

24.4, 33.5, 38.6, 38.7, 40.0, 44.2, 44.8, 45.4, 45.5, 50.2, 51.1, 52.8, 57.0, 58.7, 58.9, 69.5, 69.8, 70.7, 73.3, 81.3, 108.3, 110.9, 124.8, 125.3, 126.6, 127.1, 128.3, 128.4, 131.3, 142.7, 144.1, 151.9, 173.7, 191.9.

**3:** Schmp. > 300 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.57 (d,  $J$  = 10.6 Hz, 1H), 0.98 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 6H), 1.30 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 1H), 1.68 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 1.93 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 1H), 2.00 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 2.19 (d,  $J$  = 10.6 Hz, 1H), 2.34 (s, 2H), 2.39 (s, 2H), 2.44 (s, 2H), 2.46 (s, 2H), 2.47 (s, 2H), 2.60 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 2.79 (s, 2H), 2.87 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 3.04 (s, 2H), 3.16 (s, 6H), 3.29 (s, 6H), 3.33 (s, 6H), 3.59 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 3.68 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 4.10 (sept,  $J$  = 6.8 Hz, 1H), 4.79 (s, 2H), 4.83 (s, 2H), 6.53 (s, 2H), 7.33 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 7.43 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 7.80 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 4H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93, 17.79, 21.69, 31.36, 33.51, 38.60, 40.10, 40.26, 43.31, 44.57, 44.82, 45.44, 48.92, 51.00, 52.94, 56.46, 58.69, 58.88, 69.57, 70.29, 73.66, 81.63, 81.91, 90.32, 110.93, 113.21, 126.89, 127.09, 128.23, 137.11, 138.36, 147.15, 173.84, 191.59.

Eingegangen am 13. April 1999 [Z13277]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3219–3222

**Stichwörter:** Cycloadditionen • Donor-Acceptor-Systeme • Elektronentransfer • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

[1] a) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440; b) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 19; c) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435; d) J. R. Telford, P. Wittung-Stafshede, H. B. Gray, J. R. Winkler, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 755; e) R. E. Holmlin, P. J. Dandliker, J. K. Barton, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2715.

[2] a) J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, W. Schuddeboom, J. M. Warman, A. H. A. Clayton, K. P. Ghiggino, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13099; b) M. R. Roest, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. M. Warman, J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1762; c) K. Kumar, K. Z. Lin, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 243; d) K. Kumar, I. V. Kurnikov, D. N. Beratan, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5529; e) H. Han, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8001; f) K. A. Jolliffe, T. D. M. Bell, K. P. Ghiggino, S. J. Langford, M. N. Paddon-Row, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 916.

[3] D. Mink, G. Deslongchamps, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7035.

[4] a) M. Yamaura, T. Suzuki, H. Hashimoto, J. Yoshimura, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 413.

[5] a) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *490*, 243; b) R. N. Warrener, S. Wang, R. A. Russel, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3975.

[6] T. B. Windholz, D. B. R. Johnston, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2555.

[7] T. Mitsudo, K. Kokuryo, T. Shinsugi, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, Y. Takagami, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4492.

[8] Der gezeigte stereochemische Verlauf der Cyclopentadienaddition wurde bereits beschrieben: K. Kumar, R. J. Tepper, Y. Zeng, M. B. Zimmt, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4051.

[9] D. C. Craig, K. P. Ghiggino, K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2381.

[10] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6371, zit. Lit.

[11] D. C. Craig, J. M. Lawson, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 3305. Die DMTC-Addition wurde mit dem reinen Reagens bei 120 °C durchgeführt.

[12] a) L. Lepage, Y. Lepage, *Synthesis* **1983**, 1018. b) Der gezeigte stereochemische Verlauf der Isobenzofuranaddition wird durch bekannte Daten<sup>[5b]</sup> sowie durch die anisotrope Abschirmung ( $\delta(^1\text{H})$  = 0.40) der Propyl-Methylgruppen bei der Umwandlung **12b** → **13a** bzw. **12d** → **13b** gestützt.

[13] Diphenyldimethoxynaphthalin:  $E_{\text{ox}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  = 0.99 eV,  $E_{\text{00}}$  = 3.4 eV. Dimethoxybenzol:  $E_{\text{ox}}(\text{CH}_3\text{CN})$  = 1.33 eV,  $E_{\text{00}}$  = 3.95 eV. DCV:  $E_{\text{red}}(\text{CH}_3\text{CN})$  = -1.7 eV. Anhand dieser Daten lassen sich die Triebkräfte für einen photoinduzierten ET von einem lokal angeregten aromatischen Donor auf einen DCV-Acceptor in **2** bzw. **3** zu 0.8 bzw. 0.9 eV abschätzen.

