

kinsubstituent eine Alkylgruppe ist. Die Hydroformylierung von 2-Octin führte zu einem 1:1-Gemisch aus 2-Methyl-2-octenal und 2-Pentyl-2-butenal, was darauf hindeutet, daß der Katalysator kaum zwischen einer Methyl- und einer *n*-Pentylgruppe unterscheidet.

Wir konnten damit zeigen, daß das Katalysatorsystem aus  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  und **1** der erste selektive, recht allgemein anwendbare Katalysator zur Hydroformylierung innerer Alkine ist, die zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden führt. Mit weiteren Untersuchungen zur Optimierung der Regioselektivität bei unsymmetrischen Alkinsubstraten sollte sich diese Methode zur selektiven Synthese trisubstituierter Olefine ausbauen lassen.

Eingegangen am 27. Februar 1995 [Z 7743]

**Stichworte:** Alkine · Hydroformylierungen · Katalyse · Alkene · Rhodiumverbindungen

- [1] a) J. K. Stille in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, E. I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 913; b) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1992**, S. 106–111.
- [2] a) I. Tkatchenko in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 115–157; b) B. Cornils in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, New York, **1980**, S. 1–181.
- [3] B. Fell, M. Beutler, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.* **1976**, 29, 149–153.
- [4] a) B. Fell, M. Beutler, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3455–3456; b) C. Botteghi, C. Salomon, *ibid.* **1974**, 4285.
- [5] a) H. Greenfield, J. H. Wotiz, I. Wender, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 542; b) P. G. M. Wuts, A. R. Ritter, *ibid.* **1989**, 54, 5180–5182.
- [6] a) K. Doyama, J. Takashi, S. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4497–4500; b) K. Doyama, J. Takashi, T. Shiohara, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 4353–4360; c) E. M. Campi, W. R. Jackson, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 471–478.
- [7] E. M. Campi, W. R. O. Jackson, Y. Nilsson, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1093–1094.
- [8] D. Zargarian, H. Alper, *Organometallics* **1993**, 12, 712–724, zit. Lit.
- [9] a) J. F. Knifton, *J. Mol. Catal.* **1977**, 2, 293–299; b) H. Alper, B. Despeyroux, J. B. Woell, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5691–5694.
- [10] a) I. Matsuda, A. Ogiso, S. Sato, Y. Izumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2333–2334; b) I. Ojima, P. Ingallina, R. J. Donovan, N. Clos, *Organometallics* **1991**, 10, 38–41; c) M. P. Doyle, M. S. Shanklin, *ibid.* **1993**, 12, 11–12, zit. Lit.
- [11] Weiterführende Literatur: S. F. Martin, D. Daniel, R. J. Cherney, S. Liras, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2523–2525.
- [12] G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2066–2068.
- [13] a) Ein Differenz-NOE-Experiment wurde an dem Produkt der Hydroformylierung von 3-Hexin durchgeführt (Tabelle 1, Nr. 1); b) Wenig oder kein (*Z*)-Isomer wurde bei der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsgemisches beobachtet; c) A. Stefani, G. Consiglio, C. Botteghi, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1058–1063.
- [14] 2,3-Diphenyl-2-propenal, das zunächst gebildete Produkt, wurde unter diesen Reaktionsbedingungen nicht hydriert.
- [15] Diese Regiochemie ähnelt der, die bei der Hydroformylierung von Styrol beobachtet wird: R. Lazzaroni, A. Raffaelli, R. Settambolo, S. Bertozzi, G. Vitulli, *J. Mol. Catal.* **1989**, 50, 1, zit. Lit.

