}[\text{cm}^{-1}] = 1763$ (C=O); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.77$ (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 6.77–6.88 (m, 3H), 6.37 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 3.05–3.14 (m, 2H), 2.94 (br. t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 1.88–2.02 (m, 4H); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 168.8, 153.4, 152.4, 152.0, 151.9, 144.2, 144.14, 137.7, 131.3, 130.0, 124.3, 123.2, 115.1, 114.1, 112.7, 106.6, 75.2, 56.7, 55.9, 55.7, 27.2, 25.6, 22.3, 22.0$; MS: m/z (M^+) ber. 428.1474, gef. 428.1461. – **9**: $R_f = 0.54$ (Kieselgel, 10% Methanol in Essigester, 1% Essigsäure); IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}_{\max}[\text{cm}^{-1}] = 1699$ (C=O); ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 8.46$ (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 6.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 6.66 (d, $J = 8.8, 3.1$ Hz, 1H), 6.10 (br. s, 1H), 3.98 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.49 (m, 3H), 3.07 (br. t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.85 (br. t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 1.80–1.91 (m, 4H); ¹³C-NMR ([D₆]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 (CDCl₃): $\tilde{\nu}_{\max}[\text{cm}^{-1}] = 1621$; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.56$ (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 6.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 4.09 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 4.04 (s, 3H), 3.02 (br. t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.92 (br. t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 1.94–2.01 (m, 2H), 1.85–1.91 (m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 159.2, 155.1, 152.4, 149.5, 143.5, 141.2, 140.9, 130.0, 128.0, 126.1, 125.3, 115.8, 111.5, 103.9, 103.8, 103.7, 94.5, 56.7, 55.8, 55.5, 27.1, 25.8, 22.6, 22.1$; MS: m/z (M^+) ber. 390.1705, gef. 390.1715. – **3**: $R_f = 0.50$ (Kieselgel, 10% Methanol in Essigester); IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}_{\max}[\text{cm}^{-1}] = 1682$ (Chinon); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.76$ (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.14 (s, 2H), 4.05 (s, 3H), 3.94 (s, 6H), 3.00 (br. t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.88 (br. t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 1.94–2.02 (m, 2H), 1.85–1.92 (m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 185.3, 183.4, 154.4, 153.0, 151.6, 151.4, 139.4, 137.7, 132.0, 131.7, 126.8, 125.5, 124.9, 118.1, 118.0, 110.2, 106.4, 56.8, 56.7, 56.3, 27.1, 25.0, 22.2, 21.9$; HR-MS (FAB) m/z (M^+) ber. 404.1498, gef. 404.1515. – **4**: $R_f = 0.50$ (Kieselgel, 10% Methanol in Essigester); IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}_{\max}[\text{cm}^{-1}] = 1680$ (C=O); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.14$ (s, 1H), 9.06 (s, 1H), 7.18 (s, 2H), 4.11 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 3.15 (br. t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.84 (br. t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.24–2.33 (m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 200.5, 184.9, 183.0, 156.7, 153.1, 151.7, 139.9, 139.5, 134.9, 132.1, 129.7, 128.4, 126.9, 125.3, 118.3, 118.2, 110.2, 56.9, 56.8, 56.5, 40.9, 28.0, 22.6$; HR-MS (FAB) m/z (M^+) ber. 418.1291, gef. 418.1308.

Borophosphate – eine vernachlässigte Verbindungsklasse: die Kristallstrukturen von $M^{II}[\text{BPO}_5]$ ($M^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 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 $M^I\text{O}/M^{II}\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5(-\text{H}_2\text{O})$ ($M^I = \text{Alkalimetall}$, $M^{II} = \text{Erdalkalimetall}$) „vergessen“ wurden. Bauer^[1, 2] (1965/1966) berichtete über Herstellung und Röntgenpulverdiagramme der isotypen (hexagonalen) Phasen $M^{II}[\text{BPO}_5]$ ($M^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Ramamoorthy und Rockett^[3] (1974) bestätigten bei Untersuchungen zu Phasengleichgewichten im System $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ bei 900 °C die Existenz von $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$. Von Liebertz und Stähr^[4] (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^[5] (1988) beschäftigten sich mit den von Bauer^[1, 2] hergestellten Borophosphaten $M^{II}[\text{BPO}_5]$ und vermuteten, daß diese im Stillwellit-Typ^[6] ($\text{Ce}[\text{BSiO}_5]$) kristallisieren. – Das neutrale Borophosphat BPO_4 ^[7–9] interessiert insbesondere wegen der Strukturbeziehungen (Isosterie) zu den polymorphen SiO_2 -Modifikationen^[10].

