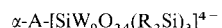


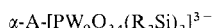
Rationelle Synthese der gemischten Organosilyl-derivate α -A-[PW₉O₃₄(*t*BuSiO)₃(RSi)]³⁻ und α -B-[AsW₉O₃₃(*t*BuSiO)₃(HSi)]³⁻ aus dreifach ungesättigten Polyoxowolframaten**

Agnès Mazeaud, Najib Ammari, Francis Robert und René Thouvenot*

Man geht davon aus, daß derivatisierte Polyoxometallate eine zunehmend größere Rolle in der Katalyse, der Chemotherapie und der Molekülchemie spielen werden^[1]. Besonders Heteropolyoxometallate mit einer am Oxometallrückgrat verankerten organischen, organometalloiden oder metallorganischen Gruppe sind attraktive Ausgangsverbindungen für die Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien. Sie waren unter den allerersten beschriebenen metallorganischen Derivaten der Polyoxometallate^[2, 3a, b, 4a]. Eine Anzahl Organozinnderivate des Lindqvist-^[5], Keggin-^[3, 4] und Dawson-Strukturtyps^[4] sind jetzt charakterisiert worden. Organosiliciumderivate sind vergleichsweise wenig beachtet worden. Jedoch sind Derivate des Keggin-Typs der allgemeinen Formel [SiW₁₁O₄₀(RSi)₂]⁴⁻ (R = Et, CH=CH₂, N≡N(CH₂)₃, Ph, C₁₀H₂₁) beschrieben worden, in denen eine (RSi)₂O⁴⁺-Einheit eine WO⁴⁺-Einheit ersetzt^[3a, 6]. Wir untersuchen gegenwärtig die Reaktionen der Chlorsilane mit dreifach ungesättigten Polyoxowolframaten^[7]. Unter Phasentransfer-Bedingungen reagieren Dichlorsilane mit α -A-[XW₉O₃₄]ⁿ⁻-Ionen (X = Si, n = 10; X = P, n = 9) zu den Ionen **1** bzw. **2**, welche durch Mehrkern-

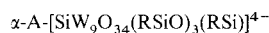


1a: R = Me, **1b**: R = Ph

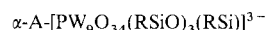


2a: R = Me, **2b**: R = Ph

NMR-Spektroskopie charakterisiert worden sind^[7a]. Die vorgeschlagene Struktur mit C_{3v}-Symmetrie ist durch Röntgenstrukturanalyse von (nBu₄N)₄-**1a** bestätigt worden^[7c]. Unter ähnlichen Bedingungen führen Reaktionen mit Trichlorsilanen zu den Ionen **3** bzw. **4**. Die nach einer sorgfältigen Mehrkern-



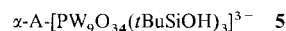
3a: R = H, **3b**: R = Me, **3c**: R = Et, **3d**: R = nBu



4a: R = H, **4b**: R = Me, **4c**: R = Et, **4d**: R = nBu

NMR-Studie vorgeschlagene Struktur mit C_{3v}-Symmetrie von **3a**^[7b] ist durch die Röntgenstrukturanalyse von α -A-(nBu₄N)₃-(Me₂NH₂)-**3c** bestätigt worden^[7c]. Diese Studien sind nun auf einige andere Chlorsilane, z.B. *t*BuSiCl₃ und andere dreifach reaktive Polyoxowolframate, z.B. α -B-[HAsW₉O₃₃]⁸⁻ ausgedehnt worden.

Während nBuSiCl₃ mit α -A-[PW₉O₃₄]⁹⁻-Ionen zu **4d** reagiert, ergibt die analoge Reaktion mit *t*BuSiCl₃ vermutlich wegen sterischer Überbeanspruchung nur **5**. Auf ähnlichem Weg



ist **7** durch Reaktion von *t*BuSiCl₃ mit α -B-[HAsW₉O₃₃]⁸⁻-Ionen erhalten worden. Die Ionen **5** und **7** sind kristallographisch

[*] Dr. R. Thouvenot, A. Mazeaud, Dr. N. Ammari, F. Robert
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition
URA CNRS 419, case 42, Université Pierre et Marie Curie
4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)
Telefax: Int. + 1/44273841
E-mail: rth@ccr.jussieu.fr

[**] Diese Arbeit wurde durch das Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt.

