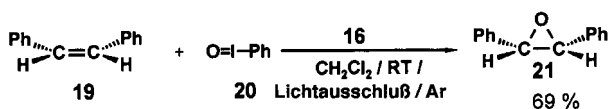


Abb. 1. Kalottenmodell des Porphyrinato(thiolato)eisen(III)-Komplexes 16.

Schema 4. Epoxidierung von *cis*-Stilben zu *cis*-Stilbenoxid durch Iodosylbenzol unter Katalyse von 16.

Epoxidierung von *cis*-Stilben (unter Argon, Lichtausschluss): 450 mg (2.5 mmol) *cis*-Stilben, 28.8 mg (0.025 mmol) 16 und 55 mg (0.25 mmol) Iodosylbenzol wurden in 6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels (30 °C, 300 mbar) wurde der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan aufgenommen und der Katalysator abfiltriert (25–30 % 16 wurden unverändert zurückerhalten); das Lösungsmittel wurde entfernt (30 °C, 300 mbar). Die quantitative Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie mit 4-Chlortoluol als Standard.

Eingegangen am 7. August 1996,  
veränderte Fassung am 12. März 1997 [Z 9434]

**Stichworte:** Eisen · Enzymmimetica · S-Liganden · Porphyrinoide · Synthesemethoden

- [8] a) T. G. Traylor, T. C. Mincey, A. P. Berzinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7084; b) J. P. Collman, S. E. Groh, *ibid.* **1982**, *104*, 1391; c) A. R. Battersby, W. Howson, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1266; d) B. Stäubli, H. Fetz, U. Piantini, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1173; e) T. Higuchi, S. Uzu, M. Hirobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7051; f) Y. Tatsuno, K. Tomita, K. Tani, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *152*, 5.
- [9] T. Higuchi, K. Shimada, N. Murayama, M. Hirobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7551.
- [10] a) D. M. Bailey, R. E. Johnson, N. F. Albertson, *Org. Synth.* **1971**, *51*, 100; b) D. E. Janssen, C. V. Wilson, *ibid.* **1963**, 547; c) J. W. Harbuck, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3618.
- [11] H. K. Hombrecher, G. Horter, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 219.
- [12] a) R. F. Brown, G. H. Schmid, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1288; b) R. J. Bass, B. J. Banks, M. G. Leeming, M. Snarly, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1981**, 124.
- [13] M. Momenteau, B. Looch, C. Hull, J.-M. Lhoste, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 283.
- [14] H. Kobayashi, T. Higuchi, Y. Kaizu, H. Osada, M. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3137.
- [15] T. Mincey, T. G. Traylor, *Bioinorg. Chem.* **1978**, *9*, 409.
- [16] L. K. Hanson, W. A. Eaton, S. G. Sligar, I. C. Gunsalus, M. Gouterman, C. R. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2672.
- [17] a) J. Andrews, R. M. Keefer, *Molecular complexes in organic chemistry*, Holden-Day, San Francisco, **1964**, S. 137; b) R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, **1969**, S. 62.
- [18] Modellbetrachtungen: MM + -Kraftfeld, HyperChem, Hypercube, Version 4.5, **1994**.
- [19] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.

## Selbstorganisation supramolekularer Polyoxometallate: $[\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$ – ein kompaktes, wasserlösliches Heteropolywolfram-Ion\*\*

Knut Wassermann, Michael H. Dickman und Michael T. Pope\*

In memoriam Gregory T. Pope

Die zahlreichen Polyoxoanionen von Vanadium, Molybdän und Wolfram bilden eine Gruppe anorganischer Komplexe von beispielloser Strukturvielfalt und werden in vielen Wissenschaftsdisziplinen angewendet.<sup>[1]</sup> Häufig enthalten diese Verbindungen 6, 12 oder 18 Metallatome sowie ein oder mehrere „Heteroatome“ in positiven Oxidationsstufen. Das Keggin-Wolframtoposphat  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  ist ein bekanntes Beispiel. Es gibt eindeutige Belege dafür, daß die Synthese von wesentlich größeren Polyoxometallaten möglich ist. Die Ionen  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8-}$ <sup>[2]</sup> und  $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{148}]^{33-}$ <sup>[3]</sup> enthalten die bekannten kleineren Polyoxoanionen-Einheiten  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  bzw.  $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ . Die unlängst charakterisierten gemischtvalenten Nitrosyl-haltigen Polyoxomolybdate weisen sogar 57 Molybdänatome je Anion auf.<sup>[4]</sup> Spektakulär ist das von Müller et al. hergestellte cyclische Anion („Riesenrad“) mit 154 Molybdänatomen,<sup>[5]</sup> das durch Polymerisation/Reduktion/Polymerisation erhalten wurde.

