

- ($[M^+ - HF - H]$, 36), 220 (21), 192 (9), 178 (30), 165 ($[M^+ - Ph]$, 19), 164 ($[M^+ - PhH]$, 18), 127 (64), 115 (15), 112 (10), 95 (13), 77 (Ph^+ , 21), 51 (16); $C_{16}H_{12}F_2$ (242.27): (ber.) C 79.32%, H 4.99%, (gef.) C 79.17%, H 4.84%. – **5a**: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.66–7.75 (m, 4H, H-Ph), 7.36–7.50 (m, 6H, H-Ph), 3.58 (d, 1H, $^2J(H,H)$ = –11.5 Hz, H-C4), 3.44 (d, 1H, $^2J(H,H)$ = –11.5 Hz, H-C4); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 140.1 (s), 139.5 (s), 131.0 (s, Cl), 129.7 (d), 128.6 (d), 128.4 (d), 128.3 (d), 126.9 (d), 126.1 (d), 123.4 (s, C2), 71.8 (s, C3), 47.5 (t, C4); MS (70 eV): m/z (%) 278, 276, 274 ($[M^+]$, < 0.5, 2, 3), 242, 240 ($[M^+ - Cl]$, 6, 20), 241, 239 ($[M^+ - Cl]$, 33, 100), 240, 238 ($[M^+ - HCl]$, 20, 6), 205 ($[M^+ - Cl] - 2Cl$), 15), 204 ($[M^+ - 2Cl]$, 48), 203 ($[M^+ - Cl - HCl]$, 84), 202 ($[M^+ - 2HCl]$, 57), 105 (19), 101 (34), 89 (10), 77 (Ph^+ , 28), 65 (13), 51 (18), 39 (13), 36 (29); $C_{16}H_{12}Cl_2$ (275.18): (ber.) C 69.84%, H 4.40%; (gef.) C 69.90%, H 4.46%. – **5b**: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.25–7.60 (m, 10H, H-Ph), 2.96 (ddd, 1H, $^2J(H,H)$ = –9.8 Hz, $^4J(H,F)$ = 11.2 Hz, $^3J(H,F)$ = 6.4 Hz, H-C4), 2.80 (ddd, 1H, $^2J(H,H)$ = –9.8 Hz, $^4J(H,F)$ = 15.6 Hz, $^3J(H,F)$ = 3.8 Hz, H-C4); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 144.8 (dd, $^1J(C,F)$ = –350 Hz, $^2J(C,F)$ = 20 Hz, C2), 121.3 (dd, $^2J(C,F)$ = 17 Hz und $^3J(C,F)$ = 8 Hz, Cl), 97.7 (dd, $^1J(C,F)$ = –212 Hz, $^2J(C,F)$ = 24 Hz, C3), 37.6 (t, t'', $^3J(C,F)$ und $^4J(C,F)$ = 22 Hz, J(C,H) = 145 Hz, C4); ^{19}F -NMR (282.4 MHz, $CDCl_3$ und $CFCl_3$): δ = –104.2 (ddd, 1F, $^3J(F,F)$ = 6.1 Hz, $^4J(H,F)$ = 15.6 Hz, $^3J(H,F)$ = 11.2 Hz, F-C2), –150.6 (,,dd'', 1F, $^3J(F,F)$ = 6.1 Hz, F-C3) (aus ^{19}F - 1H -Entkopplungsexperiment). – **8**: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.27–7.24 (m, 4H), 7.13–7.00 (m, 6H), 2.58 (dd, 1H, $^2J(H,H)$ = –7.7 Hz, $^4J(H,F)$ = 3.4 Hz), 2.39 (d, 1H, $^2J(H,H)$ = –7.7 Hz); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 139.3 (s), 132.8 (s), 131.1 (d, breit), 128.7 (d), 128.2 (t, $^1J(C,F)$ = –295 Hz), 128.1 (d), 128.0 (d), 127.9 (d), 127.8 (d), 45.3 (t, $^2J(C,F)$ = 25 Hz), 38.4 (s), 23.5 (t, $^1J(C,H)$ = 164 Hz); ^{19}F -NMR (282.4 MHz, $CDCl_3$ und $CFCl_3$): δ = –51.1 (d, 1F, $^2J(F,F)$ = –160.4 Hz, $^4J(H,F)$ = 2.9 Hz), –44.3 (d, 1F, $^2J(F,F)$ = 160.0 Hz); MS (70 eV): m/z (%) 358, 356 ($[M^+]$, 3, 2), 279, 277 ($[M^+ - Br]$, 22, 36), 242 ($[M^+ - Br - Cl]$, 16), 241 ($[M^+ - HBr - Cl]$, 79), 222 ($[M^+ - HBr - Cl - F]$, 26), 221 ($[M^+ - HBr - HCl - F]$, 71), 220 (44), 202, 200 ($[M^+ - Br - Ph]$, 9, 11), 201, 199 ($[M^+ - HBr - Ph]$, 37, 100), 192 (36), 191 (41), 189 (20), 165 (22), 164 (76), 127 (31), 115 (10), 111 (10), 110 (22), 103 (14), 95 (12), 89 (16), 77 (23), 63 (13), 51 (15); $C_{16}H_{12}BrClF_2$ (357.62): (ber.) C 53.74%, H 3.38%, (gef.) C 53.80%, H 3.45%. – **9**: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.67–7.80 (m, 6H), 7.51–7.45 (m, 2H), 7.41–7.35 (m, 1H), 1.57 (s, 2H); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 133.6 (s, 130.0 (d), 129.8 (s), 129.6 (d), 129.0 (d), 128.8 (d), 125.6 (d,,d'', $^3J(C,F)$ = 5 Hz), 115.2 (s), 110.3 (s), 6.6 (t), Trifluormethylkohlenstoffatom wurde nicht gefunden; MS (70 eV): m/z (%) 261 ($[M^+ + 1]$, 17), 260 (M^+ , 100), 259 ($[M^+ - H]$, 43), 192 (16), 191 ($[M^+ - CF_3]$, 91), 190 (22), 189 (48), 173 (18), 165 (14), 115 (4), 95 (10). – **10**: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.62–7.70 (m, +,,d'', 4H, 2H an (*p*-Methoxyphenyl mit J = 8.8 Hz und 2H an Phenyl), 7.40–7.47 (m, 2H, H-Ph), 7.25–7.33 (m, 1H, H-Ph), 6.96–7.02 (,,d'', 2H, J = 8.8 Hz, andere 2H an (*p*-Methoxyphenyl), 3.83 (s, 3H, H_3C -O), 1.50 (s, 2H, H_2C -C); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.8 (s, C_{Ar} -O), 131.2 (d), 130.5 (s), 129.3 (d), 128.6 (d), 127.7 (d), 123.1 (s), 114.2 (d), 111.4 (s, Cl/C_2), 108.7 (s, C_2/C_1), 55.3 (q, CH_3O), 6.3 (t, $^1J(C,H)$ = 165.7 Hz, C3); MS (70 eV): m/z (%) 223 ($[M^+ + 1]$, 19), 222 ($[M^+]$, 100), 221 ($[M^+ - H]$, 18), 207 ($[M^+ - Me]$, 47), 191 ($[M^+ - OMe]$, 15), 179 (29), 178 ($[M^+ - HOMe - CH_2]$, 79), 176 (14), 177 (13), 152 (18), 89 (13), 76 (13), 63 (11), 40 (46); HR-MS: (gef.) 222.1025 für $C_{16}H_{14}O$. – **13a** und **13b**: Aus einer Mischung der Isomere angegeben: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.15–7.70 (m, 18H, H-Ar), 5.89 (s, 1H, *cis*-H-C4 