

- [9] a) C. Reiser, J. I. Steinfeld, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 680–681; b) M. W. Thom-
sen, B. F. Kimmich, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6343–6345.
[10] R. J. Norstrom, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*,
1454–1461.
[11] J. C. Brahm, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4046–4047.
[12] J. C. Brahm, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8940–8941.
[13] H. Bürger, S. Sommer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 456–458.
[14] H. Bürger, W. Schneider, S. Sommer, W. Thiel, H. Willner, *J. Chem. Phys.* **1991**,
95, 5660–5669.
[15] Abkürzungen: CCSD – Coupled-Cluster-Methode mit Einfach- und Zweifach-
anregungen [16], CCSD(T) – CCSD mit störungstheoretischer Behandlung
von Dreifachanregungen [17], MP2 – Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter
Ordnung [18], DZP – polarisierte Doppelzeta-Basis [7], TZ2Pf – Tripelzeta-Ba-
sis [19] mit cc-pVTZ-Polarisationsfunktionen [20], cc-pVQZ – mehrfach polari-
sierte Quadrupelzeta-Basis [20].
[16] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910–1918.
[17] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys.*
Lett. **1989**, *157*, 479–483.
[18] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
[19] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 716–723.
[20] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
[21] A. J. Downs, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 1165–1171; W. Jerzembeck, Diplom-
arbeit, Universität Wuppertal, **1994**.
[22] 3: beob. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ [rel. Int.] = 2160 [100], 1763 [31], 1251 [23]/1233 [23], 1189
[14]. Lit. [23] Gasphase, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ [rel. Int.] = 2169.1 [54.5], 1763.6 [19.3], 1248.4
[16.2], 1194.4 [6.2]. 4: beob. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ [rel. Int.] = 2105 [21], 2085 [26], 1674 [22],
1646 [100], 1268 [16], 1143 [5], 837 [18]. Lit. [11] N₂-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2104.7,
2085.2, 1672.7, 1650.7, 1262.8, 1143.9, 834.9.
[23] J. C. Brahm, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3071–3073.

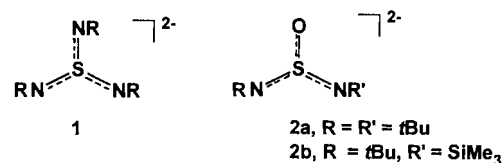
Selbstorganisation von Li₁₂S₆O₆N₁₂-Clustern aus Diazasulfit-Anionen**

Justin K. Brask, Tristram Chivers,* Masood Parvez
und Gabriele Schatte

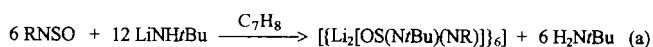
Alkalimetallverbindungen mit Polyimidanionen der p-
Block-Elemente, wie [Sb(NR)₃]³⁻ (R = PhCH₂CH₂),^[1a] [Sb₂-
(NCy)₄]²⁻ (Cy = Cyclohexyl)^[1b] und [E(NR)₃]₂²⁻ 1 (R = *t*Bu;
E = S,^[2] Se,^[3] Te^[4]), bilden neuartige Clusterstrukturen; die
Anionen selbst sind potentiell wichtige Reagentien für den Ein-
bau von Hauptgruppenelementen in Chalkogen-Stickstoff-Rin-
ge^[4b] und die Weiterentwicklung der Koordinationschemie an-
ionischer Polyimidliganden.^[5] Die dimeren Dilithiumderivate
der Dianionen [E(N*t*Bu)₃]₂²⁻ (E = S, Se, Te) enthalten alle ver-
zerrte hexagonal-prismatische Strukturelemente.^[2–4] Aus-
tausch einer oder mehrerer der sperrigen NR-Gruppen durch
den isoelektronischen Oxo-Liganden könnte signifikante Struk-
turänderungen zur Folge haben. Bislang sind noch keine Diaza-
sulfitanionen [OS(NR)(NR')]₂²⁻ 2 bekannt. Wir berichten hier
über die Synthesen von Dilithiumderivaten des Bis(*tert*-butyl-
imido)sulfit(2-)-Ions [OS(N*t*Bu)₂]₂²⁻ 2a und des (*tert*-Butyl-
imido)(trimethylsilylimido)sulfit(2-)-Ions [OS(N*t*Bu)(NSiMe₃)]
2b, die einzigartige, durch Aggregation hexagonaler Prismen
bzw. 18atomiger Käfige entstandene Clusterstrukturen aufwei-
sen.

