

## 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.

mit **4** zu **1** umzusetzen, schlug fehl, und es entstand lediglich das bekannte Tri- $\mu$ -oxo-Dimer **3**.<sup>[3]</sup> Die Stöchiometrie, die Wahl der geeigneten POM-Synthone (Tektone) sowie das gute Zusammenpassen der Strukturen der  $\text{Nb}_4\text{O}_6^{8+}$ -Einheit und der Keggin-POM-Einheiten scheinen zumindest teilweise der Grund für die erfolgreiche Synthese zu sein. Das  $n\text{Bu}_4\text{N}^-$ -Salz von **1** kann leicht durch Austausch der Caesiumionen bei niedrigen pH-Werten erhalten werden.

Einkristalle von **Cs-1** waren für eine Kristallstrukturanalyse<sup>[13]</sup> geeignet; in Abbildung 1 ist die Struktur des  $C_2$ -symmetrischen Tetra-Keggin-Polyanions **1** sowie die des  $\text{Nb}_4\text{O}_8^{4-}$ -Kerns gezeigt. Jede der vier  $\alpha$ - $[\text{Nb}_3\text{SiW}_9\text{O}_{40}]^{17-}$ -Keg-

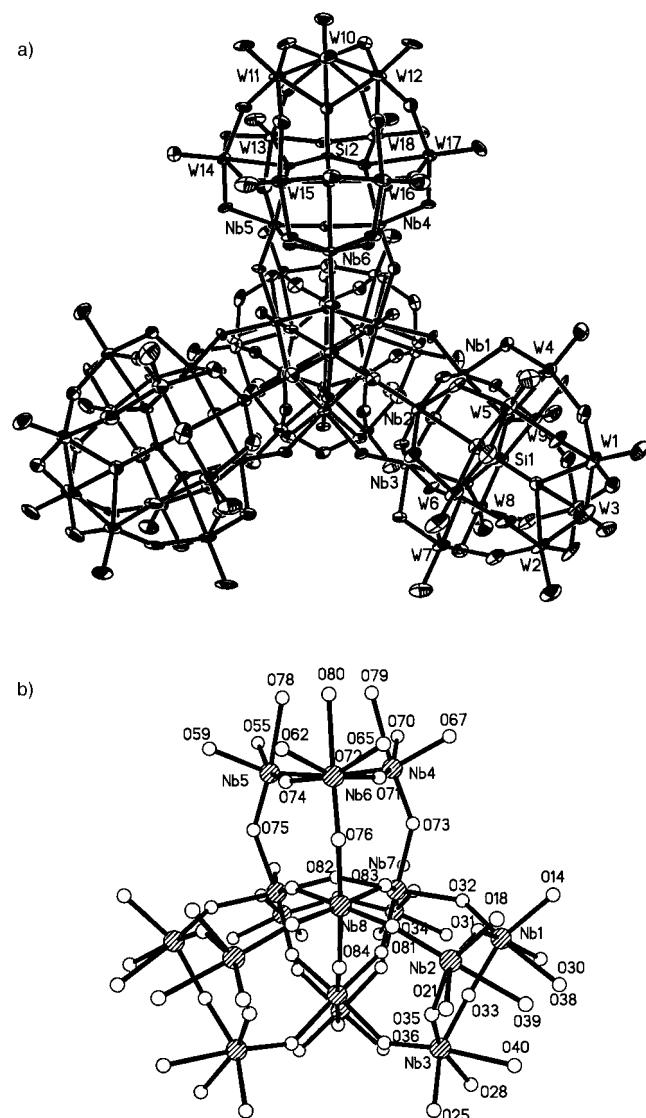


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen der Struktur von **Cs-1**. a) Ansicht entlang der Pseudo- $C_3$ -Achse von **1**. b) Ansicht des  $Nb_{16}O_{66}$ -Kerns. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $Nb(K)-O_{b1}$  1.84(1),  $Nb-O_{b2}$  1.93(1),  $Nb-O_{b3}$  2.02(1),  $Nb(C)-O_{b1}$  2.06(1),  $Nb-O_{b4}$  1.94(1);  $Nb-O_{b1}-Nb$  139.7(7),  $Nb-O_{b2}-Nb$  148.5(5),  $Nb-O_{b4}-Nb$  141.5(9).  $O_{b1}$  sind die doppelt verbrückenden Sauerstoffatome zwischen der Keggin-Einheit und dem  $Nb_4O_6$ -Kern;  $O_{b2}$  sind die doppelt verbrückenden Sauerstoffatome zwischen den Nb-Atomen in der Keggin-Einheit;  $O_{b3}$  sind die doppelt verbrückenden Sauerstoffatome zwischen Nb- und W-Atomen in der Keggin-Einheit;  $O_{b4}$  sind die doppelt verbrückenden Sauerstoffatome zwischen Nb-Atomen im  $Nb_4O_6$ -Kern;  $Nb(K)$  sind die Nb-Atome in der Keggin-Einheit und  $Nb(C)$  die Nb-Atome im  $Nb_4O_6$ -Kern.