in Form ihrer Tetrabutylammoniumsalze charakterisiert worden^[8]. Beide sind ungefähr C_{3v}-symmetrisch und die Polyoxowolframaterüste weisen dieselben Strukturen wie in den Reaktanten auf^[9]. Jede der drei chemisch gleichwertigen *t*BuSi(OH)-Einheiten ist über zwei W-O-Si-Brücken mit dem Polyoxowolframaterüst verknüpft (Abb. 1). Der Unterschied in

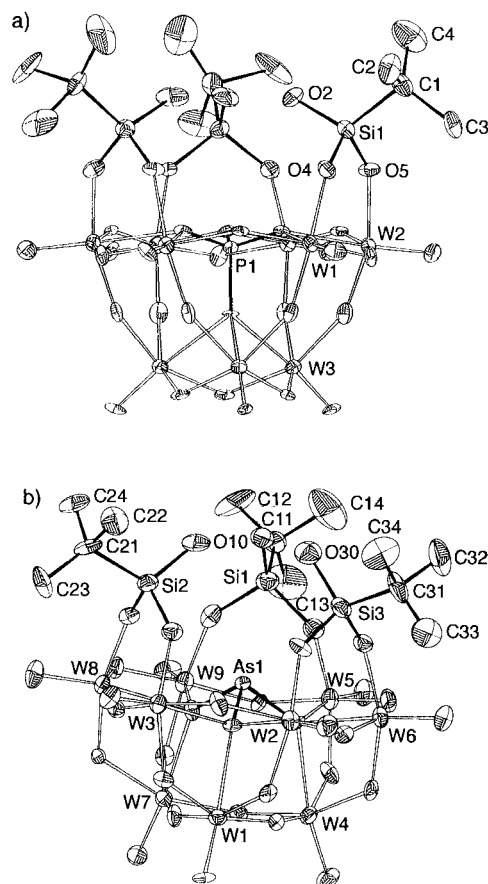


Abb. 1. a) Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (jeweils Durchschnittswerte): W-O_{term.} 1.67, W-O(W) (gemeinsame Ecke) 1.90, W-O(W) (gemeinsame Kante) 1.92, W-O(Si) 1.92, W-O(P) 2.36, Si-O(W) 1.64, Si-O(H) 1.68; W-O-Si 138.2, W-O-W (gemeinsame Ecke) 152.1, W-O-W (gemeinsame Kante) 122.6; b) Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (jeweils Durchschnittswerte): W-O_{term.} 1.69, W-O(W) (gemeinsame Ecke) 1.90, W-O(W) (gemeinsame Kante) 1.91, W-O(Si) 1.88, W-O(As) 2.34, Si-O(W) 1.66, Si-O(H) 1.63; W-O-Si 139.8, W-O-W (gemeinsame Ecke) 152.3, W-O-W (gemeinsame Kante) 122.6.

der Zusammensetzung zwischen den Organosilicium- und den Organozinnderivaten, z.B. **4** gegenüber [(α -A-(PW₉O₃₄))₂-(PhSnOH₂)₃]⁹⁻^[3d] oder [(β -A-(PW₉O₃₄))₂-(PhSnOH)₃]¹²⁻^[4b] kann auf die unterschiedlichen Koordinationspräferenzen von Si und Sn zurückgeführt werden. ²⁹Si- und ¹⁸³W-NMR-Spektren zufolge bleiben die Strukturen von **5** und **7** in Lösung erhalten (Tabelle 1 und 2).

5 und **7**, die „offene“ Strukturen aufweisen, reagieren glatt mit RSiCl₃ in DMF zu **6** bzw. **8**. Im ersten Fall ist die Reaktion

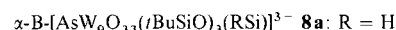
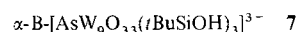
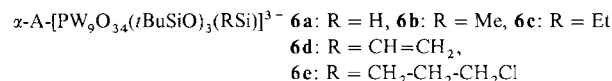


Tabelle 1. NMR-Daten von **5** und **6a–e** (Lösungsmittel: DMF/[D₆]DMSO).