[*] Prof. Dr. T. Chivers, J. K. Brask, Dr. M. Parvez, Dr. G. Schatte
Department of Chemistry
The University of Calgary
Calgary, Alberta T2N 1N4 (Kanada)
Telefax: Int. + 403/289-9488

[**] Diese Arbeit wurde von dem Natural Sciences and Engineering Research
Council (Kanada) und dem Province of Alberta Graduate Fellowships Pro-
gram (J. K. B.) gefördert.



Bei der Reaktion der Chalkogendiimide *t*BuN=E=N*t*Bu mit zwei Äquivalenten LiNH*t*Bu werden in ausgezeichneten Ausbeuten die Dianionen [E(N*t*Bu)₃]₂²⁻ (E = S, Se, Te) erhalten.^[2–4] Analog hierzu führt die Umsetzung von *tert*-Butylsulfinylimin *t*BuNSO oder (Trimethylsilyl)sulfinylimin Me₃SiNSO mit zwei Äquivalenten Lithium-*tert*-butylamid zum hexameren Dilithium-bis(*tert*-butylimido)sulfit 3 bzw. zum hexameren Dilithium-(*tert*-butylimido)(trimethylsilylimido)sulfit 4 [Gl. (a), vgl. Reaktionen von RNSO mit anderen Basen wie Li[N(SiMe₃)R']₂, die zu gemischten Schwefeldiimiden RNSNR' führen^[6]].



3, R = *t*Bu

4, R = SiMe₃

Die Kristallstrukturanalyse von 3 ergab eine außergewöhnliche Anordnung von 36 Hauptgruppenelementatomen in einem Li₁₂N₁₂O₆S₆-Cluster mit einem Li₆O₆-Kern, der aus zwei parallelen, sechsatomigen Li₃O₃-Ringen in Sesselkonformation aufgebaut ist (Abb. 1).^[7,8] Die Käfigstruktur besteht aus sechs pyramidalen [OS(N*t*Bu)₂]₂²⁻-Ionen (mittlere Bindungswinkel: NSN 104.2(5), OSN 101.6(4)°), wobei jedes Sauerstoffatom an der Bildung des Li₆O₆-Kerns mit Li-O-Abständen von 1.86(2)–2.20(2) Å beteiligt ist. Die Stickstoffatome der [OS(N*t*Bu)₂]₂²⁻-Ionen sind jeweils an ein Lithiumatom des Li₆O₆-Kerns gebun-

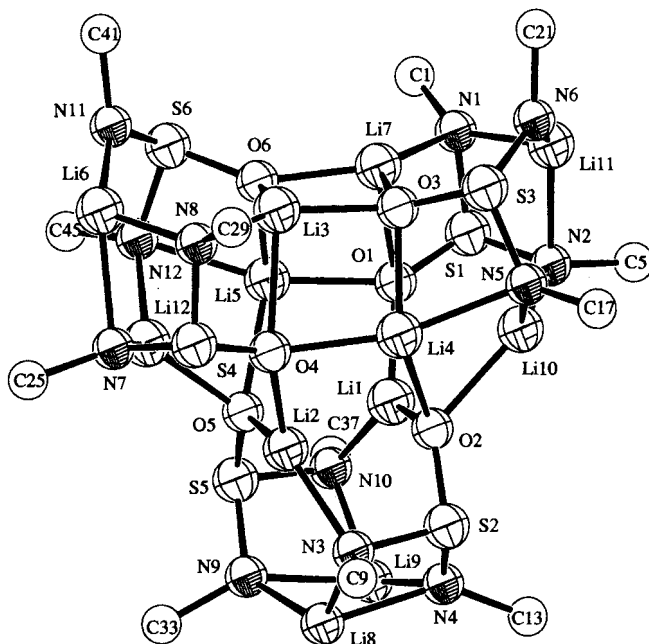


Abb. 1. Struktur von $[\{\text{Li}_2[\text{OS}(\text{N}t\text{Bu})_2]\}_6]$ 3 im Kristall mit Atomnumerierung. Der Übersichtlichkeit halber werden nur die α -Kohlenstoffatome der *t*Bu-Gruppen gezeigt. Der Bereich und die Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen und -winkel sind im Text aufgeführt.

