

[2 + 2]-Addukten **7** und **9** sowie die Reaktivität des Neopen-tyldiphenylsilaethens belegen, daß die ungewöhnliche [2 + 2]-Cycloaddition von **1** an **6** und das Isomerisierungsverhalten von **7** durch den Einfluß der Chlorsubstituenten am Siliciumatom resultiert. Dialkyl- oder diarylsubstituierte Neopentylsilaethene zeigen gegenüber **6** ein deutlich anderes Cycloadditionsverhalten<sup>[14]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

**3:** Eine Mischung von 19 g (148 mmol) **2** und 4.7 g (30 mmol)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiCl}_3$  wird in 600 mL wasserfreiem Benzol bei 0 °C unter Rühren langsam mit 21.5 mL (30 mmol) *Li**n*-Bu versetzt; dabei erfolgt *Li*Cl-Eliminierung. Nach Filtration und Abdestillieren vom Lösungsmittel wird der ölig feste Rückstand durch Sublimation (40 °C/10<sup>-2</sup> mbar) von überschüssigem **2** befreit, wobei erhebliche Mengen an **3** verloren gehen. **3** wird durch Destillation zunächst als hochviskose, farblose Flüssigkeit rein isoliert (*K*<sub>p</sub> = 65–70 °C/10<sup>-2</sup> mbar), anschließend kristallisiert es in der Vorlage aus (*F*<sub>p</sub> = 70 °C). Ausbeute: 3.72 g (12 mmol), 40%.

**4:** Zu 0.57 g (15 mmol) *Li*AlH<sub>4</sub> in 40 mL wasserfreiem Et<sub>2</sub>O wird bei 0 °C 2.0 g (6.5 mmol) **3** (gelöst in 15 mL Et<sub>2</sub>O) getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert. Bei der destillativen Aufarbeitung der Lösung fallen **4** und **5** bei 50 °C/10<sup>-2</sup> mbar gemeinsam an, **2** sublimiert dabei ab. Nach dreimonatigem Stehen bei 20 °C kristallisiert **4** aus (*F*<sub>p</sub> = 60 °C) und wird so von **5** getrennt. Ausbeuten: **4**: 1.04 g (4.29 mmol), 66%; **5**: 0.25 g (1.1 mmol), 34%.

**7, 8:** 7.2 g (90 mmol) **6** und 4.7 g (30 mmol)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiCl}_3$  werden in 500 mL *n*-Pentan bei –78 °C mit 21.5 mL *Li**n*-Bu-Lösung umgesetzt. Unter Rühren erwärmt man auf Raumtemperatur (*Li*Cl-Ausfällung bei ca. –5 °C), vom Feststoff wird abgetrennt und die Lösung destillativ aufgearbeitet. **7** und **8** werden im Gemisch als farblose, viskose Flüssigkeiten (*K*<sub>p</sub> = 60 °C/10<sup>-2</sup> mbar) isoliert. Ausbeute: 7.82 g (29.8 mmol), 99.5%.

Eingegangen am 23. November 1990 [Z 4290]

