

Experimentelles

Die Synthese und Handhabung der nachstehend aufgeführten Substanzen erfolgte unter strengem Feuchtigkeitsausschluß.

*t*BuP(O)(OSiMe₃)₂: In Anlehnung an die Vorschrift in Lit. [11] werden 580 mmol NaI 8 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet und nach Zugabe von 290 mL MeCN mit 290 mmol *t*BuP(O)(OEt)₂ versetzt. In diese Mischung gibt man unter Röhren tropfenweise 580 mmol Me₃SiCl und erwärmt anschließend ca. 30 min auf 40 °C. Nach dem Filtrieren des Reaktionsgemisches erhält man durch Destillation den Sylester als farblose, leicht hydrolysierbare Flüssigkeit. Sdp. 59 °C (0.04 Torr); Ausbeute 52%; C,H-Analyse ber. für C₁₀H₂₇O₃PSi₂ (M_r = 282.5): C 42.52, H 9.63; gef.: C 42.52, H 9.40; ³¹P-NMR (200 MHz, in Substanz, 85proz. H₃PO₄): δ = 19.3 (s); ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, TMS): δ = 0.81 (s, SiMe₃), 1.02 (d, ³J(P,H) = 17.0 Hz; *t*Bu).

1: Eine Lösung von 10 mmol PhBCl₂ in 10 mL Toluol wird innerhalb von 1 h zu einer erwärmten Lösung von 10 mmol *t*BuP(O)(OSiMe₃)₂ in 10 mL Toluol getropft, so daß das entstehende Me₃SiCl und wenig Toluol kontinuierlich abdestillieren können. Nach beendetem Zugabe erhitzt man noch so lange, bis das Destillat ausschließlich aus Toluol besteht. Nach dem Abkühlen filtriert man die trübe Lösung durch ein Membranfilter (Fa. Schleicher & Schüll, RC 60, 1 μm) und engt das klare Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und die entstandene Lösung sehr vorsichtig mit Ligroin (100–140 °C) überschichtet. Nach mehrfachem Stehen bei Raumtemperatur hat sich 1 in farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Nadeln abgeschieden, die zwischen 300 und 310 °C unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute ca. 14%; Elementaranalyse ber. für C₄₀H₅₆B₄O₁₂P₄ (M_r = 896.0): C 53.62, H 6.30, P 13.38, B 4.83; gef.: C 53.39, H 6.20, P 13.30, B 4.72; M_r (kryoskopisch in C₆H₆): 869 (0.066 molal), 882 (0.124 molal); ³¹P-NMR (200 MHz, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄): δ = 9.31 (s); ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, TMS): δ = 1.30 (d, ³J(P,H) = 18.8 Hz; *t*Bu), 7.70 und 8.20 (m, Ph); DCI-MS (NH₃): m/z (%): 897 (100, [(M + H)⁺]), 914 (8, [(M + NH₄)⁺]).

Eingegangen am 28. August 1996 [Z9505]