	$\delta^{31}\text{P}$		$\delta^{29}\text{Si}$		$\delta^{183}\text{W}$ [a]	
	<i>t</i> BuSi [b]	RSi [c]	<i>t</i> BuSi [b]	RSi [c]	3 W [d]	6 W [e]
5	–15.9	–46.42	–	–	–81.2	–156.4
6a	–16.91	–59.06	–	–96.86	–77.8	–153.7
6b	–16.8	–60.16	$^3J_{\text{Si-H}} = 3.8 \text{ Hz}$ [f]	$^1J_{\text{Si-H}} = 299.7 \text{ Hz}$	–80.0	–154.5
				–80.08		
6c	–16.78	–60.21		$^2J_{\text{Si-H}} = 8.8 \text{ Hz}$	–78.0	–155.7
				–80.24		
6d	–16.74	–59.63	–	–94.12	–78.7	–155.5
6e	–17	–60.07		$J_{\text{Si-H}} = 9.7 \text{ Hz}$	–77.9	–155.9
				–81.90		

[a] Wolfram-Wolfram-Kopplung ca. 22 Hz. [b] Komplexes Multiplett ($^3J_{\text{Si-H}}$ ca. 6.7 Hz); Wolfram-Satellitensignale in den protonenentkoppelten Spektren ($^2J_{\text{Si-W}}$ ca. 7 Hz). [c] In Abhängigkeit von R mehr oder weniger komplexes Multiplett: **6a** Dublett, **6b** Quartett, **6d** Pseudoquintett. [d] Dublett ($^2J_{\text{P-W}}$ ca. 1 Hz). [e] Dublett ($^2J_{\text{P-W}}$ ca. 1.6 Hz). [f] Dublett im selektiv entkoppelten Spektrum (Kopplung mit HSi).

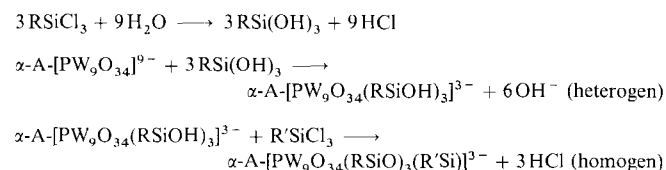
Tabelle 2. NMR-Daten von **7** und **8a** (Lösungsmittel: DMF/[D₆]DMSO).

	$\delta^{29}\text{Si}$		$\delta^{183}\text{W}$ [a]	
	<i>t</i> BuSi [b]	RSi	3 W	6 W
7	–44.56	–	–127.1	–132.7
8a	–55.51	–90.66 (d)	–125.3	–136.4
		$^1J_{\text{Si-H}} = 308.8 \text{ Hz}$		

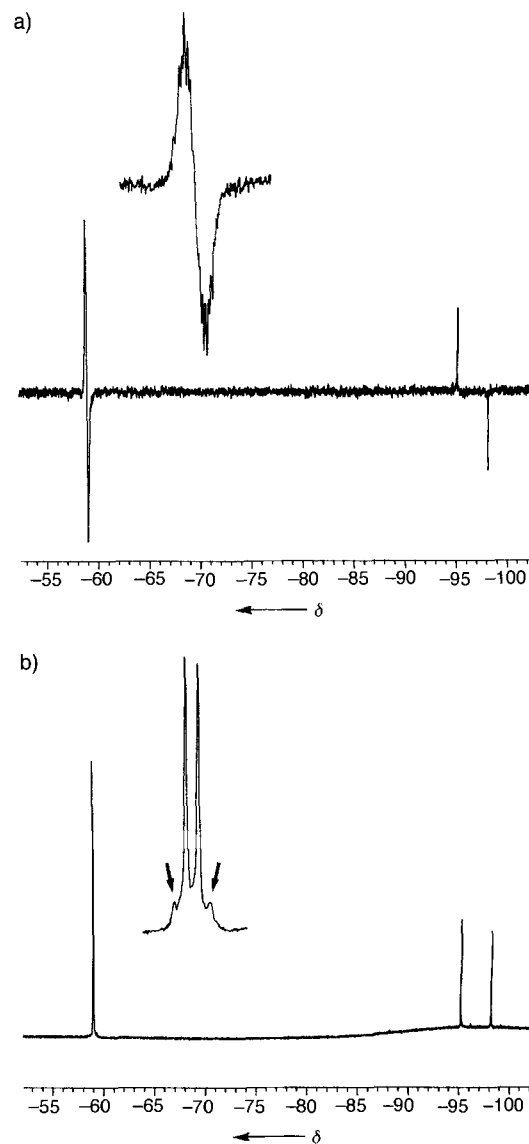
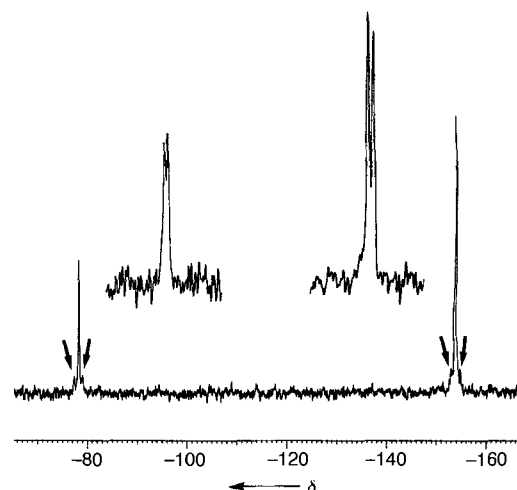
[a] Wolfram-Wolfram-Kopplung ca. 9 Hz. [b] Komplexes Multiplett ($^3J_{\text{Si-H}}$ ca. 6.7 Hz); Wolfram-Satellitensignale in den protonenentkoppelten Spektren ($^2J_{\text{Si-W}}$ ca. 9.5 Hz).