\* Prof. M. T. Pope, Dr. K. Wassermann, Dr. M. H. Dickman  
Department of Chemistry  
Box 571227  
Georgetown University  
Washington, DC 20057-1227 (USA)  
E-mail: POPE@GUVAX.GEORGETOWN.EDU

\*\* Diese Arbeit wurde durch das U. S. Department of Energy und im Rahmen des Gemeinsamen Hochschulsonderprogramms III von Bund und Ländern durch den DAAD (Stipendium für K. W.) unterstützt. Wir danken der Georgetown University und der National Science Foundation für die Finanzierung des Diffraktometers sowie T. Matthew Cocker und Cheol Ho Choi für die Anfertigung von Abbildung 3.

Wir berichten hier über Polyoxometallate, die 148 Wolfram- atome je Anion enthalten und in einer bemerkenswert einfachen und ergiebigen Synthese in einem Selbstorganisations-Prozeß gezielt in wäßriger Lösung synthetisiert werden können.  $[\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$  **1** wurde als Ammoniumsalz in bis zu 35% Ausbeute isoliert. Das neue Anion **1** sowie das analoge Lanthan(III)-haltige Anion sind mit Abstand die größten und schwersten diskreten Polyoxowolframate, die bislang beschrieben wurden. Darüber hinaus wurden kleinere Verbindungen mit 29 oder 40 Wolframatomen nachgewiesen.<sup>[6]</sup> Die Struktur von **1** ist als Stereo- und Polyederdarstellung sowie als Kugelpackung in den Abbildungen 1–3 wiedergegeben. Das Anion **1** mit  $D_{2d}$ -Symmetrie setzt sich aus zwölf B- $\alpha$ -Typ- $[\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ - und vier  $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ -Einheiten zusammen. Die

Abb. 3. Kugelpackung von **1** (blau = Oxo-Sauerstoffatome, violett = an Ceratome koordinierte  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, gelb = Ceratome).

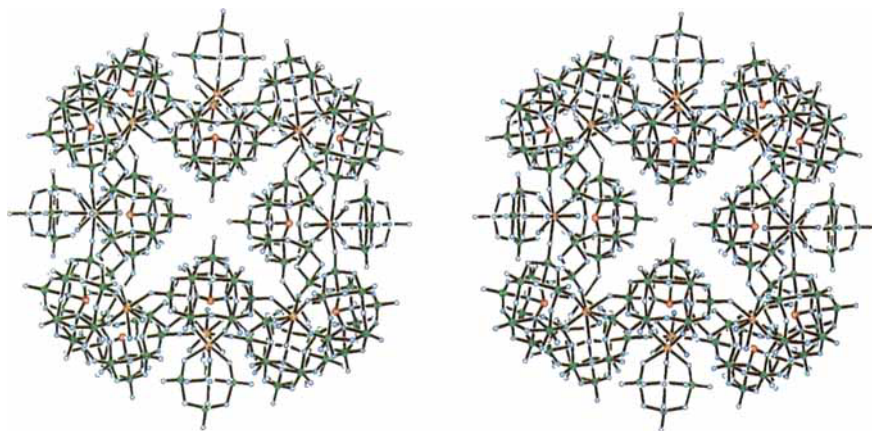
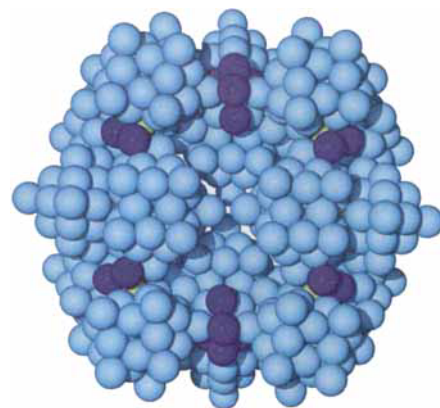


Abb. 1. Stereodarstellung von **1**. Die dargestellten Atome weisen willkürliche Radien auf (grün = W, orange = Ce, rot = As, hellblau = O, dunkelblau =  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden).

