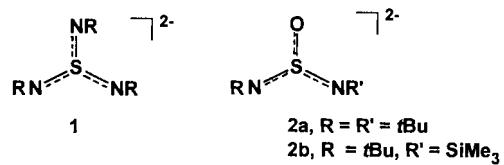
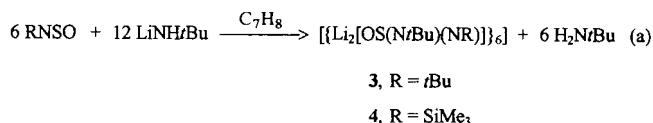


- [9] a) C. Reiser, J. I. Steinfeld, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 680–681; b) M. W. Thomas, B. F. Kimmich, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6343–6345.
 [10] R. J. Norstrom, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1454–1461.
 [11] J. C. Brahms, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4046–4047.
 [12] J. C. Brahms, 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 Zweifachanregungen [16], CCSD(T) – CCSD mit störungstheoretischer Behandlung von Dreifachanregungen [17], MP2 – Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung [18], DZP – polarisierte Doppelzeta-Basis [7], TZ2Pf – Tripelzeta-Basis [19] mit cc-pVTZ-Polarisationsfunktionen [20], cc-pVQZ – mehrfach polarisierte 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, Diplomarbeit, Universität Wuppertal, 1994.
 [22] 3: beob. $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ [rel. Int.] = 2160 [100], 1763 [31], 1251 [23]/1233 [23], 1189 [14], Lit. [23] Gasphase, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ [rel. Int.] = 2169.1 [54.5], 1763.6 [19.3], 1248.4 [16.2], 1194.4 [6.2]. 4: beob. $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ [rel. Int.] = 2105 [21], 2085 [26], 1674 [22], 1646 [100], 1268 [16], 1143 [5], 837 [18]. Lit. [11] N₂-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2104.7, 2085.2, 1672.7, 1650.7, 1262.8, 1143.9, 834.9.
 [23] J. C. Brahms, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3071–3073.



Bei der Reaktion der Chalkogenendiimide *tert*-BuN=E=N*tert*-Bu mit zwei Äquivalenten LiNH*tert*-Bu werden in ausgezeichneten Ausbeuten die Dianionen [E(N*tert*-Bu)₃]²⁻ (E = S, Se, Te) erhalten.^[2–4] Analog hierzu führt die Umsetzung von *tert*-Butylsulfinylimin *tert*-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'], die zu gemischten Schwefeldiimiden RNSNR' führen^[6].



Selbstorganisation von Li₁₂S₆O₆N₁₂-Clustern aus Diazasulfitanionen**

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

Alkalimetallverbindungen mit Polyimidianionen der p-Block-Elemente, wie [Sb(NR)₃]³⁻ (R = PhCH₂CH₂),^[1a] [Sb₂(NCy)₄]²⁻ (Cy = Cyclohexyl)^[1b] und [E(NR)₃]²⁻ **1** (R = *tert*-Bu; E = S,^[2] Se,^[3] Te^[4]), bilden neuartige Clusterstrukturen; die Anionen selbst sind potentiell wichtige Reagenzien für den Einbau von Hauptgruppenelementen in Chalkogen-Stickstoff-Ringe^[4b] und die Weiterentwicklung der Koordinationschemie anionischer Polyimidliganden.^[5] Die dimeren Dilithiumderivate der Dianionen [E(N*tert*-Bu)₃]²⁻ (E = S, Se, Te) enthalten alle verzerrte hexagonal-prismatische Strukturelemente.^[2–4] Austausch einer oder mehrerer der sperrigen NR-Gruppen durch den isoelektronischen Oxo-Liganden könnte signifikante Strukturänderungen zur Folge haben. Bislang sind noch keine Diazasulfitanionen [OS(NR)(NR')]²⁻ **2** bekannt. Wir berichten hier über die Synthesen von Dilithiumderivaten des Bis(*tert*-butylimido)sulfit(2-)Ions [OS(N*tert*-Bu)₂]²⁻ **2a** und des (*tert*-Butylimido)(trimethylsilylimido)sulfit(2-)Ions [OS(N*tert*-Bu)(NSiMe₃)] **2b**, die einzigartige, durch Aggregation hexagonaler Prismen bzw. 18atomiger Käfige entstandene Clusterstrukturen aufweisen.