des Nebenisomers **13b**), 5.50 (s, 1H, *trans*-H-C4 des Nebenisomers **13b**), 5.84 (s, 1H, *cis*-H-C4 des Hauptisomers **13a**), 5.40 (s, 1H, *trans*-H-C4 des Hauptisomers **13a**); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 119.6 (t, C4 des Nebenisomers **13b**), 117.9 (t, C4 des Hauptisomers **13a**). – **14a** und **14b**: Als eine Mischung der Isomere angegeben: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.20–7.60 (m, H-Ar), 6.80–7.00 (m, H-Ar) (nicht zugeordnet); 5.80 (s, 1H, H-C4 des Nebenisomers **14a**), 5.35 (s, 1H, H-C4 des Nebenisomers **14a**), 3.73 (s, 3H, H_3C -O); 5.70 (s, 1H, H-C4 des Hauptisomers **14b**), 5.26 (s, 1H, H-C4 des Hauptisomers **14b**), 3.75 (s, 3H, H_3C -O); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = (Signale aromatischer Kohlenstoffatome nicht zugeordnet); **14a**: 117.0 (t, C4), 113.9 (d, C3'C' von Ar), 55.2 (q, CH_3); **14b**: 115.2 (t, C4), 113.5 (d, C3' + C5' von Ar), 55.2 (q, CH_3); MS (70 eV): m/z (%) 306, 304 ($[M^+]$, 16, 27), 271, 269 ($[M^+ - Cl]$, 19, 52), 270 (13), 258 (20), 234 ($[M^+ - 2Cl]$, 27), 233 (21), 224 (16), 223 (100), 219 (12), 208 (15), 203 (12), 192 (15), 190 (10), 189 (17), 178 (11), 145 (19), 122 (12), 116 (10), 115 (47), 91 (11); HR-MS: (gef.) 304.0429, (ber.) 304.0422 für $C_{17}H_{14}Cl_2O$. **14a** wurde zusätzlich auf unabhängigen Weg hergestellt.
- [13] a) W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6162; b) L. Xu, F. Tao, *Synth. Commun.* **1988**, 2117; c) D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 65; d) D. Seyferth, R. Lambert, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 21.
- [14] a) G. L. Closs, P. E. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2452; b) M. Christl, R. Stangl, H. Jelinek-Fink, *Chem. Ber.* **1992**, 123, 485; c) K. A. Nguyen, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3835.
- [15] R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coms, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1356; siehe auch: F. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, 40, 306, zit. Lit.
- [16] Wir danken Professor R. Boese, Universität Essen, für die Röntgenstrukturbestimmung von **8**: Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-179“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [17] Tetrahalogenyclopropan **8** wurde durch eine Reaktionssequenz ausgehend von käuflicher Chlordifluorestsäure synthetisiert. Behandlung mit Natriumhydroxid ergab das entsprechende Natriumsalz, das mit Phenylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht wurde und Chlordifluormethylphenylketon [18] in 87% Ausbeute lieferte. Eine Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid ergab α -(Chlordifluormethyl)styrol (Ausbeute: 71%). Die Addition von Bromphenylcarben, generiert durch Behandlung von Benzalbromid mit Kalium-*tert*-butanolat, ergab **8** und das entsprechende *trans*-Isomer in sehr niedriger Ausbeute. Die Isomere wurden durch mehrere Schritte gereinigt und schließlich über HPLC getrennt.
- [18] T. Ando, F. Namigata, M. Kataoka, K. Yachida, W. Funasaka, *Bull. Chem. Soc.* **1967**, 40, 1275.
- [19] Auch das Verhältnis von arylsubstituierten Butadienen zu den Cyclobutenen war ca. 20:80, in guter Übereinstimmung mit den zuvor bestimmten Verhältnissen von **2** und **5**.
- [20] Dipolare Resonanzformeln wurden schon als Zwischenstufen in Dihalogencarbenadditionen an Alkene vorgeschlagen: P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5430; W. von E. Doering, W. A. Henderson, Jr., *ibid.* **1958**, 80, 5274.
- [21] Während der Reaktion von Dihalogencarben mit Cyclopropan **1** hat die Spannungsenergie vermutlich einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Infolge der Freisetzung von Spannungsenergie sollte ein intermedialer Zwitterion energetisch niedriger liegen als das Cyclopropan **1**. Eine Stabilisierung des Übergangszustandes kann durch Ringöffnung und vollständiger Abgabe der Spannung des Cyclopropanring unter gleichzeitiger Bildung von konjugierten Doppelbindungen erreicht werden. Im Gegensatz dazu führt der Ringschluß von **7** zu einem geminalen Dichlorbicyclobutan und einem anfänglichen Anstieg der Spannungsenergie. Sobald jedoch die bicyclische Verbindung **3** gebildet ist, tritt die unvermeidliche CCA-Umlagerung ein, wobei eine beträchtliche Menge der zuvor aufgebauten Spannungsenergie abgegeben wird.
- [22] Neben Cyclobuten **5** wurden die Kupplungsprodukte *meso*- und (*R,S*)-2,2'-Dichlor-1,1',3,3'-tetraphenylbi[cyclobut-1-en-3-yl] isoliert.