## **$(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$ und $(\text{Ba}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$ : Verbindungen mit diskreten $(\text{M}_6\text{N})$ -Oktaedern und $[\text{Ga}_5]$ -Clustern\*\***

Gerhard Cordier, Matthias Ludwig, Dagmar Stahl, Peter C. Schmidt und Rüdiger Kniep\*

Intermetallische ternäre Verbindungen aus Erdalkalimetall, Erdmetall und einem Element der Gruppe 15 sind in ihrer Mehrzahl elektrovalent aufgebaut und enthalten komplexe Anionen (z.B.  $\text{Ca}_3[\text{AlSb}_3]^{[1]}$ ). Auch Stickstoff als leichtestes Element der Gruppe 15 beteiligt sich als Ligand am Aufbau von kovalenten Anionenverbänden (z.B.  $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]^{[2]}$ ). Gleichzeitig tendieren jedoch die Nitrido-Stickstoffatome dazu, als isolierte (ionische) Spezies die Zentren von Koordinationspolyedern zu besetzen, die allein aus Erdalkalimetall-Kationen gebildet werden. Solche Strukturelemente mit insgesamt positiver Ladung wurden in neuerer Zeit als  $(\text{M}_6\text{N})$ -Oktaeder ( $\text{M}$  = Erdalkalimetall-Kation) aus einer Reihe von Nitridoverbindungen bekannt: Isolierte  $(\text{M}_6\text{N})$ -Oktaeder liegen in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}^{[3]}$  vor, die Kristallstruktur von  $\text{NaBa}_3\text{N}^{[4]}$  enthält eindimensionale Säulen  $(\text{Ba}_3\text{N})$  aus über gemeinsame Flächen verknüpften  $(\text{Ba}_6\text{N})$ -Oktaedern; Schichtverbände entstehen durch Kantenverknüpfung  $((\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{Ga}_3\text{N}_3]^{[5]})$  oder Eckenverknüpfung  $((\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}_2]^{[6]})$  von  $(\text{Ca}_6\text{N})$ -Oktaedern. Dreidimensionale Verbände werden durch Kondensation von  $(\text{Ca}_6\text{N})$ -Oktaedern über gemeinsame Ecken  $((\text{Ca}_3\text{N})[\text{Au}]^{[7]})$  oder gemeinsame Ecken und Kanten  $(\text{Ca}_{18,5}\text{Ga}_8\text{N}_7^{[8]})$  gebildet.

Kationenteilstrukturen in Nitridoverbindungen mit Erdalkalimetallen lassen sich also in Größe und räumlicher Ausdehnung über weite Bereiche variieren. Hierin liegt sicher einer der Gründe, daß auch eher ungewöhnliche Anionen, z.B. trigonalplanare Einheiten  $[\text{Ga}_3\text{N}_3]^{6-}$   $((\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{Ga}_3\text{N}_3]^{[5]})$ , helicale  $[\text{NiN}_{2/2}]$ -Polyanionen  $(\text{Ba}_2\{(\text{Ba}_6\text{N})[\text{NiN}_6]\}^{[9]})$  oder Aurid-Ionen  $((\text{Ca}_3\text{N})[\text{Au}]^{[7]})$ , im Festkörper stabilisiert werden können.

Unter diesem Blickwinkel untersuchen wir die Verbindungsbildung in den ternären Systemen Erdalkalimetall-Gallium-Stickstoff. Diese Phasen erhalten ihren zusätzlichen Reiz durch die Tendenz des Galliums, homonucleare Verknüpfungen zu bilden, z.B. tetraedrische  $\text{Ga}_4$ -Cluster  $(\text{Ca}_{18,5}\text{Ga}_8\text{N}_7^{[8]})$ , ebene Zick-Zack-Ketten  $(\text{Ca}_5[\text{Ga}_2\text{N}_4]^{[10]})$  oder auch Schichten aus trigonalen Pyramiden  $(\text{Ca}[\text{GaN}]^{[11]})$ . Wir berichten hier über die ersten ternären Phasen mit den höheren Homologen des Calciums. Die isotypen Verbindungen  $(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  und  $(\text{Ba}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  enthalten isolierte Oktaeder-Kationen  $(\text{M}_6\text{N})^{9+}$  neben trigonal-pyramidalen Anionen  $[\text{Ga}_5]^{7-}$ . Die ionischen Inseln  $(\text{M}_6\text{N})^{9+}$  bilden gemeinsam mit den homonuclearen Clustern  $[\text{Ga}_5]^{7-}$  das Motiv der Steinsalz-Struktur.