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbital-symmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.
- [2] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [3] D. L. Boger, S. N. Weinreb: *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, London 1987.
- [4] Übersichtsarbeiten: N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 141; G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419.
- [5] Übersicht: R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1987) 1201.
- [6] P. R. Jones, T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8447; P. R. Jones, T. F. O. Lim, R. A. Pierce, *ibid.* 102 (1980) 4970.
- [7] N. Auner, *Habilitationsschrift*, Münster 1987; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 558 (1988) 55; *J. Organomet. Chem.* 353 (1988) 275.
- [8] Übersicht: J. Sauer, *Angew. Chem.* 78 (1966) 233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 211.
- [9] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1681; J. Grobe, J. Szaimeit, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 427; C. Larson, D. N. Hopp, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3713; E. Kessler, *J. Heterocycl. Chem.* 17 (1980) 1113; K. Friedrich, H.-J. Gallmeier, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2971; die Reaktion von  $\text{rBu}_3\text{Si}=\text{Si}(\text{rBu})_2$  mit **6** führt jedoch zum [2 + 2]-Addukt: M. Weidenbruch, A. Schäfer, K.-L. Thom, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1695.
- [10] Die Verbindungen **3–5** und **7–9** wurden elementaranalytisch (C, H, Si) und massenspektrometrisch (70 eV) charakterisiert. Ihre <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Parameter wurden durch H, H-, C, H-COSY- und -NOESY-Untersuchungen ermittelt. Zusätzlich zu den <sup>29</sup>Si-NMR-Werten werden exemplarisch die Datensätze für **4** und **7a** angegeben: **4**: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS, J(H, H) in Hz): δ = 7.22–7.12 (m, 4H arom., 6.38 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.9, 6.6, <sup>4</sup>J = 1.2, 1H olefin.), 6.32 (dddd, <sup>3</sup>J = 7.9, 6.3, <sup>4</sup>J = 1.2, 0.8, 1H olefin.), 3.83 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 3.81 (m, 1H, SiH<sub>2</sub>), 3.80 (m, 1H, H<sub>1</sub>), 3.27 (dd, breit, <sup>2</sup>J = 14.0, <sup>3</sup>J = 1.5, 1H, SiH<sub>2</sub>), 1.30–0.85 (m, 3H, H<sub>3</sub>, H<sub>9</sub>), 0.87 (s, 9H, *r*Bu); <sup>13</sup>C-NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, DEPT, C, H-COSY [mit f<sub>1</sub>-Entkopplung: 200 × 2 K FIDs, Zerofilling auf 512 × 2 K, apodisiert mit Sinusfunktion]): δ = 140.10, 139.64 (C arom.), 132.39, 130.66 (CH olefin.), 125.93, 125.77, 124.52, 123.73 (CH arom.); 48.24 (C<sub>4</sub>), 46.79 (C<sub>9</sub>), 31.78 (C<sub>1</sub>), 31.41 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.79 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.49 (C<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = –30.4(t), <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>1</sup>H) = 204 Hz; IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2145 (SiH); UV: λ<sub>max</sub>[nm] = 268.2, 274.2. **7a**: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.49 (m, 1H, H<sub>1</sub>), 5.91 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 5.74 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 1.94 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 2.05 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 1.78 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 1.96 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 2.21 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 2.01 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 1.49, 1.71 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 0.77 (s, 9H, *r*Bu); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 38.42 (C<sub>1</sub>), 130.27 (C<sub>2</sub>), 126.00 (C<sub>3</sub>), 23.84 (C<sub>4</sub>), 20.01 (C<sub>5</sub>), 35.52 (C<sub>6</sub>), 44.58 (C<sub>8</sub>), 43.14 (C<sub>9</sub>), 31.08 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.55 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 15.8(3), 19.7(7a), 14.2(7b), 25.6(8a), 26.5(8b).
- [11] N. Auner, R. Gleixner, *J. Organomet. Chem.* 393 (1990) 33.