gin-Einheiten ist über drei Nb-O-Nb-Bindungen an eine  $[Nb-O]_3$ -Fläche des tetraedrischen  $Nb_4O_6^{8+}$ -Kerns gebunden. Eine kristallographische  $C_2$ -Achse läuft durch die Sauerstoffatome O82 und O84 des  $Nb_4O_6^{8+}$ -Kerns; dennoch haben **1** und der  $Nb_4O_6^{8+}$ -Kern die höchstmögliche Symmetrie  $T_d$ . Die adamantanartige  $M_4O_6$ -Einheit ist in einigen anderen Komplexen<sup>[14-18]</sup> und im Nb<sub>4</sub>-Komplex  $[(Cp^*Nb)_4O_4]$  vorhanden ( $Cp^* = C_5Me_5^-$ ).<sup>[16]</sup> In diesem liegen allerdings im Unterschied zu den in **1** enthaltenen Nb<sup>V</sup>-Zentren ( $d^0$ ) Nb<sup>IV</sup>-Zentren ( $d^1$ ) vor. Alternativ kann **1** auch als aus einer  $Nb_{16}O_{30}^{20+}$ -Einheit – dies ist die bislang größte Isopolyniobat-Einheit in einem Molekül – mit vier  $\alpha SiW_9O_{34}^{10-}$ -Gruppen bestehend angesehen werden.

Dieser tetraedrische Komplex aus vier Keggin-Einheiten, **1**, vervollständigt eine Serie aus Strukturen, bei denen sowohl die Zahl der Kerne als auch die Dimensionalität zunehmend größer werden: die Doppel-Keggin-Struktur in Form des Tri- $\mu$ -oxo-Dimers **3** (eindimensionales Strukturmotiv), die Tripel-Keggin-Struktur, die nur in  $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]$ <sup>16–[19]</sup> und in einem teilweise charakterisierten Cobalt-Analogon<sup>[20]</sup> vorliegt (zweidimensionales Strukturmotiv), und **1**, das eine Quadrupel-Keggin-Struktur aufweist (dreidimensionales Strukturmotiv).

Es gibt vier direkte und indirekte Belege dafür, daß **1** in wäßriger Lösung seine Struktur beibehält (Abbildung 2). Erstens sind das scharfe Singulett bei  $\delta = -85.04$  im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum und die beiden Singulets bei  $\delta = -127.6$  und  $-132.8$  (Verhältnis = 2:1) im  $^{183}\text{W}$ -NMR-Spektrums in Einklang mit der ungefähren Gesamtsymmetrie  $T_d$  sowie der lokalen  $C_{3v}$ -Symmetrie jeder der vier Keggin-Einheiten (Abbildung 1). Zweitens sind die FI-IR-Spektren von ge-

