

m, 2H), 0.80 (br. m, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 27.32, 27.30, 27.04, 26.73, 26.70, 26.41, 25.61 (CH_2), 23.20, 22.87, 22.84 (2:1:1 für CH); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -67.38, -67.76, -69.34 (1:1:2); MS (70 eV, 200 °C, relative Intensität): m/z : 1077.7 ($[\text{M}^+ - \text{Cy}]$, 100); Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{O}_{15}\text{Si}_8$): gef. (ber.): C 49.62 (49.45), H 7.63 (7.67).

11: Eine Lösung von $n\text{BuB}(\text{OH})_2$ (27.9 mg, 0.274 mmol) in Benzol (0.5 mL) wurde zu einer Lösung von **6** (152.6 mg, 0.112 mmol) und Et_3N (60.8 mg, 0.601 mmol) in Benzol (3 mL) gegeben und 0.5 h bei 25 °C gerührt. Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion mit Benzol (10 mL), Einengen auf ca. 1 mL und Zugabe von CH_3CN (10 mL) lieferten 127 mg eines weißen Pulvers, das **11** und **4** im Verhältnis 81:19 enthielt. Versuche zur Trennung von **11** und **4** durch Extraktion oder fraktionierte Kristallisation waren erfolglos. **11:** ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.74 (br. s, 40H), 1.36 (m, 2H), 1.23 (44H), 0.88 (t, 3H), 0.74 (br. s, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 27.57, 27.55, 27.51, 26.91, 26.76, 26.56, 25.23, 17.36, 16.63 (s für CH_2), 24.00, 23.66, 23.12 (s für CH, 1:2:1), 14.07 (CH_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -67.39, -69.58, -69.94 (1:2:1); MS (70 eV, 200 °C, relative Intensität): m/z : 1107 ($[\text{M}^+ - \text{Bu}]$, 20%), 1081 ($[\text{M}^+ - \text{Cy}]$, 100%).

12 wurde als hellorangefarbener Feststoff in 55% Ausbeute (87 mg) aus **7** (148 mg, 0.135 mmol), CrO_3 (133 mg, 1.330 mmol) und MgSO_4 (371 mg) in CCl_4 (4 mL) nach dem in Lit. [17] beschriebenen Verfahren hergestellt. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.75 (br. m, 40H), 1.24 (br. m, 40H), 0.87 (br. m, 2H), 0.78 (br. m, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 27.54, 27.49, 27.46, 27.40, 26.83, 26.69, 26.66, 26.54, 26.51 (s für CH_2), 23.76, 23.68, 23.02 (s für CH, 1:2:1); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -62.19, -67.14, -69.68 (1:1:2).

Eingegangen am 22. April 1998 [Z11767]

Stichwörter: Käfigverbindungen • Silicium

- [1] J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4313–4317.
- [2] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1741–1748.
- [3] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, 14, 3239–3253.
- [4] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 183–189.
- [5] J. D. Lichtenhan, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 115–130.
- [6] P. G. Harrison, *J. Organometal. Chem.* **1997**, 542, 141–183.
- [7] W. A. Herrmann, R. Anwender, V. Dufaud, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1338–1340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1285–1286.
- [8] M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1997**, 2411–2412.
- [9] T. Maschmeyer, M. C. Klunduk, C. M. Martin, D. S. Shepard, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **1997**, 1847–1848.
- [10] V. Ruffieux, G. Schmid, P. Braunstein, J. Rose, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 900–903.
- [11] H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. van Santen, *Chem. Commun.* **1997**, 331–332.
- [12] F. J. Feher, D. Soulivong, A. E. Eklund, *Chem. Commun.* **1998**, 399–400.
- [13] Kristallstrukturdaten von **8**: M_r = 1250.14, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a = 1023.02(5), b = 2610.18(13), c = 2519.10(12) pm, β = 97.538(1)°, V = 6.6685(6) nm³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.245 Mg m⁻³, $F(000)$ = 2696, λ = 71.073 pm, T = 158 K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.218 mm⁻¹, Kristallabmessungen: $0.09 \times 0.23 \times 0.30$ mm³, $2.26^\circ \leq 2\theta \leq 56.6^\circ$; von den 40533 gesammelten Reflexen sind 15573 unabhängig und wurden zur Verfeinerung von 786 Parametern verwendet; max. Restelektronendichte 539 e nm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F))$ = 0.068 und $wR2$ = 0.147 (alle Daten) mit $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2))^{0.5}$. – Kristallstrukturdaten von **10**: M_r = 1161.96, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 1558.20(7), b = 1847.80(9), c = 2093.07(10) pm, β = 100.106(1)°, V = 5.9330(5) nm³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.301 Mg m⁻³, $F(000)$ = 2496, λ = 71.073 pm, T = 158 K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.277 mm⁻¹, Kristallabmessungen: $0.13 \times 0.21 \times 0.22$ mm³, $2.96^\circ \leq 2\theta \leq 56.6^\circ$; von den 37062 gesammelten Reflexen sind 14141 unabhängig und wurden zur Verfeinerung von 650 Parametern verwendet; max. Restelektronen-