den mit Li-N-Abständen von 1.91(2)–2.15(2) Å. Die mittleren S-O- und S-N-Abstände (1.587(7) bzw. 1.625(9) Å) implizieren Bindungsordnungen von 1.44 bzw. 1.46^[9] in recht guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten von 1.33 für die entsprechenden Bindungen des Resonanzhybrids **2**. Die sechs Schwefelatome sind alle dreifach koordiniert, wie für ein pyramidales [OS(N*t*Bu)₂]²⁻-Ion erwartet, alle Sauerstoffatome sind vierfach koordiniert. Wegen dieser neuartigen Struktur haben die N*t*Bu-Liganden sowie die Lithiumatome unterschiedliche Koordinationsumgebungen. Die Stickstoffatome sind alle vierfach koordiniert mit Ausnahme von N6 und N11, die dreifach koordiniert vorliegen. Die Atome Li3, Li4, Li5 und Li7 des Li₆O₆-Kerns sind vierfach koordiniert, alle übrigen Lithiumatome dreifach.

Hexagonal-prismatische Anordnungen basierend auf A₆X₆-Clustern sind wohl bekannt,^[(10–16)] die Dimere [{Li₂[E(N*t*Bu)₃]}₂] sind Beispiele solcher Strukturen mit A₄B₂X₆-Kernen.^[(12–41)] Den 36atomigen Cluster **3** kann man sich als Produkt einer Trimerisierung von hexagonalen Li₄S₂N₄O₂(A₄B₂X₄Y₂)-Prismen an den Li₂O₂-Flächen (Abb. 2) vorstellen. Unseres Wissens ist **3** der erste aus hexagonalen Prismen aggregierte Cluster. Der [{Li₂[OS(N*t*Bu)₂]}₆]-Cluster **3** ist C₂-symmetrisch, die C₂-Achse geht durch das Zentrum des Quadrats mit den Eckenatomen Li3, O3, Li7 und O6. Daher gibt es sechs nicht äquivalente Umgebungen der Lithiumatome und auch der *tert*-Butylgruppen, und man erwartet sowohl in den ¹H- als auch in den ⁷Li-NMR-Spektren sechs Signale gleicher Intensität. In den

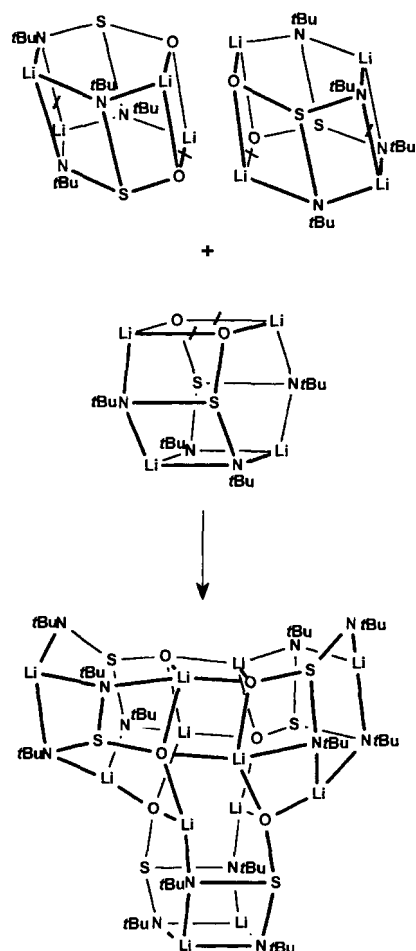
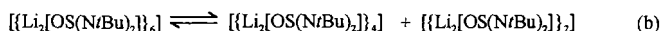


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bildung des hexameren Clusters **3** durch Trimerisierung der hexagonalen Li₄S₂N₄O₂-Prismen (die *t*Bu-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. –/– kennzeichnet die gespaltenen Bindungen).

Spektren der C₇D₈-Lösungen von **3** treten aber zwischen 183 und 298 K (siehe *Experimentelles*) sehr komplizierte Signale auf, die auf ein Dissoziationsgleichgewicht hindeuten, z. B. gemäß Gleichung (b) (vgl. [{Li₂Sb₂(NCy)₄}₂]^[(17)]).