[12] P. Kiprof, E. Herdtweck, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa: STRUX-III (Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Technische Universität München/Universität Marburg, 1989/1985). Verbindung **4** kristallisiert aus *n*-Pentan in farblosen Stäbchen, monokline Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/c. *a* = 1502.9(1), *b* = 860.4(1), *c* = 1182.7(1) pm, β = 106.80(2)°, *V* = 1464 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>Si, *M* = 242.4, *Z* = 4, *F*(000) = 528, ρ<sub>ber</sub> = 1.100 g cm<sup>-3</sup>; Gerät: Enraf-Nonius-CAD-4, Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung (λ = 154.184 pm), Graphit-Monochromator, *T* = 21 ± 1 °C; Meßbereich: 1.0° ≤ θ ≤ 65.0, θ/2θ-Scan. 5604 gemessene Reflexe (± *h, k, l*, jeweils bei ψ = 0° und 3°) wurden nach L<sub>P</sub>-Korrektur und Korrektur für eine geringfügige Zersetzung gemittelt (376 ausgelöschte Reflexe und 278 mit *I* < 0 wurden als unbeobachtet ausgesondert). Keine Absorptionskorrektur (μ = 12.0 cm<sup>-1</sup>). Alle 2425 unabhängigen Reflexe (*I* > 0) wurden mit 243 Parameter „full matrix least squares“ verfeinert. *R* = 0.043, *R*<sub>w</sub> = 0.038, GOF = 3.732 (*p* = 0.00) mit *w* = 1/*σ*<sup>2</sup>(*F*<sub>o</sub>). Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik. Extinktionseffekte (ε = 0.1995 · 10<sup>-3</sup>) wurden korrigiert. Alle Wasserstofflagen sind sukzessive aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus (shift/err < 0.00) betrug die maximale/minimale Restelextronendichte + 0.19/–0.29 e<sub>0</sub>/Å<sup>3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54651, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] Nach unserer Kenntnis ist vom Grundkörper Bicyclo[2.2.2]octadien keine Festkörperstruktur bekannt. Für Strukturvergleiche siehe D. Döpp, C. Krüger, H. R. Memarian, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1048; B. Karlsson, A.-M. Pilotti, A.-C. Söderholm, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 31 (1977) 619; P. Argos, R. Clayton, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 910; S. Hechtischer, W. Steigemann, W. Hoppe, *ibid.* B 26 (1970) 1713.
- [14] Inzwischen wurde von uns *endo*-exo-3-(2,2-Dimethylpropyl)-[2,2-diphenyl-2-silabicyclo[2.2.2]oct-5-en] durch [4 + 2]-Cycloaddition von Ph<sub>2</sub>Si=CHCH<sub>2</sub>*t*Bu an **6** hergestellt und analytisch und spektroskopisch charakterisiert. Das Isomerenverhältnis von 70/30 wurde durch GC- und NMR-Untersuchungen in Lösung sowie röntgenstrukturanalytisch auch im kristallinen Zustand nachgewiesen: N. Auner, W. Ziche, E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961, S. 432.
- [16] N. Auner, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 175.

## [H<sub>6</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>8-</sup>, ein ungewöhnliches Polyoxovanadiumorganophosphonat\*\*

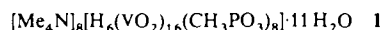
Von Guohe Huan\*, Allan J. Jacobson und Victor W. Day

Trotz der Vielfalt ihrer Chemie zeigen die Polyoxovanadate einige immer wiederkehrende Strukturcharakteristika<sup>[1]</sup>. So wird Vanadium normalerweise quadratisch-pyramidal von Sauerstoff koordiniert. Die quadratischen VO<sub>5</sub>-Pyramiden können dann über Kantenverknüpfung zu Dimeren, wie z. B. bei VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O<sup>[2]</sup>, oder zu größeren Einheiten kondensieren, z. B. zu [V<sub>8</sub>O<sub>24</sub>], einen Ring aus acht kantenverknüpften quadratischen Pyramiden, der sich in den Anionen [V<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>2-</sup><sup>[3a]</sup> und [V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4-</sup><sup>[3b]</sup> findet. Beim Anion [V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4-</sup> entsteht durch die Kondensation mit vier weiteren quadratischen VO<sub>5</sub>-Pyramiden durch μ<sub>3</sub>-O-Verknüpfungen eine korbartige Struktur. Im *closio*-Anion [V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>]<sup>5-</sup><sup>[4]</sup> sind die gemeinsamen Sauerstoffatome sowohl μ<sub>2</sub>- als auch μ<sub>3</sub>-verbrückend, wogegen bei den Anionen der Reihe [V<sub>18</sub>O<sub>42</sub>(X)]<sup>n-</sup> (X = H<sub>2</sub>O, VO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Br oder I)<sup>[5–7]</sup> nur μ<sub>3</sub>-O-Atome auftreten. Auch andere molekulare Einheiten, z. B. das Oxalat-Ion in [V<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>2-</sup><sup>[3a]</sup>