[14] Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **2** und **3** wurden relativ zu geeigneten Modellsystemen ohne DCV-Acceptorgruppen bestimmt.

## Cer(IV)-katalysierte Hydrolyse von Acetalen und Ketalen unter schwach basischen Bedingungen\*\*

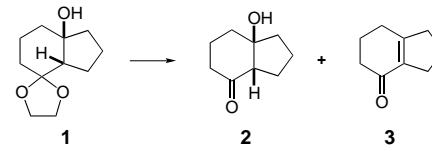
István E. Markó,\* Ali Ates, Arnaud Gautier, Bernard Leroy, Jean-Marc Plancher, Yannik Quesnel und Jean-Christophe Vanherck

Professor Heinz G. Viehe zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Einführung und das Entfernen von Schutzgruppen ist vermutlich die Umwandlung funktioneller Gruppen, die in der organischen Synthese am häufigsten durchgeführt werden muß.<sup>[1]</sup> Für Aldehyde und Ketone werden vorwiegend cyclische Acetal- bzw. Ketalschutzgruppen verwendet. Die vielfältigen und raffinierten Methoden, die für die Einführung und das Entfernen dieser Schutzgruppen entwickelt wurden,<sup>[2]</sup> benötigen leider derart saure Reaktionsbedingungen, daß sie nicht für säureempfindliche Substrate verwendet werden können.

Ein typisches, von uns untersuchtes Beispiel ist die Synthese des äußerst säureempfindlichen  $\beta$ -Hydroxyketons **2**, das durch Spaltung des cyclischen Ketals **1**<sup>[3]</sup> erhalten werden sollte (Tabelle 1). Bei der Verwendung einer Vielzahl von Brønsted- und Lewis-Säuren wurde nur das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton **3** erhalten.<sup>[4]</sup> Wir konnten die Schutzgruppe schließlich durch Verwendung von 2.5 Äquivalenten Cerammoniumnitrat (CAN) entfernen.<sup>[5]</sup> Bei ähnlichen Substraten haben wir

Tabelle 1. CAN-katalysierte Hydrolyse von **1**.



Nr.	Bedingungen	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>	<b>2:3</b> <sup>[b]</sup>
1	3 Mol-% CAN, 1.5 Äquiv. NaBrO <sub>3</sub> MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1), 60 °C	91	100:0
2	3 Mol-% CAN, Borat/HCl-Puffer (pH 8) MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1), 60 °C	93	100:0

[a] Ausbeute an isolierter, reiner Verbindung. [b] Dieses Verhältnis wurde NMR-spektroskopisch ermittelt. Messungen mit dem Rohprodukt und dem isolierten, reinen Produkt stimmten überein.

[\*] Prof. Dr. I. E. Markó, A. Ates, Dr. A. Gautier, B. Leroy, J.-M. Plancher, Dr. Y. Quesnel, J.-C. Vanherck  
Université catholique de Louvain  
Département de Chimie  
Laboratoire de Chimie Organique  
Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur 1  
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)  
Fax: (+32) 10-472788  
E-mail: marko@chor.ucl.ac.be

[\*\*] Wir danken der Université catholique de Louvain, Merck, der Actions de Recherche Concertées (Convention 96/01-197) und dem Fonds National de la Recherche Scientifique (Dossier No. 2.4571.98) für die großzügige finanzielle Unterstützung. I.E.M. dankt dem Fonds de la Recherche pour l'Industrie et l'Agriculture (FRIA) für Stipendien für B.L., A.A. und J.C.V. sowie Rhodia und Zeneca, die Y.Q. und A.G. einen Postdoc-Aufenthalt finanziert haben. Bei Prof. P. Claes und Frau A. Masure bedanken wir uns für die von Ihnen durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen, bei Dr. H. G. Nedden für zahlreiche wertvolle Diskussionen während der Überarbeitung des Manuskripts.

allerdings beobachtet, daß es unter diesen Reaktionsbedingungen zur säurekatalysierten Epimerisierung der Substrate kommt. Der zweite Nachteil dieses Verfahrens ist, daß der große Überschuß des teuren Reagens CAN eine Anwendung in großen Ansätzen verhindert. Wir haben daher nach einem Verfahren gesucht, bei dem katalytische Mengen CAN ausreichen.