$Co_2(O_3PCH_2PO_3) \cdot H_2O$: ein neuartiges mikroporöses Diphosphonat mit anorganischem Gerüst und kohlenwasserstoffbedeckten, hydrophoben Kanälen**

Douglas L. Lohse und Slavi C. Sevov*

Mikroporöse Festkörper sind als Molekularsiebe, Katalysatoren, Ionenaustauscher und Sensormaterialien von großer Bedeutung.^[1] Die intensive Beschäftigung mit neuen Systemen und Synthesemethoden hat zur Entdeckung neuartiger Materialien geführt, deren Porengrößen sich einstellen lassen und die verbesserte Aciditäten sowie höhere thermische Stabilität aufweisen. Trotz der Vielzahl unterschiedlicher mikroporöser Festkörper haben alle außer zwei hydrophile Kanäle. Die beiden Ausnahmen sind die Methylphosphonate von Aluminium und Kupfer.^[2] Solche Phosphonate und Diphosphonate von Übergangs- und Hauptgruppenmetallen haben während der letzten Jahre ebenfalls viel Aufmerksamkeit erregt.^[3–6] Sie bestehen aus anorganischen Schichten oder Ketten, die entweder mit dem

[*] Prof. S. C. Sevov, D. L. Lohse
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Telefax: Int. + 219/631-6652
E-mail: ssevov@nd.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (DMR-9701550).

Phosphonat „beschichtet“ und über schwache intermolekulare Kräfte^[3] oder kovalent über Diphosphonatgruppen verknüpft sind.^[4, 5] Viele dieser Diphosphonate^[5] und ein Monophosphonat, ein Aminomethylphosphonat,^[6] gleichen offenen Gerüststrukturen mit hydrophoben Kanälen, doch sind die Ketten und Schichten dieser „Gerüste“ über organische Gruppen miteinander verbunden. Die Al- und Cu-Methylphosphonate sind die einzigen Phosphonate, die mikroporös sind, ein ausschließlich anorganisches dreidimensionales Gerüst aufweisen, d.h. aus einem Metall-Sauerstoff-Phosphor-Netzwerk bestehen, und hydrophobe Kanäle enthalten.^[2]

Wir berichten hier über die Synthese und Struktur des ersten mikroporösen Diphosphonats mit anorganischem Gerüst und hydrophoben Kanälen. Die Kanäle im anorganischen Gerüst haben hydrophobe Wände, die aus Methylengruppen aufgebaut sind. Die Titelverbindung wurde zuerst in einer Hydrothermal-synthese erhalten, bei der Cobaltboro(methylen)diphosphonat-Analoga des kürzlich synthetisierten mikroporösen Cobaltborophosphats $\text{Co}_2\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) \cdot (\text{enH}_2)$ ^[7] (en = Ethylen diamin) hergestellt werden sollten. Dazu enthielt die Synthesemischung $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, Borsäure, Ethylen diamin, ein Bortrifluorid-Ethylamin-Addukt sowie Methylen diphosphonsäure (anstelle von Phosphorsäure). Statt des gewünschten Produkts wurden aber sehr kleine, blättchenartige Kristalle der himmelblauen Verbindung $\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Um größere Einkristalle zu bekommen, wiederholten wir die Synthese, wobei wir zu einem sehr verdünnten Reaktionsgemisch etwas von dem zuvor erhaltenen Produkt gaben (Details siehe *Experimentelles*).