[\*] Dr. G. Huan, Dr. A. J. Jacobson  
Exxon Research & Engineering Company  
Annandale, NJ 08801 (USA)  
Dr. V. W. Day  
Crystallitics Company  
Lincoln, NB 68501 (USA)

[\*\*] Wir danken D. P. Goshorn für die Durchführung der magnetischen Messungen und M. A. Greaney für Hilfe bei der Cyclovoltammetrie.

und das Benzoat-Ion in  $[\text{V}_6\text{O}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^{6-}$ , können die Bindungssphäre in Polyoxovanadaten vervollständigen. Wir beschreiben hier Synthese und Struktur von **1**, einem neuen Heteropolyoxovanadat, dessen Struktur auf quadratischen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden und  $\text{RPO}_3$ -Tetraedern mit  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -Verknüpfung basiert.



Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> von **1** zeigt das Vorliegen von diskreten  $\text{Me}_4\text{N}^{\oplus}$ -Ionen, von Wassermolekülen innerhalb des Gitters und von  $[\text{H}_6(\text{VO}_2)_{16}(\text{CH}_3\text{PO}_3)_8]^{8-}$ -Anionen (Abb. 1) mit einem  $\text{Me}_4\text{N}^{\oplus}$ -Kation im Zentrum. Die Zusammensetzung des Anions wurde durch Redox titration bestimmt<sup>[10]</sup>, wonach von den sechzehn Vanadiumatomen zwei als  $\text{V}^{\text{V}}$  und vierzehn als  $\text{V}^{\text{IV}}$  vorliegen. Das Anion hat strenge kristallographische  $C_4$ -Symmetrie, und seine Struktur erinnert an einen Reifen mit Ketten (am besten in Abb. 1 oben zu erkennen, wenn das Bild um  $90^\circ$  dreht). Das Anion besteht aus vier kondensierten  $(\text{VO}_2)_4$ -Tetrameren, die die „Lauffläche“ aufspannen. Die Tetramere werden auf beiden Seiten durch je vier  $\text{PO}_3\text{C}$ -Tetraeder kovalent miteinander verbunden, wobei die Polyeder über Sauerstoffatome eckenverknüpft sind (Abb. 1 unten). Die  $\text{H}_{1.5}\text{V}_4\text{O}_8$ -Einheit tritt auf, wenn zwei Dimere aus verzerrten, kantenverknüpften  $\text{VO}_5$ -Pyramiden so über die Hälfte einer der „langen“ Dimerenketten kondensiert sind, daß stufenförmige Tetramere entstehen (Abb. 2).

Jede Organophosphonat-Gruppe ist mit zwei ihrer Sauerstoffatome an einem Tetramer und mit ihrem dritten Sauerstoffatom am benachbarten Tetramer beteiligt. Dies führt zur Bildung von sechzehngliedrigen  $(\text{-O-V-O-P})_4$ -Ringen, deren Atome mit Abweichungen von höchstens  $0.20 \text{ \AA}$  in einer Ebene liegen. Jedes Anion verfügt über sechs Wasserstoffatome, die fehlgeordnet auf insgesamt acht Plätze verteilt sind. Sie sind kovalent an  $\text{V-O}_5$ -V-Sauerstoffatome gebunden. Entlang der „Lauffläche“ bilden diese Wasserstoffatome zwischen den kovalent gebundenen  $\text{O}_6$ -Atomen im einen Tetramer und den  $\text{P-O}_4$ -V-Sauerstoffatomen ( $\text{O}_{3a}$  oder  $\text{O}_{4a}$ ) im benachbarten Tetramer Wasserstoffbrücken aus. Insgesamt stabilisieren sechs solcher Wasserstoffbrückenbindungen ein  $[\text{H}_6(\text{VO}_2)_{16}(\text{CH}_3\text{PO}_3)_8]^{8-}$ -Anion. Der mittlere Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand über den Durchmesser des 16gliedrigen Ringes an jeder Seite beträgt  $6.68 \text{ \AA}$  und zwischen den beiden Ringen  $5.86 \text{ \AA}$ . Nimmt man für Sauerstoff einen Ionenradius von  $1.4 \text{ \AA}$  an, dann beträgt der freie Durchmesser für jeden 16gliedrigen Ring ca.  $4 \text{ \AA}$ . Einen ähnlichen Durchmesser hat der achtgliedrige Silicium/Aluminium-Sauerstoff-Ring im Zeolith A. Der freie Durchmesser im Zentrum des „Reifens“ ist viel größer (aus dem durchschnittlichen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von  $10.13 \text{ \AA}$  ergibt sich ein freier Durchmesser von ca.  $7.5 \text{ \AA}$ ). Das  $\text{Me}_4\text{N}^{\oplus}$ -Ion im Zentrum jedes „Reifens“ ist entlang der kristallographischen  $C_4$ -Achse, die das Stickstoff- und ein Methyl-Kohlenstoffatom enthält, fehlgeordnet.