Ermutigt durch Berichte, in denen die Oxidation verschiedener funktioneller Gruppen durch billigere Oxidationsmittel in Gegenwart katalytischer Mengen an CAN beschrieben wird,<sup>[6]</sup> haben wir versucht, mit 1.5 Äquivalenten  $\text{NaBrO}_3$ <sup>[7]</sup> und 3 Mol-% CAN diese Ketalgruppe zu entfernen. Erfreulicherweise erhielten wir ausschließlich das  $\beta$ -Hydroxyketon **2** in einer gegenüber der Reaktion mit 2.5 Äquivalenten CAN (53%) stark erhöhten Ausbeute von 91% (Tabelle 1, Nr. 1).

Zu unserem Erstaunen konnten wir als zweites Hauptprodukt das Diol isolieren, das also durch die starken Oxidationsmittel CAN und  $\text{NaBrO}_3$  unter den Katalysebedingungen nicht oxidiert wird. Folglich haben wir uns entschlossen, bei der Synthese von **2** auf den Zusatz von  $\text{NaBrO}_3$  zu verzichten und gleichzeitig einen schwach basischen Puffer zu verwenden, der das säureempfindliche Produkt **2** schützen sollte. Das bemerkenswerte Ergebnis dieses Versuchs mit 3 Mol-% CAN und einer Borat/HCl-Pufferlösung (pH 8) war, daß die selektive Umsetzung von **1** zu **2** mit ausgezeichneten Ausbeuten auch ohne den Zusatz eines stöchiometrisch eingesetzten Oxidationsmittels durchgeführt werden kann (Tabelle 1, Nr. 2). Dies ist unseres Wissens das erste Verfahren, das mit einer katalytischen Menge einer Lewis-Säure auskommt und dabei unter leicht basischen Bedingungen eine cyclische Ketalschutzgruppe entfernt. Wir haben es bei einer Reihe von cyclischen Acetalen und Ketalen getestet (Tabelle 2).

Eine Vielzahl von cyclischen Acetal- und Ketalschutzgruppen kann sehr wirkungsvoll und in hohen Ausbeuten entfernt werden. Bei diesem Verfahren bleiben zahlreiche ungeschützte funktionelle Gruppen unangetastet; so werden sekundäre und tertiäre Alkohole, Ketone und Enone sowie Triisopropylsilylether (TIPS-Ether) nicht verändert.<sup>[8]</sup> Sogar Aldehyde, die aus Acetalen freigesetzt werden, können isoliert werden, weil sie unter den Reaktionsbedingungen nicht zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert werden.<sup>[9]</sup> Schließlich sind die Reaktionsbedingungen so schonend, daß die Epimerisierung von säureempfindlichen Substraten (z.B. Nr. 8 in Tabelle 2), die bei der Verwendung von 2.5 Äquivalenten CAN immer beobachtet wurde,<sup>[10]</sup> im Falle des verbesserten katalytischen Verfahrens vollständig verhindert wird.

Aus anderen cyclischen Ketalen wie **4–6** können die Diole leicht und effizient freigesetzt werden.<sup>[11]</sup> Dagegen wird kein Pinakol aus dem entsprechenden Ketal **7** freigesetzt.<sup>[12]</sup>

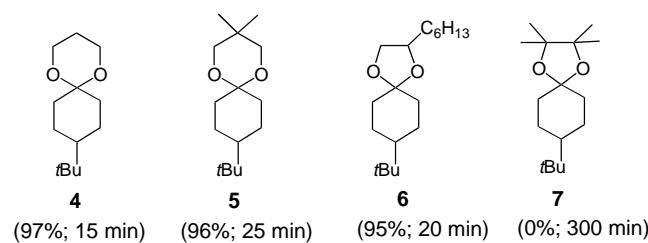


Tabelle 2. CAN-katalysierte Hydrolyse von Acetalen und Ketalen mit 3 Mol-% CAN. Reaktionsbedingungen: 1:1-Gemisch aus MeCN und Borat/HCl-Puffer (pH 8) bei 60°C.

Nr.	Substrat	Produkt	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>	<i>t</i>
		0.03 Äquiv. CAN, MeCN, 60°C	Borat / HCl-Puffer (pH 8)	
1			95	30 min
2			92	25 min
3			91 <sup>[b]</sup>	45 min
4			95	48 h
5			99	1.5 h
6			86 <sup>[c]</sup>	1.5 h
7			95	2.5 h
8			96 <sup>[b]</sup>	20 min

[a] Ausbeute an isolierter, reiner Verbindung. Substratkonzentration: 1 mmol/6 mL Lösungsmittelgemisch. [b] Diese Reaktion wurde mit einem Gemisch aus 3 Mol-% CAN und 1.5 Äquiv.  $\text{NaBrO}_3$  durchgeführt. [c] Hier wurden 4 Mol-% CAN verwendet.