Ein Vergleich der ¹H- und ⁷Li-NMR-Daten von **3** in C₇D₈-Lösung mit den entsprechenden Daten von **4** läßt unterschiedliche Strukturen der beiden Spezies vermuten. Tatsächlich ergab eine Kristallstrukturanalyse von **4** eine zweite einzigartige Struktur eines 36atomigen Clusters; in **4** sind die beiden Li₆N₆O₃S₃-Käfig über ihre Li₃O₃-Flächen (Abb. 3) miteinander

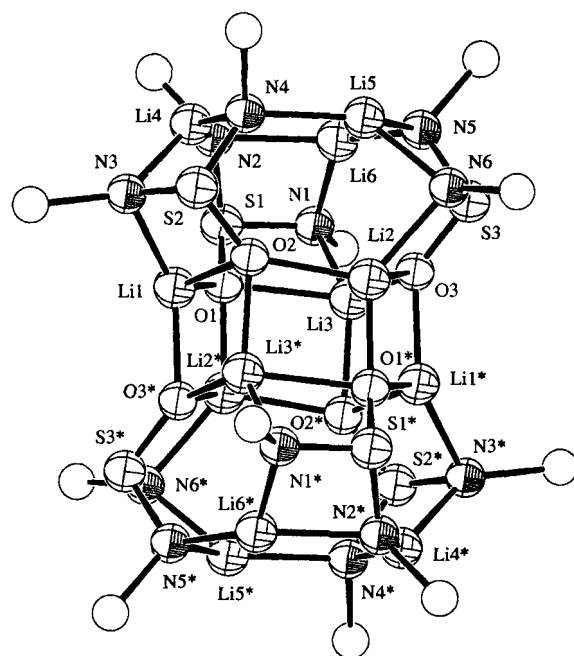


Abb. 3. Struktur von [{Li₂[OS(N*t*Bu)(NSiMe₃)]₆] **4** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber werden nur die α-Kohlenstoffatome der *t*Bu-Gruppen und die Siliciumatome der SiMe₃-Gruppen gezeigt. Mittlere Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S–O 1.546(13), S–N 1.62(2); (NSN) 102.4(9), (OSN) 101.1(1). Die Li–O- und Li–N-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.87(4)–2.17(4) Å usw. 1.89(4)–2.14(4) Å.

der verknüpft.^[(8, 18)] Die Dimerisierung der beiden Li₆N₆O₃S₃-Käfige ist in Abbildung 4 dargestellt. Strukturell ähnliche 18atomige A₉X₉-Käfige sind von den Nonameren [(*t*BuMO)₉] (M = Al, Ga)^[(15, 19)] und [(NaO*t*Bu)₉]^[(20)] bekannt. Jeder Li₆N₆O₃S₃-Käfig in **4** besteht aus drei pyramidalen [OS(N*t*Bu)(NSiMe₃)]²⁻-Ionen. Sie sind so angeordnet, daß zwei sechsgliedrige Ringe (Li₃N₃ und Li₃O₃) vorliegen, die über drei SN(R)-Einheiten verknüpft sind. Entlang der S₆-Achse verläuft durch das Molekülzentrum ein Kanal, der aus der parallelen Anordnung der sechsgliedrigen Ringe resultiert. Die Lithiumatome im Li₃N₃-Ring sind dreifach, die im Li₃O₃-Ring vierfach koordiniert. Eine Kristallstrukturanalyse ergab eine Fehlordnung: Die stickstoffgebundenen Silicium- und Kohlenstoffatome sind über alle Lagen verteilt, daher konnten die Positionen dieser Atome nicht lokalisiert werden.^[(18)] Die Lösungsmittelmoleküle (Toluol) sind ebenfalls stark fehlgeordnet, so daß die *R*-Werte der Kristallstrukturanalyse hoch sind. Die Mittelwerte und Bereiche der wesentlichen Bindungslängen und -winkel von **4** sind in der Legende der Abbildung 3 zusammengefaßt.

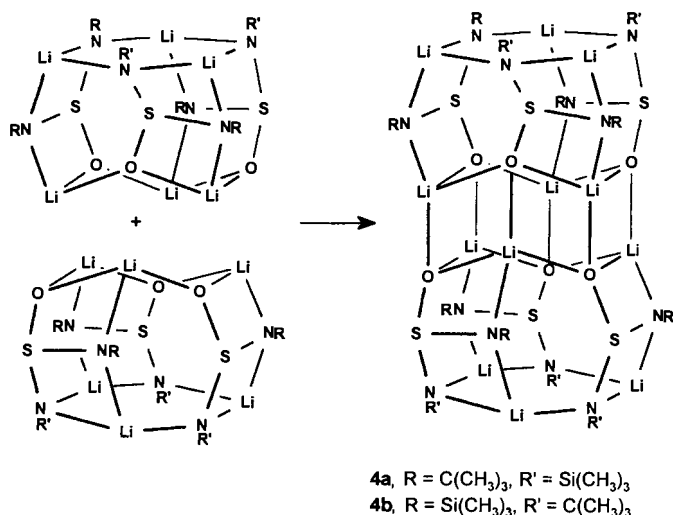


Abb. 4. Schematische Darstellung der Bildung des hexameren Clusters **4** durch Dimerisierung von Li₆S₃N₆O₃-Käfigen.