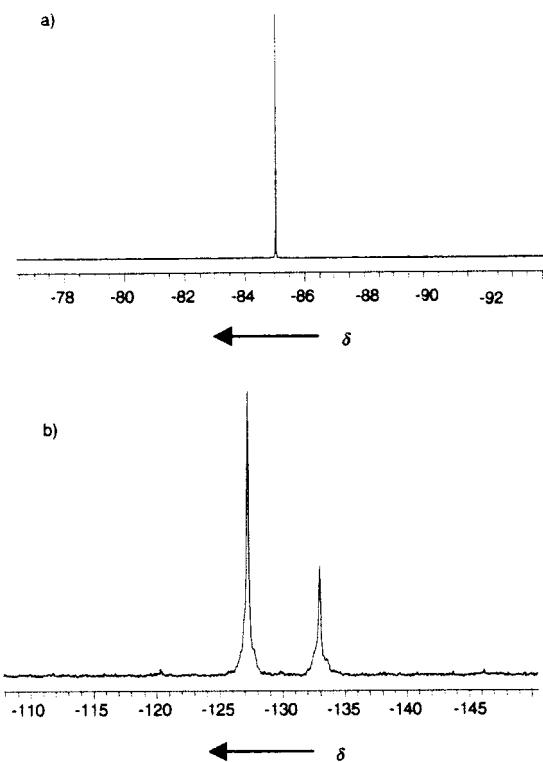


Abbildung 2.  $^{29}\text{Si}$ -NMR- (a) und  $^{183}\text{W}$ -NMR-Spektren (b) von  $\text{Li}_{20-}[(\text{Nb}_4\text{O}_6)(\alpha\text{-Nb}_3\text{SiW}_9\text{O}_{40})_4]$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (72 mM,  $\text{pD} = 0.6$ ).

löstem ( $D_2O$ , 35 mM Li-**1**) und festem (Cs-**1** in KBr) **1** ähnlich, und beide weisen eine mittelstarke bis starke Nb-O-Nb-Schwingung bei etwa  $723 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$  auf, so daß ausgeschlossen werden kann, daß nur Monomere vorliegen (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).<sup>[21]</sup> Drittens unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der  $^{183}\text{W}$ -NMR-Signale von **1** unter ähnlichen Bedingungen recht deutlich von denen des Monomers **2** und des Dimers **3**, und viertens wird **1** den  $^{183}\text{W}$ -NMR- sowie den FT-IR-Spektren zufolge beim Titrieren mit Hydroxid (24 Äquiv.) quantitativ zu **2** umgesetzt (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen).

Bei pH-Werten von 1.0, 4.2 und 6.0 stellen sich in wäßrigen Lösungen von **1** den  $^{183}\text{W}$ -NMR- und FT-IR-Spektren nach folgende Gleichgewichte ein: 100% **1**, 70% **1**/30% **2** bzw. 100% **2**. Cyclovoltammogramme dieser auf  $\text{Nb}_3\text{SiW}_9$ -Einheiten basierenden Verbindungen sind mit diesen pH-abhängigen Gleichgewichten in Einklang (**1**, **2** und **3** liefern quasireversible Cyclovoltammogramme an Glaskohlenstoffelektroden). Diese Ergebnisse machen deutlich, daß **1** bei den im Magen üblichen pH-Werten stabil ist (pH 1–2), nicht aber beim pH-Wert von menschlichem Blut (pH  $\approx$  7.3).

Die Reduktionspotentiale von **1** (pH = 0), **2** (pH = 4) und **3** (pH = 0) betragen  $-518$ ,  $-706$  bzw.  $-664$  mV bezogen auf Ag/AgCl. Weder mit  $\text{H}_2\text{S}$  noch mit  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  kann **1** unter anaeroben Bedingungen bei  $25^\circ\text{C}$  in wäßrigen Lösungen reduziert werden, und anders als viele Heteropolyanionen, z. B. die Niob-haltigen Verbindungen  $[\text{Nb}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$  und  $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ ,<sup>[22]</sup> katalysiert **1** die Oxidation von Sulfid ( $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{8}\text{S}_8 + \text{H}_2\text{O}$ ) unter aeroben Bedingungen nicht.<sup>[23]</sup>

