

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.

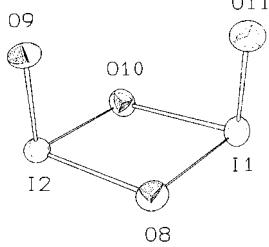


Abb. 1. Struktur von $\text{I}_2\text{O}_4^{2+}$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: I1-O9 201.2(2), I1-O10 190.9(8), I1-O11 174.0(12), I2-O8 190.7(7), I2-O9 175.2(6), I2-O10 199.4(8); O8-I1-O10 77.0(3), O8-I1-O11 98.2(20), O10-I1-O11 98.8(20), O8-I2-O10 77.5(3), O8-I2-O9 97.4(20), O9-I2-O10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

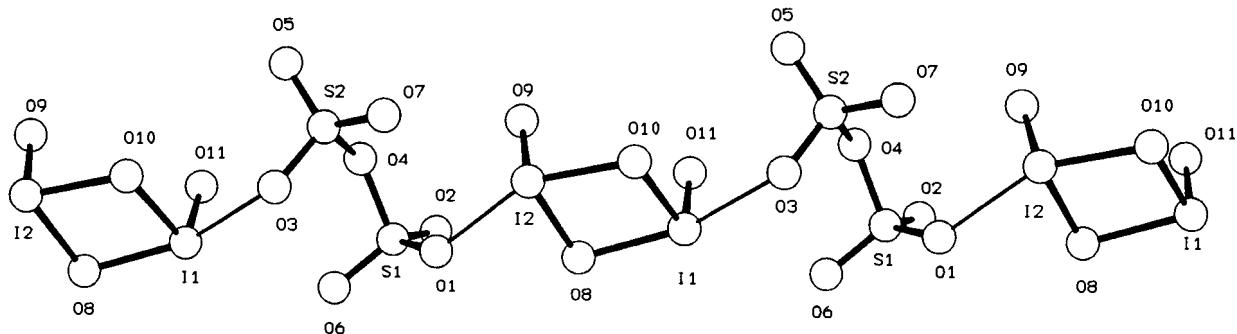


Abb. 2. Kettenartige Verknüpfung der $\text{I}_2\text{O}_4^{2+}$ - und $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Einheiten in $(\text{IO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$. Ausgewählte Bindungsängste [pm] und Winkel [$^\circ$]: I1-O3 224.2(8), I2-O1 224.0(9), S1-O1 148.4(25), S1-O2 144.0(27), S1-O4 161.7(24), S1-O6 142.6(19), S2-O3 148.2(28), S2-O4 163.9(26), S2-O5 143.1(24), S2-O7 142.7(18); O1-S1-O2 113.0(9), O1-S1-O6 111.0(10), O1-S1-O4 104.7(11), O2-S1-O4 101.2(9), O2-S1-O6 117.7(13), O4-S1-O6 107.9(10), O3-S2-O4 104.8(12), O3-S2-O5 113.4(9), O3-S2-O7 111.0(7), O4-S2-O5 101.7(8), O4-S2-O7 106.7(9), O5-S2-O7 118.1(12).

Diese rigorose Beschreibung als Ionenkristall aus $\text{I}_2\text{O}_4^{2+}$ - und $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Einheiten ist einprägsam und ermöglicht eine schnelle Einordnung. Sie wird jedoch den tatsächlich vorliegenden Bindungsverhältnissen nicht gerecht. Die kürzeste Bindung zwischen einem terminalen Sauerstoffatom der Disulfatgruppe (O3, O1) und Iod ist nur 11 % länger als die längste intra ionische der I_2O_4 -Gruppe und mit 224 pm als eindeutig bindend einzustufen. Die nächstgrößeren interionischen Abstände sind größer als 260 pm und die zugehörigen Wechselwirkungen daher nur noch als schwach, wenn überhaupt als bindend anzusehen. Durch die beschriebene starke interionische Verknüpfung entsteht ein kettenartiges Polymer aus alternierenden $\text{I}_2\text{O}_4^{2+}$ - und $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Einheiten (Abb. 2).