Obwohl es aufgrund der Fehlordnung nicht möglich ist, die Positionen der Silicium- und α -Kohlenstoffatome zu lokalisieren, können diese mit den ¹H- und ⁷Li-NMR-Daten von **4** bestimmt werden. Im ⁷Li-NMR-Spektrum von **4** in C₇D₈ bei 23 °C treten vier gut aufgelöste Signale nahezu gleicher Intensität auf. Im ¹H-NMR-Spektrum gibt es für die *t*Bu- und die SiMe₃-Gruppen zwei gleich intensive Signale. Angesichts der S₆-Symmetrie des Li₁₂N₁₂O₆S₆-Clusters in **4** sollten im ¹H-NMR-Spektrum auch zwei Signale auftreten: je ein Singulett für die *t*Bu- und SiMe₃-Gruppen. Die NMR-Daten sind in Übereinstimmung mit dem Vorliegen der beiden isomeren Cluster **4a** und **4b**, in denen die Stickstoffatome der Li₃N₃-Ringe an SiMe₃- bzw. *t*Bu-Gruppen gebunden sind (Abb. 4). Anscheinend liegen in Lösung **4a** und **4b** in gleichen Mengen vor. Die ⁷Li-NMR-Spektren beider Isomere sollten zwei Signale gleicher Intensität aufweisen. Tatsächlich treten im Spektrum von **4** auch vier nahezu identische Signale auf.

Wir haben zwei neuartige Diazasulfitionen [OS(N*t*Bu)(NR)]²⁻ hergestellt. Deren hexamere Lithiumderivate sind die ersten Hauptgruppenelementcluster, die durch Aggregation von hexagonalen Prismen oder von 18atomigen Käfigen gebildet werden. Die Selbstorganisation dieser 36atomigen Cluster verläuft vermutlich über Oligomerisierungen kleiner Cluster an ihren Li_xO_x-Flächen ($x = 2$ bzw. 3). Der Ersatz von zwei NR-Gruppen in [S(NR)₃]²⁻-Ionen durch Sauerstoffatome sollte zu höher assoziierten Clustern führen. Auch kleine Änderungen der Substituentengröße der R/R'-Gruppen sollten sich auf die Aggregation der {Li₂[OS(NR)(NR')]}-Einheiten auswirken.

Experimentelles

3: Eine Suspension von LiHN*t*Bu (7.21 g, 91.2 mmol) in Toluol (15 mL) wurde bei -78 °C unter Rühren tropfenweise zu einer gelben Lösung von *t*BuNSO [21] (5.43 g, 45.6 mmol) in Toluol (75 mL) gegeben; die Reaktionsmischung wurde orangefarben. Nach 1 h bei -78 °C wurde langsam auf 23 °C erwärmt, dabei bildete sich eine klare, hellgelbe Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abdestilliert und der beigefarbene Rückstand wurde mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Die Ausbeute an **3** betrug 7.93 g (6.47 mmol, 85%). Schmp. 210 °C (Zers.); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: >1000 (N*t*Bu), 960–977 (S–N), 814–837 (S–O) [22]; ¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈/C₇H₈, TMS, CDCl₃): δ (25 °C) = 1.37–1.11 (12 Signale), δ (–90 °C) = 1.59 (sehr breit); ⁷Li-NMR (400 MHz, C₇D₈/C₇H₈, Standard (4 M LiCl in D₂O)): δ (25 °C) = 0.68–2.03 (7 Signale), δ (–90 °C) = 0.14–2.86 (6 Signale).

