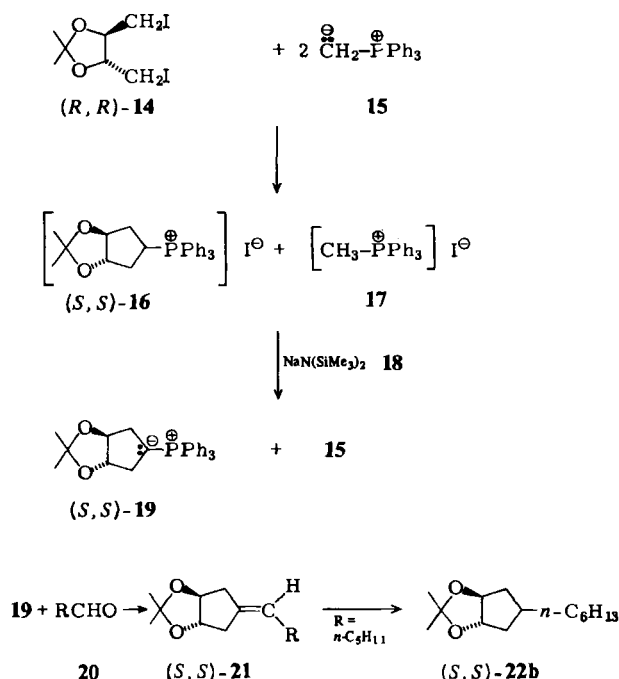


Die schwächer nucleophilen Lithiumorganocuprate **7** reagieren mit **6** unter 1,4-Addition. Hydrolytische Aufarbeitung ergibt die Verbindungen **9**, in denen ein Diastereomer weit überwiegt. Basische Methanolabspaltung führt wiederum zu **12**. Da hier die Allylumlagerung wegfällt, erhält man das (*R,R*)-Enantiomer von **12**, dessen optische Reinheit NMR-spektroskopisch festgestellt wurde^[6]. Die Reinheit zeigt sich auch an den $[\alpha]_D$ -Werten von (*R,R*)-**12b** und (*R,R*)-**12d** (Tabelle 1).

Durch Wahl der unterschiedlich nucleophilen Organometallverbindungen mit gleichem Rest R – **7** oder **8** – kann man somit aus der billigen (*R,R*)-Weinsäure über **6** wahlweise die optisch reinen Enantiomere (*R,R*)- oder (*S,S*)-**12** darstellen.



Schema 2. (*S,S*)-**21a**, R = Ph, Ausbeute 38%, $K_p = 106^\circ\text{C}/0.05$ Torr (Kugelrohr), $[\alpha]_D +31.9^\circ$ (Methanol, $c = 1.0$ g/100 mL); (*S,S*)-**21b**, R = $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Ausbeute 43%, $K_p = 80^\circ\text{C}/0.05$ Torr (Kugelrohr), $[\alpha]_D +113.8^\circ$ (Methanol, $c = 1.5$ g/100 mL); (*S,S*)-**22b**, Ausbeute 92%, $K_p = 75^\circ\text{C}/0.05$ Torr (Kugelrohr).

Wir haben weiterhin das aus Weinsäure leicht zugängliche (*R,R*)-(-)-Bisiodid **14**^[8] nach der von uns beschriebenen Methodik^[9] mit Methyltriphenylphosphoran **15** im Molverhältnis 1 : 2 umgesetzt (Schema 2). Dabei bildet sich ein Gemisch der Phosphoniumiodide (*S,S*)-**16**^[10] und **17**, das von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid **18** in die Phosphoniumylide **19** bzw. **15** überführt wird. Mit Aldehyden **20** entsteht durch Wittig-Reaktion ein Gemisch aus Cyclopentandiol-Derivaten **21** mit exocyclischer Doppelbindung und ungesättigten Verbindungen (aus **15**), das sich leicht destillativ trennen läßt (Schema 2). Laut ¹H-NMR-Spektren liegt nur ein Diastereomer von **21** vor. Ob die beiden Fünfringe von **21** *cis*- oder *trans*-verknüpft sind, läßt sich aufgrund der optischen Aktivität von **21** nicht entscheiden; die *trans*-Verknüpfung geht jedoch aus dem Hydrierungsprodukt **22b** hervor (Schema 2). **22b** ist ein optisch aktives diastereomerenreines Acetal mit $[\alpha]_D +21.8^\circ$ (Methanol, $c = 1.5$ g/100 mL). Bei *cis*-Verknüpfung wäre das Hydrierungsprodukt achiral.

