

Lineares Tetramer  $H_8-2a$ : Von  $H_4-3a$  (250 mg, 127  $\mu$ mol) wurden mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (1 M in THF, Aldrich) 50 % der Schutzgruppen in statistischer Verteilung abgespalten. Dazu wurde eine Lösung der freien Porphyrinbase in  $CHCl_3$  (85 mL, 1.5 mM an Porphyrineinheiten in  $CHCl_3$ ) mit TBAF-Lösung titriert, bis ca. 50 % der Trimethylsilylgruppen abgespalten waren, was in der Regel ein Äquivalent TBAF erforderte. Die Reaktion wurde durch FT-IR-Spektroskopie anhand der relativen Intensitäten der acetylenischen C-H-Bande ( $\bar{\nu} = 3303 \text{ cm}^{-1}$ ) und der C=O-Bande ( $\bar{\nu} = 1732 \text{ cm}^{-1}$ ) verfolgt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und anschließend mit einem Überschuß an Zinkacetat in siedendem Chloroform metalliert. Für die Glaser-Kupplung wurde eine Lösung der Zink-Porphyrine in Dichlormethan (500 mL, 0.5 mM an Porphyrineinheiten) mit Kupferchlorid (1.50 g, 60 Äquivalente), *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (2.30 mL, 60 Äquivalente) sowie bpy (119 mg, 760  $\mu$ mol) versetzt und anschließend unter trockener Luft gerührt, bis die dünn-schichtchromatographische Analyse vollständigen Umsatz anzeigte (15–30 min). Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen, anschließend durch Behandlung mit methanolischer Trifluoressigsäure TFA (10 %) demetalliert, erneut mit Wasser gewaschen und schließlich eingengt.  $H_8-2a$  wurde aus dem Rohgemisch durch Flash-Säulenchromatographie isoliert und aus  $CHCl_3$ /MeOH umkristallisiert. Ausbeute 70 mg (29 %).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -2.50$  (s, 8H), 0.26 (s, 18H), 2.53 (s, 48H), 3.10 (br.t, 32H), 3.63 (Gruppe sehr eng benachbarter Singulets, 48H), 4.33 (br.t, 32H), 7.60–8.30 (m, 32H), 10.26 (s, 8H); IR ( $CHCl_3$ ):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3303$  (C–H), 1732 (C=O); UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 332, 410, 507, 540, 574, 625$ ; FAB-MS:  $m/z$  3782 ( $M^+$ ), 1893 ( $M^{2+}$ ). Ausbeute an  $H_4-5$ : 36 mg (15 %) und an zurückgewonnenem  $H_4-3a$ : 51 mg (20 %).

Lineares Octamer  $H_{16}-1a$ : Von  $H_8-2a$  (170 mg, 45  $\mu$ mol) wurden nach obiger Vorschrift die Schutzgruppen partiell abgespalten und das resultierende Gemisch in Gegenwart eines sechsfachen Überschusses an  $H_2-6$  gekuppelt. Die Reaktionsmischung wurde gewaschen, demetalliert, chromatographiert und die Produkte aus  $CHCl_3$ /MeOH umkristallisiert. Octamer: Ausbeute 15 mg (15 %).  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -2.50$  (s, 16H), 0.25 (s, 18H), 2.49 (s, 96H), 3.12 (br.s, 64H), 3.61 (m, 96H), 4.32 (br.s, 64H), 7.68–8.23 (m, 64H), 10.25 (s, 16H); IR ( $CHCl_3$ ):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1732$  (C=O). UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 332, 411, 506, 539, 574, 625$ ; ES $^+$ -MS:  $m/z$  825 ( $[MH_3]^+$ ), 928 ( $[MH_4]^+$ ), 1061 ( $[MH_5]^+$ ), 1237 ( $[MH_6]^+$ ), 1485 ( $[MH_7]^+$ ), 1856 ( $[MH_8]^+$ ). Ausbeute an cyclischem Tetramer: 22 mg (13 %), und an zurückgewonnenem Ausgangsmaterial: 28 mg (16 %).

Eingegangen am 20. Januar,  
veränderte Fassung am 17. März 1992 [Z 5133/5134]

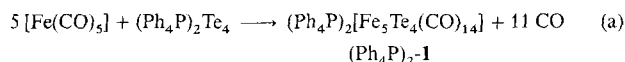
## Neue Carbonyleisen-Tellur-Cluster: Synthese und Charakterisierung von $[Fe_5Te_4(CO)_{14}]^{2-}$ und $[Fe_8Te_{10}(CO)_{20}]^{2-}$ \*\*