dichte 402 e nm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F))$ = 0.054 und $wR2$ = 0.113 (alle Daten) mit $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2))^{0.5}$. – Datensammlung mit einem Siemens-CCD-Plattform-Diffraktometer unter Verwendung des SMART-Programmpakets. Die Rohdaten wurden mit den Programmen SAINT und SADABS zu den Reflexdatensätzen umgerechnet. Alle nachfolgenden Berechnungen wurden mit dem SHELXTL-Programm durchgeführt. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode. Bei der Analyse wurden durchgängig die analytischen Streufaktoren für neutrale Atome verwendet; Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101403“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [14] M. G. Voronkov, V. Lavrent'ev, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 102, 199–236.
- [15] J. A. Tossell, G. V. Gibbs, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, 34, 463–472.
- [16] K. Torssell in *Progress in Boron Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: H. Steinberg, A. L. McCloskey), Pergamon, Oxford, **1964**.
- [17] F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1614–1616.

Enantio- und diastereoselektive Synthese von 2-substituierten 1-Bicyclo[3.1.0]hexanolen**

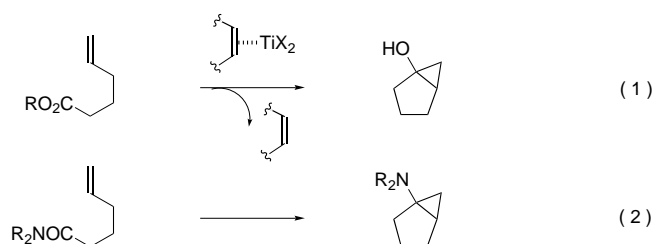
Ryo Mizojiri, Hirokazu Urabe und Fumie Sato*

Bicyclische Cyclopropanole und ihre Derivate, z. B. die Trimethylsilylether, werden wegen ihrer reaktiven Cyclopropan-Einheit bei organischen Synthesen gerne als Zwischenstufen verwendet.^[1] Die asymmetrische Synthese dieser Verbindungen gelang bisher nur mit Einschränkungen,^[2, 3] obwohl neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der enantioselektiven Synthese den Einsatz von optisch aktiven Cyclopropanolen als Ausgangsverbindungen fördern sollten.

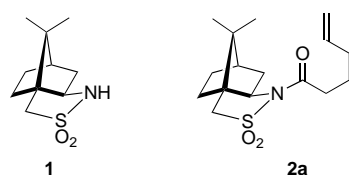
Durch die Reaktion von ungesättigten Estern,^[4] Amiden,^[5] Imiden^[6] und verwandten Verbindungen^[7] mit Alkyltitankomplexen^[8] lassen sich bequem in einem Schritt bicyclische Cyclopropanole^[4] und Cyclopropylamine^[5] herstellen [Gl. (1) und (2); X = R'O, Cl, Br]. Durch die Ausweitung dieser Umwandlung auf asymmetrische Reaktionen würde man auf sehr einfache Weise optisch aktive Cyclopropanole (oder Cyclopropylamine) erhalten. Hierfür wurde bereits ein chiraler Titankomplex erfolgreich eingesetzt.^[9] Eine Alternative wäre die Einführung einer chiralen Hilfsgruppe in das Substrat. So würde aus einem ungesättigten Carbonsäurederivat mit einer chiralen Abgangsgruppe an der Acylfunktion