Die Struktur der Verbindung wurde röntgenographisch an Einkristallen bestimmt (siehe *Experimentelles*). Die monokline Struktur hat eine offene Gerüststruktur mit Kanälen, die sich entlang der *c*-Achse erstrecken (Abb. 1), und sie enthält zwei

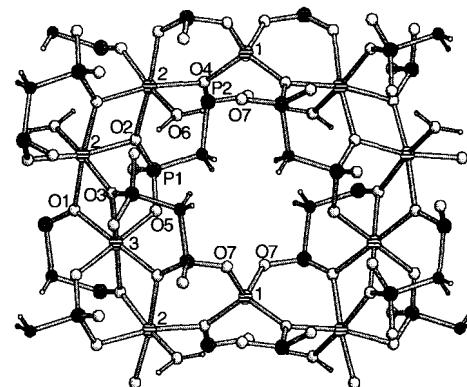


Abb. 2. Detaillierte Ansicht der Kanäle entlang der *c*-Achse (die *b*-Achse verläuft im Bild senkrecht): C schwarz, P dunkelgrau, Co liniert, O hellgrau, H kleinste Kreise. Die „rechteckige“ Form der Kanäle wird durch CH_2 -Gruppen (kurze Achse) und Sauerstoffatome (lange Achse) definiert. Die an Co_2 gebundenen Wassermoleküle sind ebenfalls gezeigt. Die Cobaltzentren sind nur mit Zahlen gekennzeichnet. Wichtige mittlere Bindungslängen [\AA]: Co1-O ($4 \times$) 1.978, Co2-O ($6 \times$) 2.106, Co3-O ($6 \times$) 2.102, P1-O ($3 \times$) 1.524, P2-O ($3 \times$) 1.534, C-P ($2 \times$) 1.808, O6-H ($2 \times$) 1.00, C-H ($2 \times$) 1.02.

eder hat mit zwei Co_2 -Oktaedern zwei parallele, gemeinsame Kanten ($\text{O}1, \text{O}3$), während jeder Co_2 -Oktaeder zwei gemeinsame Kanten mit einem Co_2 -Oktaeder ($2 \times \text{O}2$) und einem Co_3 -Oktaeder hat, die in spitzem Winkel aufeinander zulaufen. Zusätzlich haben die Co_2 -Oktaeder eine gemeinsame Ecke mit dem Co_1 -Tetraeder ($\text{O}4$). Die sechste Ecke des Co_2 -Oktaeders ($\text{O}6$) wird von einem Wassermolekül besetzt, die zwei verbleibenden Ecken des Co_3 -Oktaeders ($2 \times \text{O}5$) werden von Sauerstoffatomen der Phosphonatgruppen eingenommen. Die Co_1 -Tetraeder verbinden die Zickzack-Ketten an Stellen, wo sie diesen nahe sind (Abb. 1). Dies geschieht über zwei gemeinsame Ecken ($2 \times \text{O}4$) mit zwei Co_2 -Oktaedern von verschiedenen Ketten; dabei werden Schichten aus Cobaltpolyedern gebildet (Abb. 3). Die verbleibenden beiden Ecken des Co_1 -Tetraeders sind von Atomen der Phosphonatgruppen besetzt. Die Cobaltpolyeder-schichten sind miteinander durch Sauerstoff-Phosphor-Sauerstoff-Bindungen verknüpft, so daß ein dreidimensionales, ausschließlich anorganisches Gerüst entsteht (Abb. 3). Das

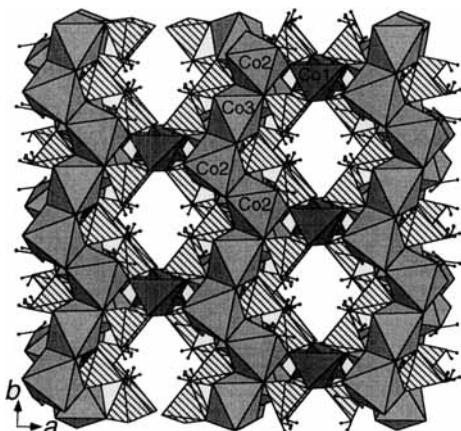


Abb. 1. Ansicht der Struktur von $\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang der *c*-Achse der monoklinen Elementarzelle. Die Co_2O_6 -Oktaeder und die CoO_4 -Tetraeder sind hell- bzw. dunkelgrau schattiert. Die Tetraeder der O_3PC -Gruppen mit gemeinsamem C-Atom sind liniert. Die C-H-Bindungen der CH_2 -Gruppen, die die Wände der hydrophoben Kanäle bilden, sind ebenfalls gezeigt. Zickzack-Ketten aus Oktaedern verlaufen entlang der *b*-Achse; die Ketten sind über die Cobalttetraeder zu Schichten verbunden (Näheres siehe Text).