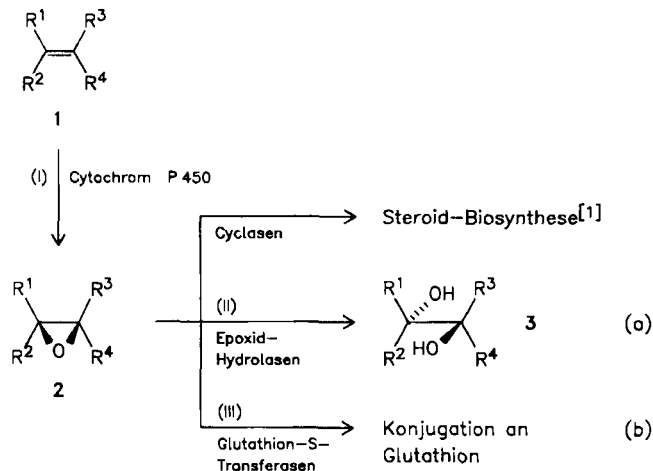
Eingegangen am 26. Juni,
veränderte Fassung am 30. Juli 1986 [Z 1832]

- [1] M. Harre, P. Raddatz, R. Valenta, E. Winterfeldt, *Angew. Chem.* 94 (1982) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 496; R. Noyori, M. Suzuki, *ibid.* 96 (1984) 854 bzw. 23 (1984) 847.
- [2] J. A. Musich, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4865.
- [3] L. Hinsworth, Y. N. Kuo, *J. Organomet. Chem.* 46 (1972) 73.
- [4] H. J. Bestmann, R. Riemer, unveröffentlicht.
- [5] Vgl. dazu H. J. Bestmann, G. Schade, H. Lütke, T. Moenius, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2640.
- [6] Die ¹H-NMR-Experimente wurden in CDCl₃ mit Tris[3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyliden)-*d*-campherato]europium als chiralem Verschiebungsreagens durchgeführt. Es ergaben sich keine Hinweise auf racemische Anteile.
- [7] M. Stiles, L. Longroy, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 1095.
- [8] J. M. Townsend, J. F. Blount, R. C. Sun, S. Zavoiski, D. Valentin, *J. Org. Chem.* 85 (1980) 2995.
- [9] H. J. Bestmann, E. Kranz, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1802.
- [10] Die Änderung des Deskriptors ergibt sich aus der veränderten Rangfolge der Liganden an den chiralen C-Atomen. Ein Konfigurationswechsel hat nicht stattgefunden.

Komplementarität der durch Epoxid-Hydrolasen und Glutathion-S-Transferasen katalysierten kinetischen Racematspaltung einfacher aliphatischer Oxirane – vollständige regio- und enantioselective Hydrolyse von *cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran**

Von Dorothee Wistuba und Volker Schurig*

Inspiziert von der faszinierenden Stereoselektivität bei der Steroid-Biosynthese (z. B. Bildung von enantiomerenreinem Lanosterin aus achiralem all-*trans*-Squalen via 2,3-Squalenoxid^[1]) untersuchen wir die Enantioselectivität bei der Biotransformation einfacher xenobiotischer Oxirane mit mikrosomalen und cytosolischen Rattenleberenzymen.



Enantioselectivität kann in der Reaktionsfolge (a) und (b) hervorgerufen werden durch Epoxidierung eines Alkens **1** mit enantiotopen Halbräumen („*Prochiralitäts*-Erkennung“, *Produkt*-Enantioselectivität)^[2] und/oder durch kinetische Spaltung des intermediären Oxirans **2** („*Chiralitäts*-Erkennung“, *Substrat*-Enantioselectivität^[3]). Zur

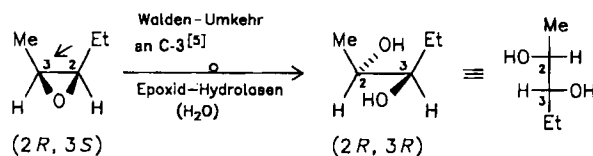
[*] Prof. Dr. V. Schurig, Dr. D. Wistuba
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Auszugsweise vorgetragen beim International Symposium on Activation of Dioxygen Species and Homogeneous Catalytic Oxidations, Galzignano (Padua, Italien), 25. Juni 1984. Auszug aus der Dissertation von D. Wistuba, Universität Tübingen 1986.