Dieses interessante Ergebnis legt nahe, daß der Cer-Katalysator sehr empfindlich auf sterische Hinderungen im Ketalsubstrat reagiert. Diese Beobachtung wird auch bei dem sterisch gehinderten Decalonsubstrat gemacht (Tabelle 2, Nr. 4), bei dem eine lange Reaktionszeit für die Abspaltung der Ketalgruppe benötigt wird.

Um den Mechanismus dieses neuen katalytischen Verfahrens zu untersuchen, wurden katalytische Umsetzungen von **1** zu **2** durch Cyclovoltammetrie verfolgt. Am Anfang, während und am Ende dieser Reaktionen wurde ausschließlich Cer in der Oxidationsstufe +IV detektiert. Diese Messungen zeigen, daß CAN unter den Katalysebedingungen als ein sehr selektiver und wirkungsvoller Lewis-Säure-Katalysator und nicht etwa als ein Redoxkatalysator wirkt. Dabei scheint CAN das einzige Beispiel eines Katalysators für diesen Typ von Acetal- und Ketalhydrolyse zu sein.<sup>[13]</sup>

Wir haben hier ein sehr selektives und wirkungsvolles katalytisches Verfahren zur Hydrolyse von Acetalen und Ketalen vorgestellt, wobei erstmals eine solche Schutzgruppenabspaltung unter schwach basischen Bedingungen durchgeführt werden konnte.

## Experimentelles

Hydrolyse der Ketalgruppe in 1,4-Dioxadispiro[4.0.5.3]tetradecan-7-on (Tabelle 2, Nr. 6): Zu einer Lösung der Spiroverbindung (237 mg, 1.13 mmol) in einem Gemisch aus 3.5 mL Acetonitril und 3.5 mL einer Borat/HCl-Pufferlösung (Merck; pH 8) wird festes CAN (18 mg, 4 Mol-%) gegeben. Die schwach gelbe Lösung wird 1.5 h auf 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 10 mL Wasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels werden die Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird chromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei das farblose Produkt Spiro[4.5]decan-1,6-dion (144 mg, 86 %) mit EtOAc/Hexan (3:7;  $R_f$  = 0.58) eluiert wird. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 2.7 (m, 2H), 2.42 (dt,  $J$  = 14.1, 5.1 Hz, 1H), 2.31 (dt,  $J$  = 8, 1.7 Hz, 2H), 2.2–1.6 (m, 9H); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 18.9, 21.0, 26.6, 33.7, 35.9, 38.4, 39.7, 64.3, 207.9, 215.5; IR (Film):  $\nu$  = 1734, 1700 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 166 (92) [M<sup>+</sup>], 167 (100) [M<sup>+</sup>+1].

Eingegangen am 17. März,

veränderte Fassung am 19. Juli 1999 [Z13181]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3207–3209

**Stichwörter:** Aldehyde • Cer • Homogene Katalyse • Ketone • Schutzgruppen

- [1] a) P. J. Kocienski in *Protecting Groups*, Thieme, New York, **1994**; b) T. W. Greene, P. G. M. Wuts in *Protective Groups in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1991**.
- [2] Ausgewählte Beispiele: a) C. E. Ballou, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1659–1661; b) A. J. Showler, P. A. Darley, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 427–440; c) A. S.-Y. Lee, C.-L. Cheng, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14255–14262, zit. Lit.
- [3] A. Ates, Dissertation in Vorbereitung, Université catholique de Louvain.
- [4] Die große Empfindlichkeit von **2** gegenüber sauren Bedingungen wird auch dadurch belegt, daß beim Versuch, **2** chromatographisch an Kieselgel zu reinigen, ausschließlich das Dehydratationsprodukt **3** eluiert wird.
- [5] A. Ates, A. Gautier, B. Leroy, J.-M. Plancher, Y. Quesnel, I. E. Markó, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1799–1802.
- [6] Ausgewählte Beispiele: a) T.-L. Ho in *Cerium(IV) Oxidation of Organic Compounds in Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge), Plenum, New York, **1986**; b) J. R. Hwu, M. L. Jain, S.-C. Tsay, G. H. Hakimelahi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2035–2038, zit. Lit.
- [7] Ausgewählte Beispiele: a) T.-L. Ho, *Synthesis* **1978**, 936; b) G. A. Olah, B. G. B. Gupta, A. P. Fung, *Synthesis* **1980**, 897–898; c) H. Tomioka, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 539–542.
- [8] Bisher konnten wir allerdings unser katalytisches Verfahren nicht auf Substrate mit *tert*-Butyldimethylsilyl(TBDMS)-Schutzgruppen anwenden.
- [9] Wird für diese Oxidation ein Überschuß an NaBrO<sub>3</sub> angewendet, so wird durch Oxidation auch das Esterderivat mit dem 2-(Hydroxyethyl)-Rest gebildet.
- [10] Es wurde ein Gemisch von Isomeren mit axialem und äquatorialem Allylsubstituenten erhalten (d.r. = 60:40).
- [11] Bei Anwendung des älteren Verfahrens mit 2.5 Äquiv. CAN erhielten wir beim Ketal **6** in quantitativer Ausbeute *tert*-Butylecyclohexanon, aber überhaupt kein 1,2-Octandiol. Dagegen erhielten wir bei der neuen katalytischen Reaktionsführung neben dem Keton in 95 % Ausbeute das Diol in 97 % Ausbeute. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, daß verschiedene Mechanismen möglich sind.
- [12] Damit sollte es möglich sein, durch die geeignete Wahl von unterschiedlich sperrig substituierten cyclischen Ketalschutzgruppen in einem Substrat nur eine Schutzgruppe selektiv zu hydrolysieren.
- [13] Die Cerverbindungen Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(OTf)<sub>4</sub> und eine Reihe anderer Lanthanoidsalze mit verschiedenen Gegenionen zeigten bei gleichen Reaktionsbedingungen keinerlei katalytische Aktivität.