## Experimentelles

**α-Cs-4:** Unter Rühren wurden zu einer Lösung aus  $\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ <sup>[24]</sup> (1.91 g, 1.39 mmol) und 250 mL 0.5 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  tropfenweise 20 mL 1 M HCl und dann 7.82 g festes  $\alpha\text{-Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{34} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$  (2.72 mmol) gegeben. Zu dieser Lösung wurden noch 25.0 g festes CsCl (149 mmol) gegeben. Nach 15 min Rühren wurde der orangegelbe Niederschlag durch Filtrieren entfernt, mit Diethylether ( $2 \times 20$  mL) gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält 9.11 g eines gelben Pulvers (87% bezogen auf  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ]: 994 (w), 957 (m), 903 (vs), 868 (sh), 789 (vs), 673 (vw), 592 (w), 534 (w), 482 (vw). Elementaranalyse: ber. für  $\text{Cs}_8\text{H}_5[\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}\text{SiW}_9\text{O}_{37}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : H 0.48, Si 0.78, Cs 22.2, Nb 7.76, W 46.1; gef.: H 0.44, Si 0.62, Cs 21.9, Nb 7.50, W 46.5.

**Cs<sub>20</sub>-Salz von **1**:** Zu einer Lösung aus  $\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (0.76 g, 5.5 mmol) und 150 mL 0.5 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden 20 mL 6.0 M HCl gegeben. Zu dieser gelben Lösung wurden  $\alpha\text{-Cs-4}$  (12.76 g, 3.552 mmol) und  $\text{LiClO}_4$  (2.47 g, 6.54 Äquiv.), gelöst in 35 mL 0.8 M HCl, gegeben, und das  $\text{CsClO}_4$  (0.10 g) wurde dann entfernt. Die erhaltene Mischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwunden war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 20.3 g CsCl zugegeben. Nach 30 min wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mit Methanol ( $2 \times 20$  mL) und Diethylether gewaschen ( $2 \times 20$  mL) und ca. 12 h an der Luft getrocknet, wobei 10.46 g farblose Kristalle erhalten wurden (81% bezogen auf  $\alpha\text{-Cs-4}$ ). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ]: 1003 (w), 963 (m), 920 (s), 785 (vs), 710 (s, Nb-O-Nb), 534 (w), 425 (vw); (in  $D_2\text{O}$ , AgBr-Fenster): 1003 (w), 965 (m), 934 (s), 915 (s), 884 (vw, sh), 803 (s), 735 (m, Nb-O-Nb).  $^{29}\text{Si}$ -NMR (79.456 MHz, 0.8 M HCl/ $D_2\text{O}$ , +  $\text{LiClO}_4$ ,  $-\text{CsClO}_4$ ; 1.6 M NaTMSPA (TMSPA = Trimethylsilylpropionat) in  $D_2\text{O}$ -Standard):  $\delta = -85.04$  ( $\nu_{1/2} = 0.99$  Hz).  $^{183}\text{W}$ -NMR (16.662 MHz, 0.8 M HCl/ $D_2\text{O}$ , +  $\text{LiClO}_4$ ,  $-\text{CsClO}_4$ , 2.0 M Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> in  $D_2\text{O}$ -Standard):  $\delta = -127.6$  (s, 24 W),  $-132.8$  (s, 12 W). Elementaranalyse: ber. für  $\text{Cs}_{20}[\text{Nb}_4\text{O}_6(\text{Nb}_3\text{SiW}_9\text{O}_{40})_4] \cdot 70\text{H}_2\text{O}$ : H 0.95, Cs 18.0, Nb 10.1, W 44.7; gef.: H 1.01, Cs 18.4, Nb 9.82, W 44.2.

**Cs<sub>15</sub>H<sub>5</sub>-Salz (Cs-**1**):** Beim Stehenlassen einer gesättigten Lösung des Cs<sub>20</sub>-Salzes in 0.8 M HCl an Luft entstehen in 3 d bei  $25^\circ\text{C}$  farblose Kristalle von **1**. Die FT-IR- und  $^{183}\text{W}$ -NMR-Spektren des Cs<sub>20</sub>-Salzes von **1** und Cs-**1** sind identisch. Elementaranalyse: ber. für  $\text{Cs}_{15}[\text{H}_5\text{Nb}_4\text{O}_6(\text{Nb}_3\text{SiW}_9\text{O}_{40})_4] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ : H 0.77, Cs 14.5, Nb 10.8, W 48.1; gef.: H 0.76, Cs 14.5, Nb 10.7, W 48.0.