Bildung hoch-enantiomerenangereicherter Produkte ($ee > 99\%$) muß mindestens ein Teilschritt, (I) oder (II) bzw. (III), hoch-enantioselektiv ablaufen. Bei unvollständiger asymmetrischer Induktion können sich Produkt- und Substrat-Enantioselektivität entweder zu hohem ee verstärken oder zu niedrigem ee kompensieren. Während die mikrosomale Epoxidation von *cis*-2-Penten im Teilschritt (I) keine nennenswerte Produkt-Enantioselektivität aufweist^[2], fanden wir bei der durch Epoxid-Hydrolasen katalysierten Ringöffnung (II) von *rac. cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran zu 2,3-Pentandiol innerhalb der Meßempfindlichkeit vollständige Substrat-Regioselektivität und Substrat-Enantioselektivität ($ee > 99\%$)^[4].

Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (ee) und der absoluten Konfiguration^[5] diente die Komplektierungs-Gaschromatographie, die zeitabhängige Messungen im Nanogramm-Bereich ermöglicht: *cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran wird an Nickel(II)-bis(3-heptafluorbutanoyl-(1*R*)-campherat)^[6a] in die Antipoden getrennt (Abb. 1a); das (2*R*,3*S*)-Enantiomer, das aus (2*S*,3*R*)-2,3-Pentandiol racemisierungsfrei^[6b] dargestellt wurde^[6c], wird dabei als erster Peak eluiert (Abb. 1a). Die vier konfigurationsisomeren 2,3-Pentandiole lassen sich an Nickel(II)-bis(3-heptafluorbutanoyl-(1*R*,2*S*)-4-pinanonat) trennen^[6d] (Abb. 1b). Sowohl (2*S*,3*S*)-2,3-Pentandiol (in neun Stufen aus (2*R*,3*R*)-Weinsäure über (2*S*,3*S*)-Isopropyliden-threit durch C₁-Kettenverlängerung dargestellt^[6d]) als auch (2*S*,3*R*)-2,3-Pentandiol (in sechs Stufen aus (2*S*,3*S*)-Allothreonin über (2*S*,3*S*)-Dihydroxybuttersäure durch C₁-Kettenverlängerung dargestellt^[6c]) werden als jeweils zweiter Peak des

Enantiomerenpaares eluiert (Abb. 1b). Die Stereochemie der durch Epoxid-Hydrolasen katalysierten Ringöffnung von *cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran geht aus den Abbildungen 1a und 1c hervor: Nur das (2*R*,3*S*)-konfigurierte Oxiran^[5] wird biotransformiert, und als Metabolit entsteht ausschließlich durch regioselektive Ringöffnung unter Walden-Umkehr an C-3^[5] (2*R*,3*R*)-2,3-Pentandiol.



Das Ergebnis zeigt, daß Substrat-Enantioselektivität, die für sterisch anspruchsvolle bicyclische Epoxide wie 3-*tert*-Butyl-1,2-epoxycyclohexan nachgewiesen wurde^[7a], bereits beim kleinsten aliphatischen *cis*-Oxiran mit entgegengesetzt-konfigurierten Kohlenstoffatomen auftritt. Da im Teilschritt (I) praktisch keine Produkt-Enantioselektivität beobachtet wird^[2], muß das gegenüber Epoxid-Hydrolasen inaktive Enantiomer (2*S*,3*R*)-2-Ethyl-3-methyloxiran bei der in-vivo-Metabolisierung von *cis*-2-Penten auf anderem Weg detoxifiziert werden.

Für *trans*-2-Ethyl-3-methyloxiran, das ohne nennenswerte Produkt-Enantioselektivität aus *trans*-2-Penten entsteht (I)^[2], wird bei der hydrolytischen Ringöffnung (II) keine vollständige Substrat-Enantioselektivität beobachtet:

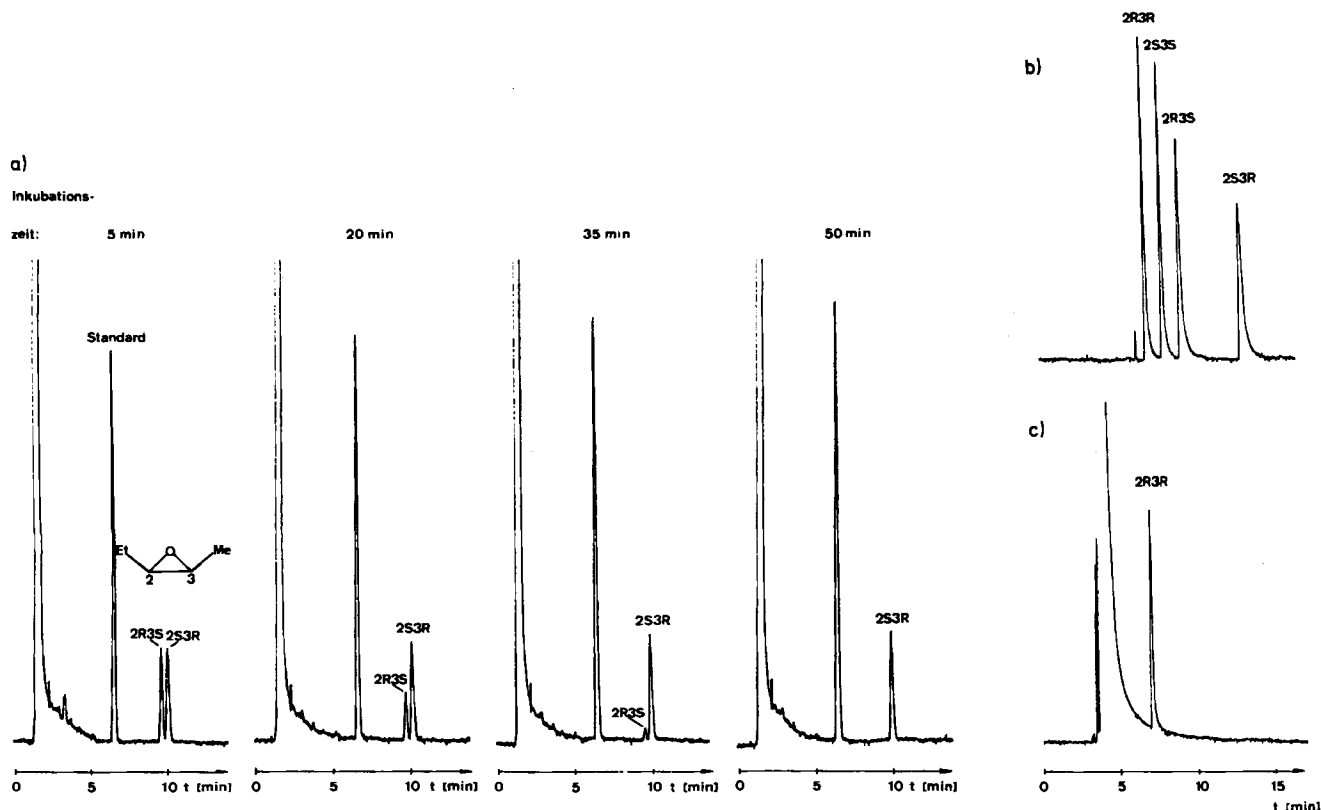


Abb. 1. a) Kinetische Analyse der Enantiomerenzusammensetzung von *rac. cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran während der enzymatischen Hydrolyse durch Rattenleber-mikrosomen. Standard: 3-Methyl-2-butanon (25 m × 0.25 mm Glaskapillarsäule belegt mit 0.08 m Nickel(II)-bis(3-heptafluorbutanoyl-(1*R*)-campherat) [6a] in OV 101, 80°C, 1.1 bar N₂). Inkubationsansatz (0.5 mL Gesamtvolumen): Mikrosomen (1 mg Protein/mL), 0.15 M Phosphatpuffer pH 7.4, *rac. cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran (4 mM), 37°C. Komplektierungs-gaschromatographische Dampfdruckanalyse des Oxirans. b) Quantitative komplektierungs-gaschromatographische Trennung der vier konfigurationsisomeren 2,3-Pentandiole als Acetonide [6d]. c) (2*R*,3*R*)-2,3-Pentandiol, gebildet bei der enzymatischen Hydrolyse von *rac. cis*-2-Ethyl-3-methyloxiran (36 m × 0.25 mm Glaskapillarsäule belegt mit 0.075 m Nickel(II)-bis(3-heptafluorbutanoyl-(1*R*,2*S*)-4-pinanonat) in OV 101, 70°C, 1 bar N₂). Inkubationsansatz (vgl. Legende zu Abb. 1a) (5 mL Gesamtvolumen): Nach Abbruch (−195°C) sechsmal mit Diethylether extrahiert (0°C), eingengt und Diol in Acetonid überführt [6d].

Obwohl das *trans*-(2*S*,3*S*)-Enantiomer, das chemisch mit (2*S*,3*S*)-2,3-Pentandiol korreliert wurde^[6c], bevorzugt (jedoch bedeutend langsamer als das *cis*-(2*R*,3*S*)-Isomer) metabolisiert wird, ist auch der *trans*-(2*R*,3*R*)-Antipode (im Gegensatz zum inaktiven *cis*-(2*S*,3*R*)-Isomer) ein (wenn auch sehr schlechtes) Substrat für die Epoxid-Hydrolasen^[8]. Als Metabolit von *rac. trans*-2-Ethyl-3-methyloxiran entsteht bevorzugt *erythro*-(2*R*,3*S*)-Pentandiol, dessen Enantiomerenzusammensetzung umsatzbedingt ist (*ee* = 58% nach 2 h).