Von Lisa C. Roof, William T. Pennington und Joseph W. Kolis\*

Die Chemie molekularer Polyselenide und Polytelluride wird derzeit wegen der neuartigen koordinationschemischen Eigenschaften dieser Verbindungen<sup>[1]</sup> und ihrer Eignung als Ausgangsverbindungen für neue Festkörpermaterien<sup>[2]</sup> intensiv untersucht. Das Studium der Reaktionen zwischen Polychalcogeniden und Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen hatte ergeben, daß dabei in Redoxreaktionen eine Vielfalt an neuen Produkten entsteht<sup>[3]</sup>. Elektronen werden vom Metallzentrum in der Oxidationsstufe 0 auf das Polychalcogenid-Ion übertragen, so daß es zur oxidativen Decarbonylierung am Metall und zur reduktiven Bindungsspaltung in der Chalcogenidkette kommt. Während Polysulfide und Polyselenide unter Umständen eine vollständige oxidative Decarbonylierung und damit hohe Wertigkeitsstufen des Metalls bewirken<sup>[4]</sup>, oxidieren Polytelluride die Metallatome anscheinend nur zu den Stufen +I und +II. Auch können sich Metall-Metall-Bindungen bilden, was zu Clustern führt, wie etwa bei der Reaktion von  $Te_4^{2-}$  mit  $[W(CO)_6]$  zu  $\{[W(CO)_3]_6(Te_2)_4\}^{2-}$ <sup>[5]</sup>.

Wir beschlossen, die Reaktionen von Polytelluriden mit Pentacarbonyleisen zu untersuchen, da vorangegangene Arbeiten die Carbonyltellurido-eisen-Chemie bereits als extrem reich gezeigt hatten<sup>[6]</sup>, und berichten nun über zwei derartige Redoxreaktionen, die zur Synthese und Charakterisierung von zwei neuen Carbonyltellurido-eisen-Ionen, nämlich  $[Fe_5Te_4(CO)_{14}]^{2-}$  **1** und  $[Fe_8Te_{10}(CO)_{20}]^{2-}$  **2**, führten.

Wird  $[Fe(CO)_5]$  in fünffachem Überschuß mit  $(Ph_4P)_2Te_4$  bei 85 °C in Dimethylformamid (DMF) umgesetzt, so entsteht in akzeptabler Ausbeute **1** als  $Ph_4P^+$ -Salz [Gl.(a)].



Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> ergab, daß das dunkelbraune, kristalline Produkt ein zentrales  $Fe(CO)_2$ -Fragment enthält, das an zwei  $Fe_2Te_2(CO)_6$ -, „Schmetterlinge“ gebunden ist (Abb. 1). Die Geometrie am zentralen Eisenatom kann als verzerrt oktaedrisch mit einem Winkel  $Te(2)-Fe(1)-Te(2a)$  von  $160.7(2)^\circ$  beschrieben werden. Der Abstand  $Te(1)-Te(2)$  ist mit  $3.152(2) \text{ \AA}$  ähnlich dem in anderen Metallkomplexen mit Schmetterlingsstruktur<sup>[8]</sup>. Bei diesem Abstand wird Wechselwirkungen zwischen Telluratomen ein gewisser bindender Charakter zugeschrieben<sup>[9]</sup>, es mag aber zutreffender sein, diesen kleinen Te-Te-Abstand als Ergebnis der oxidativen Addition der ursprünglichen Te-Te-Bindung an das zentrale Eisenatom anzusehen. Daher wird jedem Telluratom formal die Oxidationsstufe -II zugeordnet, dem zentralen Eisenatom die Oxidationsstufe +II und jedem Eisenatom in den Schmetterlingseinheiten die Oxidationsstufe +I. Mit den Metall-Metall-Bindungen und den Beiträgen der drei CO-Gruppen wird die 18-Elektronenregel für