tetraedrisch ($\text{Co}1$) sowie zwei oktaedrisch koordinierte Cobaltzentren ($\text{Co}2, \text{Co}3$) (Abb. 2). Die Koordinationspolyeder der oktaedrisch umgebenen Zentren $\text{Co}2$ ($\text{O}1, \text{O}2, \text{O}3, \text{O}4, \text{O}6$) und $\text{Co}3$ ($\text{O}1, \text{O}1, \text{O}3, \text{O}3, \text{O}5, \text{O}5$) haben gemeinsame Kanten und bilden gegeneinander verschobene („nicht in Phase befindliche“) Zickzack-Ketten entlang der *b*-Achse. Jeder $\text{Co}3$ -Oktaeder

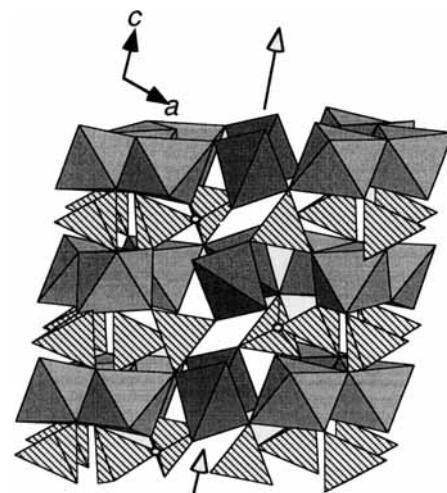


Abb. 3. Ansicht der Struktur entlang der *b*-Achse. CoO -Tetraeder (dunkelgrau) und CoO -Oktaeder (hellgrau) sind über O-P-O-Bindungen (die linierten Tetraeder sind O_3PC -Tetraeder) zu einem dreidimensionalen anorganischen Gerüst verbunden. Die Kohlenstoffatome sind mit kleinen offenen Kreisen angedeutet. Die Pfeile mit nichtgefüllten Spitzen zeigen die Richtung der Kanäle an.

P1-Tetraeder hat mit zwei Co2- und einem Co3-Oktaedern einer Schicht gemeinsame Sauerstoffzentren (O2 und O5) und mit einem Co2- und einem Co3-Oktaedern (O1) der Nachbarschicht. Das P2-Tetraeder hat gemeinsame, von Sauerstoff besetzte Ecken mit einem Co2- und einem Co3-Oktaedern (O3) und einem Co1-Tetraeder (O7) einer Schicht sowie mit einem Co2-Oktaedern und einem Co1-Tetraeder (O4) einer anderen Schicht. So ist das Netzwerk aus Cobalt, Phosphor und Sauerstoff über kovalente Bindungen fest verknüpft.

Die Co-O-Abstände betragen 1.963(5) und 1.992(5) Å im Tetraeder und liegen zwischen 2.033(6) und 2.196(5) Å im Oktäder (der kürzeste Abstand ist der zum Wassermolekül), was gut mit den erwarteten Werten übereinstimmt. Die zwei O_3PC -Tetraeder von $[O_3PCH_2PO_3]^{4-}$ haben eine vom Kohlenstoffatom der Methylengruppe besetzte gemeinsame Ecke; der P-C-P-Winkel beträgt 116.3(4)° (die entsprechenden P-C-H- und H-C-H-Winkel liegen zwischen 101 und 116°, weisen aber wie erwartet viel größere Standardabweichungen auf). Die P-O-Abstände liegen zwischen 1.513(5) und 1.554(5) Å, und die zwei P-C-Abstände sind mit 1.821(8) und 1.796(8) Å im für Phosphonate normalen Bereich. Vier der sieben verschiedenen Sauerstoffatome haben Bindungen zu drei Nachbaratomen (O1, O2, O3, O4), zwei zu zwei Nachbaratomen (O5, O7). Das verbleibende Sauerstoffatom ist Teil des Wassermoleküls (O6), welches an das Co2-Zentrum koordiniert ist. Kurze Abstände von 2.646(9) (O6-O5) und 2.719(9) Å (O6-O7) zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und den zwei zweifach gebundenen Sauerstoffatomen weisen auf das Vorliegen von Wasserstoffbrücken zwischen diesen Atomen hin.

Der Kanalquerschnitt hat die Form eines deutlich gestreckten Rechtecks (Abb. 1 und 2) mit einer kurzen Achse der Öffnung von ca. 4.3 Å, die primär von den Methylengruppen vorgegeben wird (Abstand von Methylengruppe zu Methylengruppe). Die Verbindung kann als anorganischer, mikroporöser Festkörper angesehen werden, der mit den hydrophoben CH_2 -Gruppen beschichtete Kanäle hat. In die Kanäle weisen auch die zweifach gebundenen Sauerstoffatome O5 und O7 sowie das Sauerstoffatom des Wassermoleküls, O6. Sie liegen mit Abständen von ca. 3.5, 3.1 und 3.1 Å weit vom Kanalzentrum entfernt und bilden die Kanalgrenze entlang der langen Achse der Öffnung. Diese einzigartige Anordnung hydrophober und hydrophiler Einheiten, die die Kanalwände bedecken, könnte interessant für die Absorption kleiner flacher Moleküle sein, die hydrophobe (Kohlenwasserstoffgerüst) sowie hydrophile Bereiche (funktionelle Gruppen) aufweisen.