^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt worden, wobei festgestellt wurde, daß die Reaktivität von RSiCl_3 in der Reihenfolge $\text{H} > \text{Me} > \text{Et}$ abnimmt. Die Ionen **6** und **8** sind durch Mehrkern-NMR-Spektroskopie charakterisiert worden (Tabelle 1 und 2). **6a** ist ein typisches Beispiel. Dessen ^{29}Si -NMR-Spektrum in Lösung weist zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1 (Abb. 2) auf. Das niederfrequente Dublett (1 Si, $\delta = -96.86$, $^1J_{\text{Si-H}} = 299.7 \text{ Hz}$) wird dem Siliciumzentrum der überdachenden HSi-Gruppe zugeordnet, und das hochfrequente Signal (3 Si, $\delta = -59.06$) erscheint infolge der Kopplung mit den 9 Protonen der *t*Bu-Gruppe ($^3J_{\text{Si-H}}$ ca. 6.7 Hz) und dem einen H-Atom der überdachenden HSi-Gruppe als ein schlecht aufgelöstes Multiplett: Im selektiv entkoppelten Spektrum erscheint dieses Signal als Dublett ($^3J_{\text{Si-H}} = 3.8 \text{ Hz}$) (Abb. 2b). Wolfram-Satellitensignale treten in der Nähe des hochfrequenten Signals im protonenentkoppelten Spektrum auf ($^2J_{\text{Si-W}}$ ca. 7 Hz). Das ^{183}W -NMR-Spektrum von **6a** zeigt zwei Signale im Verhältnis 2:1 und eine gegenseitige Kopplung $^2J_{\text{W-W}}$ von ca. 22 Hz (Abb. 3); zusätzlich wird jede Linie infolge der Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett aufgespalten ($^2J_{\text{P-W}}$ ca. 1.6 bzw. 1 Hz). Insgesamt sind diese Daten konsistent mit einer „geschlossenen“ Struktur mit C_{3v} -Symmetrie, ähnlich der von **3**^[7b].

Die Charakterisierung von **5** und **7** und die Bildung von **6** und **8** aus **5** bzw. **7** unterstützen den in Schema 1 gezeigten Reaktionsverlauf der Trichlorsilane mit dreifach ungesättigten Polyoxowolframaten.



Schema 1.


Abb. 2. ^{29}Si -NMR-Spektren (99.4 MHz) von **6a**. a) Protonenentkoppeltes INEPT-Spektrum mit Abszissenspreizung des hochfrequenten *t*BuSi-Signales. b) Umgekehrt gepulstes, selektiv entkoppeltes Spektrum mit Abszissenspreizung des hochfrequenten *t*BuSi-Signales, das die Wolfram-Satellitensignale (Pfeile) zeigt.

Abb. 3. ^{183}W -NMR-Spektrum (12.5 MHz) von **6a**. Wolfram-Satellitensignale sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Abszissenspreizungen (nach Steigerung der Auflösung) zeigen eindeutig die Dublett-Struktur infolge der $^2J_{\text{W-P}}$ -Kopplungen.