4: Eine gelbe Lösung von Me₃SiNSO [23] (0.536 g, 3.96 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei 0 °C unter Rühren tropfenweise zu einer Suspension von LiHN*t*Bu (0.626 g, 7.92 mmol) in Toluol (20 mL) gegeben. Nach 0.5 h bei 0 °C wurde die

Mischung langsam auf 23 °C erwärmt, wobei sich eine klare, hellgelbe Lösung bildete, die weitere 3.5 h gerührt wurde. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Durch Waschen mit *n*-Pentan (10 mL) wurde aus dem öligen, gelben Rückstand ein farbloser Feststoff erhalten. Die Ausbeute an **4** betrug 0.707 g (3.21 mmol, 81%). Schmp. 207 °C (Zers.); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: >1000 (Me₃Si, N*t*Bu), 951–894 (S–N), 856–831 (S–O); ¹H-NMR (200 MHz, 23 °C, C₇D₈, TMS, CDCl₃): δ = 1.41 (s, 18 H; *t*Bu), 1.32 (s, 18 H; *t*Bu), 0.37 (s, 18 H; Me₃Si), 0.28 (s, 18 H; Me₃Si); ⁷Li-NMR (200 MHz, 23 °C, C₇D₈, Standard (4 M LiCl in D₂O)): δ = 2.79, 2.15, 1.64, 1.39.

3 und **4** ergaben korrekte C,H,N-Analysen.

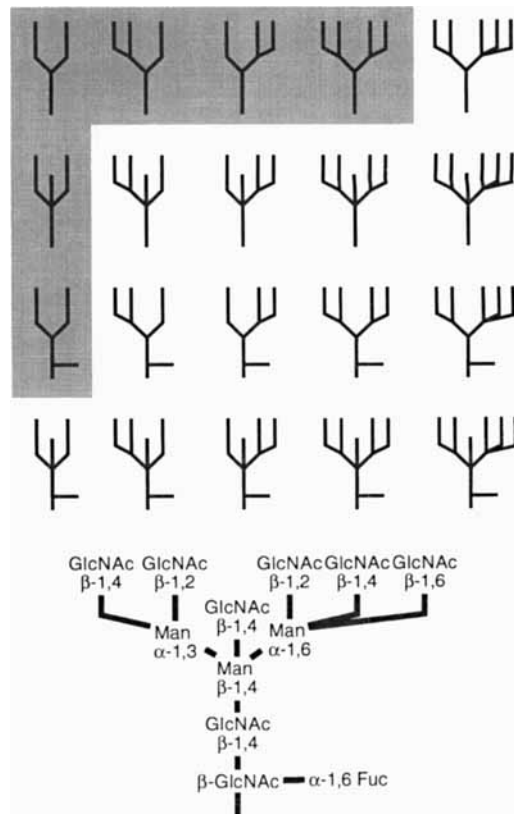
Eingegangen am 2. Dezember 1996,
ergänzte Fassung am 21. April 1997 [Z 9844]

Stichworte: Cluster · Lithium · Schwefel · Selbstorganisation · Strukturaufklärung