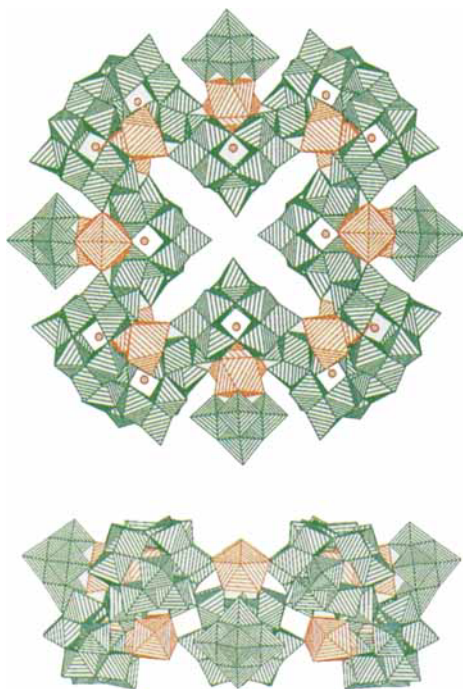


Abb. 2. Polyederdarstellung von **1**. Oben: Aufsicht; Blick entlang der  $C_2$ -Hauptachse der molekularen  $D_{2d}$ -Punktgruppe, die beiden anderen  $C_2$ -Achsen liegen diagonal in der Papierebene; Unten: Seitenansicht; Blick entlang der Achse einer  $\text{CeW}_5$ -Gruppe, die den Winkel zwischen den  $C_2$ -Achsen halbiert; (grün =  $\text{WO}_6$ -Oktäeder, gelb =  $\text{CeO}_x$ -Polyeder, rot = Arsenatome).

$\text{AsW}_9$ -Einheiten sind durch  $\text{CeO}_x$ -Polyeder und  $\text{WO}_6$ -Oktäeder überdacht und über letztere zu einer gefalteten Ringstruktur verknüpft. In Formelschreibweise kann **1** daher als  $[\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{B-}\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})_{12}(\text{WO}_2)_4(\text{W}_2\text{O}_6)_8(\text{W}_5\text{CeO}_{18})_4]^{76-}$  geschrieben werden (für Einzelheiten der Struktur von **1** siehe Abb. 4). Wie die Darstellung der Kugelpackung verdeutlicht, ist die gefaltete Ringstruktur sehr kompakt, und es liegt – im Unterschied zu  $\text{Mo}_{154}$  und anderen Polyoxoanionen ähnlicher Größe wie  $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{148}]^{33-}$  – kein großer Hohlraum im Zentrum des Anions vor. Nach einer Strukturanalyse befinden sich im Zentrum von **1** vier Ammoniumionen und/oder Was-

sermoleküle. Im Kristall sind die scheibenförmigen Anionen in Form von Säulen angeordnet (Durchmesser ca. 4.0 nm, Stärke ca. 1.8 nm), die parallel zur  $c$ -Achse ausgerichtet sind (siehe Abb. 5).

Es liegen drei topologisch unterschiedliche Typen von Ceratomen im Anion vor: vier vom Typ *a*, die eine  $\text{W}_5$ - und eine überdachte  $\text{AsW}_9$ -Gruppe verbinden (Abb. 4a), acht vom Typ *b*, die jeweils zwei  $\text{AsW}_9$ -Einheiten verknüpfen (Abb. 4b), sowie vier vom Typ *c*, die drei  $\text{AsW}_9$ -Einheiten verbrücken (Abb. 4c). Die Ceratome vom Typ *a* und *b* sind achtfach koordiniert (quadratisches Antiprisma), die vom Typ *c* neunfach (einfach überdachtes quadratisches Antiprisma). Die  $\text{Ce}\cdots\text{Ce}$ -Abstände betragen ca. 5.6 bis 8.1 Å. Die Ceratome vom Typ *b* und *c* weisen zwei bzw. fünf terminale  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden auf (Abb. 3), die als Koordinationsstellen bei Substitutionsreaktionen am Heteropolyanion in Frage kommen.

