

experimentellen Durchführung ist dieses Katalysatorsystem interessant für die organische Synthese im Labor-, aber auch im Industriemaßstab.

### Experimentelles

Das in Gleichung (1) gezeigte Enin (0.30 g, 1.26 mmol) wurde mit Co/C (0.10 g, 12.2 Gew.-% Co) in 15 mL THF unter Kohlenmonoxid (20 atm bei Raumtemperatur) 7 h auf 130 °C erhitzt. Nach Aufarbeitung und säulen-chromatographischer Reinigung wurde das entsprechende Cyclopentenon in 92 % Ausbeute erhalten.

Charakterisierung des Produktes unter Nr. 10 in Tabelle 1: IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 1690 cm<sup>-1</sup> (s); Schmp. 51 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.16 (s, 2H), 6.28 (m, 2H), 6.20 (m, 2H), 2.90 (br. s, 2H), 2.70 (br. s, 2H), 2.66 (br. s, 2H), 2.27 (m, 2H), 2.15 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 4H), 1.49 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 1.37 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 1.36 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 2H), 1.19 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 2H); C,H-Analyse (%): ber.: C 83.29, H 7.89; gef.: C 83.36, H 7.97.

Eingegangen am 2. Juni 2000 [Z15213]

- [1] a) P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1987**, S. 233; b) N. E. Shore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081; c) N. E. Shore, *Org. React. (NY)* **1991**, 40, 1; d) N. E. Shore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1037; e) N. E. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, New York, **1995**, S. 703; f) O. Geis, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 911; g) Y. K. Chung, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 188, 297; h) K. M. Brummond, J. L. Kent, *Tetrahedron* **2000**, 56, 3263.
- [2] S.-W. Kim, S. U. Son, S. I. Lee, T. Hyeon, Y. K. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1550.
- [3] A. C. Comely, S. E. Gibson, N. J. Hales, *Chem. Commun.* **2000**, 305.
- [4] a) B. H. Lipshutz, P. A. Blomgren, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5819; b) B. H. Lipshutz, T. Tomioka, P. A. Blomgren, J. A. Sclafani, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 296, 164; c) J. Phillips, J. Weigle, M. Herskowitz, S. Kogan, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 173, 273; d) E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 173, 259; e) A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodríguez-Ramos, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 173, 313; f) T. A. Kainulainen, M. K. Niemelä, A. O. I. Krause, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 122, 39.
- [5] Holzkohle (2.0 g, WAKO Pure Chemical Industry) wurde in einem Rundkolben mit Hahn im Vakuum ausgeheizt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Suspension von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] (0.50 g) und Holzkohle (1.0 g) in 30 mL THF wurde in einem 50-mL-Rundkolben mit Hahn 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert, mit Hexan, Diethylether und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und im Vakuum 1 d getrocknet. Man erhielt 1 g Co/C mit einer Cobaltbeladung von 12.2 Gew.-% (ICP-AES).
- [6] JCPDS, International Center for Diffraction Data, Datei-Nr. 05-0727.
- [7] A. de Meijere, A. Kaufmann, R. Lackmann, H.-C. Militzer, O. Reiser, S. Schömenauer, A. Weier in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer, Berlin, **1989**, S. 255.
- [8] a) B. Y. Lee, Y. K. Chung, N. Jeong, Y. Lee, S. H. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8793; b) N. Y. Lee, Y. K. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3145; c) J. W. Kim, Y. K. Chung, *Synthesis* **1998**, 143.

### Stabilisierung eines Pentastibacyclopenta-dienyl-Liganden in den Tripeldecker-Sandwich-Komplexen $[(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}]_2$ ( $\mu,\eta^5\text{-Sb}_5$ ) und $[(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{-Mo}(\mu,\eta^5\text{-Sb}_5)\text{Mo}(\eta^5\text{-}1,4\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2\text{-MeC}_5\text{H}_2)]^{**}$