**1** ist in Wasser und in einer Mischung aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  gut löslich. In Gegenwart von Sauerstoff verändern wäßrige Lösungen allmählich ihre dunkle Farbe nach Gelb, was auf die  $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$ -Oxidation hindeutet. Cyclovoltammetrische Messungen unter Luftausschluß in entgastem Wasser gaben keine Hinweise auf ein reversibles Redoxverhalten. Kristalle von **1** zersetzen sich an der Luft langsam unter Verlust des Kristallwassers.

Die Ethyl- und Phenylverbindung wurden unter analogen Bedingungen aus den entsprechenden Phosphonsäuren hergestellt. Die Ethylverbindung fällt in Form tiefblauer prismatischer Kristalle an, ist isostrukturell zu **1** und enthält das

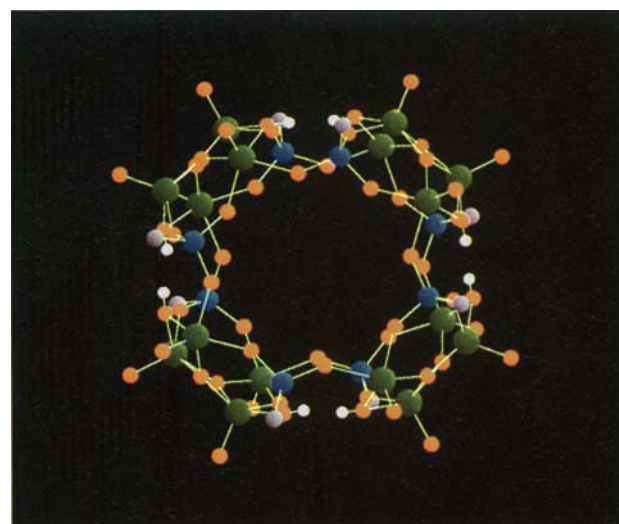
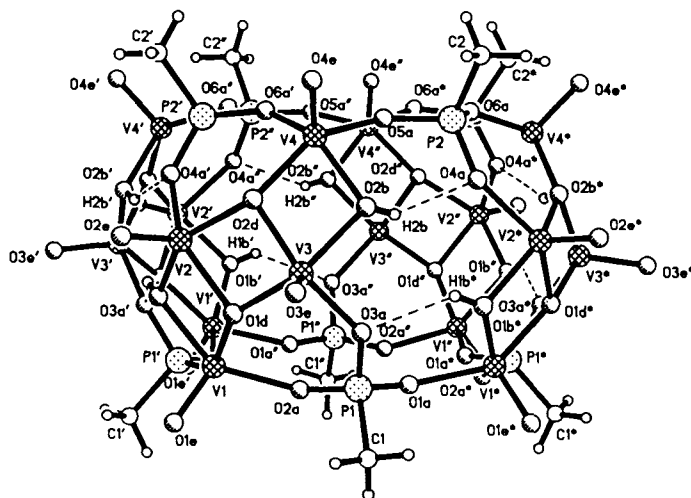