[*] Prof. Dr. F. Sato, R. Mizojiri, Dr. H. Urabe
Department of Biomolecular Engineering
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku
Yokohama, Kanagawa 226-8501 (Japan)
Fax: (+81) 45-924-5826
E-mail: fsato@bio.titech.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

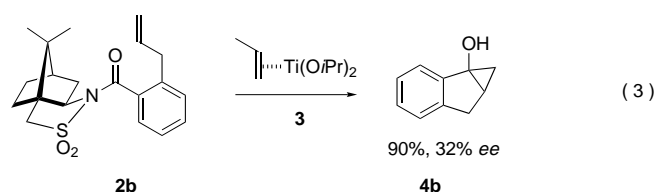


das entsprechende optisch aktive bicyclische Cyclopropanol entstehen. Erstaunlicherweise wurde diese Idee bisher noch nicht umgesetzt. Wir wählten hierzu das Oppolzer-Camphersultam **1**^[10] als Abgangsgruppe, da die bekannte enantioselektive α -Alkylierung des *N*-Acylderivats **2a**^[11] nicht nur mit



aktivierten (z.B. Allyl- oder Benzylhalogeniden), sondern auch mit nichtaktivierten Halogenverbindungen (z.B. primären Alkylhalogeniden) durchgeführt werden kann.^[11] Dies ermöglicht die Herstellung verschiedener bicyclischer Cyclopropanole, worüber wir im folgenden berichten.

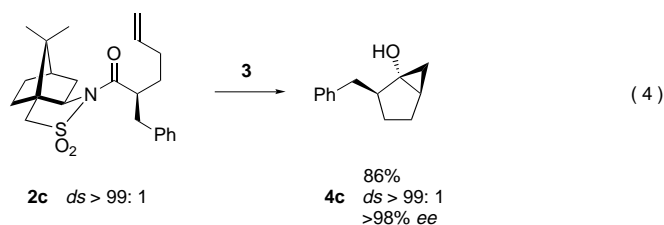
Es wurde bisher nicht berichtet, ob Acylsulfonamide als Ester gemäß Gleichung (1) zu Cyclopropanolen reagieren können (anstatt als Amide zu Cyclopropylaminen gemäß Gleichung (2)). Dieses Problem sowie die Frage nach der asymmetrischen Induktion bei der nucleophilen Addition an *N*-Acylcamphersultame^[12] wurde durch die Reaktion von **2b** mit $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-propen})]$ **3** untersucht [Gl. (3)].^[4a] Wir



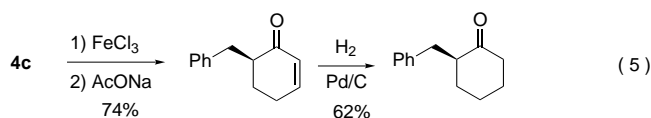
erhielten das optisch aktive Cyclopropanol **4b**, während das mögliche Nebenprodukt, ein *N*-Cyclopropylsulfonamid, nicht nachweisbar war. Die Enantiomerenreinheit des Produktes war jedoch nicht zufriedenstellend.

Trotzdem weisen die α -verzweigten Acylsultame, die sich leicht durch diastereoselektive Alkylierung von *N*-Acylcamphersultam **2a** erhalten lassen,^[11] bei der Cyclisierung zu Cyclopropanolen eine nahezu perfekte Stereokontrolle auf. So erhält man bei der Reaktion von **2c** mit **3** als einziges Produkt **4c** in hoher Ausbeute [Gl. (4)].

Die Diastereoselektivität wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer Mischung der authentischen Diastereomere bestimmt, und die relative Konfiguration, wie sie für **4c** dargestellt ist, wurde über NOE-Experimente



ermittelt. ¹H-NMR-Messungen in Gegenwart des chiralen Shift-Reagens $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ ($\text{hfc} = 3\text{-(Heptafluorpropylhydroxymethyl)-D-camphorat}$) ergaben, daß die Enantiomerenreinheit von **4c** der ursprünglich für **2c** bestimmten entspricht. Die absolute Konfiguration von **4c** wurde durch Derivatisierung zum bekannten (–)-2-(Phenylmethyl)cyclohexanon^[13] über eine Ringerweiterung mit FeCl_3 ^[14] und anschließende Hydrierung des entstandenen Cyclohexenons [Gl. (5)] bestimmt.