Diese Ergebnisse eröffnen neue Aussichten in der Chemie der Organosiliciumderivate der Polyoxowolframate. Tatsächlich könnte der Aufbau eines Netzes miteinander verbundener Polyoxometallate durch Reaktion von „offenen“ Molekülen wie z.B. **5** und **7**, mit Polysilanen erreicht werden. Diese Reaktionen sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

Experimentelles

(*n*Bu₄N)₃·5·0.5 MeCN: Zu einer gut gerührten Suspension α-A-K₉[PW₉O₃₄]·16H₂O [10a] (10 g, 3.48 mmol) in trockenem MeCN (200 mL) wurden festes *n*Bu₄NBr (6 g, 18.6 mmol) und dann *t*BuSiCl₃ (2.1 g, 10.1 mmol) unter Argon gegeben; die Mischung wurde über Nacht bei 0 °C gerührt. Nach Abtrennung des weißen Feststoffs (KCl + KBr) bildeten sich weiße Kristalle von (*n*Bu₄N)₃·5 bei langsamer Verdampfung des Lösungsmittels in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wurde aus MeCN umkristallisiert. Ausbeute 7.8 g (67%). **7** wurde auf ähnlichem Wege in 60% Ausbeute aus α-B-K₈[HAsW₉O₃₃]·xH₂O erhalten [10b].

(*n*Bu₄N)₃·**6a**: **5** (3 g, 0.91 mmol) wurde in trockenem DMF (10 mL) unter Argon gelöst und HSiCl₃ (0.2 mL, 2 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann stehengelassen. Weiße Kristalle von (*n*Bu₄N)₃·**6a** bildeten sich innerhalb einiger Tage. Ausbeute: 1.43 g (70%). **6b**–**e** wurden auf ähnlichem Weg aus MeSiCl₃, EtSiCl₃, CH₃=CHSiCl₃ bzw. CH₂ClCH₂CH₂SiCl₃ erhalten und **8a** wurde durch Reaktion von HSiCl₃ mit **7** auf ähnliche Weise hergestellt.

Eingegangen am 5. März 1996 [Z 8897]

Stichworte: NMR-Spektroskopie · Polyoxometallate · Siliciumverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [2] R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6772.
- [3] a) W. H. Knoch, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 759; b) W. H. Knoch, *ibid.* **1979**, *101*, 2211; c) P. J. Domaille, W. H. Knoch, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 818; d) W. H. Knoch, P. J. Domaille, R. D. Farlee, *Organometallics* **1985**, *4*, 62.
- [4] a) F. Zonneville, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2731; b) F. Xin, M. T. Pope, *Organometallics* **1994**, *13*, 4881.
- [5] B. Krebs, R. Klein in *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994, S. 41.
- [6] P. Judeinstein, C. Deprun, L. Nadjio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1991.
- [7] a) N. Ammari, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1993; b) N. Ammari, G. Hervé, R. Thouvenot, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 607; c) N. Ammari, F. Robert, R. Thouvenot, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Kristalldaten von (*n*Bu₄N)₃·5·0.5 MeCN: rhomboedrisch, Raumgruppe *R*3c, *M*_r = 3284.16 g, *Z* = 6, *a* = *b* = 22.420(2), *c* = 35.807(8) Å, *V* = 15 586(82) Å³, *ρ*_{ber.} = 2.10 g cm⁻³, 1 < *θ* < 25, λ(MoKα) = 0.71069 Å, *μ* = 102.5 cm⁻¹; 3042 unabhängige Reflexe wurden gesammelt, 348 Parameter verfeinert; *R* = 0.042, *R*_w = 0.046 (*w* = 1.0) für 1861 Reflexe mit *I* > 3σ(*I*). Kristalldaten von (*n*Bu₄N)₃·**7**: monoklin, Raumgruppe *P*2₁/c, *M*_r = 3291.6 g, *Z* = 4, *a* = 14.518(5), *b* = 27.017(7), *c* = 26.626(7) Å, β = 96.51(2)°, *V* = 10 376(29) Å³, *ρ*_{ber.} = 2.11 g cm⁻³, 1 < *θ* < 25, λ(MoKα) = 0.71069 Å, *μ* = 105.7 cm⁻¹; 18 132 unabhängige Reflexe wurden gesammelt, 1011 Parameter verfeinert; *R* = 0.059, *R*_w = 0.064 (*w* = 1.0) für 5308 Reflexe mit *I* > 3σ(*I*). Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst; abschließende Verfeinerungen wurden mit anisotropischen thermischen Parametern für alle Atome außer dem MeCN-Molekül in (*n*Bu₄N)₃·5·0.5 MeCN ausgeführt; Wasserstoffatome wurden nicht einbezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-391005 und -391006 angefordert werden.
- [9] **5** wird auch ausgehend von β-A-Na₈[H[PW₉O₃₄]]·xH₂O erhalten: R. Massart, R. Contant, J.-M. Fruchart, J.-P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2916. Für den vorliegenden Fall bedeutet dies eine β → α-Isomerisierung des Wolframatphosphatgerüsts während der Reaktion.
- [10] a) R. Contant, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 568; b) α-B-K₈[HAsW₉O₃₃]·xH₂O wurde nach der Vorschrift hergestellt, welche für α-B-Na₈[HAsW₉O₃₃]·xH₂O beschrieben wurde, ausgenommen, daß KCl zu der Lösung vor der Kristallisation des Natriumsalzes hinzugefügt wurde: M. Leyrie, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, 1984.