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. Oben: Darstellung mit Blick senkrecht zur kristallographischen  $C_4$ -Achse (Position  $1/4, 1/4, z$  in der Elementarzelle). Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien symbolisiert. Atome, die durch „‘“ oder „•“ gekennzeichnet sind, stehen zu solchen ohne diese Markierungen in folgendem Symmetrieverhältnis:  $y, 1/2-x, z$ ;  $1/2-x, 1/2-y, z$  bzw.  $1/2-y, x, z$ . Unten: Darstellung mit Blick in Richtung der kristallographischen  $C_4$ -Achse. V grün, P blau, O orange, C grau, H weiß. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{V-O}_{\text{term}}$  1.580(4)–1.607(4),  $\text{V-(}\mu_3\text{-O)}$  1.925(4)–1.938(4),  $\text{V-(}\mu_2\text{-O(H))}$  1.966(4)–1.990(4),  $\text{V-(}\mu_2\text{-O)}$  1.964(4)–1.979(4),  $\text{V}_{\text{waist}}\text{-(}\mu_3\text{-O)}$  2.932(1),  $\text{V}_{\text{waist}}\text{-(}\mu_2\text{-O)}$  3.060(1)–3.066(1),  $\text{O-(}\mu_2\text{-O(H))}$  2.76(1)–2.82(1);  $\text{O}_{\text{term}}\text{-(}\mu_3\text{-O)}$  107.8(2)–112.6(2),  $\text{O}_{\text{term}}\text{-(}\mu_2\text{-O)}$  105.9(2)–108.0(2),  $\text{O}_{\text{term}}\text{-(}\mu_2\text{-O(H))}$  106.5(2)–109.8(2),  $(\mu_3\text{-O})\text{-(}\mu_2\text{-O)}$  80.9(2)–81.3(2),  $(\mu_3\text{-O})\text{-(}\mu_2\text{-O(H))}$  76.3(2)–77.1(2),  $(\mu_3\text{-O})\text{-(}\mu_2\text{-O)}$  88.3(2)–91.4(2),  $(\mu_2\text{-O})\text{-(}\mu_2\text{-O(H))}$  87.3(2)–87.9(2),  $(\mu_2\text{-O})\text{-(}\mu_2\text{-O)}$  84.3(2)–85.2(2);  $\text{V}_{\text{waist}}\text{-(}\mu_3\text{-O)-V}_{\text{waist}}$  98.3(2)–98.5(2),  $\text{V}_{\text{waist}}\text{-(}\mu_3\text{-O)-V}_{\text{ring}}$  104.4(2)–105.2(2),  $\text{V}_{\text{waist}}\text{-(}\mu_3\text{-O)-V}_{\text{ring}}$  144.7(2)–146.1(2) („waist“ steht für das Zentrum des Reifens, „ring“ für die beiden äußeren Ringe).

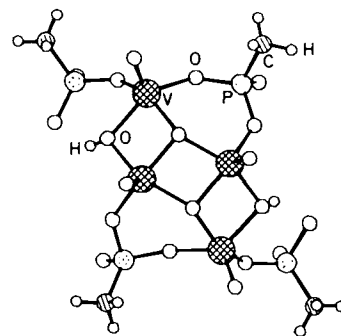


Abb. 2. Projektion der  $\text{V}_4\text{O}_8$ -Tetramere mit vier  $\text{CH}_3\text{PO}_3$ -Einheiten; Blickrichtung wie bei Abbildung 1 oben.

Anion  $[\text{H}_8(\text{VO}_2)_{16}(\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3)_8]^{8-}$ . Die Phenylverbindung bildet schwarze hexagonal-prismatische Kristalle der Raumgruppe  $C2/c$  und enthält das strukturell ähnliche  $[\text{H}_4(\text{VO}_2)_{16}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_8]^{9-}$ -Anion. Vorläufige Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Wasserlöslichkeit mit zunehmender Größe der organischen Gruppe schlechter wird und daß sich die Oxidationsstufe des Vanadiums durch Variation der Reaktionsbedingungen steuern läßt.