$\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ und $\text{Sr}[\text{BPO}_5]$ wurden in Anlehnung an die Angaben von Bauer^[1] als einphasige, mikrokristalline Pulver nach Gleichung (a) bzw. (b) in Pt-Tiegeln bei 900 °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 K min^{−1} auf 900 °C und Abkühlen auf Raumtemperatur mit gleicher Geschwindigkeit synthetisiert. Im Falle von $\text{Sr}[\text{BPO}_5]$ wurde mit 2 K min^{−1} auf 600 °C aufgeheizt, auf Raumtemperatur abgekühlt, erneut gemörsert und zur Vervollständigung der Reaktion 24 h bei 900 °C gehalten. Nach DTA-Untersuchungen schmelzen die Borophosphate inkongruent bei 1025 °C ($\text{Ca}[\text{BPO}_5]$) bzw. 1092 °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 Überschuß an $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Fluß- oder Lösungsmittel führten hingegen unter folgenden Bedingungen zu Einkristallen der neuen Verbindung $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$: Mischungen aus BaCO_3 , H_3BO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ im Molverhältnis 2:1:3 wurden im Pt-Tiegel innerhalb von 4 h auf 1300 °C erhitzt und 8 h bei dieser Temperatur belassen. Nach 24 h bei 1000 °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^[+], Priv.-Doz. Dr. B. Eisenmann, Dr. C. Röhr, Dipl.-Ing. M. Asbrand, Prof. Dr. M. Kizilyalli^[+]
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 TÜBITAK für ein Stipendium zu einem Forschungsaufenthalt an der TH Darmstadt.

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

Ca[BPO₅] und Sr[BPO₅] wurden über Röntgenpulverdaten verfeinert^[10] (siehe auch Abb. 1); die Kristallstruktur von Ba₃[BP₃O₁₂] wurde mit Einkristallmethoden bestimmt^[11].

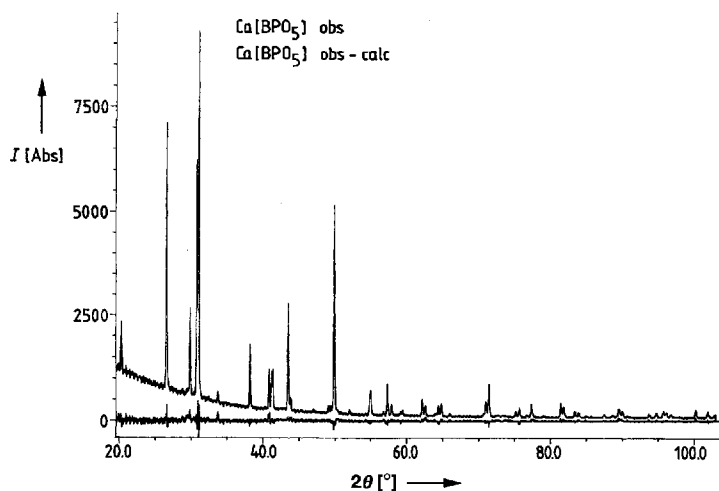


Abb. 1. Oben: Röntgenpulverdiagramm (CuK_{α1}-Strahlung) von Ca[BPO₅]. Unten: Differenzdiagramm (gemessen – berechnet).

In kristallinem Ca[BPO₅] (Sr[BPO₅]) und Ba₃[BP₃O₁₂] liegen ¹_∞ Anionenverbände aus BO₄- und PO₄-Tetraedern vor, die über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind (Abb. 2 und 3). Die im Stillwellit-Typ^[6] kristallisierenden Phasen M^{II}[BPO₅] enthalten parallel [001] verlaufende zentrale Dreier-Einfachketten aus BO₄-Tetraedern, die über terminale PO₄-Tetraeder zu cyclisch verzweigten Dreier-Einfachketten^[13] vervollständigt werden. Die polymeren Tetraeder-Anionenverbände in kristallinem Ba₃[BP₃O₁₂] bestehen aus parallel [001] verlaufenden zentralen Vierer-Einfachketten (BO₄ und PO₄ alternierend); die beiden freien Ecken jedes BO₄-Tetraeders gehören zusätzlich je einem terminalen PO₄-Tetraeder an, so daß insgesamt zweifach offen verzweigte Vierer-Einfachketten^[13] resultieren. Ein derartiges Verknüpfungsmuster war bei Tetraeder-Strukturen bisher nicht beobachtet worden. Ba₃[BP₃O₁₂] 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