Das Ammoniumsalz von **1** kann aus Wasser umkristallisiert werden und liefert in  $\text{D}_2\text{O}$  ein gut aufgelöstes  $^{183}\text{W}$ -NMR-Spektrum. Gemäß dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse und bei einer angenommenen  $D_{2d}$ -Molekülsymmetrie in Lösung werden 21 Resonanzsignale erwartet, sechzehn mit einer relativen Intensität von zwei und fünf mit einer Intensität von eins. Wegen des paramagnetischen Einflusses der  $\text{Ce}^{\text{III}}$ -Atome sind die Signale im Spektrum über einen großen Bereich verteilt, wobei 18 Linien zwischen  $\delta = +320$  und  $-200$  vorliegen (aufgenommen mit einem Bruker-AM300-Spektrometer bei 12.5 MHz). Dagegen treten die Signale des zu **1** analogen diamagnetischen Lanthan(III)-haltigen Anions dicht nebeneinander auf (mindestens 15 Linien zwischen  $\delta = -60$  und  $-260$ ).

Die Tatsache, daß **1** in recht guter Ausbeute durch Umsetzung von Monowolframat, Arsenit, Cer(III) sowie Protonen (stöchiometrische Mengen) in wäßriger Lösung erhalten wird,

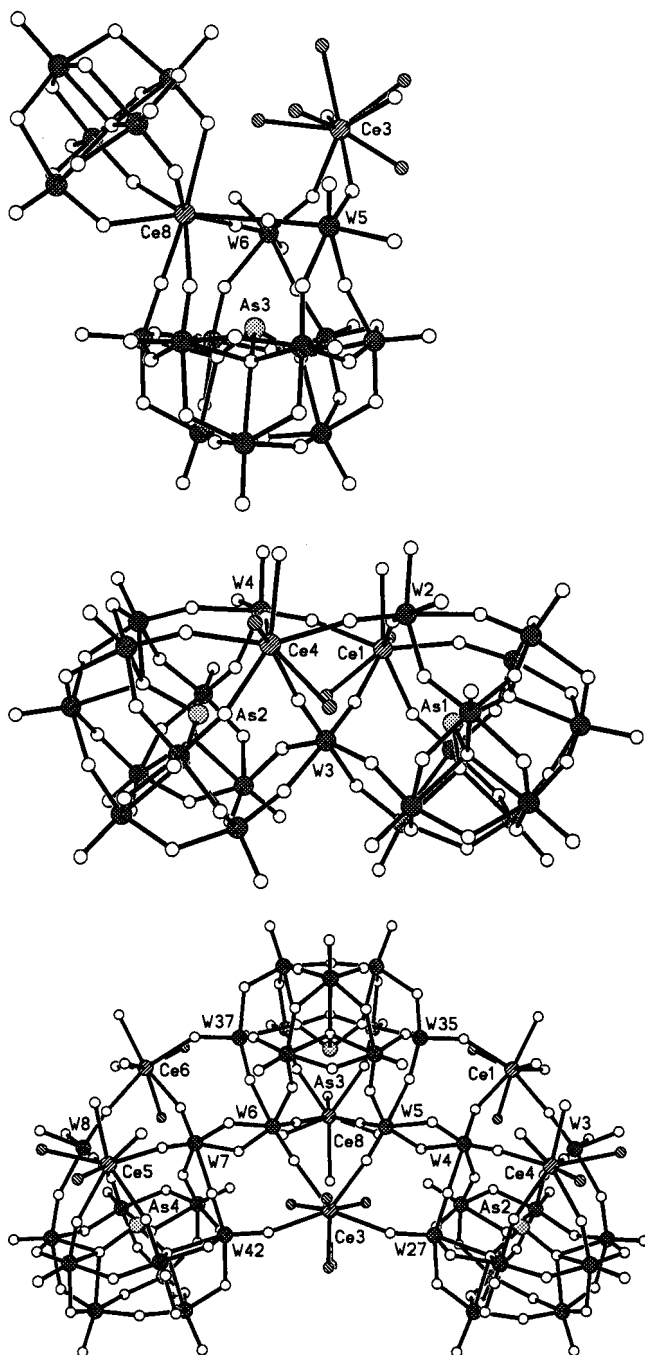


Abb. 4. Detaillierte Struktur von **1** mit den Umgebungen der Ceratome (schraffiert ohne Atomnummerierung = an Ceratome koordinierte Wassermoleküle, weiß = Sauerstoffatome, die Wolframatom verbrücken). Oben: Verknüpfung der  $W_5$ - und überdachten  $AsW_9$ -Einheiten durch Ce8 (Typ a); Mitte: Verknüpfung zweier überdachten  $AsW_9$ -Einheiten durch Ce1 und Ce4 (beide Typ b); Unten: Position von Ce3 (Typ c). Die an Ce8 gebundene  $W_5$ -Gruppe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