Stichworte: Bor · Heterocyclen · Käfigmoleküle · Phosphor

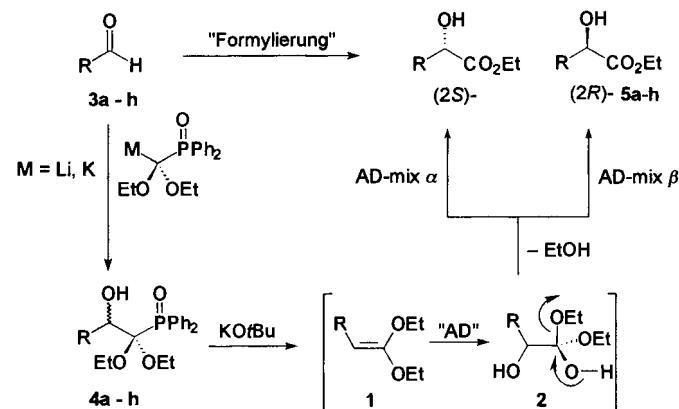
- [1] K. Diemert, W. Kuchen, D. Mootz, K. Poll, F. Sandt, *Phosphorus Sulfur Silicon* 1996, 111, 100.
- [2] F. Sandt, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1996.
- [3] Kristallstrukturanalyse von 1: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer; MoK_α-Strahlung (λ = 0.7107 Å), Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit (ω -2θ)-Scans bei 293 K gesammelt. Farbloses, transparentes Stäbchen, 0.8 × 0.35 × 0.25 mm, monokline Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), a = 15.590(5), b = 16.587(3), c = 19.938(4) Å, β = 109.74(2)°, V = 4853(4) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.226 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_{\alpha})$ = 2.04 cm⁻¹, $F(000)$ = 1888; 21957 Reflexe mit $3 < \theta < 27^\circ$ auf einer Hemisphäre der Ewald-Kugel, darunter 10526 symmetrieverunabhängige; 4936 Beobachtungen mit $I > \sigma(I)$ in Strukturlösung [4] und Verfeinerung [5] für 541 Parameter; R = 0.058, R_w = 0.055, $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$, GOF = 1.325; Wasserstoffatome in berechneten Positionen mitgeführt (C–H = 0.98 Å, B_{H} = 1.3 B_{C}). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405935 angefordert werden.
- [4] G. M. Sheldrick, SHELXS86, Program for Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.
- [5] ENRAF-Nonius, SDP, Version 5.0, 1989.
- [6] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor in *International Tables for Crystallography, Vol. C* (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer, Dordrecht, 1995, S. 685–706.
- [7] A. J. C. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1993, 49, 795–806.
- [8] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1990, 46, C34.
- [9] a) K. Larsson, *Ark. Kemi* 1961, 16, 203–219; b) G. Calzaferri, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1992, 40, 1106–1114, zit. Lit.
- [10] K. Olsson, *Ark. Kemi* 1958, 13, 367–377.
- [11] T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2523–2526.

Eine neue asymmetrische Formylierung von Aldehyden**

Andreas Kirschning,* Gerald Dräger und Alexander Jung

Die Formylierung von Aldehyden ist in vielen Synthesen von großer Wichtigkeit.^[1] Das Formylanion wird üblicherweise in maskierter Form eingesetzt. Somit werden α -Hydroxyaldehyde, -carbonsäuren oder -carbonsäureester gebildet, die in einem späteren Schritt demaskiert werden müssen. Als Formylierungsreagentien werden überwiegend Heteroatom-, meist Schwefelstabilisierte Carbanionen verwendet. Die Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums an C-2 wird dann entweder durch ein α -positioniertes chirales Zentrum im Substrat^[2, 3] oder durch chirale Auxiliare im Carbanion^[4] kontrolliert. In diesem Fall wird zwar der Einsatz achiraler Aldehyde ermöglicht, allerdings geht die Freisetzung der Carbonylgruppe oft mit einem irreversiblen Verlust der chiralen Hilfsgruppe einher.^[5]

Anders als in diesen Konzepten verwenden wir ein Formylanionen-Äquivalent, mit dem der Aldehyd im ersten Schritt so homologisiert wird, daß die Prochiralität an dem ehemaligen Aldehyd-Kohlenstoffatom erhalten bleibt. Die Hydroxygruppe an C-2 wird dann enantioselektiv eingeführt, wobei zugleich an C-1 demaskiert wird. Keten-O,O-acetale 1 eignen sich ideal für diese neue Formylierungssequenz, weil sie ausgehend von Aldehyden über eine Horner-Wittig-Reaktion herstellbar sind^[6] und durch asymmetrische Bishydroxylierung (AD) nach Sharpless intermedial Diole vom Typ 2 liefern,^[7] die dann spontan zu den α -Hydroxycarbonsäureestern zerfallen (Schema 1).



Schema 1. Asymmetrische Formylierung von Aldehyden über Keten-O,O-acetale.

Um für diese Formylierungssequenz eine möglichst hohe Effizienz zu erzielen, optimierten wir zunächst den Horner-Wittig-Schritt. Die quantitative Metallierung von Diethoxymethylidiphenylphosphinoxid^[8] gelang mit Lithium- oder Kalium-diisopropylamid (LDA bzw. KDA) in THF. Anders als in Arbeiten von van der Gen et al.^[9] war es nötig, eine minimale Deprotonierungsdauer von zwei Stunden und eine ReaktionsTemperatur von –110 °C einzuhalten. Unter diesen Bedingun-

[*] Dr. A. Kirschning, G. Dräger, A. Jung

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal
Leibnizstraße 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld
Telefax: Int. + 5323/72-2858
E-mail: andreas.kirschning@tu-clausthal.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für G. D.) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. Ernst Schaumann für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 1. Asymmetrische Formylierung der Aldehyde **3a–h**: Ausbeuten, Konfigurationen und Enantioselektivitäten.