### Experimentelles

1.152 g (12 mmol)  $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$  (Alfa), 0.300 g (2 mmol)  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Alfa) und 0.364 g (2 mmol)  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Alfa) wurden mit ca. 2 ml destilliertem Wasser und 6.4 g  $\text{Me}_4\text{NOH}$  (25 proz. in Wasser, Aldrich) in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven gegeben. Mit destilliertem Wasser wurde dann der Autoklav zu 80% gefüllt. Es wurde 2 d auf 200°C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die schwarzen prismatischen Kristalle von 1 (Ausbeute 0.60 g, ca. 42% bezogen auf Vanadium) wurden abgesaugt, mehrere Male gewaschen und an Luft getrocknet. Zufriedenstellende Elementaranalyse. Die stärksten Absorptionsbanden im IR-Spektrum (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3399(\text{s})$ , 3010(m), 1625(m), 1480(s), 1410(m), 1300(s), 1110(s), 1050(s), 1000(vs), 970(vs), 935(vs), 770(m), 720(s), 700(s), 615(s), 570(s), 530(s), 485(s), 435(m).

Eingegangen am 20. August 1990,  
veränderte Fassung am 2. Januar 1991 [Z 4141]

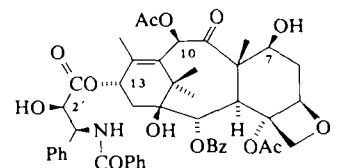
- [1] M. T. Pope, A. Müller *Angew. Chem.* 103 (1991) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 49.
- [2] M. Tachez, F. Theobald, *Acta Crystallogr. Sect. B36* (1980) 2873.
- [3] a) Q. Chen, S. Liu, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4433; b) V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5959.
- [4] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Penk, H.-J. Walberg, M. Bögge, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1045.
- [5] G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3645.
- [6] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* 42 (1988) 300.
- [7] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* 102 (1990) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 926.
- [8] D. Rehder, W. Pribsch, M. von Oeynhausen, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1221.
- [9] 1: tetragonal, Raumgruppe  $P4/ncc$  (Nr. 130) mit  $a = 23.660(3)$ ,  $c = 22.708(3)$ ,  $V = 12.711(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  ( $\rho_{\text{ver}} = 1.399 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_r(\text{MoK}\alpha) = 1.25 \text{ mm}^{-1}$ ),  $R = 0.041$  bei 3130 unabhängigen Reflexen mit  $2\theta < 48.3^\circ$  und  $I > 3\sigma(I)$ . Es wurden ein automatisches Diffraktometer (Nicolet P1) und Graphit-monochromatisierte  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung verwendet. Die Struktur wurde bei der Firma Crystalitics mit direkten Methoden und dem Siemens-Nicolet-SHELXTL-Plus-Softwarepaket gelöst. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54969, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Die Vanadium-Oxidationsstufen von 1 wurden durch Redoxtitration bestimmt. Die Proben wurden in 1 M Schwefelsäure gelöst. Zu der Lösung wurde ein bekannter Überschuß an Cer(IV)-ammoniumnitrat gegeben, um das gesamte Vanadium zu  $\text{V}^V$  zu oxidieren. Der gesamte Vanadiumgehalt und die durchschnittliche Vanadium-Oxidationsstufe wurden durch potentiometrische Titration mit einer Standardlösung aus Eisenammoniumsulfat bestimmt. Die Redoxtitrationen von 1 ergaben für das Vanadium eine durchschnittliche Oxidationsstufe von  $4.10 \pm 0.02$ .

## Synthese eines biologisch aktiven Taxol-Analogons\*\*

Von Siegfried Blechert\* und Andrea Kleine-Klausing

Die aus der Pflanzenfamilie Taxaceae stammenden Taxane bilden eine Gruppe sehr ungewöhnlicher tricyclischer Diterpene<sup>[1]</sup>. Ein Achtring mit zwei geminalen Methylgruppen,

einem anellierten Sechsring sowie einer  $\text{C}_3$ -Brücke verursacht ein stark gespanntes, halbkugelförmiges Ringsystem, das viele Sauerstofffunktionalitäten aufweist. Einer der interessantesten Vertreter ist Taxol **1**<sup>[2]</sup>, das derzeit als vielversprechendes Chemotherapeutikum gegen verschiedene Tumorarten intensiv untersucht wird<sup>[3]</sup>. Es ist der bisher einzige bekannte Naturstoff, der die Polymerisation des Tubulins beschleunigt und dessen Depolymerisation hemmt. Aufgrund dieses neuartigen Wirkungsmechanismus ist es darüber hinaus auch zu einem wichtigen Hilfsmittel in der Zellforschung geworden.