[*] 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 Program (J. K. B.) gefördert.

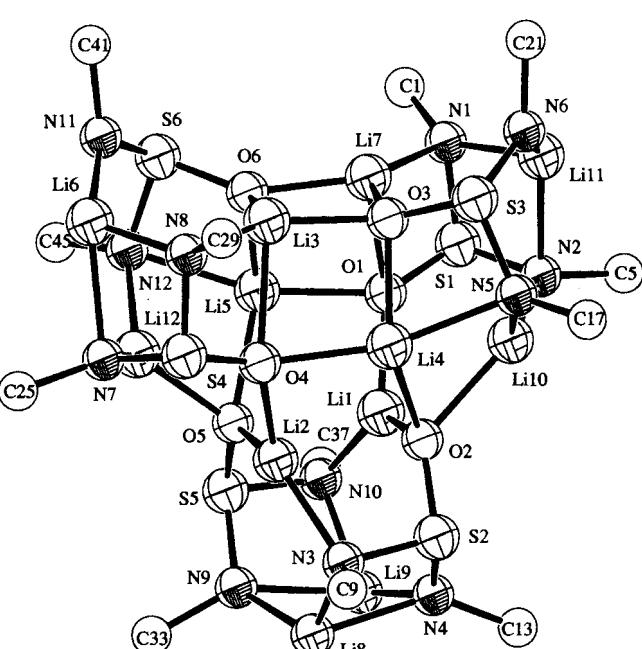


Abb. 1. Struktur von [{Li₂[OS(N*tert*-Bu)₂]}₆] im Kristall mit Atomnumerierung. Der Übersichtlichkeit halber werden nur die α -Kohlenstoffatome der *tert*-Bu-Gruppen gezeigt. Der Bereich und die Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen und -winkel sind im Text aufgeführt.

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^[19] 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 $[\text{OS}(\text{N}t\text{Bu})_2]^{2-}$ -Ion erwartet, alle Sauerstoffatome sind vierfach koordiniert. Wegen dieser neuartigen Struktur haben die NtBu-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 Li_6O_6 -Kerns sind vierfach koordiniert, alle übrigen Lithiumatome dreifach.

Hexagonal-prismatische Anordnungen basierend auf A_6X_6 -Clustern sind wohlbekannt;^[10–16] die Dimere $\{[\text{Li}_2\text{E}(\text{N}t\text{Bu})_3]_2\}$ sind Beispiele solcher Strukturen mit $\text{A}_4\text{B}_2\text{X}_6$ -Kernen.^[2–4] Den 36atomigen Cluster **3** kann man sich als Produkt einer Trimerisierung von hexagonalen $\text{Li}_4\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_2(\text{A}_4\text{B}_2\text{X}_4\text{Y}_2)$ -Prismen an den Li_2O_2 -Flächen (Abb. 2) vorstellen. Unseres Wissens ist **3** der erste aus hexagonalen Prismen aggregierte Cluster. Der $\{[\text{Li}_2\text{OS}(\text{N}t\text{Bu})_2]_6\}$ -Cluster **3** ist C_2 -symmetrisch, die C_2 -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

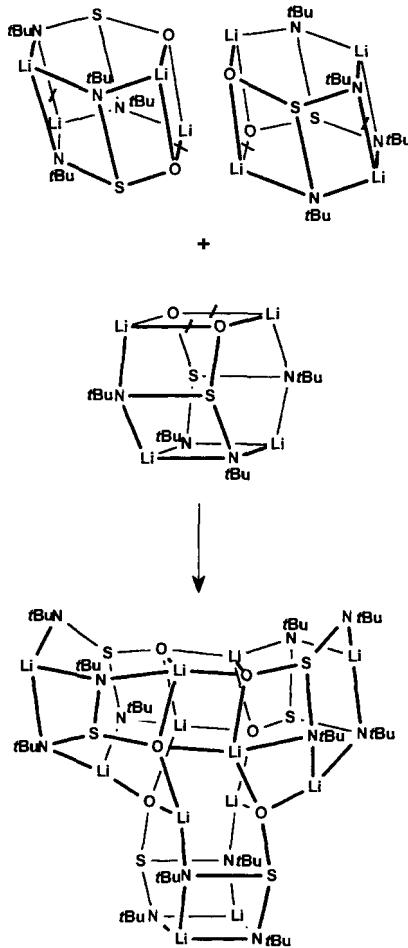
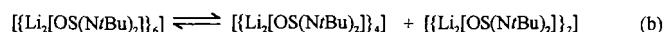


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bildung des hexameren Clusters **3** durch Trimerisierung der hexagonalen $\text{Li}_4\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_2$ -Prismen (die *t*Bu-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. –/– kennzeichnet die gespaltenen Bindungen).