Zur Darstellung von  $(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  und  $(\text{Ba}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  werden zunächst die Metalle zur Reaktion gebracht und anschließend mit Stickstoff umgesetzt<sup>[12]</sup>. Die Kristallstruktur der isotypen Phasen<sup>[13]</sup> ist in Abbildung 1 dargestellt. Innerhalb der isolierten Oktaeder  $(\text{M}_6\text{N})$  betragen die Abstände Sr-N (Ba-N) 260.3(1) (273.4(1)) pm. Ähnliche Abstände (Ba-N) treten auf bei den Subnitriden  $\text{NaBa}_3\text{N}$  (273 pm; über gemeinsame Flä-

\*] Prof. Dr. R. Kniep, Dr. G. Cordier, Dipl.-Ing. M. Ludwig, Dr. D. Stahl  
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule  
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt  
Telefax: Int. + 6151/166029

Prof. Dr. P. C. Schmidt  
Institut für Physikalische Chemie der TH Darmstadt

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Vereinigung von Freunden der TH Darmstadt gefördert.

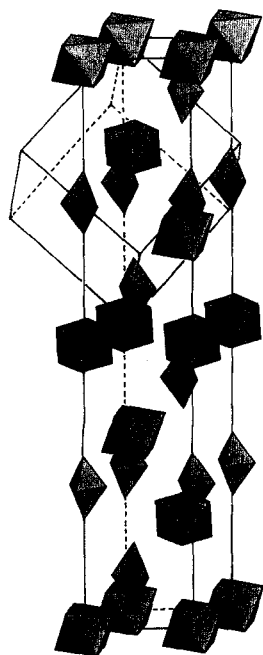


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  und  $(\text{Ba}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$ . Hexagonale und pseudokubische Elementarzelle. Oktaeder:  $(\text{Sr}_6\text{N})^{9+}$ , trigonale Bipyramide:  $[\text{Ga}_5]^{7-}$ .

den werden. Die kürzesten Sr-Sr- und Ba-Ba-Abstände (Oktaederkanten) sind mit 362.8(2) pm bzw. 378.6(2) pm deutlich kleiner als die Bindungslängen in den Elementen (425 pm bzw. 434 pm<sup>[17]</sup>).

Nach dem Ergebnis der Kristallstrukturbestimmungen können die Bindungsverhältnisse in  $(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  und  $(\text{Ba}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  mit dem folgenden einfachen Bild beschrieben werden: Die von sechs Erdalkalimetall-Kationen ( $\text{M}^{2+}$ ) oktaedrisch umgebenen Nitrid-Ionen ( $\text{N}^{3-}$ ) bilden positiv geladene Einheiten  $(\text{M}_6\text{N})^{9+}$ , deren Ladung – zumindest teilweise – von negativ geladenen  $\text{Ga}_5$ -Clustern kompensiert wird. Betrachtet man die  $\text{Ga}_5$ -Cluster als Zintl-Anionen, so liegen zwei dreibindige (axiale) Ga-Atome ( $\cong \text{Ga}^{2-}$ ) und drei vierbindige (äquatoriale) Ga-Atome ( $\cong \text{Ga}^-$ ) vor, so daß insgesamt eine Ladung  $[\text{Ga}_5]^{7-}$  resultiert. Nach Wade sind die homonuclearen 22-Elektronen-Systeme widerspruchsfrei als *closio*-Cluster  $[\text{Ga}_5]^{7-}$  mit  $2n + 2 = 12$  Skelettelektronen aufzufassen. Diese Situation ähnelt der in den isoelektronischen Spezies  $[\text{Sn}_5]^{2-}$  und  $[\text{Bi}_5]^{3+}$ <sup>[18]</sup> sowie  $[\text{Tl}_5]^{7-}$ <sup>[19]</sup>. Insgesamt resultiert für die Titelverbindungen als einfaches Modell der chemischen Bindung die Formel  $\{(\text{M}_6\text{N})^{9+}[\text{Ga}_5]^{7-} \cdot 2e^-\}$ , die Ladungsbilanz wird also durch zwei Elektronen in metallischen Zuständen ausgeglichen.