Die begrenzte Zugänglichkeit zu diesem Naturstoff (Taxaceen gehören zu den am langsamsten wachsenden Bäumen, und der Taxolgehalt in der Rinde ist sehr gering), seine Schwerlöslichkeit sowie der Aufbau solcher komplizierten Naturstoffstrukturen sind eine große Motivation zur synthetischen Bearbeitung dieser Substanzklasse. Bisher gelang jedoch nur wenigen Gruppen der Zugang zu entsprechend funktionalisierten Taxangerüsten<sup>[4]</sup>, mit denen Analoga von **1** hergestellt werden könnten. Wir berichten hier über die erste Synthese eines weniger hochfunktionalisierten Taxol-Analogons, das ebenfalls die Depolymerisation des Tubulins hemmt.

Biologische Tests von Taxol und daraus erhältlicher Derivate haben die Bedeutung der C-13-Esterseitenkette und hier insbesondere der C-2'-Hydroxygruppe aufgezeigt<sup>[5]</sup>. Wir konzipierten deshalb die Synthese eines tricyclischen C-13-hydroxylierten Taxangerüsts, das die räumliche Gestalt des Naturstoffs aufweisen sollte. Die für den halbkugelförmigen Bau des Tricyclus erforderliche C-8- $\alpha$ -Ringverknüpfung wurde durch eine stereoselektive de-Mayo-Reaktion von Cyclohexan an ein geeignet funktionalisiertes 1,3-Diketon erreicht. Der durch das Ketal erzwungene  $\beta$ -exo-Angriff lieferte das Photoaddukt **2**. Die  $\text{Pd}^0$ -katalysierte Abspaltung der Schutzgruppe, Retroaldolreaktion, stereoselektive Reduktion der C-10-Carbonylgruppe, basenkatalysierte Epimerisierung an C-3 und Überführung des Ketals in den C-13- $\alpha$ -Alkohol führte zum gewünschten Tricyclus **3**<sup>[3]</sup>. Die geplante regioselektive Veresterung an C-13 ließ sich jedoch nicht verwirklichen. Der Umweg über einen geschützten C-10-Alkohol erwies sich als wenig effizient. Eine Lösung des Problems wurde mit der in Schema 1 gezeigten Reaktionsfolge gefunden.

Nach Freisetzen des Aldols und Deketalisierung mit wäßriger Säure erhält man ein Diketon, das mit Li-Selectrid als Rohprodukt in THF bei  $-70^\circ\text{C}$  stereoselektiv an der sterisch besser zugänglichen Carbonylgruppe zum Diol **4** reduziert wird. Die Retroaldolreaktion führt zum Achtring, wobei unter den basischen Reaktionsbedingungen die vollständige Isomerisierung zur thermodynamisch begünstigten *trans*-Anordnung des Ringes C erfolgt. Diese leichte C-3-Epimerisierung in diesem Reaktionsschritt ist besonders erwähnenswert. Vergleichbare Retroaldolreaktionen in  $\text{CD}_3\text{OD}$  mit einem C-13-Ketal zeigen durch den H/D-Austausch, daß aufgrund einer stärker fixierten, für eine Enolatbildung ungünstigen Konformation keine Deprotonierung an C-3 erfolgt. Erst durch Reduktion der C-10-Carbonylgruppe oder durch Bildung des C-13- $\alpha$ -Alkohols erhöht sich die konformative Beweglichkeit des Achtrings und ermöglicht damit

[\*] Prof. Dr. S. Blechert, A. Kleine-Klausing  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.