Hans Joachim Breunig, Neil Burford und Roland Rösler\*

Tripeldecker-Sandwich-Komplexe, die *cyclo-( $\eta^n\text{-E}_n$ )*-Liganden ( $n = 5, 6$ ) enthalten, sind für E = P, As<sup>[1-3]</sup> gut bekannt. Obwohl elementare Pnicogene (weißer Phosphor, P<sub>4</sub>, und gelbes Arsen, As<sub>4</sub>) die nächstliegenden Reagentien sind und auch in vielen Fällen verwendet wurden, sind auch Organo-phosphor-<sup>[4]</sup> und Organoarsenringe<sup>[1]</sup> sowie [(CO)<sub>5</sub>CrPCl<sub>3</sub>]<sup>[5]</sup> als Quellen von Phosphor- bzw. Arsen-Elementliganden geeignet. Da ein Sb<sub>4</sub>-Molekül für präparative Zwecke nicht zur Verfügung steht, wurden andere Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Komplexen mit substituentenfreien Antimonliganden verwendet: Sowohl mit metallischem Antimon<sup>[6a]</sup> als auch mit *cyclo-Cp<sub>4</sub>\*Sb<sub>4</sub>*<sup>[6b]</sup> (Cp\* = Me<sub>3</sub>C<sub>5</sub>) wurden Komplexe mit Sb<sub>2</sub>-Fragmenten synthetisiert. *cyclo-tBu<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>*<sup>[7]</sup> erwies sich als vielseitiges Reagens für die Synthese von Komplexen mit Sb<sub>2</sub>- und *cyclo-Sb<sub>3</sub>*-Liganden.<sup>[8]</sup> Verbindungen mit *cyclo-Sb<sub>5</sub>*-Liganden wurden als Zersetzungspprodukte in den Massenspektren der Sb<sub>2</sub>- und Sb<sub>3</sub>-Komplexe beobachtet, sie konnten aber in kondensierter Phase noch nicht nachgewiesen werden.<sup>[8b]</sup> Wir berichten hier über die Stabilisierung des Pentastibacyclopentadienyl-Liganden *cyclo-( $\eta^5\text{-Sb}_5$ )* als Mitteldeck in den Tripeldecker-Sandwich-Komplexen **1** und **2**.

$[(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}(\mu,\eta^5\text{-Sb}_5)\text{Mo}(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)]$  **1**

$[(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}(\mu,\eta^5\text{-Sb}_5)\text{Mo}(\eta^5\text{-}1,4\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2\text{-MeC}_5\text{H}_2)]$  **2**

**1** und **2** bilden sich, wenn ein Gemisch aus *cyclo-tBu<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>* und [Cp''(CO)<sub>3</sub>MoCH<sub>3</sub>] (Cp'' =  $\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2$ )<sup>[9]</sup> in Dekalin erhitzt wird. Es überrascht nicht, dass [[Cp''Mo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>](Mo ≡ Mo) **3** ein Nebenprodukt dieser thermischen Reaktion ist. Unerwartet ist jedoch die Bildung des Komplexes **2** durch Substitution einer der *tert*-Butylgruppen, die sich in Position 1 oder 2 an einem der Cyclopentadienytringe von **1** befinden, durch eine Methylgruppe. Die Komplexe **1** und **2** konnten durch präparative Säulenchromatographie nicht getrennt werden. Nach der chromatographischen Tren-

[\*] Dr. R. Rösler, Prof. Dr. N. Burford  
Dalhousie University, Department of Chemistry  
Halifax, NS, B3H 4J3 (Kanada)  
Fax: (+1) 902-494-1310  
E-mail: rroesler@is.dal.ca

Prof. Dr. H. J. Breunig  
Fachbereich 2 der Universität Bremen  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
Postfach 330440, 28334 Bremen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada unterstützt. Wir danken dem Killam Trust für ein Postdoc-Stipendium (R.R.) sowie Dr. Robert McDonald, University of Alberta, Department of Chemistry, für die röntgenographische Untersuchung von **2**.