Zur näheren Charakterisierung der Bindungsverhältnisse wurden für die Strontiumverbindung Bandstrukturrechnungen nach dem Standard-ASW-Verfahren<sup>[20]</sup> (ASW = Augmented Spherical Wave) durchgeführt. Aus der in Abbildung 2 dargestellten Gesamtzustandsdichte  $N(E)$  ist zunächst metallisches Verhalten abzuleiten ( $N(E_F) \neq 0$ ). Die partielle Zustandsdichte für Sr weist unterhalb der Fermi-Energie lediglich Streubeiträge auf und entspricht damit einem  $\text{Sr}^{2+}$ -Ion<sup>[21]</sup>. Die partielle Zustandsdichte der Stickstoffatome zeigt einen großen 2p-artigen Beitrag bei  $-3$  eV. Das Integral über diese Zustände ergibt sechs Elektronen pro N-Atom, es resultieren also  $\text{N}^{3-}$ -Spezies (die 2s-Zustände von Stickstoff sind in Abb. 2 nicht dargestellt). Die 2p-Zustände der Nitrid-Ionen überlappen bei etwa  $-3$  eV mit

chen zu Strängen verknüpfte ( $\text{NBa}_6$ )-Oktaeder<sup>[4])</sup> und  $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$  (283 pm; isolierte ( $\text{NBa}_6$ )-Oktaeder<sup>[3])</sup>. Die  $(\text{M}_6\text{N})$ -Oktaeder in der Kristallstruktur von  $(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  und  $(\text{Ba}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  sind nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Packung angeordnet, deren Oktaederlücken von den trigonalen Bipyramiden der  $\text{Ga}_5$ -Cluster besetzt sind. Die Abstände Ga-Ga entsprechen mit 272.5(3) und 273.6(3) pm für die Strontiumverbindung sowie 272.5(3) und 272.5(3) pm für die Bariumverbindung den Bindungslängen im elementaren Gallium (271 pm<sup>[14])</sup>. Die trigonalen Achsen der  $\text{Ga}_5$ -Bipyramiden sind parallel *c* ausgerichtet. Eine pseudokubische Elementarzelle ist in Abbildung 1 hervorgehoben.

Die Abstände Sr-Ga und Ba-Ga (328.7(2)–349.4(1) pm bzw. 346.4(2)–367.1(3) pm) liegen in Größenordnungen, wie sie auch in den intermetallischen Phasen  $\text{Sr}_8\text{Ga}_7$ <sup>[15]</sup> (325–359 pm),  $\text{Ba}_8\text{Ga}_7$ <sup>[15]</sup> (340–368 pm) und  $\text{Ba}_5\text{Ga}_6$ <sup>[16]</sup> (332–359 pm) gefun-

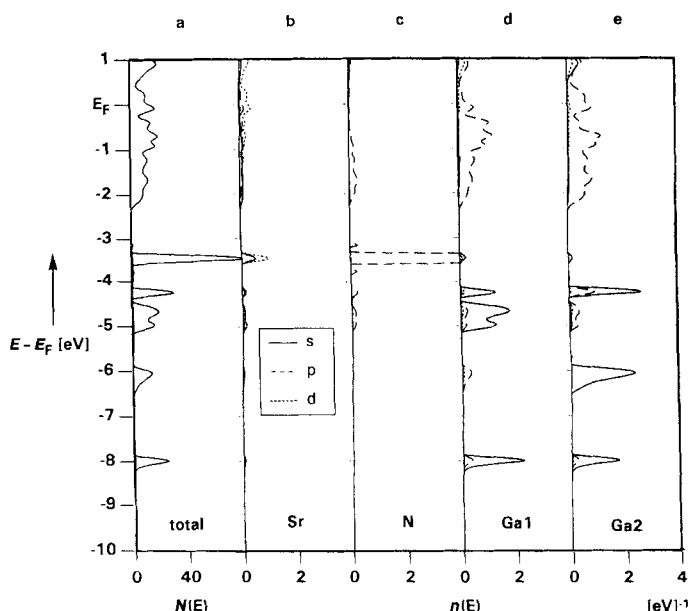


Abb. 2. Nach dem ASW-Verfahren berechnete Zustandsdichten von  $(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  als Funktion der Energie [eV] der Valenzzustände. Gesamtzustandsdichte (a) und partielle Zustandsdichten (b–e).