- [1] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1440.
- [2] Die gezeigten Templat-Wirkungsmechanismen entsprechen vom Typ her dem sogenannten kinetischen Templateffekt; siehe hierzu D. H. Busch, N. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 119.
- [3] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64.
- [4] Das geschützte lineare Porphyrin-Dimer  $H_4-3a$  wurde durch Glaser-Kupplung des einfach geschützten Monomers mit sich selbst hergestellt. Das metallierte lineare Dimer  $Zn_2-3c$  bildet mit 4,4'-Bipyridyl (bpy) einen 1:1-Komplex dessen Bildungskonstante in  $CDCl_3$  ca.  $10^6 \text{ M}^{-1}$  beträgt. Dieser Komplex tauscht sein „Gastmolekül“ bei Raumtemperatur bezüglich der  $^1H$ -NMR-Zeitskala langsam mit überschüssigen Wirtmolekülen in der Lösung aus. Die Bindung von bpy an das lineare Dimer ist zwar sehr viel stärker als die an das lineare Monomer, aber doch ca. hundertmal schwächer als die Bindung an das cyclische Dimer  $Zn_2-4$ . Der Grund liegt möglicherweise in der größeren Flexibilität des linearen Moleküls; bpy ist demnach ein ausgezeichnetes Templat für die Cyclisierung des linearen Dimers: In Abwesenheit von bpy wird bei der Kupplung von  $Zn_2-3c$  das cyclische Dimer  $Zn_2-4$  mit ca. 19 % Ausbeute gebildet. Mit bpy dagegen steigt die Ausbeute auf 85 %, was für die Vorstellung spricht, daß bpy das lineare Zwischenprodukt bei der Bildung des cyclischen Dimers  $Zn_2-4$  abfängt und so einer Reaktion mit dem Monomer entzieht [1].
- [5] Die Umsätze wurden durch  $^1H$ -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischungen mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  bestimmt. Dazu wurden vom Spektrum des Reaktionsgemisches die Spektren reiner cyclischer Oligomere subtrahiert, um den Anteil der jeweiligen cyclischen Komponente zu ermitteln. Die relativen Mengen der linearen Komponenten wurden dann anhand der Integrationsverhältnisse in den Differenzspektren abgeschätzt.
- [6] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] G. J. van Berkel, S. A. McLuckey, G. L. Glish, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1098.
- [8] F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, A. van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4023.
- [9] ES-Massenspektren wurden mit einem VG-BIO-Q-Electrospray-Massenspektrometer aufgenommen. Die Verbindungen wurden als ca. 1 mM Lösungen in Methanol mit 0.2 Vol.-% TFA injiziert.

[\*] Prof. J. W. Kolis, L. C. Roof, W. T. Pennington  
Department of Chemistry  
Clemson University  
Clemson, SC 29634 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-9102548) gefördert. J. W. K. dankt der Alfred P. Sloan Foundation für ein Stipendium.

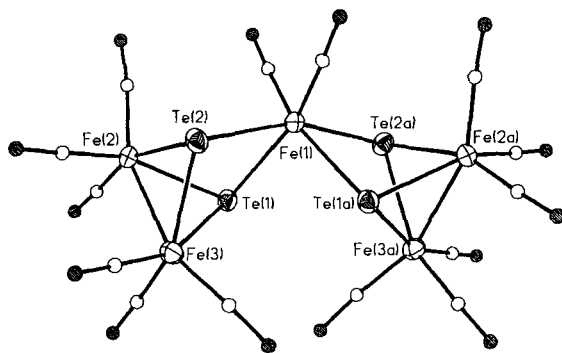
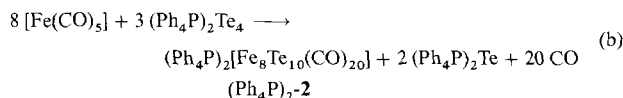


Abb. 1. Struktur von **1** in Kristallen von  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{-1}$  (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 35 % Wahrscheinlichkeit). Wichtige Abstände  $\text{\AA}$  und Winkel  $^\circ$ :  $\text{Te}(1)\cdots\text{Te}(2)$  3.152(2),  $\text{Fe}(2)\cdots\text{Fe}(3)$  2.592(4),  $\text{Fe}(2)\cdots\text{Te}(2)$  2.573(4),  $\text{Fe}(2)\cdots\text{Te}(1)$  2.588(3),  $\text{Fe}(1)\cdots\text{Te}(2)$  2.585(2),  $\text{Fe}(1)\cdots\text{Te}(1)$  2.675(3);  $\text{Te}(2)\cdots\text{Fe}(1)\cdots\text{Te}(2a)$  160.7(2),  $\text{Te}(2)\cdots\text{Fe}(3)\cdots\text{Te}(1a)$  100.0(1),  $\text{Te}(2)\cdots\text{Fe}(1)\cdots\text{Te}(1)$  73.6(1),  $\text{Te}(2a)\cdots\text{Fe}(1)\cdots\text{Te}(1a)$  73.6(1).

die Eisenatome in den Schmetterlingsstrukturen erfüllt. Die Abstände Fe(2)-Fe(3) und Fe(2)-Te(2) betragen 2.592(4) bzw. 2.573(4) Å und ähneln somit denen in anderen Eisentellurid-Schmetterlingsstrukturen<sup>[6d, 8]</sup>. Eisenchalcogenide mit Schmetterlingsstruktur sind wohl bekannt<sup>[6, 8, 10]</sup>, über den ersten,  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]$ , wurde bereits 1958 berichtet<sup>[10a]</sup>. Ihre Reaktionen sind seitdem gründlich untersucht worden<sup>[8, 9, 11]</sup>.

Wird für die Umsetzung  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  nur in dreifachem Überschuß eingesetzt, so entsteht **2**. Eine mögliche Stoffbilanz wird in Gleichung (b) gegeben.