- [1] a) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1334–1336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1277–1278; b) R. A. Alton, D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1481–1482.
- [2] R. Fleischer, S. Freitag, F. Pauer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 208–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 204–206.
- [3] T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4094–4095.
- [4] a) T. Chivers, M. Parvez, X. Gao, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4336–4341; b) *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2765–2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2549–2551.
- [5] D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1960–1962; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1875–1876.
- [6] M. Herberhold, B. Distler, H. Maisel, W. Millius, B. Wrackmeyer, P. Zanello, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1515–1523.
- [7] Durch Umkristallisieren von **3** in Toluol bei –8 °C werden nach sechs Wochen farblose, quadratisch-pyramidale Kristalle erhalten. Kristallographische Daten von **3**: (C₈H₁₈N₂OSLi₂)_n · 2.5 C₇H₈; M_r = 1455.44, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14), $a = 14.416(8)$, $b = 24.718(9)$, $c = 24.676(11)$ Å, $\beta = 95.15(5)^\circ$, $V = 8757(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.104$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.205$ mm⁻¹, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $T = -123(1)^\circ\text{C}$, $F(000) = 3140$. Die Daten wurden mit der ω -2 θ /Scan-Methode ($2^\circ < \theta < 25^\circ$) mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer an einem farblosen Prisma (0.7 × 0.5 × 0.5 mm³) gesammelt, das direkt aus der Toluollösung in eine Glaskapillare (1 mm) überführt wurde. 15896 gemessene Reflexe, davon 15465 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.057$), 3553 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. 15384 Reflexe zur Verfeinerung verwendet, 897 Parameter. Maximum und Minimum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 0.325 bzw. –0.401 e Å⁻³. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SAPI91, Fan Hai-Fu, Rigaku Corp., Tokio, 1991). Die Daten wurden bezüglich der Absorptions-, Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf geometrisch idealisierten Lagen mit C–H-Abständen von 0.95 Å einbezogen. Für jede symmetrische Einheit mit 12 Lithiumatomen und sechs (N*t*Bu)₂SO-Gruppen liegen 2.5 Toluolmoleküle vor; eines der Toluolmoleküle liegt auf einer besonderen Position und ist fehlgeordnet. Die Kohlenstoffatome des Toluols wurden als regulärer Sechseck (Hexagon) angenommen und die Wasserstoffatome vernachlässigt. Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F^2 , $R = 0.079$ (beobachtete Reflexe), $R_w = 0.217$ (alle Daten) mit $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ und $R_w = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2) / \sum (wF_o^2)]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.131 P)^2 + 16.3897 P]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ (SHELXL-92) [24].
- [8] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der Strukturen von **3** und **4** wurden als „supplementary publication“ Nr. CCDC-406170 (**3**) und CCDC-100287 (**4**) 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, UK (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [9] a) Die Bindungsordnung b einer X–Y-Bindung der Länge $D(n)$ ist gegeben durch $b = 10^{(D(1) - D(n))/0.71}$; $D(1)$ = Summe der kovalenten Radien von X und Y (S 1.04, O 0.66 Å); L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca NY, **1960**, S. 239. b) Die S–N-Bindungsordnung wurde nach der Nyburg-Gleichung berechnet: $b(\text{SN}) = 0.429 + 6.85 D_b - 3.825 D_b^2$; S. C. Nyburg, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1973**, *3*, 331–336.
- [10] T. Hascall, K. Ruhlandte-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 350–351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 356–357.
- [11] M. Cesari, S. Cucinella in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 1 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, S. 167.
- [12] P. G. Willard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 462–468.
- [13] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 295–297.

- [14] C. E. Housecroft, *Cluster Molecules of the p-Block Elements*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1994, S. 31. Deutsch: *Clusterverbindungen von Hauptgruppenelementen*, VCH, Weinheim, 1996, S. 31.
- [15] a) J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 2251–2253; b) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501–1523.
- [16] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4971–4984.
- [17] Unveröffentlichte Ergebnisse zit. in M. A. Paver, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1679–1688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1545–1554.
- [18] Kristalle von $4 \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ wurden durch Umkristallisieren aus Toluol bei -17°C nach 3 Wochen erhalten. Kristallographische Daten von **4**: $(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSSiLi}_2)_n \cdot 2 \text{ C}_7\text{H}_8$; $M_r = 1505.84$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 14), $a = 15.560(4)$, $b = 19.728(6)$, $c = 15.629(8) \text{ \AA}$, $\beta = 104.24(3)^\circ$, $V = 4650(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.075 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.268 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = -103(1)^\circ\text{C}$, $F(000) = 1616$. Die Daten wurden mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer an einem farblosen Prisma gesammelt ($0.50 \times 0.40 \times 0.15 \text{ mm}^3$), das direkt aus der Lösung auf einer epoxybeschichteten Glasfaser angebracht wurde. 8822 Reflexe, davon 8494 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.085$), 2188 beobachtete Reflexe mit $I > 3.00 \sigma(I)$ zur Verfeinerung von 283 Parametern verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und durch Fourier-Techniken erweitert [25]. Die S-, O-, N-, Si-/C-Positionen wurden anisotrop verfeinert, die restlichen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome isotrop. Die Siliciumatome der Me_3Si -Gruppen und die Kohlenstoffatome der $t\text{Bu}$ -Gruppen waren über alle Lagen verteilt. Diese Positionen wurden daher als Siliciumlagen mit partiellen Besetzungsfaktoren verfeinert, die zu einer Elektronenpopulation entsprechend drei Silicium- und drei Kohlenstoffatomen auf sechs Lagen führen. Die Lagen der Silicium- und Kohlenstoffatome konnten nicht unterschieden werden, daher sind die C-C- und Si-C-Abstände ungewöhnlich. Die Lösungsmittelmoleküle waren stark fehlgeordnet, weshalb die Kohlenstoffatome mit partiellen Besetzungsfaktoren auf bestimmte Lagen einbezogen wurden. Die Wasserstoffatome wurden einbezogen, aber nicht verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.125$ und $R_w = 0.084$.
- [19] M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, 11, 2783–2790.
- [20] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3388–3396.
- [21] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla, A. Trede, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 135–144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 89–98.
- [22] $\lambda(\text{S-N}) = 0.1941 \text{ d(S-N)} - 20.66$ und $\lambda(\text{S-O}) = 0.2364 \text{ d(S-N)} - 25.84$, wobei $\lambda(\text{S-N})$ und $\lambda(\text{S-O})$ die Wellenlängen der Streckschwingungen in 10^{-4} cm und d(S-N) und d(S-O) die Bindungslängen in pm sind: A. J. Banister, J. A. Durrant, I. B. Gorrell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1985**, 81, 1771–1782.
- [23] E. Parkes, J. D. Woollins, *Inorg. Synth.* **1989**, 25, 48–49.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Universität Göttingen, 1993.
- [25] DIRDIF94: P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smith, *The DIRFIX-94 Program System*, Technischer Bericht des kristallographischen Labors der Universität Nijmegen, Niederlande, 1994.