Die für die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff durchgeführte Elementaranalyse (M-H-W-Labore) ergaben Anteile von 4.8 bzw. 1.19 Gew.-% (berechnete Werte 3.9 bzw. 1.29 Gew.-%). Ein diffuses Reflexionsspektrum der Verbindung zeigt eine starke Absorptionsbande zwischen 500 und 650 nm. Thermogravimetrischen Untersuchen zufolge tritt nach Erhitzen der Verbindung auf über 350 °C ein Gewichtsverlust von ca. 4.5% auf, was mit der Abspaltung des größten Teils des in der Struktur gebundenen Wassers in Einklang ist (berechneter Wert 5.8 Gew.-%). Vor und nach der Dehydratisierung aufgenommene IR-Spektren bestätigen dies. Das vor dem Aufheizen erhaltene Spektrum enthält eindeutig die Banden der charakteristischen P-O-, C-H- und Wasserschwingungen in den Bereichen 1000–1200, 2800–3000 bzw. 3200–3600 cm⁻¹, während ein danach erhaltenes Spektrum keine auf Wasser hinweisenden Banden zeigt.

Die Struktur der Verbindung bleibt dem Röntgenbeugungsmuster zufolge bis ca. 500 °C unverändert. Die Guinier-Pulveraufnahmen, die von erhitzten Proben erhalten wurden, weisen auf eine gute Kristallinität hin und stimmen sehr gut mit dem

Pulverdiagramm überein, das mit den Daten der verfeinerten, wasserhaltigen Struktur berechnet wurde. Die Reflexe konnten für denselben Strukturtyp analog indiziert werden, und die Gitterparameter waren nur geringfügig kleiner als die der ursprünglichen Elementarzelle. Dies weist klar darauf hin, daß das Gerüst der Struktur bei den genannten Temperaturen (siehe *Experimentelles*) intakt bleibt. Ebenso wird in Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Wassermoleküle wahrscheinlich durch die Kanäle aus der Struktur entfernt werden können, deutlich, daß diese Kanäle Moleküle aufnehmen können, zumindest, wenn diese die Größe von Wasser haben. Die Dehydratisierung ist irreversibel, was höchstwahrscheinlich auf die Hydrophobie der Kanäle zurückzuführen ist. Die Wassermoleküle werden von den Kanalwänden abgestoßen, so daß sie diese nicht benetzen können.

Wir konnten zeigen, daß hydrophobe, mikroporöse Festkörper aus Metalldiphosphonaten zugänglich sind. Das anorganische Gerüst bedingt die gute thermische Stabilität der Verbindung. Die Poren haben deutlich kleinere Öffnungen als konventionelle mikroporöse Verbindungen, sollten aber zur Aufnahme kleiner, flacher und hydrophober Moleküle geeignet sein, deren Größen denen von Wasser, Ethylen und sogar Benzol ähneln. Ähnliche Verbindungen mit größeren Öffnungen könnten bei Verwendung geeigneter hydrophober Template bei der Synthese entstehen.

Experimentelles

$Co_2(O_3PCH_2PO_3) \cdot H_2O$ wurde ursprünglich in einer Hydrothermalsynthese mit einer Mischung aus $Co(NH_3)_6Cl_3$, Borsäure, Methylendiphosphonsäure, Ethyldiamin, $BF_3 \cdot CH_3CH_2NH_2$ (alle von Aldrich) und Wasser im Molverhältnis 0.25:1:1:1:50 hergestellt (Zielverbindung war ein Cobaltborophosphat mit offener Gerüststruktur). Nach dem Homogenisieren wurde die Mischung in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven gefüllt und vier Tage auf 190 °C erhitzt. Sehr kleine, blaue, blättchenartige Partikel entstanden als einziges festes Produkt. Diese wurden isoliert und mit Wasser gewaschen. Die Verbindung enthielt kein Bor, die genaue Zusammensetzung war zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt. Eine zweite Reaktion, die unter Verwendung von HF anstelle von Bortrifluorid und ohne Borsäure durchgeführt wurde, lieferte dasselbe Produkt, allerdings waren die Kristalle auch diesmal für röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen zu klein. Um größere Kristalle zu erhalten, wurde das gewaschene Produkt der vorangegangenen Reaktion zu einer sehr verdünnten Mischung der Reaktanten ($Co(NH_3)_6Cl_3$, Methylendiphosphonsäure, Ethyldiamin, HF und Wasser im molaren Verhältnis 0.25:1:1:1:200) gegeben, damit diese als Kristallisationskeime für größere Kristalle fungieren könnten. Das so erhaltenen Produkt enthielt tatsächlich viel größere Kristalle, die für Röntgenstrukturanalysen verwendet wurden. Nachdem die Kristallstruktur und die Stöchiometrie der Verbindung bestimmt waren, wurde sie auf rationelle Weise mit einer Mischung aus $CoCO_3 \cdot H_2O$, Methylendiphosphonsäure, HF und Wasser im Molverhältnis 2:1:1:50 hergestellt, wobei sich die Verbindung unter sauren Bedingungen leicht und in hohen Ausbeuten bildete.