nung wurde aus dem Reaktionsgemisch ein lufempfindlicher, dunkelgrüner, mikrokristalliner Feststoff bestehend aus **1** und **2** in ca. 18% Gesamtausbeute erhalten. Beide Komplexe lösen sich gut in Kohlenwasserstoffen. Die smaragdgrünen Lösungen sind lufempfindlich, sie wechseln die Farbe augenblicklich nach Braun wenn sie mit Luft in Berührung kommen. Einige relativ große Einkristalle von **2** wurden aus einer Lösung des Gemisches in Hexan gezüchtet. Die Identität der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-NMR, IR (**3**) und Massenspektrometrie abgesichert. Laut Massenspektrometrie liegt das Gemisch im Molverhältnis 4:1 (**1:2**) vor. Die thermische Stabilität der Komplexe **1** und **2** ist bemerkenswert, das Gemisch schmilzt ohne nennenswerte Zersetzung bei 331–333°C und kann bei 260°C (10<sup>-3</sup> Torr) sublimiert werden.

Die Kristallstruktur von **2** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.<sup>[10]</sup> Das Molekül besitzt eine typische Tripeldecker-Sandwich-Struktur (Abbildung 1). Die

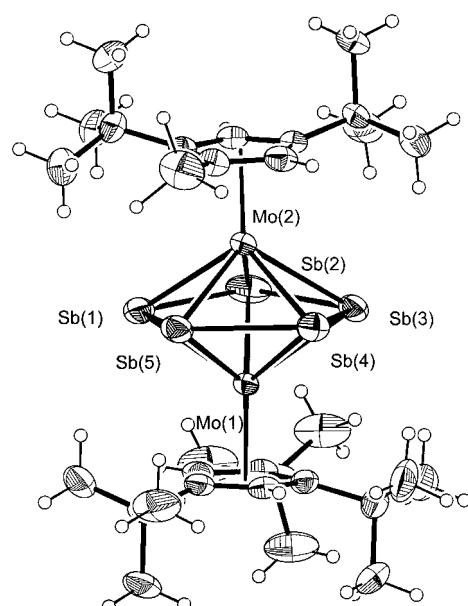


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [°]: Sb(1)-Sb(2) 275.59(11), Sb(2)-Sb(3) 276.56(9), Sb(3)-Sb(4) 279.78(8), Sb(4)-Sb(5) 284.24(9), Sb(1)-Sb(5) 285.04(9), Mo(1)-Mo(2) 296.40(8), Mo(1)-Sb 277.40(9)–290.23(8), Mo(2)-Sb 272.76(8)–283.92(9), Mo-Cp<sub>Zentrum</sub> 201.1 (Mittelwert); Sb(1)-Sb(2)-Sb(3) 108.06(3), Sb(2)-Sb(3)-Sb(4) 110.13(3), Sb(3)-Sb(4)-Sb(5) 105.82(2), Sb(4)-Sb(5)-Sb(1) 107.63(3), Sb(5)-Sb(1)-Sb(2) 107.86(2), Mo(1)-Sb-Mo(2) 62.43(2)–65.19(2), Sb-Sb-Mo 57.40(2)–63.28(2).

sperrigen Cyclopentadienylgruppen liegen nahezu parallel zueinander (Diederwinkel 5.3°) und zum Sb<sub>5</sub>-Ring (je 3.2°). Das Sb<sub>5</sub>-Mitteldeck ist leicht in Richtung Mo(2) gefaltet, wobei das Sb(2)-Atom 20 pm außerhalb der Ebene der anderen vier Antimonatome liegt. Die Sb-Sb-Bindungen (275.59(11) und 276.56(9) pm) zu Sb(2) sind kürzer als die Sb-Sb-Einfachbindungen in *cyclo-tBu<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>* (281.7(2)–282.1(2) pm)<sup>[11a]</sup> oder *cyclo-[Me<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>* (282.1(1)–287.8(1) pm)<sup>[11b]</sup> und ähnlich lang wie die in den Clustern *[Cp(CO)<sub>2</sub>MoSb<sub>3</sub>]* (273.45(10)–278.05(11) pm) und *[Cp\*(CO)<sub>2</sub>MoSb<sub>3</sub>]* (273.97(9)–276.82(8) pm).<sup>[8a]</sup> Sie sind deutlich länger als eine Sb-Sb-Doppelbindung (264.2(1) pm