Die hochstereoselektive Bildung der bicyclischen Cyclopropanol-Einheit (die gleichzeitig die hohe Diastereoselektivität bedingt) scheint aus einer kooperativen Wechselwirkung zwischen der chiralen Hilfsgruppe und dem benachbarten Alkylsubstituenten zu resultieren, der das zweite chirale Zentrum bildet (R in Tabelle 1). Verwendet man statt **2c** sein Diastereomer **2j** [Gl. (6)], einen einfachen Ethylester **5** [Gl. (7)]^[4b] oder das Evans-*N*-Acylloxazolidinon **7** [Gl. (8)],^[15] so nimmt die Diastereoselektivität erheblich ab, was die oben dargelegte Annahme stützt.

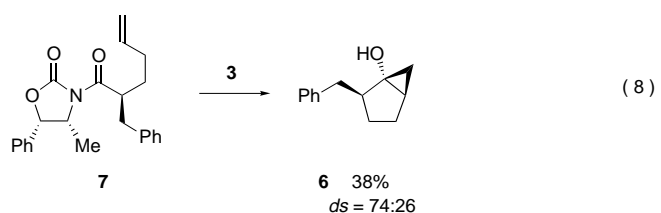
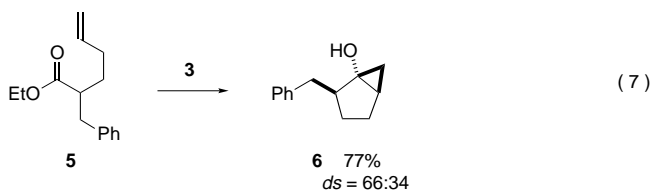
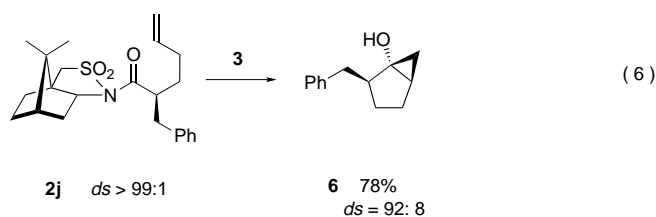
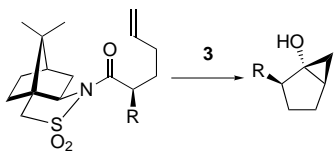


Tabelle 1. Diastereoselektive Synthese optisch aktiver Cyclopropanole.^[a]


Nr.	R	Derivat	Ausb. an 4 [%] ^[b]	ds ^[c]
1		c	86	> 99:1 ^[d]
2		d	58	> 95:5
3		e	80	> 95:5
4		f	87	> 95:5
5		g	74	> 95:5
6		h	84	> 95:5
7		i	56	92:8 ^[d]

[a] Siehe *Experimentelles*. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Soweit nicht anders angegeben, wurde die Diastereoselektivität durch ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Messungen von Roh- und Reinprodukt ermittelt. [d] Bestimmt durch Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum einer authentischen Diastereomerenmischung.

Tabelle 1 zeigt, daß eine Reihe von bicyclischen Cyclopropanolen in guten Ausbeuten und mit hoher Diastereoselektivität erhalten werden kann. Ein weiteres wichtiges Merkmal dieser Reaktion ist die Kompatibilität von einigen funktionellen Gruppen. So wurden die internen Olefin-Einheiten bei der Reaktion von **2f** und **2g** zu den gewünschten Produkten nicht angegriffen, und auch Sauerstoff-Funktionalitäten wie die Silylether- und sogar *tert*-Butylestergruppen in **2h** bzw. **2i** blieben unter den gewählten Reaktionsbedingungen intakt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach der Reaktion wiedergewonnen (80–90% für Nr. 1 und 2 in Tabelle 1) und konnte erneut eingesetzt werden.