## Das supramolekulare Tetra-Keggin-Polyoxometallat [Nb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>( $\alpha$ -Nb<sub>3</sub>SiW<sub>9</sub>O<sub>40</sub>)<sub>4</sub>]<sup>20-</sup>\*\*

Gyu-Shik Kim, Huadong Zeng, Don VanDerveer und Craig L. Hill\*

Die Selbstanordnung von modularen und aus mehreren Komponenten bestehenden anorganischen Systemen zu größeren Strukturen und Materialien mit nützlichen Eigenschaften ist ein intensiv untersuchtes Forschungsfeld.<sup>[1]</sup> So ist etwa die Bildung von Riesenpolyoxometallaten mit katalytischen, magnetischen und antiviralen Eigenschaften, die zumindest teilweise auf deren Strukturen zurückzuführen sind, von Interesse.<sup>[2]</sup> Hier beschreiben wir die säureinduzierte Bildung von Nb-O-Nb-Bindungen zwischen Niob-haltigen Polyoxometallat(POM)-Einheiten zum Aufbau supramolekularer Poly-POM-Spezies<sup>[3–6]</sup> und berichten über die Synthese und Charakterisierung von **1**, einem strukturell neuartigen tetrameren Komplex aus Keggin-Ionen. Außerdem berichten wir über die Stabilität dieses Komplexes unter physiologischen Bedingungen, denn das gut untersuchte Monomer **2** sowie das Dimer **3**<sup>[3]</sup> gehören zu den stärksten antiviralen und dabei am wenigsten toxischen Verbindungen der mehr als 300 bisher biologisch und pharmakologisch untersuchten POMs.<sup>[7–12]</sup>



Bei der Reaktion von Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>8-</sup> und wäßrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit festem  $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub><sup>10-</sup> bildet sich **1** in 51 % Ausbeute. Enthalten die zur Synthese verwendeten Keggin-Ionen bereits die drei nötigen Niobatome, ist die Ausbeute an **1** natürlich höher: Man erhält **1** in 81 % Ausbeute, wenn Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>8-</sup> und wäßriges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit der festen Triperoxoverbindung  $\alpha$ -Cs<sub>6</sub>H-[NbO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiW<sub>9</sub>O<sub>37</sub>] Cs-**4** umgesetzt werden. Beide Reaktionen verlaufen unter stürmischer Sauerstoffentwicklung. Der Versuch, zunächst durch kontrollierte Hydrolyse von Nb(OEt)<sub>5</sub> im Sauren die Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>8-</sup>-Einheit herzustellen, um diese dann

[\*] Prof. Dr. C. L. Hill, Dr. G.-S. Kim,<sup>[+]</sup> H. Zeng  
Department of Chemistry, Emory University  
1515 Pierce Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)  
Fax: (+1) 404-727-6076  
E-mail: chill@emory.edu

Dr. D. VanDerveer  
School of Chemistry and Biochemistry  
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332 (USA)

[+] Permanente Adresse:  
Department of Science Education, 192-1 Hyoja-2-dong  
Kangwon National University, Chunchon, 200-701 (Südkorea)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (R01 AI32903-04A1) und dem Molecular Design Institute (Office of Naval Research, N00014-95-1-1116) unterstützt. Wir danken J. Cowan, J. Rhule und Dr. S. Wu für das Aufnehmen der <sup>183</sup>W- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.