Strukturbestimmung: Die Datensammlung erfolgte an einem Einkristall der Größe $0.1 \times 0.05 \times 0.01$ mm³ auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter $Mo_K\alpha$ -Strahlung bei 21 °C (ω -2 θ -Scans, $2\theta_{max} = 50^\circ$, ein Bereich von $\pm h, k, \pm l$ wurde abgetastet, 2322 gemessene, davon 1164 unabhängige Reflexe mit $R_{\text{d}} = 0.07$). Nach Lorentz- und Polarisationskorrekturen war der Datensatz mit den Raumgruppen $C2/c$ und Cc in Einklang. Der Wilson-Plot wies auf eine zentrosymmetrische Raumgruppe hin, so daß $C2/c$ gewählt wurde. Mit Direkten Methoden ließen sich die drei Cobalt- und die zwei Phosphorzentren lokalisieren. Nachfolgende Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 gefolgt von Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXTL-V5.0-Programmpaket) lieferten die Lagen der Sauerstoff- und Kohlenstoffzentren. Die vier Wasserstoffzentren wurden unter Beschränkung möglicher Positionen auf erlaubte O-H- und C-H-Abstände verfeinert. Die Verfeinerung der Cobalt-, Phosphor- und Sauerstoffzentren mit anisotropen thermischen Parametern sowie die Verfeinerung der Kohlenstoff- und Wasserstoffzentren mit isotropen thermischen Parametern konvergierte mit $R1/wR2 = 0.0456/0.1028$ für 906 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma I$ und 122 Parametern. Kristalldaten: monoklin, $C2/c$, $a = 18.820(4)$, $b = 8.246(2)$, $c = 8.916(2)$ Å, $\beta = 106.68(3)^\circ$, $V = 1325.4(5)$ Å³ nach Guinier-Messungen mit Si als internem Standard und $Cu_{K\alpha 1}$ -Strahlung, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.085$ g cm⁻³, $\mu = 54.81$ cm⁻¹, Restelektronendichte = $+0.85/-0.94$ e Å⁻³ bei 1.14/1.27 Å Abstand von Co_3/Co_1 ; Kristalldaten einer Probe, die zwei Tage auf 480 °C aufgeheizt wurde: monoklin, $C2/c$, $a = 18.67(1)$, $b = 8.159(3)$, $c = 8.665(7)$ Å, $\beta = 106.29(3)^\circ$, $V = 1267(1)$ Å³ nach Guinier-Messungen mit Si als internem Standard und $Cu_{K\alpha 1}$ -Strahlung. Weite-

re Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406176 angefordert werden.

Eingegangen am 12. Dezember 1996,
veränderte Fassung am 17. Februar 1997 [Z 9880]

Stichworte: Cobalt · Mikroporosität · Strukturaufklärung · Phosphonate · Zeolithanaloga

- [1] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756; C. Y. Ortiz-Avila, C. Bhardwaj, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2499; B. Z. Wan, R. G. Anthony, G. Z. Peng, A. Clearfield, *J. Catal.* **1994**, *101*, 19; J. L. Snover, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 765; G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, A. Peraio, *Solid State Ionics* **1992**, *58*, 339; J. L. Colon, C. Y. Yang, A. Clearfield, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5777; G. Cao, H. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420; D. Deniaud, B. Schollorn, D. Mansuy, J. Rouxel, P. Battioni, B. Bujoli, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 995.
 - [2] K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2335; K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1033; K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1199; J. L. Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4885.
 - [3] J. Zubietia, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 153; A. Clearfield, *ibid.* **1990**, *10*, 89; H. Byrd, A. Clearfield, D. Poojary, K. P. Reis, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2239; P. Gendraud, M. E. de Roy, J. P. Besse, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6108; K. J. Martin, P. J. Squatrito, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 7; L. J. Sawers, V. J. Carter, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, P. A. Wright, B. E. Gore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3159; A. Cabeza, M. A. G. Aranda, F. M. Cantero, D. Lozano, M. Martinez-Lara, S. Bruque, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 181; D. M. Poojary, D. Grohol, A. Clearfield, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1508; D. M. Poojary, A. Cabeza, M. A. G. Aranda, S. Bruque, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1468.
 - [4] V. Soghomonian, R. Diaz, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, J. Zubietia, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4460.
 - [5] D. M. Poojary, B. Zhang, P. Bellinghausen, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5254; D. M. Poojary, B. Zhang, P. Bellinghausen, A. Clearfield, *ibid.* **1996**, *35*, 4942; V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubietia, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 223; R. LaDuka, D. Rose, J. R. D. DeBord, R. Haushalter, C. J. O'Connor, J. Zubietia, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 408; G. Bonavia, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, J. Zubietia, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5603; G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1357.
 - [6] S. Drumel, P. Janvier, B. Bujoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1051.
 - [7] S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2630.