ist auf dessen bemerkenswerte thermodynamische Stabilität zurückzuführen. Da die Oxidationstufen der beteiligten Elemente eindeutig sind ( $As^{III}$ ,  $Ce^{III}$ ,  $W^{VI}$ ), kann die Gesamtladung des Anions zu  $-76$  errechnet werden. Die Elementaranalysen ergaben, daß die Ladungskompensation im Kristall durch Ammonium- und Natriumionen erfolgt, allerdings war die Genauigkeit der Analysen nicht so hoch, daß eine Protonierung – entweder des Anions oder eines oder mehrerer Kristallwassermoleküle – völlig ausgeschlossen werden kann. Aus der Ladung des Anions ergibt sich eine Ladungsdichte von  $-0.51$  je Wolf-

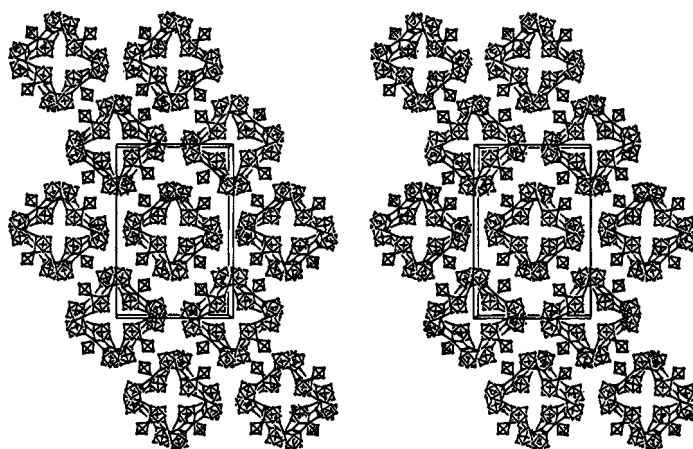


Abb. 5. Stereodarstellung der Kristallpackung von **1** mit Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die  $a$ -Achse verläuft horizontal. Nur das Schweratomgerüst ist dargestellt; Linien repräsentieren keine Bindungen. Die Anionen sind entlang der  $c$ -Achse übereinander gestapelt (ekliptisch). Die alternierenden Stapelreihen entlang der  $a$ -Achse sind jeweils um eine halbe  $c$ -Gitterkonstante gegeneinander versetzt.

ramatom, die ähnlich der der wasserlöslichen Keggin-Anionen wie  $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$  oder  $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$  ist. Ebenso wie diese Keggin-Anionen ist **1** in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 6.5 stabil. Die Ermittlung der Stabilität von **1** in Abhängigkeit vom pH-Wert und die Untersuchung weiterer physikalischer sowie chemischer Eigenschaften sind Gegenstand laufender Arbeiten.