Naturgemäß variiert die Koordinationszahl von Iod mit dem willkürlichen gewählten Wirkungsradius r . Bemerkenswert ist aber, daß sich die resultierenden unterschiedlichen Koordinationspolyeder zwanglos nach dem Valenzelektronenpaarabstoßungs-Konzept interpretieren lassen:^[10] Für $r < 190$ pm ergeben sich pseudo-trigonal-planare IO_2^{2-} -Einheiten, für $r < 200$ pm $\text{I}_2\text{O}_4^{2+}$ -Dimere mit pseudo-tetraedrisch koordiniertem Iod und für $r < 225$ pm pseudo-trigonal-bipyramidalen Umgebungen für das I-Atom.

In der Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{I}_2\text{S}_2\text{O}_{11}$ als eindimensionales Polymer tritt dessen Charakter als ternäres Nichtmetalloxid aus I_2O_5 und SO_3 deutlich zutage. Der Unterschied in der Oxidationenacidität zwischen den binären Komponenten reicht nicht für eine vollständige Übertragung von O^{2-} unter Bildung komplexer Ionen aus. Gleichwohl ist die unterschiedliche Oxidationenacidität am Maß der Übertragung von O1 und O3 von Iod auf Schwefel ablesbar und sogar durch die anteiligen Valenzsummen von Sauerstoff sowie von Iod und Schwefel quantifizierbar:^[11] Die Valenzsummen von O1 und O3 entsprechen mit 1.99 bzw. 1.98 der Erwartung und setzen sich aus einem kleineren Beitrag von IV (25 %) und einem größeren von VI (75 %) zusammen.

Experimentelles

Zur Herstellung von $(\text{IO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ wird ein Gemisch aus 5 mmol Iodsäure (Reinheit >99 %, Fluka) und 100 mmol Oleum (rein, Riedl-de-Haen; ca. 20 % SO_3) unter Argon in 1 h auf 195 °C erhitzt und 0.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Kristallisation wird der Ansatz anschließend in 2 h ruhig stehend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die ausgefallenen, farblosen Kristalle werden dreimal mit frisch über P_2O_{10} destillierter Trifluoressigsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 16. September 1996 [Z9553]

Stichworte:

Iod · Nichtmetallchemie · Sauerstoff

- [1] H. Lux, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1939**, *45*, 303; H. Flood, T. Förland, *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 592–604, 790–798.
- [2] M. Jansen, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 104–105; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *409*, 152–162.
- [3] S. Furuseth, K. Selte, H. Hope, A. Kjekshus, B. Klewe, *Acta Chem. Scand. A* **1974**, *28*, 71–76.
- [4] A. Rehr, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1506–1508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1510–1512; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 159–165.
- [5] F. Fichter, K. Kappeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1915**, *91*, 134–144; H.-A. Lehmann, H. Hesselbarth, *ibid.* **1959**, *299*, 51–57.
- [6] J. A. Leisten, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1892–1894; R. J. Gillespie, J. B. Senior, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 440–444.
- [7] H. Siebert, U. Woerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *429*, 39–46.
- [8] T. Kraft, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6795–6796; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 167–172; G. Daehlie, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand. A* **1964**, *18*, 144–156.
- [9] Kristallstrukturdaten von $(\text{IO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14), $a = 885.0(2)$, $b = 1037.3(2)$, $c = 915.8(2)$ pm, $\beta = 94.75(2)^\circ$, $V = 837.9(3)$ \AA^3 , $\rho_{\text{ber.}} = 3.915 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.09 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 904$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Kristalldimensionen $0.36 \times 0.1 \times 0.1$ mm, $T = 293 \text{ K}$, $\omega/2\theta$ -Scan, 3337 gemessene, 1466 symmetrieeinabhängige Reflexe, 137 verfeinerte Parameter; empirische Absorptionskorrektur mit Ψ -Scans; Strukturlösung durch die Interpretation einer Patterson-Synthese [12]. Durch anschließende Differenz-Fourier-Synthese wurden die Sauerstoff- und Schwefelpositionen bestimmt. Alle Atomlagen konnten frei anisotrop zu $R_1 = 0.033$ und $wR^2 = 0.063$ verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405696 angefordert werden.
- [10] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539–560, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 474–494.
- [11] N. E. Bresle, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 192–197.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programs for Crystal Structure Analysis, Göttingen, 1986 bzw. 1993.