bezeichnet. Glycoproteine können somit als natürliche Verbindungsbibliotheken angesehen werden, deren Elemente sehr ähnlich sind, aber in den Detailstrukturen große Diversität aufweisen. Komplexe *N*-Glycane werden nach der Zahl der „Antennen“ unterschieden, die zwei bis fünf betragen kann, sowie durch charakteristische Substitutionen an der Core-Struktur (Schema 1). Im Falle des pharmazeutisch wichtigen Glycopro-



Schema 1. Bei komplexen *N*-Glycanen führt die Kombination von fünf unterschiedlichen Verzweigungsgraden (erste Zeile) mit einer Core-Substitution durch einen „bisecting“ GlcNAc-Rest (zweite Zeile) oder mit einer Core-Fucosylierung (dritte Zeile) sowie mit beiden Modifikationen (vierte Zeile) zu zwanzig unterschiedlichen Grundgerüsten. Sieben Verbindungen dieser Stoffklasse (grau unterlegt) wurden durch ein flexibles System aus Oligosaccharidbausteinen bereits synthetisiert.

Ein modulares System zur Synthese der häufigsten *N*-Glycane**

Carlo Unverzagt*

In Glycoproteinen variieren die an Asparagin gebundenen Oligosaccharide (*N*-Glycane) im Verzweigungsgrad, in den terminalen Zuckern und in der Art der Substitution am Core-Pentasaccharid.^[1] Eine divergente Kombination der möglichen Verknüpfungen führt zu Tausenden von verwandten Oligosacchariden. Dieses Phänomen wird als Mikroheterogenität^[2]

[*] Dr. C. Unverzagt^[†]

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching

[†] Gegenwärtige Anschrift:

Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-483

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Leonhard-Lorenz-Stiftung gefördert. Ich danke der Hoechst AG und Boehringer Mannheim für Sachmittel und Prof. Dr. H. Kessler für seine Unterstützung.

teinhormons Erythropoietin wurde festgestellt, daß die biologische Wirksamkeit^[3] der Glycoform mit tetraantennären *N*-Glycanen in vivo deutlich höher ist als mit biantennären.

Die Synthese^[4] von biantennären sialylierten *N*-Glycanen^[5] gelang bisher nur in wenigen Fällen. Von komplexen tri- und tetraantennären *N*-Glycanen wurden Teilstrukturen synthetisiert.^[6] Die vollständigen, multiantennären Verbindungen sind nur durch eine aufwendige Isolierung^[7] aus natürlichem Material oder durch Semisynthese^[8] in geringen Mengen zugänglich. Die biochemische Synthese von *N*-Glycanen verläuft schrittweise unter Beteiligung von Glycosyl-Transferasen, allerdings sind nur wenige der für die Verzweigungen zuständigen *N*-Acetylglucosaminyl-Transferasen^[2c] kloniert und exprimiert worden. Mit einem modularen Synthesekonzept (Schema 2) ist es uns nun gelungen, auch tri- und tetraantennäre *N*-Glycane zu erhalten.

Zum chemischen Aufbau biantennärer *N*-Glycan-Grundkörper wurde ein neues Konzept entwickelt.^[9] Ausgehend von dem Core-Trisaccharid **A** (Schema 2) konnten die Positionen 3 und 6 des zentralen β -Mannosylrests mit dem Donor **B** regio- und