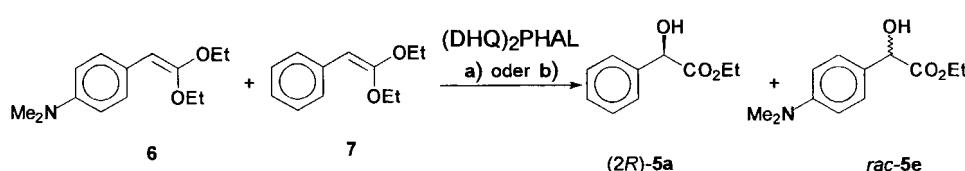
Aldehyd	R	Kation [a]	Phosphanoxid (Ausb. [%]) [b]	Hydroxyester (Ausb. [%]) [c, d]	AD-mix α [(DHQ) ₂ PHAL] ee [%]	Konfig.	AD-mix β [(DHQD) ₂ PHAL] ee [%]	Konfig.
3a		K	4a (89)	5a (76, 68)	98.4	2S	99.9	2R
3b		K	4b (84)	5b (68, 57)	93 [e]	2S	95 [e]	2R
3c		K	4c (72)	5c (88, 63)	69.7	2S	80.3	2R
3d		K	4d (92)	5d (71, 65)	86.1	2S	88.0	2R
3e	Li		4e (71)	5e (23, 16)	— [f]	—	— [f]	—
3f	Li		4f (71)	5f (73, 52)	95.7	2S	93.5	2R
3g	Li		4g (55)	5g (49, 27) [g]	92.6	2S	92.4	2R
3h	Li		4h (34)	5h (94, 32)	>95 (de) [h]	2S, 4R	>95 (de) [h]	2R, 4R

[a] Optimales Kation. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Säulenchromatographie. [c] Die erste Zahl in Klammern bezieht sich auf die Ausbeute an isoliertem Produkt ausgehend von den Phosphanoxiden **4a–h**. [d] Die zweite Zahl in Klammern bezieht sich auf die Gesamtausbeute ausgehend von den Aldehyden **3a–h**. [e] Ermittelt über die ¹H-NMR-Spektren beider diastereomerer Mosher-Ester. [f] Racemat. [g] Geringere Ausbeuten wegen flüchtiger Ketenacetale. [h] Ermittelt aus dem ¹H-NMR-Spektrum.

gen bildete sich quantitativ das tiefrote Anion. Komplexbildner wie HMPA oder Kronenether führten nicht zu einer Ausbeute-steigerung.^[10] Durch Zugabe der Aldehyde **3a–h** erhielt man nach wässriger Aufarbeitung die stabilen Phosphanoxide **4a–h**, die chromatographisch an Kieselgel gereinigt und vollständig charakterisiert oder direkt in der Folgereaktion eingesetzt wurden (Tabelle 1). In einigen Fällen lieferte das Kaliumsalz von Diethoxymethyldiphenylphosphanoxid bessere Ergebnisse. Für enolisierbare Aldehyde wie **3g** und **3h** waren die Ausbeuten an isoliertem Produkt deutlich geringer. Durch KOtBu-induzierte Eliminierung wurden die entsprechenden Ketenacetale **1** freigesetzt.^[11] Die eingegangte Reaktionsmischung wurde ohne weitere Reinigung enantioselektiv oxidiert, wobei die α -Hydroxycarbonsäureester **5a–h** in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten wurden (Tabelle 1).^[12] In den meisten Fällen ließen die Bildung des Ketenacetals und die nachfolgende asymmetrische Bishydroxylierung fast quantitativ ab. Zudem trat unter den gewählten Phasentransferbedingungen keine Protonen-induzierte Hydrolyse der Ketenacetale ein. Allerdings erhielten wir die besten Ergebnisse für die Bishydroxylierung von Ketenacetalen **1** bei inverser Reaktionsführung, d. h. wenn die vorgekühlte AD-Mischung zu **1** gegeben wurde.