in *{2,4,6-[Me<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>CH}<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>*).<sup>[12]</sup> Die Sb-Sb-Bindungen zu Sb(5) sind mit 284.24(9) und 285.04(9) pm länger und liegen somit im normalen Bereich für Sb-Sb-Einfachbindungen. Die Sb(3)-Sb(4)-Bindungslänge hat einen mittleren Wert (279.78(8) pm). Ein ähnlicher, aber gefalteter fünfgliedriger Ring liegt in einem Sb<sub>5</sub><sup>5-</sup>-Zintl-Ion vor, dessen Sb-Sb-Bindungen im Durchschnitt 5 pm länger sind als die in **2**.<sup>[13]</sup>

Obwohl der Sb<sub>5</sub>-Ring in **2** nicht so regelmäßig ist wie die Pnicogenringe in den meisten der analogen P- und As-Komplexe,<sup>[3]</sup> ist seine Verzerrung weniger ausgeprägt als bei *[CpMo(μ,η<sup>5</sup>-As<sub>5</sub>)MoCp]*,<sup>[1]</sup> das eine As<sub>2</sub>+As<sub>3</sub>-Anordnung (As-As 238.9(2)–276.2(3)) aufweist. Theoretische Rechnungen sagen dagegen stärkere Jahn-Teller-Verzerrungen für einen Sb<sub>5</sub>-Liganden in einem Komplex des Typs **2** im Vergleich zu seinen P- und As-Analoga voraus.<sup>[14]</sup> Die deutliche Deformation des Arsen-Mitteldecks in *[CpMo(μ,η<sup>5</sup>-As<sub>5</sub>)-MoCp]* ist wahrscheinlich durch die starken intermolekularen Wechselwirkungen zu den As<sub>2</sub>-Fragmenten bedingt und nicht durch die Jahn-Teller-Verzerrung. Im Festkörper sind die Moleküle von *[CpMo(μ,η<sup>5</sup>-As<sub>5</sub>)MoCp]* über As···As-Kontakte (301, 319, 320, 321 pm; Summe der van-der-Waals-Radien für zwei Arsenatome 400 pm) zu Dimeren verknüpft. Eine dieser Wechselwirkungen ist der kürzeste gegenwärtig bekannte As···As-Kontakt. Die beiden Moleküle eines Dimers sind so angeordnet, dass ihre pseudo-C<sub>5</sub>-Achse senkrecht zueinander sind, wobei die As<sub>2</sub>-Einheiten ein verzerrtes Tetraeder bilden. Lange intermolekulare Sb···Sb-Kontakte<sup>[15]</sup> (397.2, 404.9, 411.0 und 432.6 pm; Summe der van-der-Waals-Radien für zwei Antimonatome 440 pm) sind für gewellte Molekülketten im Gitter von **2** verantwortlich und wahrscheinlich auch der Grund für die leichte Verzerrung des Sb<sub>5</sub>-Rings.

Der Mo(1)-Mo(2)-Abstand (296.40(8) pm) in **2** ist deutlich größer als die entsprechende Distanz in *[CpMo(μ,η<sup>5</sup>-As<sub>5</sub>)-MoCp]* (276.4(2) pm). Er entspricht einer Mo-Mo-Einfachbindung.<sup>[1]</sup> Die Sb-Mo-Abstände liegen zwischen 272.76(8) und 290.23(8) pm. In diesem Bereich liegen auch die mittleren Sb-Mo-Bindungslängen anderer Komplexe mit substituentenfreien Antimonliganden: 280.8 pm in *[(CpMo(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>]*,<sup>[6a]</sup> 287.88 pm in *[Cp\*Mo(CO)<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>]*,<sup>[8a]</sup> und 290.06 pm in *[CpMo(CO)<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>]*.<sup>[8a]</sup> Ein Hinweis auf die sterische Hinderung im Molekül ist die Tatsache, dass die *tert*-Butylgruppen erheblich (12.5–17.4°) aus der Cp-Ebene gebogen sind. Beide Cyclopentadienylringe sind in Bezug auf den Sb<sub>5</sub>-Ring um die Mo(1)-Mo(2)-Achse verdreht (14.7 und –9.1°).