**nBu<sub>4</sub>N-Salz (TBA<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-**1**):** Zu TBAHSO<sub>4</sub> (5.75 g) in 20 mL 0.8 M HCl wurden 1.5 g des Cs<sub>20</sub>-Salzes von **1** (Lösung in 100 mL 0.8 M HCl) gegeben. Das resultierende weiße Pulver (Ausb. 99.6%) wurde aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert (Diethyletherdiffusion), wobei 1.37 g Produkt erhalten wurden. FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ]: 1005 (w), 967 (m), 915 (s), 800 (vs), 698 (s, Nb-O-Nb), 602 (w), 540 (vw). Elementaranalyse: ber. für TBA<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-[Nb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(Nb<sub>3</sub>SiW<sub>9</sub>O<sub>40</sub>)<sub>4</sub>]: C 16.7, H 3.22, N 1.22, Nb 10.8, W 48.0; gef.: C 16.5, H 3.11, N 1.23, Nb 10.6, W 47.9.

Cyclovoltammogramme von **1**, **2** und **3** wurden unter Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode (Arbeitselektrode), eines Platindrahts (Gegenelektrode) und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M NaCl) von Lösungen der Caesiumsalze (0.1 M NaClO<sub>4</sub> unter Ar bei  $24^\circ\text{C}$ ) bei 100 mV s $^{-1}$  erhalten. HClO<sub>4</sub> wurde zum Einstellen des pH-Werts verwendet.

Eingegangen am 26. April 1999 [Z 13316]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3205–3207

**Stichwörter:** Cluster • Niob • Polyoxometallate • Supramolekulare Chemie • Wolfram

- [1] a) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361; b) H. Geis in Lit. [1c], Kap. 1, S. 1; c) *Inclusion Compounds, Vol. 5, Inorganic and Physical Aspects of Inclusion* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**; d) D. O'Hare in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, Kap. 4, S. 165; e) J. M. Thomas, C. R. Theocaris in Lit. [1c], Kap. 4, S. 104; f) J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**. Siehe auch: g) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; h) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319; i) J. S. Lindsey, *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 153; j) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [2] *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–389 (Sonderausgabe über Polyoxometallate).
- [3] R. G. Finke, M. W. Droege, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7274–7277.
- [4] V. W. Day, W. G. Klemperer, C. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6030–6044.
- [5] M. W. Droege, R. G. Finke, *J. Mol. Catal.* **1991**, *69*, 323–338.
- [6] M. K. Harrup, G.-S. Kim, H. Zeng, R. P. Johnson, D. VanDerveer, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5550–5556.
- [7] N. Yamamoto, D. Schols, E. De Clercq, Z. Debyser, R. Pauwels, J. Balzarini, H. Nakashima, M. Baba, M. Hosoya, R. Snoeck, J. Neyts, G. Andrei, B. A. Murrer, B. Theobald, G. Bossard, G. Henson, M. Abrams, D. Picker, *Mol. Pharmacol.* **1993**, *42*, 1109–1117.
- [8] G.-S. Kim, D. A. Judd, C. L. Hill, R. F. Schinazi, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 816–820.
- [9] J. H. Huffman, R. W. Sidwell, D. L. Barnard, A. Morrison, M. J. Otto, C. L. Hill, R. F. Schinazi, *Antiviral Chem. Chemother.* **1997**, *8*, 75–83.
- [10] D. L. Barnard, C. L. Hill, T. Gage, J. E. Matheson, J. H. Huffman, R. W. Sidwell, M. I. Otto, R. F. Schinazi, *Antiviral Res.* **1997**, *34*, 27–37.
- [11] L. Ni, F. D. Boudinot, S. G. Boudinot, G. W. Henson, G. E. Bossard, S. A. Martelucci, P. W. Ash, S. P. Fricker, M. C. Darkes, B. R. C. Theobald, C. L. Hill, R. F. Schinazi, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1994**, *38*, 504–510.
- [12] T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327–357.
- [13] Kristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_{14.9}\text{H}_{5.1}[\text{Nb}_4\text{O}_6(\text{Nb}_3\text{SiW}_9\text{O}_{40})_4] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ : Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Farbloser, blockförmiger Kristall, Abmessungen  $0.38 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15);  $a = 33.7982(1)$ ,  $b = 30.2984(2)$ ,  $c = 23.1300(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123.811(1)^\circ$ ,  $V = 20091.4(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 4.42 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_K) = 24.2 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 23124$ ,  $T = 293(2) \text{ K}$ . 17690 unabhängige Reflexe, 13088