Durch die Cyclisierung von ungesättigten Acylsulfonamiden, die sich vom Oppolzer-Camphersultam ableiten, mit dem niedervalenten Titankomplex **3** erhält man optisch aktive bicyclische Cyclopropanole, die mit bekannten Methoden sonst nur schwer zugänglich sind. Über die synthetische Verwendung des Produktes **4**, z.B. zur Herstellung von optisch aktiven, an der Position 6 substituierten 2-Cyclohexenonen [Gl. (5)], werden wir demnächst berichten.

Experimentelles

Repräsentatives Verfahren zur Herstellung von **4c**: Zu einer Lösung aus 80 mg (0.20 mmol) **2c** und 0.12 mL (0.40 mmol) Ti(OiPr)₄ in 2.0 mL

Diethylether wurden unter Argon bei –50 °C 0.57 mL einer Lösung von *i*PrMgCl (1.40 M in Diethylether; 0.80 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei –45 bis –40 °C und anschließend 1 h bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 0.20 mL Wasser und 0.40 mL THF wurde die Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wurde durch Celite (Kieselgur) filtriert und der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde mit den Waschlösungen vereinigt und im Vakuum eingedunstet, wobei ein öliges Produkt zurückblieb. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Ether 5/1) erhielt man 32 mg **4c** (86%) als farbloses Öl. $[\alpha]_D^{25} = -0.65$ ($c = 0.46$ in CHCl₃); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3404, 3062, 2929, 1948, 1876, 1602, 1495, 1452, 976, 756, 701 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.15\text{--}7.32$ (m, 5H), 2.87 (dd, $J = 6.0, 13 \text{ Hz}$, 1H), 2.43–2.66 (m, 2H), 1.82 (ddt, $J = 4.2, 7.8, 12 \text{ Hz}$, 1H), 1.61–1.70 (m, 1H), 1.69 (s, 1H), 1.48 (dd, $J = 7.8, 12 \text{ Hz}$, 1H), 1.37 (dt, $J = 9.0, 4.2 \text{ Hz}$, 1H), 0.86–0.91 (m, 1H), 0.76 (dd, $J = 5.4, 9.0 \text{ Hz}$, 1H), 0.67 (t, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 1H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.8, 24.3, 25.3, 28.3, 37.9, 46.8, 67.1, 126.1, 128.6, 128.9, 141.7$.

Eingegangen am 7. April 1998 [Z11699]

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Chirale Auxiliare • Cyclisierungen • Cyclopropanole • Titan

- [1] Übersichtsartikel: S. Murai, I. Ryu, N. Sonoda, *J. Organometal. Chem.* **1983**, 250, 121–133; I. Kuwajima, E. Nakamura, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 155, 1–39; I. Kuwajima, E. Nakamura in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 441–454; T. Hirao, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 178, 99–147; neuere Arbeiten: I. Ryu, K. Matsumoto, Y. Kameyama, M. Ando, N. Kusumoto, A. Ogawa, N. Kambe, S. Murai, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12330–12339; M. Kirihaara, S. Yokoyama, H. Kakuda, T. Momose, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6907–6910, zit. Lit.
- [2] Herstellung optisch aktiver, bicyclischer Cyclopropanole: T. Sugimura, T. Futagawa, A. Tai, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5775–5778; T. Sugimura, T. Futagawa, M. Yoshikawa, A. Tai, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3807–3810.
- [3] Herstellung anderer optisch aktiver Cyclopropanole: T. Kunz, H.-U. Reissing, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2079–2082; T. Imai, H. Mineta, S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4986–4988; J. Pietruszka, M. Widenmeyer, *Synlett* **1997**, 977–979.
- [4] a) A. Kasatkin, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6079–6082; b) A. Kasatkin, K. Kobayashi, S. Okamoto, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1849–1852; c) J. Lee, H. Kim, J. K. Cha, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4198–4199; d) J. Lee, Y. G. Kim, J. G. Bae, J. K. Cha, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4878–4879; e) S. Okamoto, M. Iwakubo, K. Kobayashi, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6984–6990; f) J. S. U, J. Lee, J. K. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5233–5236; g) S. Hikichi, G. P.-J. Hareau, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8299–8302.
- [5] V. Chaplinski, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 491–492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 413–414; J. Lee, J. K. Cha, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1584–1585; V. Chaplinski, H. Winsel, M. Kordes, A. de Meijere, *Synlett* **1997**, 111–114; J. Lee, J. S. U, S. C. Blackstock, J. K. Cha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10241–10242.
- [6] J. Lee, J. D. Ha, J. K. Cha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8127–8128.
- [7] S. Y. Cho, J. Lee, R. K. Rammi, J. K. Cha, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8235–8236.
- [8] O. G. Kulinkovich, S. V. Sviridov, D. A. Vasilevski, *Synthesis* **1991**, 234.
- [9] E. J. Corey, A. Rao, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9345–9346.
- [10] Übersichtsartikel: W. Oppolzer, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1241–1250; B. H. Kim, D. P. Curran, *Tetrahedron* **1993**, 49, 293–318.
- [11] W. Oppolzer, R. Moretti, S. Thomi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5603–5606; W. Oppolzer, J. Blagg, I. Rodriguez, E. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2767–2772.
- [12] Unseres Wissens gibt es keine Berichte über eine asymmetrische Induktion durch nucleophile Addition an die Carbonylgruppe von Acylcamphersultamen.
- [13] A. I. Meyers, D. R. Williams, M. Druehlinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3032–3033; K. Saigo, A. Kasahara, S. Ogawa, H. Nohira, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 511–512.