Der Komplex **2** (und sehr wahrscheinlich auch **1**) hat 27 Valenzelektronen ( $3 \times 5 + 2 \times 6$ , vgl. P- und As-Analoga).<sup>[2b, 3]</sup> Die Verbreiterung der Signale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1** und **2** und das Fehlen von Signalen in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren stimmen mit dem Paramagnetismus der Cluster überein.

Die Stabilität der Komplexe mit Sb<sub>n</sub>-Liganden<sup>[8]</sup> macht deutlich, dass, anders als bei den analogen P- und As-Verbindungen, der wirksame sterische Schutz eine Voraussetzung für die Isolierung von Tripeldecker-Sandwich-Komplexen mit dem *cyclo*-Sb<sub>5</sub>-Liganden ist. Obwohl solche Cluster in der Gasphase eine bemerkenswerte thermische Stabilität aufweisen, sind sie in kondensierter Phase ohne wirksamen sterischen Schutz durch sperrige Cyclopentadi-

enylgruppen anfällig für Zersetzungsreaktionen unter Bildung von metallischem Antimon. Der gleiche Trend zeigt sich bei den Molekülen  $P_4$ ,  $As_4$  und  $Sb_4$ . Es ist zu prüfen, ob durch einen entsprechenden sterischen Schutz auch die Isolierung von Komplexen mit dem *cyclo-Sb<sub>6</sub>*-Liganden ermöglicht werden kann und ob Bismut eine ähnliche Chemie aufweist.

## Experimentelles

**1–3:** Alle Arbeiten wurden unter strengem Luftausschluss in einer Argonatmosphäre oder im Vakuum durchgeführt. *cyclo-tBu<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>* (1.88 g, 2.63 mmol) und [Cp'''(CO)<sub>3</sub>MoCH<sub>3</sub>] (1 g, 2.33 mmol) wurden in 60 mL Dekalin ca. 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 3 × 100 mL Hexan extrahiert. Die grünen Extrakte wurden vereinigt, mit 8 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versetzt und das Lösungsmittel wurde unter verminderter Druck entfernt. Der Rückstand wurde auf eine Chromatographiesäule (3 × 20 cm neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Korngröße 0.063–0.200 mm, Aktivität II nach Brockmann) aufgetragen. Mit Hexan/Toluol (99/1) wurde zunächst eine smaragdgrüne Fraktion eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstands aus Hexan bei –30 °C wurden 265 mg eines mikrokristallinen, grünen Feststoffes bestehend aus **1** und **2** isoliert. Durch Lösen in Toluol und langsames Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein Gemisch eines mikrokristallinen Pulvers mit größeren Kristallen erhalten, die kristallographisch untersucht wurden und bei denen es sich um **2** handelte. **1 + 2:** Schmp. 331–333 °C; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>Mo<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>/C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>Mo<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>: C 32.22/30.39, H 4.61/4.29; gef.: C 32.18, H 4.63; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 0.91 (br.s), 1.35 (br.s), 1.38 (br.s), 3.39 (br.s), 3.58 (br.s), 3.62 (br.s), 3.77 (br.s), 29.04 (br.s); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 1266 (100) [**1**, M<sup>+</sup>], 1224 (25) [**2**, M<sup>+</sup>], 1195 (20) [**1**, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>], 1153 (10) [**2**, M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 1122 (20), 57 (80) [tBu<sup>+</sup>]. Mit Hexan/Toluol (9/1) wurde eine gelbbraune Fraktion eluiert, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels **3** als dunkelbrauner Feststoff isoliert wurde. Kristalle wurden durch Abkühlen einer Hexanolösung auf –30 °C erhalten. Ausbeute 205 mg (22.8%). **3:** Schmp. 185–190 °C; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C 59.22, H 7.58; gef.: C 60.48, H 7.64; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.25 (s, 9H; tBu), 1.43 (s, 18H; tBu), 5.23 (s, 2H; C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 31.4, 32.1, 33.8, 34.3 (tBu), 96.4, 118.3, 123.2 (C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>), 242.4 (CO); IR (Nujol): ν = 1878, 1819, 1802 cm<sup>–1</sup> (C=O); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 770 (80) [M<sup>+</sup>], 742 (60) [M<sup>+</sup> – CO], 714 (40) [M<sup>+</sup> – 2CO], 686 (30) [M<sup>+</sup> – 3CO], 650 (43), 57 (100) [tBu<sup>+</sup>].