Spektren der C_7D_8 -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. $\{[\text{Li}_2\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]_2\}$ ^[17]).



Ein Vergleich der ^1H - und ^7Li -NMR-Daten von **3** in C_7D_8 -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 $\text{Li}_6\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_3$ -Käfige über ihre Li_3O_3 -Flächen (Abb. 3) miteinan-

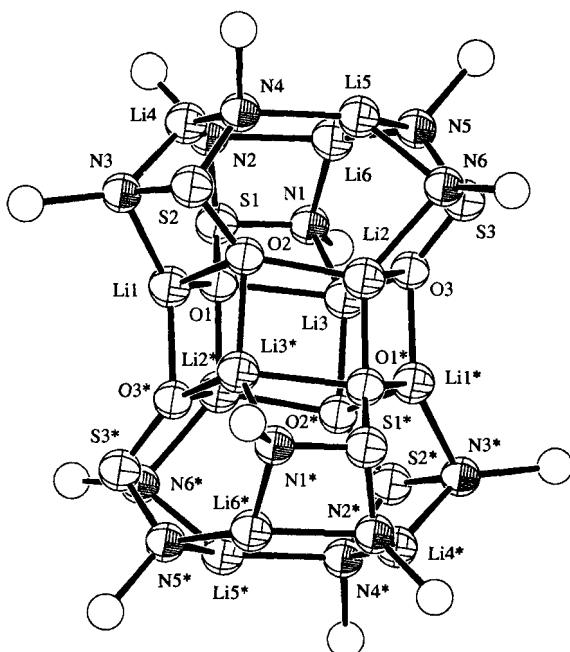


Abb. 3. Struktur von $\{[\text{Li}_2\text{OS}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NSiMe}_3)\}_6$ **4** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber werden nur die α -Kohlenstoffatome der *t*Bu-Gruppen und die Siliciumatome der SiMe_3 -Gruppen gezeigt. Mittlere Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S-O 1.546(13), S-N 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 $\text{Li}_6\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_3$ -Käfige ist in Abbildung 4 dargestellt. Strukturell ähnliche 18atomige A_9X_9 -Käfige sind von den Nonameren $[(t\text{BuMO})_9]$ (M = Al, Ga)^[15, 19] und $[(\text{NaO}t\text{Bu})_9]$ ^[20] bekannt. Jeder $\text{Li}_6\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_3$ -Käfig in **4** besteht aus drei pyramidalen $[\text{OS}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NSiMe}_3)]^{2-}$ -Ionen. Sie sind so angeordnet, daß zwei sechsgliedrige Ringe (Li_3N_3 und Li_3O_3) vorliegen, die über drei SN(R)-Einheiten verknüpft sind. Entlang der S_6 -Achse verläuft durch das Molekülzentrum ein Kanal, der aus der parallelen Anordnung der sechsgliedrigen Ringe resultiert. Die Lithiumatome im Li_3N_3 -Ring sind dreifach, die im Li_3O_3 -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.

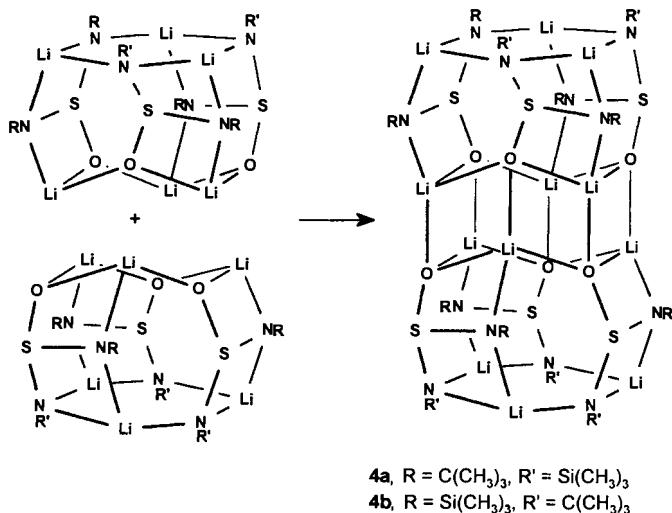


Abb. 4. Schematische Darstellung der Bildung des hexameren Clusters **4** durch Dimerisierung von $Li_6S_3N_6O_3$ -Käfigen.