den Streubeiträgen des Strontiums ( $\text{Sr}^{2+}$ ) und spiegeln damit die über die Strukturbestimmung gefundenen kationischen Einheiten  $(\text{Sr}_6\text{N})^{9+}$  wider. Alle weiteren Zustände unterhalb des Minimums bei  $-0.35$  eV können den partiellen Zustandsdichten der Ga-Atome (Abb. 2; d und e) zugeordnet werden. Das Integral über diese Zustände unterhalb  $-0.35$  eV ergibt 22 Elektronen pro Formeleinheit und entspricht damit dem bereits diskutierten Anionencluster  $[\text{Ga}_5]^{7-}$ . Insgesamt verbleiben vom Minimum bei  $-0.35$  eV bis zur Fermi-Energie die Zustände von zwei Leitungselektronen. Die Bandstruktur der p-artigen Zustände des Galliums im Bereich  $-2$  eV bis  $E_F$  zeigt eine Dispersion, die möglicherweise mit einer Delokalisierung dieser Zustände vorwiegend über die  $[\text{Ga}_5]^{7-}$ -Cluster und nur schwach über die Sr-Atome zu vereinbaren ist. Crystal Orbital Overlap Population (COOP)-Analysen<sup>[22]</sup> weisen auf delokalisierte Bindungen innerhalb der homonuclearen Cluster und lediglich schwache Überlappungen zwischen Gallium und Strontium. Eine direkte Bindung zwischen den  $[\text{Ga}_5]^{7-}$ -Clustern ist aufgrund der großen Abstände ( $d(\text{Ga} \cdots \text{Ga}) \geq 493$  pm) auszuschließen.

In einer neueren Arbeit<sup>[23]</sup> beschäftigen sich Liu und Hoffmann mit der Frage, ob die intermetallische Phase  $\text{Ba}_5\text{Ga}_6$ <sup>[16]</sup> nicht tatsächlich ein Hydrid „ $\text{Ba}_5\text{Ga}_6\text{H}_2$ “ sein könnte. Übertragen auf die hier vorgestellte Verbindung stünde danach die Summenformel „ $(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5][\text{H}_2]$ “ zur Diskussion. Experimentelle Hinweise auf ein Hydrid liegen allerdings nicht vor. Geeignete Bereiche zur Aufnahme von Wasserstoff wären mit den entlang [001] von den Ecken der isolierten  $(\text{Sr}_6\text{N})$ -Oktaeder gebildeten, relativ großen trigonal-prismatischen Lücken in entsprechender Zahl vorhanden ( $\text{Sr} \cdots \text{Sr} \geq 372$  pm; Tetraederlücken der dichten  $(\text{Sr}_6\text{N})$ -Packung). Zur Behandlung dieses Gedankenexperiments haben wir die Bindungsenthalpie  $\Delta H$  ( $\Delta H = E((\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5][\text{H}_2]) - E((\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5]) - E(\text{H}_2)$ ) über die Berechnung der ASW-Gesamtenergie  $E$  der Verbindungen  $(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5][\text{H}_2]$  und  $(\text{Sr}_6\text{N})[\text{Ga}_5]$  und der Energie  $E(\text{H}_2)$  des  $\text{H}_2$ -Moleküls<sup>[24, 25]</sup> abgeschätzt. Nach diesen Berechnungen ergibt sich ein Wert für  $\Delta H$  von  $-0.03$  eV pro Elementarzelle. Bei ASW-Rechnungen wird allgemein die Bindungsenergie überschätzt<sup>[26]</sup> und wir folgern daraus, daß  $\Delta H_{\text{exp}}$  oberhalb

–0.03 eV liegt und damit eine Reaktion unter Beteiligung von Wasserstoff endotherm verlaufen sollte.