Eingegangen am 11. Juli 2000 [Z15434]

- [1] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4727–4729.
- [2] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 351–353; b) O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349–350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 363–364.
- [3] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55; A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 169–190.
- [4] P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1399–1401.
- [5] M. Scheer, K. Schuster, A. Krug, H. Hartung, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1299–1304.
- [6] a) J. R. Harper, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, C36–C38; b) O. M. Kekia, R. L. Jones, Jr., A. L. Rheingold, *Organometallics* **1996**, *15*, 4104–4106.
- [7] K. Issleib, B. Hamann, L. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 298–303; H. J. Breunig, *Z. Naturforsch.* **1978**, *B 33*, 242–243.
- [8] a) H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2941–2942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2819–2821; b) R. Rösler, H. J. Breunig, E. Lork, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124 + 125*, 243–252; c) H. J. Breunig, R. Rösler, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, im Druck.
- [9] H. Sitzmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2311–2315.

- [10] Röntgenstrukturanalyse von **2** (C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>Mo<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>): Bruker-P4/RA/SMART-1000-CCD-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, λ = 71.073 pm, φ/ω-Scan, T = 193(2) K, Absorptionskorrektur SADABS, gelöst mit Direkten Methoden, die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten mit dem SHELX-97-Programmpaket,<sup>[16]</sup> Verfeinerung gegen F<sup>2</sup>, die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert. Kristallgröße 0.11 × 0.17 × 0.22 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe P2/n, a = 1320.30(6), b = 1002.10(5), c = 2834.96(12) pm, β = 95.429(1)°, V = 3.7340(3) nm<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 2.180 Mg m<sup>–3</sup>, Θ<sub>max</sub> = 26.40°, 18091 gemessene Reflexe, davon 7653 unabhängige (R<sub>int</sub> = 0.0343), Absorptionskoeffizient 4.230 mm<sup>–1</sup>, 372 freie Parameter, endgültige R-Werte (I > 2σ(I)): R1 = 0.0474, wR2 = 0.0916. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-146815“ 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).
- [11] a) O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 70–89; b) M. Ates, H. J. Breunig, K. Ebert, S. Gülec, R. Kaller, M. Dräger, *Organometallics* **1992**, *11*, 145–150.
- [12] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433–434.
- [13] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1512–1514.
- [14] W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2030–2039.
- [15] A. J. Ashe III, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 77–97; H. J. Breunig in *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1994**, Kap. 10, S. 441–456.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELX-97. Programm zur Strukturlösung und -verfeinerung*, Göttingen, **1997**.

## Effiziente chemische Synthese beider Anomere von ADP-L-glycero- und -D-glycero-D-manno-Heptopyranose und Bestimmung der Substratspezifität bakterieller Heptosyl-Transferasen\*\*

Alla Zamyatina, Sabine Gronow, Clemens Oertelt, Michael Puchberger, Helmut Brade und Paul Kosma\*

Die Lipopolysaccharide (LPS) der Gram-negativen Bakterien sind essentielle Bestandteile der äußeren Membran. Der

[\*] Prof. P. Kosma, Dr. A. Zamyatina, Dr. M. Puchberger  
Institut für Chemie  
Universität für Bodenkultur  
Muthgasse 18, 1190 Wien (Österreich)  
Fax: (+43) 1-36006-6059  
E-mail: pkosma@edv2.boku.ac.at

Dr. S. Gronow, Dipl.-Chem. C. Oertelt, Prof. H. Brade  
Forschungszentrum Borstel  
Zentrum für Medizin und Biowissenschaften  
Parkallee 22, 23845 Borstel (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom FWF (Projekt P11449-MOB und P13843-CHE) gefördert.

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