Mit Ausnahme von 4-Dimethylaminobenzaldehyd **3e** wurden die Aldehyde in hohen Enantioselektivitäten formyliert. Die ee-Werte bei Dihydrochinin(DHQ)-Liganden sind, wie schon mehrfach für die asymmetrische Bishydroxylierung beschrieben wurde, geringer als bei Dihydrochinidin(DHQA)-Liganden.^[13] Die Bildung des racemischen **5e** könnte auf eine Konkurrenzreaktion zwischen der Dimethylaminogruppe in **6** und dem chiralen Liganden an der Bindungsstelle des Osmatkomplexes zurückzuführen sein. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde eine Mischung der Ketenacetale **6** und **7** unter AD-Bedingungen oxidiert und in einem anderen Experiment zunächst **6** oxidiert

und nach vollständigem Umsatz **7** hinzugegeben (Schema 2). Die ee-Werte der Oxidationsprodukte wichen bei beiden Experimenten nicht signifikant von denen unter Standardbedingungen ab (Racemat für **5e** und >99 bzw. 95.1% ee für **5a**). Somit üben weder die Aminogruppe des Edukts **6** noch die des Pro-



Schema 2. AD-(Konkurrenz-)Experiment mit den Ketenacetalen **6** und **7**: a) **6**, 3h, 0 °C, dann Zugabe von **7**, 12h, 0 °C; b) **6** und **7**, 12h, 0 °C.

dukts **5e** einen Einfluß auf den chiralen Katalysator aus. Vermutlich verhindert die ausgeprägte Polarität der Dimethylaminogruppe in **6** die Bindung des chiralen Liganden an den Osmatkomplex oder (was wahrscheinlicher ist) **5e** racemisiert schnell unter den Reaktionsbedingungen. So war z. B. der ee-Wert bei **5b** nach dreimonatiger Lagerung bei –10 °C von 93 auf 83% gesunken.

Wir haben eine neue asymmetrische Formylierungsmethode für Aldehyde präsentiert, die α -Hydroxycarbonsäureester in hoher Enantiomerenreinheit zugänglich macht. Anders als bei den bekannten C₁-Homologisierungen von Aldehyden treten prochirale Keten-O,O-acetale als Zwischenstufen auf. Mit den neuen, von Sharpless und Mitarbeitern entwickelten chiralen Liganden für den AD-Prozeß^[13, 14] sollte sich diese Methode weiter verbessern lassen.

Experimentelles

4: Zu einer Lösung von LDA oder KDA [15] (1.1 mmol) in wasserfreiem THF (15 mL) wurde bei –110 °C unter Stickstoff Diethoxymethyldiphenylphosphanoxid (0.35 g, 1.2 mmol) in wasserfreiem THF (2 mL) über einen Zeitraum von 30 min gegeben. Nach 1.5 h bei –110 °C wurde der frisch gereinigte Aldehyd **3** (1.0 mmol) in wasserfreiem THF (2 mL) zu der tiefroten Lösung getropft. Die Reaktionsmischung entfärbte sich sofort, wurde nach 15 min mit Wasser (4 mL) versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von konzentrierter wäß-

riger Kochsalzlösung (10 mL) und Dichlormethan (10 mL) wurden die Phasen getrennt. Die wäßrige wurde mit Dichlormethan extrahiert (5×); die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO_4) und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wurde entweder säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt oder direkt in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt, nachdem Wasserspuren durch Destillation mit Toluol entfernt wurden.

5: Das Addukt **4** (1 mmol) wurde in wasserfreiem THF (15 mL) unter Stickstoff gelöst und mit frisch sublimiertem KO^+ (12.3 mg, 1.1 mmol) in THF (2 mL) bei 0 °C versetzt. Nach 15 min wurde die Lösung in einem Eishbad im Vakuum auf ca. 1 mL eingeengt. AD-mix (1.4 g ≈ 1 Mol% (DHQ_2PHAL für AD-mix α oder (DHQD_2PHAL für AD-mix β)) wurde in Wasser/ BuOH (jeweils 5 mL) bei Raumtemperatur suspendiert, die Mischung auf 0 °C gekühlt und zum vorgekühlten Ketenalacetal gegeben. Nach Zugabe von Methansulfonsäureamid (95 mg, 1.02 mmol) wurde die Suspension 14 h bei 0 °C kräftig gerührt und mit Natriumsulfit (1.5 g) reduziert. Nach 30 min Röhren bei 0 °C und weiteren 15 min bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Wasser (5 mL) und Dichlormethan (20 mL) verdünnt. Die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert (5×); die vereinigten organischen Extrakte wurden getrocknet (MgSO_4), im Vakuum eingeengt und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Die Enantiomerenüberschüsse der α -Hydroxycarbonsäureester **5** wurden gaschromatographisch mit einer chiralen Heptakis(2,6-di-O-methyl-3-O-pentyl)- β -cyclodextrin-Säule ermittelt (isotherm, Strömungsgeschwindigkeit 1.5 mL min⁻¹): **5a**: 100 °C, 52.7 min (2S); **5c**: 115 °C, 104.1 min (2S), 98.6 min (2R); **5d**: 131 °C, 52.1 min (2S), 47.9 min (2R); **5e**: 145 °C, 64.7 min (2S), 62.3 min (2R); **5f**: 107 °C, 42.8 min (2S), 41.0 min (2R); **5g**: 65 °C, 38.7 min (2S), 36.7 min (2R).