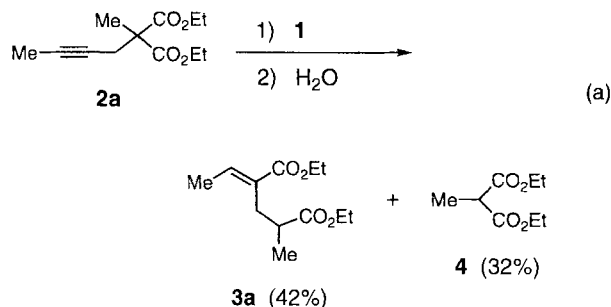
Reaktion von β,γ- und γ,δ-ungesättigten Estern mit dem Ti(OiPr)₄/2*i*PrMgCl-Reagens: Bildung von β-titanierten Estern, β-titanierten Cyclobutanonen oder Acyltitan-Verbindungen

Aleksandr Kasatkin, Takanori Yamazaki und Fumie Sato*

Kürzlich haben wir gefunden, daß substituierte Allylmalonsäureester durch Behandlung mit dem Komplex **1**, der leicht in situ aus Ti(OiPr)₄ und zwei Äquivalenten *i*PrMgCl zugänglich ist, desallyliert werden^[1]. Dies eröffnet die Möglichkeit, einen Allylrest als Schutzgruppe für das acide Proton in substituierten Malonsäureestern zu nutzen^[2]. Plausibler Mechanismus der Desallylierung ist ein Ligandenaustausch des in **1** koordinierten Propens mit der olefinischen Einheit des Substrats und die nachfolgende β-Eliminierung des Malonsäure-Carbanions.



Wegen dieser Ergebnisse erwarteten wir, daß die Reaktion von **1** mit substituierten Propargylmalonsäureestern **2** zur Abspaltung der Propargylgruppe führen würde^[3]. Behandlung von 2-Butinyl(methyl)malonsäurediethylester **2a** mit **1** und anschließender Hydrolyse lieferte jedoch den Ester **3a** mit olefinischem Grundgerüst neben dem erwarteten entschützten Produkt **4** ([Gl. (a)] und Beispiel 1 in Tabelle 1). Ebenso erhielten wir aus



den Methyl(propargyl)malonsäurediethylestern **2b**, **c** Mischungen aus **4** und den α-Alkylidenglutarsäurediethylestern **3b**, **c** (Beispiele 2 und 3 in Tabelle 1). Diese neue reduktive Umlagerung von Propargylmalonsäureestern in α-Alkylidenglutarsäureester kann mit dem in Schema 1 gezeigten Mechanismus erklärt werden. Durch intramolekulare Carbonyladdition des aus **1** und **2** gebildeten Titanacyclopenten-Intermediats **5**^[4], entsteht **6**; Eliminierung des Titan-Enolats führt zur Spaltung des Cyclobutanrings und liefert **7**. Daß die Reaktion über die Alkenyltitan-Verbindung **7** verläuft, wurde durch Deuterolyse bestätigt; wir erhielten doppelt deuteriertes **3a** mit einem Deuteriumgehalt > 95% sowohl in der Alkenyl- als auch in den α-Positionen (Beispiel 1 in Tabelle 1). Obwohl die Ausbeuten an **3** nur mäßig waren, ist die Methode sowohl wegen des hohen synthetischen Nutzens als auch aufgrund der guten Zugänglich-

[*] Prof. F. Sato, Dr. A. Kasatkin^[†], T. Yamazaki
Department of Biomolecular Engineering
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta-cho
Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226 (Japan)
Telefax: Int. + 45/924-5826
E-mail: fsato@bio.titech.ac.jp

[†] Beurlaubt vom Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Science.