Die Stereochemie der durch Glutathion-S-Transferasen katalysierten Konjugation der vier konfigurationsisomeren 2-Ethyl-3-methyloxirane an Glutathion (γ -(L)-Glutamyl-(L)-cysteinyl-glycin) (Reaktion III) ist bezüglich Substrat-Diastereoselektivität (*cis-trans*-Geometrie des Oxiranrings) und Substrat-Enantioselektivität komplementär zur Stereochemie der durch Epoxid-Hydrolasen katalysierten Reaktion.

Geschwindigkeit der Ringöffnung von 2-Ethyl-3-methyloxiran durch Epoxid-Hydrolasen:

2*R*,3*S* (*cis*) \gg [2*S*,3*S* (*trans*) > 2*R*,3*R* (*trans*)] \gg 2*S*,3*R* (*cis*) (keine Reaktion)

Geschwindigkeit der Konjugation von 2-Ethyl-3-methyloxiran an Glutathion durch Glutathion-S-Transferasen (Abb. 2a):

2*R*,3*R* (*trans*) \gg [2*S*,3*R* (*cis*) > 2*R*,3*S* (*cis*)] \gg 2*S*,3*S* (*trans*) (sehr langsam)

Demnach wird das bei der enzymatischen Epoxidation von *cis/trans*-2-Penten gebildete^[2], gegenüber Epoxid-Hydrolasen völlig inaktive *cis*-(2*S*,3*R*)-2-Ethyl-3-methyloxiran durch Konjugation an Glutathion abgebaut, während das der Konjugation weitgehend unzugängliche *trans*-(2*S*,3*S*)-2-Ethyl-3-methyloxiran ein bevorzugtes Substrat für die Epoxid-Hydrolasen ist.

Die bei 2-Ethyl-3-methyloxiran beobachtete komplementäre Chiralitäts-Erkennung tritt auch bei anderen kleinen, sterisch wenig anspruchsvollen Oxiranen auf. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß bei der Biotransformation aliphatischer Oxirane durch Epoxid-Hydrolasen bevorzugt

Tabelle 1. Komplementäre in-vitro-Substrat-Enantioselektivität der Biotransformation racemischer aliphatischer Oxirane 2 bei der Hydrolyse zu 3 unter Katalyse durch Epoxid-Hydrolasen und bei der Konjugation an Glutathion unter Katalyse durch Glutathion-S-Transferasen [a, b].

Oxiran 2	Hydrolyse zu 3	Konjugation an Glutathion
Methyloxiran	<i>S</i> > <i>R</i>	<i>R</i> > <i>S</i>
(Chlormethyl)oxiran	<i>R</i> > <i>S</i> [c]	<i>S</i> > <i>R</i> [c]
Ethyloxiran	<i>S</i> > <i>R</i>	<i>R</i> > <i>S</i>
Vinyloxiran	<i>S</i> > <i>R</i>	<i>R</i> > <i>S</i>
<i>trans</i> -2,3-Dimethyloxiran	2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> > 2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>	2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> > 2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>
<i>trans</i> -2-Ethyl-3-methyloxiran	2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> > 2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>	2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> > 2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>
<i>cis</i> -2-Ethyl-3-methyloxiran	2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> > 2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> (inaktiv)	2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> > 2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>
Trimethyloxiran	<i>S</i> > <i>R</i>	<i>R</i> > <i>S</i>

[a] Zuordnung der absoluten Konfiguration durch Coinjektion von synthetischen Oxiranen bekannter Chiralität (K. Hintzer, *Dissertation*, Universität Tübingen 1983, Vinyloxiran: R. J. Crawford, S. B. Lutener, R. D. Cockcroft, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 3364. [b] *S* > *R* bedeutet: Das *S*-Enantiomer reagiert schneller als der *R*-Antipode. [c] Die Chlorsubstitution führt zur Vertauschung der Deskriptoren *R* und *S*.

die *S*-konfigurierten Enantiomere und bei der durch Glutathion-S-Transferasen katalysierten Konjugation an Glutathion bevorzugt die *R*-Antipoden metabolisiert werden.