- [14] Y. Ito, S. Fujii, M. Nakatsuka, F. Kawamoto, T. Saegusa in *Organic Syntheses, Coll. Vol. 6* (Hrsg.: W. E. Noland), Wiley, New York, **1988**, S. 327–333.
- [15] Übersichtsartikel: D. J. Ager, I. Prakash, D. R. Schaad, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 835–875f; D. A. Evans, E. Vogel, J. V. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6120–6123; D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737–1739; D. A. Evans, A. E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7151–7157.

Zwei neue Isopolyoxowolframate(vi) der Bruttozusammensetzung $\text{Cs}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: ein Icosatetrawolframat und eine hochpolymere Verbindung**

Irene Brüdgam, Joachim Fuchs,
Hans Hartl* und Rosemarie Palm

Professor Hartmut Bärnighausen
zum 65. Geburtstag gewidmet

Iso- und Heteropolyoxometallate mit unterschiedlichen Metallzentren und variierenden Oxidationsstufen können wegen der vielfältigen Strukturen und unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften außergewöhnlich viele Reaktionen eingehen, was inzwischen in vielen Bereichen der Chemie genutzt wird (Synthese, Analytik, Katalyse, Biochemie).^[1] Die Strukturvielfalt von Polyoxometallaten ist ungewöhnlich groß. Bestimmte Strukturmodule, die je nach Metallspezies und Synthesebedingungen dominieren, treten häufig auf und können beim Aufbau größerer, teilweise riesiger, durch konservative Selbstorganisationen^[2] gebildeter Polyoxometallate als Baugruppen dienen.^[3] Bei Isopolywolframat(vi) treten häufig die Dodecawolframate $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ (Keggin-Typ)^[4] und $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ (Parawolframat-Z),^[5] das Heptawolframat $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ^[6] und das Hexawolframat $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ^[7] sowie Bruchstücke dieser Anionen als isolierte Baueinheiten oder als Bestandteile höhermolekularer Systeme auf, in denen diese Baugruppen direkt oder durch Kationen und Heteroatome verknüpft sind.

Isopolyoxowolframate entstehen analog zu anderen Polyoxometallaten beim Ansäuern wässriger Monowolframatlösungen. Ansäuerungsmittel ist im vorliegenden Fall das saure Oxid WO_3 , das in Wasser wie die hypothetische Säure H_2WO_4 reagiert. Das Verhältnis der Stoffmengen an verwendeten Protonen und WO_4^{2-} -Ionen in der Reaktionslösung wird als Ansäuerungsgrad, das molare Verhältnis von umgesetztem H^+ zu WO_4^{2-} als Protonierungsgrad der Metallatlösung bezeichnet.^[8] Die Titelverbindungen $\text{Cs}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1** und $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **2**, die formal nach Gleichung (1) entstehen,