Das neue Anion gehört zu einer potentiell großen Klasse isostruktueller Heteropolyanionen und könnte unter den supramolekularen Polyoxometallaten von ähnlich grundlegender Bedeutung sein wie das Keggin-Anion für die „kleineren“ Heteropolyanionen. Wir haben darüber hinaus die Synthese und Kristallstrukturanalyse des isomorphen Lanthan(III)-haltigen Anions durchgeführt. Es besteht daher kaum ein Zweifel, daß andere Lanthanoide, Actinoide und weitere zu hohen Koordinationszahlen neigende Kationen wie  $Zr^{4+}$  in die Struktur von **1** eingebaut werden können. Außerdem könnten die B-Typ-Gruppen  $XW_9O_{33}$  ( $X = Sb^{III}$ ,  $Bi^{III}$ ,  $Se^{IV}$  und  $Te^{IV}$ ), die in mehreren Heteropolyanionen vorkommen, Bausteine der zu **1** analogen Anionen bilden. Die zwei wesentlichen Strukturelemente von **1**, die  $XW_9$ - und  $W_5$ -Gruppen, wurden in weiteren Cer-haltigen Heteropolywolframaten festgestellt.<sup>[6, 7]</sup> Bemerkenswerterweise ist **1** eines der wenigen Beispiele, bei dem diese beiden Gruppen im selben Anion auftreten. Unseres Wissens ist dieses Strukturmerkmal bislang nur in dem von Yamase et al. beschriebenen Europium-haltigen Wolframatom-Ion  $[Eu_3(H_2O)_3(SbW_9O_{33})(W_5O_{18})]^{18-}$  festgestellt worden.<sup>[8]</sup>

#### Experimentelles

Herstellung des Ammoniumsalzes von **1**: In 70 mL 90 °C heißem Wasser wurden 33.0 g (100 mmol)  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  und 0.8 g (4.05 mmol)  $As_2O_3$  gelöst (pH = 9.0). Durch Zutropfen von 15.4 mL (115 mmol) 6 M HCl wurde der pH-Wert auf 7.1 eingestellt. Diese Lösung wurde 10 min kräftig gerührt und anschließend 4.69 g (10.8 mmol)  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , gelöst in 18 mL 1.0 M (18 mmol) Essigsäure, mit einer Pipette zügig zugegeben. Es trat ein Farbumschlag nach Orange und ein Absinken des pH-Wertes auf 5.7 auf. Nach 30minütigem Rühren bei 90 °C wurde zu der klaren Lösung eine 70 °C warme Lösung von 40 g (748 mmol)  $NH_4Cl$  in 150 mL Wasser gegeben. Der erhaltene orangefarbene Niederschlag (ca. 33.0 g) wurde aus 80 mL 70 °C warmem Wasser umkristallisiert, wobei sich der pH-Wert auf 6.2 stellte. Das Produkt bestand aus langen orangefarbenen Nadeln und einem gelblichen Pulver. Beim Rühren fielen die Nadeln aus und konnten durch Dekantieren von der milchigen Lösung getrennt werden. Nach dem Absetzen des Pulvers in der dekantierten Suspension wurde die klare überstehende Lösung zum Auswaschen des verbliebenen gelblichen Pulvers aus den Nadeln verwendet. Nach mehrfacher



Wiederholung dieses Verfahrens wurden die Nadeln abfiltriert (ca. 17.0 g) und aus 20 mL Wasser bei 75 °C (pH = 6.6) umkristallisiert. Man erhielt 10.0 g (36 %) des reinen Produkts. Das Lanthan(III)-haltige Analogon wurde mit Lanthannitrat nach der gleichen Vorschrift hergestellt.