Bei der kinetischen Racematspaltung dieser Substrate in vitro durch Glutathion-S-Transferasen-katalysierte Konjugation an Glutathion fanden wir eine beträchtliche, von Substitutionsgrad und Geometrie des Oxirans abhängige Substrat-Enantioselektivität (Abb. 2). Monoalkylsubstituierte Oxirane 2 ($R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = CH_3$, CH_2Cl , C_2H_5 , $CH=CH_2$) der Konfiguration *R* [oder *S* für das potentielle Mutagen (Chlormethyl)oxiran (γ -Epichlorhydrin)] werden wesentlich schneller an Glutathion konjugiert als die Antipoden. Während (*R*)-Ethyloxiran nach 30 min Inkubationszeit vollständig konjugiert ist, wurde das zurückbleibende (enantiomerenreine) *S*-Enantiomer nur zu 18% verbraucht. 50% Umsatz wird für das *R*-Enantiomer des cytotoxischen 1,3-Butadien-Metaboliten Vinyloxiran^[9] bereits nach 5 min und für den *S*-Antipoden erst nach 25 min beobachtet (Abb. 2b). Dialkylsubstituierte *trans*-Oxirane 2 ($R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = CH_3$, $R^1 = CH_3$, $R^4 = C_2H_5$) und

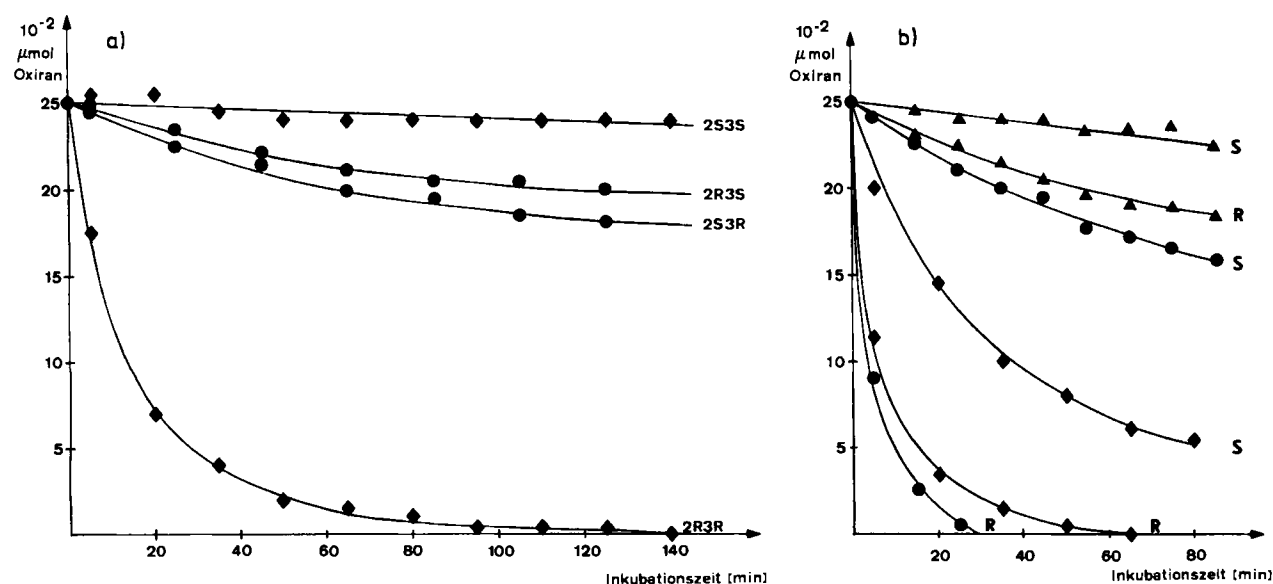


Abb. 2. Kinetische Racematspaltung durch Konjugation an Glutathion unter Katalyse durch Glutathion-S-Transferasen bei 37 °C. Inkubationsansatz (0,5 mL Gesamtvolumen): Glutathion-S-Transferase (SIGMA, D-8024 Deisenhofen) (0,75 mg Protein/mL, Ursprung: Ratte); Glutathion (SIGMA) (4 mM); 0,1 M Phosphatpuffer pH 6,5; Oxiran (1 mM), (Chlormethyl)oxiran (4 mM). Glutathion und Glutathion-S-Transferasen werden 5 min in Phosphatpuffer vorinkubiert. Oxiran und Standard (Aceton oder 3-Methyl-2-butanon) werden als Lösung in Diethylether zugegeben. Die kontinuierliche Bestimmung der Oxiran-Enantiomere bezüglich des Standards erfolgt durch Dampfdruckanalyse mit der Komplexierungs-Gaschromatographie [2, 6a]. Alle Inkubationen wurden mindestens dreimal wiederholt. a) *cis*- (●) und *trans*-2-Ethyl-3-methyloxiran (◆); b) Ethyloxiran (●), Vinyloxiran (◆) und Trimethyloxiran (▲).