- beobachtete mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ,  $R_1 = 0.046$ ,  $wR_2 = 0.139$ , 1176 Parameter. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung von SHELXS-97 gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden mit SHELXTL 5.03 gegen  $F^2$  verfeinert. Einige der Caesiumionen und Wassermoleküle waren fehlgeordnet, und während der letzten Stadien der Verfeinerung wurden teilweise besetzte Lagen eingeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76346 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-380219 angefordert werden.
- [14] F. Bottomley, C. P. Magill, B. Zhao, *Organometallics* **1990**, *9*, 1700–1701.
- [15] F. Bottomley, C. P. Magill, B. Zhao, *Organometallics* **1991**, *10*, 1946–1954.
- [16] F. Bottomley, P. D. Boyle, S. Karslioglu, *Organometallics* **1993**, *12*, 4090–4096.
- [17] F. Bottomley, *Organometallics* **1993**, *12*, 2653–2659.
- [18] C. E. Dubé, D. W. Wright, S. Pal, P. J. Bonitatebus, Jr., W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3704–3716.
- [19] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, J. Galán-Mascarós, J. R., C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 55–63.
- [20] Weakley berichtete als erster über eine dreieckige, Tri-Keggin-artige Struktur eines Supramoleküls. Die Qualität eines Kristalls von  $Rb_{15.6}Co_{0.2}[P_5Co_9W_{27}O_{119}H_1] \cdot 30H_2O$  war für eine Kristallstrukturanalyse gerade eben ausreichend: T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1406.
- [21] FT-IR-Spektren von festem Cs-**1**,  $nBu_4N$ -**1**, Cs-**3** und  $(nBu_4N)_6[H_2Nb_6Si_2W_{18}O_{77}]$   $nBu_4N$ -**3** enthalten breite Signale der Nb-O-Nb-Streckschwingungen bei 710, 698, 690 bzw. 690  $cm^{-1}$ . Der Bereich der M-O-Streckschwingungen ist bei allen vier Verbindungen sehr ähnlich, was mit dem Vorliegen der Keggin-Struktur in Einklang ist.
- [22] M. K. Harrup, C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *106*, 57–66.
- [23] M. K. Harrup, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5448–5455.
- [24] M. Dabbabi, M. Boyer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1011–1014.

## Rutheniumkatalysierte intermolekulare Hydroaminierung terminaler Alkine mit Anilinen: eine praktikable Synthese von aromatischen Ketiminien\*\*

Makoto Tokunaga, Markus Eckert und  
Yasuo Wakatsuki\*

Aromatische Ketimine sind eine bedeutende Substanzklasse für die Herstellung einer Vielzahl von stickstoffhaltigen Verbindungen, wie tertiären<sup>[1a]</sup> und sekundären Aminen,<sup>[1b–d]</sup> Stickstoffheterocyclen,<sup>[1e, 2e,g]</sup> Carbonsäureamiden,<sup>[1f, 2f]</sup>  $\beta$ -Enaminoestern,<sup>[1g]</sup> Aminoalkoholen,<sup>[1h]</sup>  $\alpha$ -Sulfinylketiminen<sup>[1i]</sup> und vielen anderen.<sup>[1j–l]</sup> Obwohl die Kondensation von Ketonen mit primären Aminen eine Lehrbuchsynthese zu Ketiminien ist, ist diese Vorschrift häufig für die Synthese von aromatischen Ketiminien ungeeignet, da aromatische Ketone und Aldehyde viel reaktionsträger als ihre aliphatischen

[\*] Dr. Y. Wakatsuki, Dr. M. Tokunaga, Dr. M. Eckert<sup>[+]</sup>  
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)  
Wako-shi, Saitama, 351-0198 (Japan)  
Fax: (+81) 48-462-4665  
E-mail: waky@postman.riken.go.jp

[+] Neue Adresse:  
Bayer AG, D-51368 Leverkusen

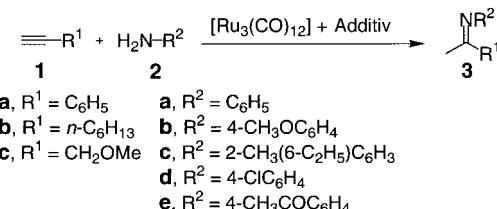
[\*\*] Wir danken der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Stipendium an M.E.