Angucyclinone über enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen zwischen (S)-2-(*p*-Tolylsulfinyl)-1,4-naphthochinon und substituierten, racemischen Vinylcyclohexenen**

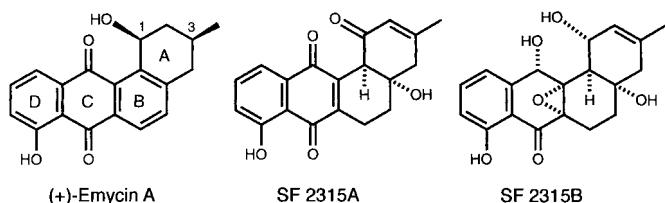
Angucycline sind eine große Gruppe natürlich vorkommender mikrobieller Chinone^[1] mit einem breiten biologischen Aktivitätsspektrum^[2]. Gemeinsam ist diesen Antibiotika das

[*] Dr. M. C. Carreño, Dr. A. Urbano
Departamento de Química Orgánica (C-I), Universidad Autónoma
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Telefax: Int. +1/3973966
E-mail: carmen.carrenno@uam.es

Prof. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie, UA 424, Université Louis Pasteur
F-67070 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Grant PB95-0174) gefördert.

Benz[a]anthracen-Gerüst der Decaketide^[3] sowie eine Methylgruppe an C3 und eine Sauerstofffunktion an C1. Die strukturellen Unterschiede liegen hauptsächlich im aromatischen oder hydroaromatischen Charakter des A- und/oder B-Rings. Einige Vertreter der Angucyclinon-Antibiotika sind (+)-Emycin A, SF 2315A und SF 2315B.



Wegen ihrer anspruchsvollen Strukturen und vielseitigen biologischen Aktivitäten hat man sich intensiv mit der Synthese dieser Verbindungen befaßt;^[4] es existieren mehrere Totalsynthesen.^[5] Die universellste Strategie für einen regioselektiven Aufbau des gewinkelten tetracyclischen Gerüsts besteht in der Diels-Alder-Reaktion eines substituierten Naphthochinons mit einem Vinylcyclohexen. Sulikowski et al. berichteten über leistungsfähige asymmetrische Synthesen mit entsprechend funktionalisierten chiralen Dienen, die sie aus (–)-Chinasäure gewannen.^[5d, e] Larsen et al. setzten chirale Katalysatoren für die Cycloaddition ein und erreichten so eine kinetische Racematspaltung der Dienkomponente.^[5f] Eine asymmetrische Synthese mit chiralen Dienophilen gab es unseres Wissens noch nicht.

Wir setzten bereits enantiomerenreine Sulfinylchinone als Dienophile ein.^[6] Mit dem Sulfoxid ließ sich die Regiochemie steuern sowie eine *endo*- und eine π -faciale Selektivität bei Cycloadditionen mit einer Vielzahl von Dienen erreichen. Eine Domino-Reaktion aus einer Diels-Alder-Cycloaddition, gefolgt von einer pyrolytischen Sulfoxid-Eliminierung^[7] eignete sich als Eintopfreaktion für die Herstellung enantiomerenreiner polycyclischer Dihydrochinone. Diese Reaktionsfolge sollte sich auf die Synthese der Angucyclinone übertragen lassen, sofern entsprechend substituierte Vinylcyclohexene wie **2** (Schema 1) diastereoselektiv reagieren. Wir berichten hier erstmals über einen enantioselektiven Zugang zu Angucyclinonen, bei dem das homochirale Sulfinylchinon **1** zwischen beiden Seiten eines racemischen Vinylcyclohexens mit einem sperrigen Alkoxy-Substituenten in Allylstellung unterscheidet.

Als erster Prüfstein diente die einfache Reaktion von (+)-**1**^[8] mit (\pm)-3-Vinyl-2-cyclohexenol **2a**^[9] (Schema 1), die nach Flash-Chromatographie die Verbindungen **3a** (28%) und **4** (51%) lieferte. **3a** entsteht durch spontane Pyrolyse des durch die Addition zunächst gebildeten Sulfoxids. Es hat die nach früheren Experimenten mit semicyclischen Dienen zu erwarten-de Stereochemie.^[5c, f, 10] Das Anthrachinon **4** entsteht durch Fragmentierung von **3a**,^[4a, 5a, c] die vermutlich durch die freie Hydroxygruppe und die lange Reaktionsdauer von drei Tagen begünstigt wird. Der *ee*-Wert und die absolute Konfiguration von **3a** ließen sich nicht bestimmen, da es sich unter den zur Herstellung der Mosher-Ester notwendigen experimentellen Be-dingungen in **4** umwandelt.^[11] Um dies zu verhindern, synthetisierten wir ein stabileres und im Hinblick auf die spätere Einfüh-
rung einer funktionellen Gruppe im Angucyclinon geeignetes Derivat von **3a**. Mit *m*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPBA) setzt sich **3a** mit 90% Ausbeute zum Epoxid **5a** um; dabei greift das Oxidationsmittel ausschließlich von der α -Seite, d. h. *cis*-ständig zu H12b an.^[12] Die Mosher-Ester^[11] von **5a** bestätigten die in Schema 1 für **3a** und **5a** angegebenen absoluten Konfiguratio-nen. Der für **5a** beobachtete *ee*-Wert von 50%^[13] spiegelt je-doch die geringe Selektivität der Cycloaddition wider.