Obwohl es aufgrund der Fehlordnung nicht möglich ist, die Positionen der Silicium- und α -Kohlenstoffatome zu lokalisieren, können diese mit den 1H - und ^{7}Li -NMR-Daten von **4** bestimmt werden. Im ^{7}Li -NMR-Spektrum von **4** in C_7D_8 bei 23 °C treten vier gut aufgelöste Signale nahezu gleicher Intensität auf. Im 1H -NMR-Spektrum gibt es für die *t*Bu- und die $SiMe_3$ -Gruppen zwei gleich intensive Signale. Angesichts der S_6 -Symmetrie des $Li_{12}N_3O_6S_6$ -Clusters in **4** sollten im 1H -NMR-Spektrum auch zwei Signale auftreten: je ein Singulett für die *t*Bu- und $SiMe_3$ -Gruppen. Die NMR-Daten sind in Übereinstimmung mit dem Vorliegen der beiden isomeren Cluster **4a** und **4b**, in denen die Stickstoffatome der Li_3N_3 -Ringe an $SiMe_3$ - bzw. *t*Bu-Gruppen gebunden sind (Abb. 4). Anscheinend liegen in Lösung **4a** und **4b** in gleichen Mengen vor. Die ^{7}Li -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 $[OS(NtBu)-(NR)]^{2-}$ 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 $\{Li_2[OS(NR)(NR')]\}$ -Einheiten auswirken.

Experimentelles

3: Eine Suspension von $LiHN/Bu$ (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 orangefärbten. 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 beigegebene 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); $\bar{v} [\text{cm}^{-1}]$: > 1000 (*t*Bu), 960–977 (S-N), 814–837 (S-O) [22]; 1H -NMR (400 MHz, C_7D_8/C_7H_8 , TMS, $CDCl_3$); δ (25 °C) = 1.37–1.11 (12 Signale), δ (–90 °C) = 1.59 (sehr breit); ^{7}Li -NMR (400 MHz, C_7D_8/C_7H_8 , Standard (4 m LiCl in D_2O)); δ (25 °C) = 0.68–2.03 (7 Signale), δ (–90 °C) = 0.14–2.86 (6 Signale).

4: Eine gelbe Lösung von Me_3SiNSO [23] (0.536 g, 3.96 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei 0 °C unter Rühren tropfenweise zu einer Suspension von $LiHN/Bu$ (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 ölichen, 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); $\bar{v} [\text{cm}^{-1}]$: > 1000 ($Me_3Si, N/Bu$), 951–894 (S-N), 856–831 (S-O); 1H -NMR (200 MHz, 23 °C, C_7D_8 , TMS, $CDCl_3$); δ = 1.41 (s, 18 H; *t*Bu), 1.32 (s, 18 H; *t*Bu), 0.37 (s, 18 H; Me_3Si), 0.28 (s, 18 H; Me_3Si); ^{7}Li -NMR (200 MHz, 23 °C, C_7D_8 , Standard (4 m LiCl in D_2O)); δ = 2.79, 2.15, 1.64, 1.39.