Elementaranalyse: ber. (gef.) für  $(\text{NH}_4)_7\text{Na}_6[(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{Ce}_{12}(\text{B}-\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})_{12}(\text{WO}_3)_4(\text{W}_2\text{O}_6)_3(\text{W}_2\text{CeO}_{18})_3]\cdot 175\text{H}_2\text{O}$ : N 2.23 (2.17), Na 0.31 (0.30), Ce 5.10 (5.27), As 2.05 (1.82), W 61.93 (61.73), H<sub>2</sub>O 8.65 (8.47); IR (KBr): 950 (s), 850 (vs), 785 (vs), 700 (vs), 617  $\text{cm}^{-1}$  (s). Kristallstrukturanalyse: Der Einkristall wurde unter Öl (um dem Verlust an Kristallwasser vorzubeugen) auf einen Glasfaden aufgebracht; Kristallabmessungen 0.28 × 0.28 × 0.36 mm;  $T = 173(2)$  K (Stickstoffstrom); Siemens-SMART-CCD-Einkristall-Diffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å); Reflexintensitäten einer Hemisphäre wurden bis zu einem  $2\theta_{\text{max}}$ -Wert von 46° gemessen (99.65 % Erfassung, 5.12 mittlere Redundanz);  $\omega$ -Scans; Lorentz- und Polarisationskorrektur. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur angewendet, die auf gemessenen Intensitäten äquivalenter Reflexe bei unterschiedlichen  $\phi$ - und  $\omega$ -Werten basierte ( $\mu = 22.196 \text{ mm}^{-1}$ ; min./max. Transmission 0.00026/0.00644); Zahl der gemessenen Reflexe: 157456, unabhängige Reflexe: 54241;  $R_{\text{int}} = 0.103$ ,  $R_{\text{sig}} = 0.069$ ; Raumgruppe  $Pnn2$ ;  $a = 38.993(2)$ ,  $b = 57.926(3)$ ,  $c = 18.0842(11)$  Å,  $V = 40847(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 3.432 \text{ Mg m}^{-3}$ ; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $|F^2|$  unter Verwendung aller Reflexe;  $R_1 = 0.104$  für 49746 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  und 2275 Parametern;  $R_w = 0.270$  für alle Reflexe; max. Restelektrodenichte 4.15  $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ ; Software: Siemens SMART, SAINT, SHELXTL [9]. Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. Wegen möglicher Fehlordenungen und der Anwesenheit von Schweratomen war es nicht möglich, zwischen H<sub>2</sub>O-Molekülen und Ammoniumionen zu unterscheiden. Gemäß der berechneten Bindungswertsummen [10] handelte es sich nur bei den an die Ceratome koordinierten H<sub>2</sub>O-Liganden um protonierte Sauerstoffatome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406326 angefordert werden.

Eingegangen am 20. Dezember 1996 [Z 9917]

**Stichworte:** Cer · Lanthanoide · Polyoxometallate · Supramolekulare Chemie · Wolfram

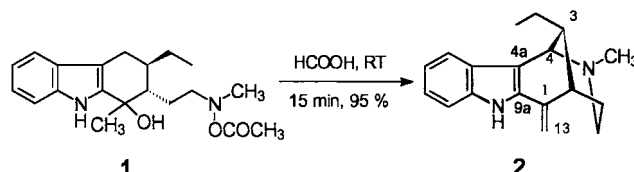
- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983; b) V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* **1985**, 228, 533–541; c) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34–48; d) *Polyoxometalates. From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994; e) M. T. Pope in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, 1994, S. 3361–3371; f) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCarthy, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407–455; g) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 113–252.
- [2] B. Krebs, I. Paulat-Bösch, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 1710–1718.
- [3] R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4610–4614; R. Contant, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 104–111.
- [4] a) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Proust, W. Plass, R. Rohlfing, *Naturwissenschaften* **1993**, 80, 560–564; b) S.-W. Zhang, G.-Q. Huang, M.-C. Shao, Y. Q. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 37–38; c) G.-Q. Huang, S.-W. Zhang, M.-C. Shao, *Polyhedron* **1993**, 12, 2067–2068; d) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L. Dloczik, C. Menke, J. Meyer, R. Rohlfing, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1994**, 620, 599–619; e) A. Müller, J. Mol. Struct. **1994**, 325, 13–35; f) A. Müller, H. Bögge, E. Krickemeyer, S. Dillinger, *Bull. Acad. Sci. Pol. Chem.* **1994**, 42, 291–298; g) A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armitage, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 897–899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 849–851; h) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *ibid.* **1995**, 107, 2505–2539 bzw. **1995**, 34, 2328–2361; i) D. Gatteschi, R. Sessoli, W. Plass, A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, D. Sölter, P. Adler, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1926–1934.
- [5] a) A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2293–2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2122–2124; b) A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann, *ibid.* **1996**, 108, 1296–1299 bzw. **1996**, 35, 1206–1208; c) A. Müller, E. Diemann, B. Hollmann, H. Ratajczak, *Naturwissenschaften* **1996**, 83, 321–322; d) A. Müller, C. Beugholt, *Nature* **1996**, 383, 296–297.
- [6] Die Ionen  $[\text{As}_3\text{Ce}_2\text{W}_{29}\text{O}_{103}]^{17-}$  und  $[\text{As}_4\text{Ce}_2\text{W}_{40}\text{O}_{146}]^{28-}$  enthalten drei bzw. vier  $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ -Gruppen.
- [7] J. Iball, J. N. Low, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2021–2024.
- [8] T. Yamase, H. Naruke, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1687–1696.
- [9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473; SHELXTL Structure Determination Software Programs (1990), Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, Wisconsin, USA; SAINT Users Manual (1996), Version 4.050, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, Wisconsin, USA.
- [10] M. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192–197; I. D. Brown, D. Altermatt, *ibid.* **1985**, 41, 244–247.