Eingegangen am 24. März 1995 [Z 7828]

**Stichworte:** Cluster · Festkörperstrukturen · Galliumverbindungen · Nitridverbindungen

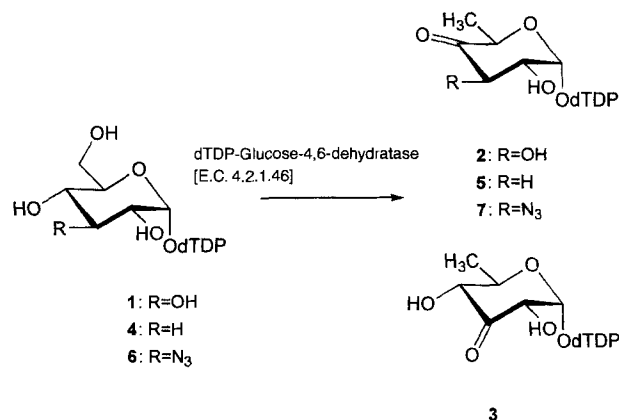
- [1] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 727.
- [2] W. Blase, G. Cordier, M. Ludwig, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 501.
- [3] G. J. Snyder, A. Simon, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 689.
- [4] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1519.
- [5] G. Cordier, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 591, 58.
- [6] G. Cordier, S. Rönninger, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 825.
- [7] J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 709.
- [8] G. Cordier, S. Rönninger, *Z. Kristallogr.* **1988**, Suppl. 27, AGKr/DMG-Tagg.
- [9] A. Gudat, W. Milius, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau, *J. Less-Common Met.* **1991**, 168, 305.
- [10] G. Cordier, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1253.
- [11] P. Verdier, P. L'Haron, M. Maunaye, R. Marchand, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 226.
- [12] Darstellung von  $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{Ga}_5)$  und  $(\text{Ba}_6\text{N})(\text{Ga}_5)$ : Sr und Ga (molares Verhältnis 8:1; Gesamtinwaage 5 g) werden in einem dicht gesinterten Korund-Tiegel unter Argon auf 1100 °C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, unter Inertgas gemörsert und schließlich bei 1050 °C im Korund-Tiegel mit Stickstoff (stationär, 1 atm) umgesetzt (Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb von 10 h). Die Bariumverbindung wird durch Erhitzen von Ba und Ga (molares Verhältnis 5:1) auf 1000 °C im Korund-Tiegel und anschließendes Umsetzen des zerkleinerten Regulus mit Stickstoff bei 1100 °C erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wird durch Herausziehen des Reaktionsrohres aus dem Ofen schnell abgekühlt. Nach Röntgenpulveruntersuchungen fallen beide Verbindungen als kristalline Hauptprodukte neben nicht näher identifizierten Phasen an. Einkristalle haben dunkel-metallischen Glanz und sind spröde mit muscheligen Bruch.
- [13] Daten zur Kristallstruktur von  $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{Ga}_5)$  ( $(\text{Ba}_6\text{N})(\text{Ga}_5)$ ):  $R\bar{3}c$ ;  $Z = 6$ ;  $a = 758.0(3)$  (790.5(3) pm,  $c = 4041.3(1)$  (4196.5(7)) pm;  $\rho_{\text{ver.}} = 4.40$  (5.21) g cm<sup>-3</sup>. PW 1100 – Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $\theta/2\theta$ -Scan. Auswertung: SHELX-86, SHELX-93; Direkte Methoden; kleinste Fehlerquadrate; volle Matrix; 20 freie Variable.  $R_1 = 0.0674$  (0.0570);  $wR_2(\text{anis}) = 0.157$  (0.133) für  $N_{\text{hkl}} = 660$  (680). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59104 angefordert werden.
- [14] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, London, **1972**.
- [15] M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, 39, 943.
- [16] M. L. Fornasini, M. J. Pani, *J. Alloys Compds.* **1994**, 205, 179.
- [17] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 2, Pergamon Press, London **1967**.
- [18] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 681.
- [19] Z. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3429.
- [20] A. R. Williams, J. Kübler, C. D. Gelatt, jr., *Phys. Rev. B* **1978**, 19, 604. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Atomkugelradien betragen:  $r_{\text{Sr}} = 187$  pm,  $r_{\text{N}} = 155$  pm,  $r_{\text{Ga}} = 177$  pm,  $r_{\text{Leerkugel}} = 317$  pm (auf 12c,  $z = 0.4168$ ).
- [21] P. C. Schmidt, D. Stahl, B. Eisenmann, R. Kniep, V. Eyert, J. Kübler, *J. Solid State Chem.* **1992**, 97, 93.
- [22] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 846.
- [23] Q. Liu, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9360.
- [24]  $E(\text{H}_2)$  setzt sich aus der Gesamtenergie zweier spinpolarisierter H-Atome, der Bindungsenergie eines Wasserstoffmoleküls und der Energie der Nullpunktschwingung zusammen. Vgl. O. Gunnarson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 4274.
- [25] J. F. Janak, *Phys. Rev.* **1974**, 9, 3985.
- [26] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, New York, **1978**.