Verwandten sind, Methylketone neigen darüber hinaus zu Nebenreaktionen vom Aldoltyp.<sup>[2a]</sup> Deshalb führt die Synthese von Iminen aus Acetophenon häufig zu unbefriedigenden Ergebnissen (z. B. maximal 40–55 % Ausbeute in der Reaktion mit Anilin<sup>[2b,d–f, 3]</sup>). Aus diesen Gründen ist eine einfache und praktikable Syntheseroute zu aromatischen Ketiminien wünschenswert, die die klassische Keton-Amin-Kondensation ergänzt.

Die Hydroaminierung von Phenylacetylen und dessen Derivaten sollte einen günstigen Weg zu aromatischen Ketiminien eröffnen, insbesondere auch in Hinblick auf die Atomökonomie, da die stöchiometrische Bildung von Nebenprodukten vermieden wird.<sup>[4]</sup> Verglichen mit *intramolekularen* Cyclisierungen<sup>[5]</sup> gibt es nur wenige Verfahren für *intermolekulare* Hydroaminierungen von Alkinen, da diese besonders schwierig sind.<sup>[4]</sup> Neben der etablierten stöchiometrischen Aminomerkurierungs/Reduktions-Methode<sup>[7]</sup> sind lediglich die katalytischen Reaktionen unter Verwendung von Quecksilber oder Thallium<sup>[6a,b]</sup> sowie mit den Metallocenen des Zirconiums,<sup>[6c]</sup> einiger Lanthanoide<sup>[6d,f]</sup> und Actinoiden<sup>[6e]</sup> bekannt. Obwohl diese Katalysatoren an und für sich interessant sind, wird ihr Wert durch ihre Umwelttoxizität, ihre niedrige Aktivität und/oder ihre hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit geschmälert.

Im folgenden stellen wir eine effiziente Synthese von aromatischen Ketiminien basierend auf einer Rutheniumcarbonyl-katalysierten, regioselektiven Hydroaminierung von terminalen Alkinen mit Anilinen vor. Die späten Übergangsmetalle erwiesen sich als Katalysatoren vorteilhaft gegenüber den frühen Übergangsmetallen, den Lanthanoiden und den Actinoiden, da aufgrund ihrer geringen Oxophilie ein breiteres Spektrum an Substraten eingesetzt werden kann als mit hochoxophilen Metallen. Nach unserem Wissen liegt bislang kein Bericht über eine *intermolekulare* Hydroaminierung von Alkinen durch späte Übergangsmetalle (eine Ausnahme bildet Quecksilber) vor, vermutlich weil diese eine sehr geringe Aktivität aufweisen (und zu niedrigen Umsatzzahlen (turnover number, TON) führen).<sup>[8]</sup> Durch den Zusatz eines Additivs in geringer Menge zum katalytischen System gelang es uns nun, die Aktivität des Rutheniumkatalysators drastisch zu erhöhen: In vielen Fällen reichen 0.1 Mol-% Katalysator vollkommen aus. Darüber hinaus kann die Reaktion an der Luft und ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, so daß keine Schutzgasatmosphäre oder wasserfreie Bedingungen erforderlich sind.

Wir begannen unsere Suche nach einem brauchbaren Katalysatorsystem für die Hydroaminierung mit der Addition von Anilin **2a** an Phenylacetylen **1a** als Standardreaktion (Schema 1). Rutheniumphosphankomplexe, die mit Erfolg in



Schema 1. Rutheniumkatalysierte Hydroaminierung terminaler Alkine mit Anilinen.