Die absolute Konfiguration wurde durch Vergleich der CD-Spektren (positiver Cotton-Effekt für (2S)-**5a–h**; negativer Cotton-Effekt für (2R)-**5a–h**) mit dem von kommerziell erhältlichem (2R)-**5a** ermittelt.

Eingegangen am 3. Juli 1996 [Z9290]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Wittig-Reaktionen

- [1] A. Dondoni, L. Colombo in *Advances in the Use of Synthons in Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: A. Dondoni), JAI Press, London, 1993, S. 1–49; D. J. Ager in *Umpoled Synthons* (Hrsg.: T. A. Hase), Wiley, New York, 1987, S. 19–72.
- [2] A. Dondoni in *Modern Synthetic Methods* (Hrsg.: R. Scheffold), Helvetica Chimica Acta, Basel, 1992, S. 377–437, zit. Lit.
- [3] A. G. M. Barrett, D. J. Rys, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1995, 1009–1017.
- [4] L. Colombo, M. Di Giacomo, G. Brusotti, E. Milano, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 2863–2866; G. Delogu, O. De Lucci, P. Maglioli, G. Valle, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 4467–4473; H. Mahler, M. Braun, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1379–1395; V. K. Aggarwal, I. W. Davies, J. Maddock, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 135–138; V. K. Aggarwal, R. J. Franklin, H. J. Rice, *ibid.* 1991, 32, 7743–7746; J. E. Lynch, E. L. Eliel, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2943–2948; T. S. Abram, R. Baker, C. M. Exon, V. B. Rao, R. W. Turner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1982, 301–306; D. Enders, H. Lotter, *Angew. Chem.* 1981, 93, 831–832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 795–796.
- [5] E. J. Corey, G. B. Jones, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 5713–5716.
- [6] Übersicht zur Horner-Wittig-Reaktion: J. Clayden, S. Warren, *Angew. Chem.* 1996, 108, 261–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 241–270; B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* 1989, 89, 863–927.
- [7] Übersicht zur asymmetrischen Bishydroxylierung: D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1159–1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1050–1064; H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483–2547; R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, 1993, S. 227–272.
- [8] W. Dietsche, *Liebigs Ann. Chem.* 1968, 712, 21–27.
- [9] T. A. M. van Schaik, A. V. Henzen, A. van der Gen, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 1303–1306.
- [10] Die Metallierung von Diethoxymethyldiphenylphosphinoxid mit anderen Basen wie $n\text{BuLi}$ oder Lithium- oder Kaliumhexamethyldisilazid (LHMDS bzw. KHMDA) war unvollständig.
- [11] Nach Lit. [9] kann das Keten- O,O -acetal **1** auch durch direkte Eliminierung des metallierten Adduktes bei höheren Temperaturen gebildet werden. Allerdings führte dieses Vorgehen zu geringeren Ausbeuten an α -Hydroxycarbonsäureestern nach der asymmetrischen Bishydroxylierung.
- [12] Für alternative Strategien der asymmetrischen α -Hydroxylierung oder α -Acetoxylierung von Carbonsäureestern und Enolaten siehe: Y. Wei, R. Bakthavachalam, X.-M. Jin, C. K. Murphy, F. A. Davis, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 3715–3718; D. Enders, V. Bushan, *ibid.* 1988, 29, 2437–2440; R. Gamboni, C. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 1986, 69, 615–620; W. Oppolzer, P. Dudfield, *ibid.* 1985, 68, 216–219.
- [13] H. Becker, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 1996, 108, 447–449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 448–451.
- [14] H. Becker, S. B. King, M. Taniguchi, K. P. M. Vanhessche, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 3940–3941.
- [15] KDA wurde durch Zugabe von frisch sublimiertem KO^+ in THF zu LDA bei –110 °C erhalten.