Trimethyloxiran **2** ($R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$) der Konfiguration *R* werden ebenfalls schneller konjugiert als die *S*-Antipoden (50% Umsatz für *trans*-(2*R*,3*R*)-2,3-Dimethyloxiran in 85 min und für *trans*-(2*R*,3*R*)-2-Ethyl-3-methyloxiran in 10 min bei weniger als 10% Umsatz in 90 min für die 2*S*,3*S*-Enantiomere sowie 10% Umsatz in 20 min für (*R*)-Trimethyloxiran und in 80 min für den *S*-Antipoden).

Das Auftreten von Substrat-Enantioselektivität, bedingt durch die Chiralität der Glutathion-S-Transferasen und/oder die Konfiguration des Konjugationspartners (*L,L*)-Glutathion, wird auch bei der Konjugation von Phenylloxiran^[10] und Arenoxiden^[11] beobachtet.

Die hier bei aliphatischen Oxiranen gefundenen Phänomene der Chiralitäts-Erkennung sind bedeutsam für die Verallgemeinerung von Modellvorstellungen über das aktive Zentrum der Epoxid-Hydrolasen^[7b], für weiterführende mechanistische Untersuchungen bei der Konjugation an Glutathion und für die Ableitung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen, die über die summarische Behandlung der Antipoden racemischer Substrate^[12] hinausgehen. Die kinetische Racematspaltung erweist sich außerdem als wirksamer Metabolisierungsschritt zur Bildung enantiomeren-angereicherter Folgeprodukte.

Eingegangen am 28. April,
ergänzt am 21. August 1986 [Z 1752/1862]

- [1] J. Rétey, J. A. Robinson: *Stereospecificity in Organic Chemistry and Enzymology*, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 236.
- [2] V. Schurig, D. Wistuba, *Angew. Chem.* 96 (1984) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 796.
- [3] Bei **2**, $R^1 = R^3 \neq R^2 = R^4$, kann Produkt-Enantioselektivität durch Differenzierung enantiotoper Gruppen des achiralen *meso*-Substrates bewirkt werden.
- [4] Hohe Regioselektivität und unbedeutende Enantioselektivität wurden bei *cis*-2-Methyl-3-pentylloxiran gefunden; R. P. Hanzlik, S. Heideman, D. Smith, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 82 (1978) 310.
- [5] Zu beachten ist der formale Unterschied der Bezifferung der C-Atome in der Oxiran- und Epoxyalkan-Nomenklatur (z. B. *cis*-(2*R*,3*S*)-2-Ethyl-3-methyloxiran \cong *cis*-(2*S*,3*R*)-Epoxy-pentan).
- [6] a) V. Schurig, W. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7573; b) V. Schurig, B. Koppenhoefer, W. Bürkle, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 538, dort Zitat [12]; c) K. Hintzer, *Dissertation*, Universität Tübingen 1983; d) V. Schurig, D. Wistuba, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5633.
- [7] a) G. Bellucci, G. Berti, R. Bianchini, P. Cetera, E. Mastroiilli, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3105; b) G. Bellucci, G. Berti, M. Ferretti, E. Mastroiilli, L. Silvestri, *ibid.* 50 (1985) 1471.
- [8] Bei *trans*-2,3-Dimethyloxiran wird ebenfalls das (2*S*,3*S*)-Enantiomer durch Epoxid-Hydrolasen schneller hydrolysiert als der (2*R*,3*R*)-Antipode.
- [9] H. M. Bolt, G. Schmiedel, J. G. Filser, H. P. Rolzhäuser, K. Lieser, D. Wistuba, V. Schurig, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 106 (1983) 112.
- [10] T. Watabe, N. Ozawa, A. Hiratsuka, *Biochem. Pharmacol.* 32 (1983) 777; vgl. auch T. Watabe, A. Hiratsuka, T. Tsurumori, *ibid.* 33 (1984) 4051; *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 130 (1985) 65.
- [11] O. Hernandez, M. Walker, R. H. Cox, G. L. Foureman, B. R. Smith, J. R. Bend, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 96 (1980) 1494; C. Boehlert, R. N. Armstrong, *ibid.* 121 (1984) 980.
- [12] F. Oesch, N. Kaubisch, D. M. Jerina, J. W. Daly, *Biochemistry* 10 (1971) 4858.