[*] Prof. Dr. H. Hartl, I. Brüdgam, Prof. Dr. J. Fuchs, R. Palm
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-838-3310
E-mail: hartl@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

weisen den Protonierungsgrad 1 auf. Der Ansäuerungsgrad der Wolframatlösung ist einer der wichtigsten Faktoren, die bestimmen, welches Polyoxowolframat entsteht. Daneben spielen auch andere Bedingungen eine Rolle, z. B. die Art der anwesenden Kationen. Alkalimetallkationen etwa weisen ein in Abhängigkeit vom Ionenradius abgestuftes Koordinationsverhalten auf. Bei Synthesen durch Kristallisation aus wässrigen Lösungen werden die Kationen in der Regel sowohl von Sauerstoffatomen der Polymetallatanionen als auch von Kristallwasser koordiniert. Im Gegensatz zu Na^+ -Ionen ist aber bei dem größeren und weicheren Cs^+ -Ion die Koordination durch die Sauerstoffatome der Anionen gegenüber der Hydratation bevorzugt.^[9] Diese Verschiedenheit im Koordinationsverhalten gegenüber Aqua- und Anionenliganden sollte durch die Bildung unterschiedlicher Kation-Anion-Paare in Lösung auch Einfluß auf die Kondensations- und Kristallisationsvorgänge ausüben.

Wir haben bereits über die beiden Isopolyoxowolframate $\text{Na}_5\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ **3**^[10] und $\text{K}_7\text{HW}_5\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **4**^[11] berichtet; beide wurden aus schwach alkalischen wässrigen Lösungen unter gleichartigen Bedingungen erhalten, mit dem einzigen Unterschied, daß im ersten Falle Na^+ , im zweiten K^+ als Kation eingesetzt wurde. **3** und **4** weisen strukturelle Ähnlichkeiten auf: Die Anionen sind Fragmente des Heptawolframations $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Abb. 1).^[6] Aus dem Filtrat der Lösung,

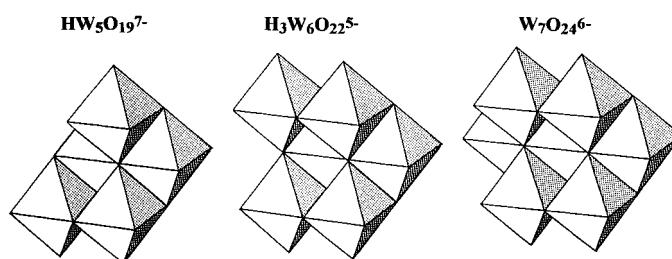


Abb. 1. Polyederdarstellung der Anionen $\text{HW}_5\text{O}_{19}^{7-}$, $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}^{5-}$ und $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

aus der **3** entstanden war,^[10] scheidet sich nach monatelangem Stehen eine farblose mikrokristalline Substanz ab, die von uns IR- und Raman-spektroskopisch als $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ identifiziert wurde. Ein wasserhaltiges Natriumdiwolframat wurde bereits von Simons^[12] beschrieben, allerdings ein Pentahydrat. In etwas besserer Ausbeute bildet sich das Tetrahydrat, wenn man eine Lösung verwendet, die $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht im Verhältnis 1:7, sondern im Verhältnis 1:3 enthält. Durch thermischen Abbau entsteht daraus **2** in mikrokristalliner Form. Einkristalle von **2** konnten aus der Lösung im Aufschlußautoklaven bei 150–180 °C erhalten werden. Die Identität der auf unterschiedlichen Wegen erhaltenen Verbindungen wurde jeweils anhand der IR- und Raman-Spektren nachgewiesen. Das nahezu wasserunlösliche **2** ist das erste wasserhaltige hochpolymere Oxowolframat bekannter Struktur.^[13]

Grundbausteine der Struktur von **2** sind ebene W_4O_{16} -Baugruppen, die aus kantenverknüpften, rautenförmig angeordneten WO_6 -Oktaedern bestehen (Abb. 2). Die W_4O_{16} -Gruppen stehen strukturell mit den Anionen $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}^{5-}$ und $\text{HW}_5\text{O}_{19}^{7-}$ in Beziehung, da sie Fragmente von diesen (sowie