## Über einen neuen kationischen Dominoprozeß zum (±)-Ulein

Monika H. Schmitt und Siegfried Blechert\*

Professor Ekkehard Winterfeldt zum 65. Geburtstag gewidmet

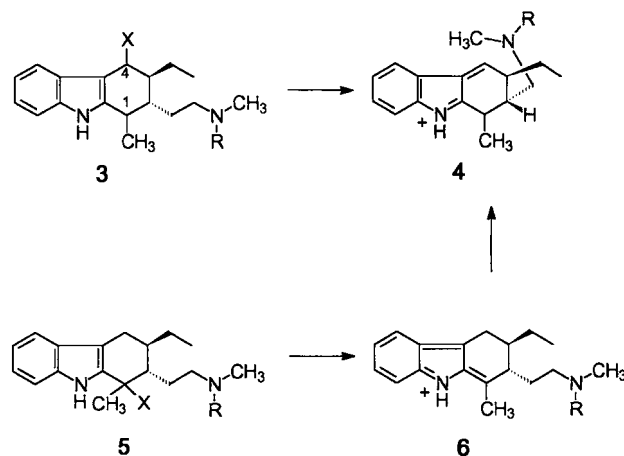
Dominoprozesse spielen in der organischen Synthese eine wichtige Rolle.<sup>[1]</sup> Dabei sind kationisch induzierte Prozesse sowohl in der organischen Synthese als auch in der Biosynthese von erheblicher Bedeutung. Wir berichten hier über eine neuartige kationische Kaskadenreaktion (Schema 1), die wir zur ste-



Schema 1. Kationisch induzierte Umsetzung von 1 zu Ulein 2.

reoselektiven Synthese des Uleins genutzt haben und die unter Umständen auch zum Aufbau von Strychnosalkaloiden interessant sein könnte.

Für Uleinalkaloide wie Ulein 2, die wie Strychnosalkaloide ein Azocino[4,3-*b*]indolgerüst aufweisen, sind zahlreiche Synthesen bekannt.<sup>[2]</sup> Die meisten Konzepte, bei denen auf einer späten Stufe eine Carbocyclisierung (Bildung der C-1/C-9a- oder C-4/C-4a-Bindung) verwendet wird, liefern allerdings die 3-*epi*-Verbindungen. Zur Synthese von 2 planten wir deshalb eine Heterocyclisierung von der Rückseite der Ethylgruppe unter Ausbildung des Piperidinrings. Der Ringschluß sollte über ein Iminiumion des Typs 4 (Schema 2) erfolgen und damit die gewünschte Konfiguration an C-3 sicherstellen. Die Bildung eines solchen Kations könnte aus 3 durch Austritt einer geeigneten Fluchtgruppe X leicht möglich sein und wurde bei verwandten Systemen vielfach synthetisch genutzt.<sup>[3]</sup> Wir vermuteten, daß sich ein derartiges Iminiumion auch über eine Fluchtgruppe an C-1 (Ulein-Nomenklatur) bilden könnte. Das aus 5 herge-



Schema 2. Mögliche Wege zum vinylogenen Iminiumsalz 4.

[\*] Prof. Dr. S. Blechert, Dipl.-Chem. M. H. Schmitt  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/31423619  
E-mail: sibl@wap0105.chem.tu-berlin.de