NaNb₃O₅F – eine Niob-Niob-Dreifachbindung mit „side-on“-Koordination durch Nb-Atome

Von Jürgen Köhler und Arndt Simon*

Bei Halogeniden und Chalkogeniden der Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen treten häufig Metall-Metall-Bindungen auf, die sich im Vorliegen isolierter oder kondensierter Cluster äußern^[1]. Die Zahl derartiger Clu-

sterverbindungen ist bei Oxiden und Fluoriden noch leicht überschaubar. Sie treten gehäuft mit Molybdän auf (z. B. LiZn₂Mo₃O₈, Ba_{1,14}Mo₈O₁₆, NaMo₄O₆, Ca_{5,45}Mo₁₈O₃₂, Sc_{0,5}Zn_{1,25}Mo₄O₈^[2], In₁₁Mo₄₀O₆₂^[3a,b], In₃Mo₁₁O₁₇^[3c], wurden jedoch nur vereinzelt mit den benachbarten Elementen beobachtet (Mg₃Nb₆O₁₁^[4], La₂ReO₅^[5], La₄Re₆O₁₉^[6], Nd₄Re₂O₁₁^[7], Mn₃Nb₆O₁₁^[8], BaRuO₃^[9]). In den Alkalimetalloxonibaten LiNbO₂^[10a] und NaNbO₂^[10b] liegen innerhalb der NbO₂⁻-Schichten (isostrukturell mit MoS₂) kurze Nb-Nb-Abstände vor, für welche M-M-Bindungen diskutiert werden^[11].

Das Auftreten diskreter Nb₆X₁₂-Cluster in Nb₆F₁₅^[12] und in Mg₃Nb₆O₁₁ regt zur Suche nach vergleichbaren Verbindungen bei Nioboxidfluoriden an. Bislang sind davon nur ANbO₂F (A = Li, Na, K)^[13] sowie das stets Sauerstoff enthaltende „NbF₃“^[14] beschrieben worden.

Durch Zugabe von NaF zu dem bereits mehrfach untersuchten System Na₂O-Nb-Nb₂O₅^[10b,15] erreicht man unter anderem, daß über das O/F-Verhältnis die für die Nb-Nb-Bindungen verfügbare Elektronenzahl variiert wird. Auf diesem Wege wird ein neues Oxidfluorid als einkristalliner Anteil eines stets heterogenen Reaktionsproduktes erhalten (siehe Arbeitsvorschrift). Höchste Ausbeuten hat das Produkt mit der angestrebten Zusammensetzung NaNb₃O₅F. Ein reines Oxid NaNb₃O₆ läßt sich auch bei vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht einmal spurenweise synthetisieren.

Eine Differenzierung zwischen O- und F-Atomen ist weder durch Kristallstrukturanalyse^[16] noch durch MAPLE-Rechnungen^[17] oder Bindungslänge-Bindungsstärke-Betrachtungen^[18] anhand der gefundenen Ortsparameter möglich. Der Einfachheit halber wird daher der Diskussion der Kristallstruktur die Formel „NaNb₃X₆“ mit X = O, F zugrunde gelegt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung [a] in NaNb₃O₅F (NaNb(1)Nb(2)₂X(1)X(2)X(3)₄). C.N. = Koordinationszahl.

	X(1)	X(2)	4X(3)	C.N.
Na	2/2	2/2	4/1	8
Nb(1)	—	—	4/1	4 + Nb(1) (261.4 pm)
2 Nb(2)	1/2	1/2	4/2	6
C.N.	4	4	4	

[a] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 110.

Das Prinzip der Struktur geht aus Abbildung 1 hervor: *trans*-kantenverknüpfte NbX₆-Oktaeder sind über die freien Spitzen (X(1) und X(2)) zu gewellten Schichten

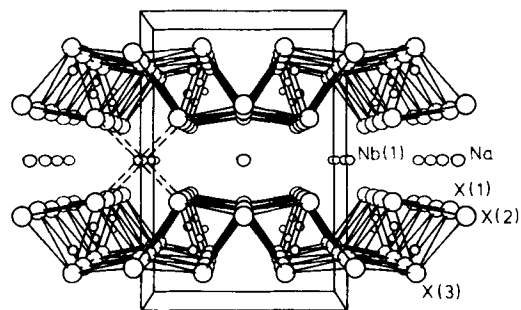


Abb. 1. NaNb₃O₅F, perspektivische Darstellung der Kristallstruktur längs [100]. Die Schichten aus verknüpften Nb(2)₂X₆-Oktaedern sowie eine Nb(1)₂X₆-Anordnung sind graphisch hervorgehoben.

* Prof. Dr. A. Simon, Dr. J. Köhler
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80