## Synthesen von dTDP-6-Desoxy-4-ketoglucose und deren Analoga mit nativer und rekombinanter dTDP-Glucose-4,6-dehydratase\*\*

Andreas Stein, Maria-Regina Kula, Lothar Elling\*, Stefan Verseck und Werner Klaffke\*

Bei der Biosynthese desoxygener Oligo- und Polysaccharide kommt aktivierten Ketoglucose-Derivaten eine Schlüsselrolle zu, denn von ihnen ausgehend verzweigt sich das weitere Biosynthesemuster zu 2,6- und 3,6-Didesoxy-, Aminodesoxy- und verzweigten desoxygenierten Zuckern. Während die Gencluster für die Desoxyzucker-Biosynthese in Bakterien lokalisiert werden konnten und damit auch die Bereitstellung der erforderlichen Enzyme in greifbare Nähe gerückt ist, stehen die unzureichende Verfügbarkeit der Intermediate und fehlende effektive Analysemethoden<sup>[1–3]</sup> einer eingehenderen Untersuchung im Weg. Das Lösen dieser Probleme ist jedoch unabdingbare Voraussetzung jeglicher Versuche, die Erfolge bei der chemoenzymatischen Synthese von N-glycosidisch gebundenen Glycanen auf Desoxyoligosaccharide zu übertragen.

Einer der Aktivierungswege zu Desoxyzuckern verläuft in Bakterien von dTDP-D-Glucose **1** (dTPD = Thymidin-5'-diphosphat) zu dTDP-L-Rhamnose über die entsprechende 6-Desoxy-4-keto-Verbindung **2**, deren Synthese wiederum von dTDP-D-Glucose-4,6-dehydratase [EC 4.2.1.46] katalysiert wird (Schema 1). Dieses Enzym ist aus verschiedenen Quellen zur Umsetzung markierter Substrate verwandt worden<sup>[4, 5]</sup>. Kürzlich wurde ein entscheidender Fortschritt in der enzymati-



Schema 1. Für wichtige physikalische Daten von **2**, **5** und **7** siehe Tabelle 1.

- [\*] Dr. L. Elling, Dipl.-Chem. A. Stein, Prof. Dr. M.-R. Kula  
Institut für Enzymtechnologie der Universität Düsseldorf im  
Forschungszentrum Jülich  
Postfach 2050, D-52404 Jülich  
Telefax: Int. + 2461/61-2490  
E-mail: L.Elling@kfa-juelich.de
- Dr. W. Klaffke  
Universität Hamburg  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg  
und  
Unilever Research, Bio-Organic Chemistry  
Olivier van Noortlaan 120, NL-3133 AT Vlaardingen (Niederlande)  
Telefax: Int. + 10/460-5384  
E-mail: werner.klaffke@2488bns.urlnl.sprint.com
- Dipl.-Biol. S. Verseck  
Institut für Chemische Mikrobiologie FB9 der Universität Wuppertal

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (W.K.), vom Fonds der Chemischen Industrie (W.K.) und von der Studienstiftung des Deutschen Volkes (A.S.). Wir danken Dr. V. Sinnwell und Dr. C. Schulze (Universität Hamburg) für die Aufnahme der NMR- bzw. ESI-Spektren. dTDP = Thymidin-5'-diphosphat.