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

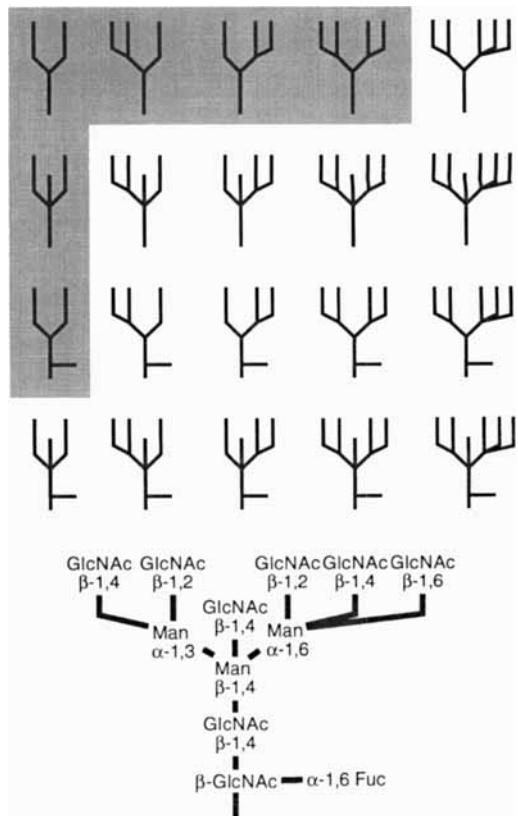
Eingegangen am 2. Dezember 1996,
ergänzte Fassung am 21. April 1997 [Z 9844]

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. Schatze, *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-pyramidalen Kristalle erhalten. Kristallographische Daten von 3: $(C_8H_{18}N_2OSLi_2)_6 \cdot 2.5 C_7H_8$; $M_r = 1455.44$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 14.416(8)$, $b = 24.718(9)$, $c = 24.676(11)$ Å, $\beta = 95.15(5)$ °, $V = 8757(7)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.104$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 0.205$ mm $^{-1}$, $\lambda(Mo_K) = 0.71069$ Å, $T = -123(1)$ °C, $F(000) = 3140$. Die Daten wurden mit der ω -20/Scan-Methode ($2^\circ < \theta < 25^\circ$) mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer an einem farblosen Prisma ($0.7 \times 0.5 \times 0.5$ m 3) 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 (SAP191, Fan Hai-Fu, Rigaku Corp., Tokio, 1991). Die Daten wurden bezüglich der Absorptions-, Lorentz- und Polarisationseffekte 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 $(N/Bu)_2SO$ -Gruppen liegen 2.5 Toluolmoleküle vor; eines der Toluolmoleküle liegt auf einer besonderen Position und ist fehlgeordnet. Die Kohlenstoffatome des Toluols wurden als regulärer Sechsring (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 $R_w = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2) / \sum (w|F_o|^2)]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.131 P)^2 + 16.3897 P]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ (SHELXL-92) [24].
- [8] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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@chemcrys.cam.ac.uk).
- [9] a) Die Bindungsordnung b einer X-Y-Bindung der Länge $D(n)$ ist gegeben durch $b = 10^{(D(1) - D(n))/0.71}$; $D(1) = \text{Summe der kovalenten Radien von X und Y}$ (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: $b(SN) = 0.429 + 6.85 D_b - 3.825 D_b^2$; S. C. Nyburg, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1973**, *3*, 331–336.
- [10] T. Hascall, K. Ruhlandt-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 Hauptgruppen-elementen*, 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** · 2 C₆H₅CH₃ wurden durch Umkristallisieren aus Toluol bei –17 °C nach 3 Wochen erhalten. Kristallographische Daten von **4**: (C₂₄H₁₈N₂OSSiLi₂)₂ · 2 C₆H₅CH₃; $M_r = 1505.84$, monoklin, Raumgruppe P2₁/n (No. 14), $a = 15.560(4)$, $b = 19.728(6)$, $c = 15.629(8)$ Å, $\beta = 104.24(3)$ °, $V = 4650(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{her}} = 1.075$ g cm^{–3}, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.268$ mm^{–1}, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $T = –103(1)$ °C, $F(000) = 1616$. Die Daten wurden mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer an einem farblosen Prisma gesammelt (0.50 × 0.40 × 0.15 mm³), 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 Me₃Si-Gruppen und die Kohlenstoffatome der tBu-Gruppen waren über alle Lagen verteilt. Diese Positionen wurden daher als Siliciumlagen mit partiellen Besetzungs faktoren 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 Besetzungs faktoren 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] $\lambda(S-N) = 0.1941$ $d(S-N) = 20.66$ und $\lambda(S-O) = 0.2364$ $d(S-N) = 25.84$, wobei $\lambda(S-N)$ und $\lambda(S-O)$ 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. Durant, 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] DIRDFIX94: P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smith, *The DIRDFIX-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.

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-Glycanen 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

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^[1+]

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

[+] Gegenwärtige Anschrift:

Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 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.