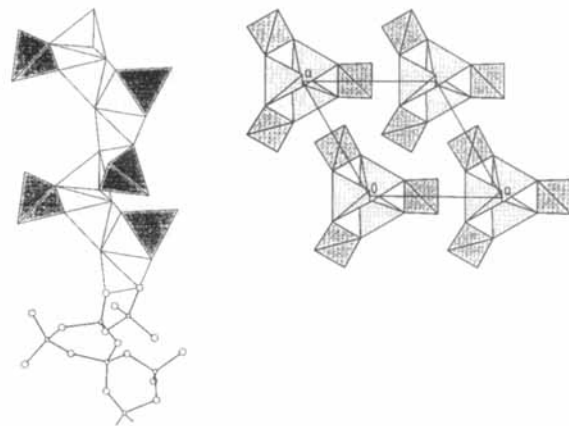


Abb. 2. Struktur von Ca[BPO₅] (Sr[BPO₅]) im Kristall (Ausschnitt). Links: Parallel [001] verlaufende, cyclisch verzweigte Tetraederkette ¹_∞[BPO₅²⁻]; helle Tetraeder: BO₄; dunkle Tetraeder: PO₄. Rechts: Packung der Tetraederketten ¹_∞[BPO₅²⁻]; Blickrichtung entlang [001].

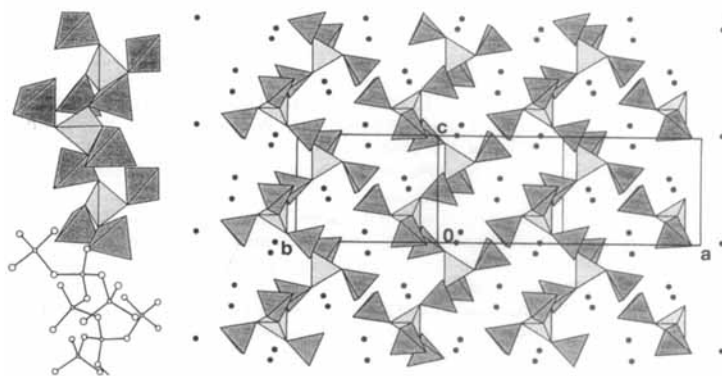


Abb. 3. Struktur von Ba₃[BP₃O₁₂] im Kristall (Ausschnitt). Links: Parallel [001] verlaufende, zweifach offen verzweigte Tetraederkette ¹_∞[BP₃O₁₂⁶⁻]; helle Tetraeder: BO₄; dunkle Tetraeder: PO₄. Rechts: Anordnung der Tetraederketten im Strukturverband; Ba²⁺-Ionen (schwarze Kreise) innerhalb breiter Kanäle.

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 Zn₄O(BO₃)₂^[17] genannt, in dem ZnO₄-Tetraeder und trigonal-planare BO₃-Ein-

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

	B-O _{br}	P-O _{br}	P-O _{term}	O-B-O	B-O-B	O-P-O	P-O-P	B-O-P
Ba ₃ [BP ₃ O ₁₂]	144(2) 145(2)	158(2) 162(2)	151(2)– 156(2)	107(2)– 111(2)		103(1)– 114(1)		130(2)
[B ₅ O ₆ (OH) ₄] [–] [14]	144.2(1)– 147.9(1)			107.9(1)– 110.2(1)	121.5(1)– 124.5(1)			
AgM[PO ₃] 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)	
Ca[BPO ₅]	146(6) 158(6)	149(3)	149(3)	102(2)– 116(2)		106(1)– 113(1)		126(1)
Sr[BPO ₅]	149(9) 151(9)	150(4)	143(4)	104(3)– 112(3)		104(1)– 121(1)		129(2)
Na ₂ [ZnPO ₄ (OH)] · 7H ₂ 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 ZnO₂(OH)₂-Tetraedern vor, die über terminale PO₄-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“^[18] 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. Dent Glasser, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 820–821.
- [10] a) $\text{Ca}[\text{BPO}_3]_2$ ($\text{Sr}[\text{BPO}_3]_2$): Raumgruppe $P3_121$; $a = 667.99(2)$ (684.88(1)), $c = 661.21(3)$ (681.59(2)) pm; $Z = 3$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.53$ (3.19) g cm^{-3} ; Stoe-Diffraktometer 6.11.1., ortsempfindlicher Detektor, $\text{Cu}_K\alpha$ -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 Stilwellit [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 Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57927 angefordert werden.
- [11] $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{11}]_2$: Raumgruppe $Ibca$; $a = 2221.1(8)$, $b = 1429.6(6)$, $c = 710.2(4)$ pm; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 4.17$ g cm^{-3} ; 1328 unabhängige beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$); Philips PW 1100-Diffraktometer, 2 θ -Bereich von 5° bis 60°; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; $R = 0.075$; Restelektronendichte $+3.2/-4.9 \text{ e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ [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. Wiebecke, 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 ($\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_3(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$) und Seamanit ($\text{Mn}_3(\text{OH})_2[\text{B}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)]$) aufgefunden. Lüneburgit (P. K. S. Gupta, G. H. Swihart, R. Dimitrijević, M. B. Hossain, *Am. Mineral.* **1991**, 76, 1400–1407) enthält dimere Tetraeder-Anionen $[\text{BPO}_3]^{6-}$, in der Kristallstruktur von Seamanit (P. B. Moore, S. Ghose, *Am. Mineral.* **1971**, 56, 1527–1538) liegen isolierte BO_4 - und PO_4 -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,