Konstitution des Iodyl-Kations**

Martin Jansen* und Ralph Müller

Synthesen und Kristallchemie ternärer Oxide lassen sich unter dem Blickwinkel der Oxidbasizität und -acidität der jeweiligen binären Komponenten in drei Klassen mit allerdings fließenden Grenzen einordnen.^[1] Die umfangreichste Gruppe ternärer Oxide besteht aus binären Komponenten mit stark unterschiedlicher Oxidationsbasizität, bei deren Bildung durch O^{2-} -Übertragung komplexe Anionen (wie das in $\text{K}_2[\text{Co}_2\text{O}_7]$) entstehen.^[2] Kombinationen aus binären Oxiden mit ähnlicher Basizität (z. B. MgAl_2O_4) werden meist als Doppeloxide bezeichnet. Wenig untersucht sind die ternären Oxide der Nichtmetalle, bei denen beide Komponenten als Säuren gegenüber Oxid wirken, wie unter anderem bei Systemen mit Iodoxiden. Zwar wurden sehr viele Phasen anhand ihrer „Finger-prints“ besonders in Schwingungsspektren identifiziert, ihre Zusammensetzung und Konstitution sind aber nicht zuverlässig aufgeklärt worden. Dies gilt besonders für die Fälle, in denen das Iodoxid als Oxidbase auftritt und kristallchemisch die Funktion des Kations übernimmt. Von diesen ternären Oxiden, meist als Iodosyl- und Iodylverbindungen bezeichnet, war bis vor kurzem nur $(\text{IO})_2\text{SO}_4$ ($\text{I}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$) zweifelsfrei belegt.^[3] Inzwischen ist das ebenfalls polymer aufgebaute, gemischvalente I_3O_6^{+} -Ion am Beispiel von $(\text{I}_3\text{O}_6)\text{HSO}_4$ aufgeklärt worden.^[4] Die Angaben zum Iodyl-Kation IO_2^+ sind widersprüchlich und entbehren durchweg einer sicheren experimentellen Basis.^[5] In Lösung soll es als Monomer vorliegen,^[6] für den Festkörper wurde ein polymerer Aufbau analog zur Struktur von festem Selendioxid vorgeschlagen.^[7] Dieser unbefriedigende Stand der Iodsauerstoffchemie ist im wesentlichen durch die ungewöhnlich hohe Zahl an I-O-Verbindungen bedingt, was die Herstellung phasenreiner Präparate zu einer mühsamen Aufgabe macht.^[8] Darüber hinaus wird die Züchtung von Kristallen durch die polymere Natur und die thermische Unbeständigkeit der Iodsauerstoffverbindungen erschwert.

Stellt man im System $\text{I}_2\text{O}_5/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ die Reaktionsparameter (neben Konzentrationen und Temperatur sind die für die Gleichgewichtseinstellung erforderlichen Zeiten entscheidend) so ein, daß $(\text{IO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ als erste Phase das Löslichkeitprodukt überschreitet, kann es grobkristallin erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse widerlegt alle früheren Strukturvorstellungen für das Iodyl-Kation:^[9] Es liegt als Dimer $\text{I}_2\text{O}_4^{2+}$ vor (Abb. 1). Interessant sind die unterschiedlichen I-O-Abstände in dieser Einheit. Die beiden jeweils kürzesten I-O-Abstände und die unsymmetrischen I-O-I-Brücken deuten auf monomeres, gewinkeltes, zu SO_2 isoelektronisches IO_2^+ hin (O-I-O 98°). Die geometrischen Parameter des $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ions weisen auf den ersten Blick keine Besonderheiten auf.

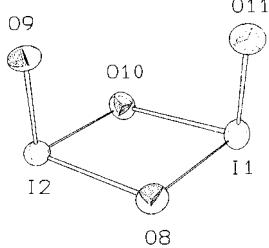


Abb. 1. Struktur von $\text{I}_2\text{O}_4^{2+}$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: I1-O9 201.2(2), I1-O10 190.9(8), I1-O11 174.0(12), I2-O8 190.7(7), I2-O9 175.2(6), I2-O10 199.4(8); O8-I1-O10 77.0(3), O8-I1-O11 98.2(20), O10-I1-O11 98.8(20), O8-I2-O10 77.5(3), O8-I2-O9 97.4(20), O9-I2-O10 98.0(20).

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. R. Müller
Institut für Anorganische Chemie
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.