die stöchiometrische Mengen an Lewis-Säure erfordern, ist dies ein ökologisches und ökonomisches Problem. Obwohl das hohe Ionisationsvermögen von Schwefeldioxid (SO_2), das überwiegend auf seinen Eigenschaften als Elektronenpaar-Acceptor beruht, seit langem bekannt ist^[1], wurde diese Eigenschaft bisher kaum genutzt, um Metallhalogenide bei elektrophilen Alkylierungen oder Acylierungen zu ersetzen^[2].

Da bei flüssigem SO_2 als Lösungsmittel eine wäßrige Aufarbeitung entbehrlich und eine Wiederverwendung des umkondensierten SO_2 möglich sein sollte, haben wir am Beispiel der Alkylierungen und Alkoxyalkylierungen von Allylsilanen geprüft, ob SO_2 als Lösungsmittel dienen kann. Dabei kommt den Reaktionen mit Acetalen besonderes Interesse zu, da diese üblicherweise durch stöchiometrische Mengen an TiCl_4 induziert werden^[3], auch wenn katalytische Varianten bekannt sind^[4].

Setzt man die Acetale **1a–1e** in flüssigem SO_2 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_2 bei 20°C (ca. 3 bar bei 20°C)^[5a] konnten dazu dickwandige Glasgefäße mit Schraubverschluß^[5b] 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^[6] 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 $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktivität ($k_1 > 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in EtOH, 25°C) unter diesen Bedingungen reagieren^[7].

Auch andere Allylsilane reagieren in SO_2 mit Benzaldehyddimethylacetal (Tabelle 2), doch ist unklar, warum Trimethyl(prenyl)silan **2c** deutlich langsamer reagiert als aufgrund seiner sonst beobachteten hohen Nucleophilie^[8] erwartet wird. Verschiedentlich wurde die Bildung von Allylsilan/ SO_2 -Copolymeren^[9] beobachtet, für deren Entstehung sowohl ein Radikalkettenprozeß als auch ein ionischer Mechanismus in Frage kommt.

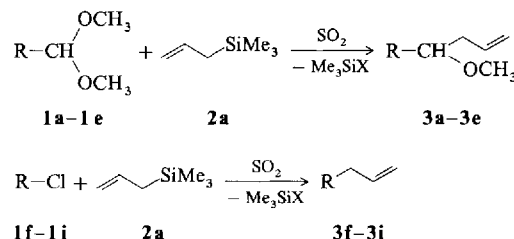


Tabelle 1. Umsetzungen der Acetale **1a–1e** und Alkylchloride **1f–1i** mit Allyltrimethylsilan in flüssigem SO_2 .

R	Edukt/Produkt	T [°C]	τ [h][a]	Ausb. [%]
C_6H_5	1a/3a	−60	18	96
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	1b/3b	−60	72	98
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	1c/3c	−60	22	83
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	1d/3d	−60	72	93
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1e/3e	20	46	86 [b]
(C ₆ H ₅) ₃ C	1f/3f	20	330	80
(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₂ CH	1g/3g	−60	48	85
(C ₆ H ₅)Me ₂ C	1h/3h	−60	20	76
(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)CH ₂	1i/3i	20	185	93

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

[*] 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.