Wie **1** kann auch **2** als braunes, kristallines  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ -Salz isoliert werden. Das Dianion **2** (Abb. 2)<sup>[7]</sup> besteht aus zwei  $[\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{CO})_{10}]_0$ -Cubaneinheiten, die durch einen zentralen  $\text{Te}_2^{2-}$ -Liganden verbunden sind. Die  $\text{Te}_2^{2-}$ -Einheit ist mit den beiden Würfeln durch  $\eta^2$ -Bindungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Liganden und den Eisenatomen auf gegenüberliegenden Ecken einer Oberfläche des jeweiligen

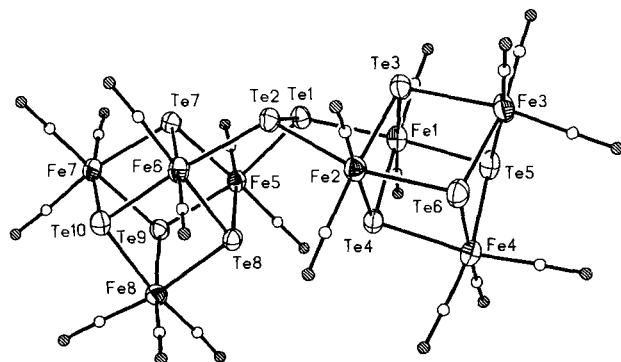
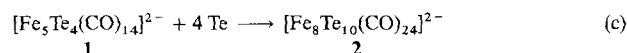


Abb. 2. Struktur von **2** in Kristallen von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{-2}$  (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 35% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Te(1)-Te(2) 2.828(1), Fe(1)-Te(1) 2.622(2), Te(2)-Fe(2) 2.616(2), Fe(1)-Te(4) 2.587(2), Fe(1)-Te(5) 2.589(2), Fe(4)-Te(4) 2.652(2), Fe(4)-Te(5) 2.630(2), Fe(2)-Te(3) 2.626(2), Fe(2)-Te(6) 2.590(2), Fe(3)-Te(3) 2.643(2), Fe(3)-Te(6) 2.641(2), Fe(1)-Te(3) 2.637(2), Fe(4)-Te(6) 2.615(2), Fe(2)-Te(4) 2.615(2), Fe(3)-Te(5) 2.626(2), Fe(6)-Te(2)-Fe(2) 120.4(1), Fe(6)-Te(2)-Te(1) 101.8(1), Fe(2)-Te(2)-Te(1) 99.3(1), Fe(1)-Te(1)-Fe(5) 123.0(1), Fe(1)-Te(1)-Te(2) 99.9(1), Fe(5)-Te(1)-Te(2) 98.0, Fe(1)-Te(5)-Fe(4) 99.5(1), Te(3)-Fe(3)-Te(6) 80.4(1).

Würfels verbunden. Die Bindungslänge Te(1)–Te(2) liegt mit 2.828(1) Å in dem für eine Te–Te-Bindung in einem Metallclusterkomplex üblichen Bereich<sup>[5, 6a]</sup>. Die Fe–Te-Abstände betragen im Mittel 2.62(2) Å, die Winkel in den Würfeln liegen zwischen 80.4(1) und 99.5(1)°, die Würfel sind also trotz des verknüpfenden Ditelluridfragments kaum verzerrt. Hier besteht ein Unterschied zum früher beschriebenen Anion  $[\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{TePh})_4]^{3-}$ , in dem die Winkel von 60.2 bis 118° variieren<sup>[12]</sup>. Jedes Eisenatom ist oktaedrisch umgeben und erfüllt durch Binden einer entsprechenden Zahl von CO-Liganden die 18-Elektronenregel. Der Diederwinkel zwischen den beiden Würfeln beträgt 123.3°.

Die Chemie von Eisen-Schwefel-Cubanen ist wegen deren Vorliegen in den aktiven Zentren vieler Enzyme gut untersucht<sup>[13]</sup>. Die neutralen Stammcubane  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-E})_4]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) sind bereits 1982 strukturell charakterisiert worden<sup>[14]</sup>, ebenso wurden mehrere Eisen-Tellur-Cubane untersucht<sup>[12, 15]</sup>, doch ist die Art der Verbrückung in **2** völlig beispiellos. Die Bildung des neutralen Cubans  $[\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{CO})_{12}]$  durch Dimerisierung von  $[\text{Fe}_2(\text{Te}_2)(\text{CO})_6]$  ist zwar beschrieben worden, doch wurde diese Verbindung nicht strukturell charakterisiert<sup>[6b]</sup>.

Sowohl **1** als auch **2** entstehen durch milde Pyrolyse von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  und  $\text{Te}_4^{2-}$  in DMF. Darüber hinaus kann **1** in **2** umgewandelt werden, indem zur Lösung von **1** vor der Aufarbeitung vier Äquivalente elementaren Tellurs gegeben werden [Gl. (c)]. Diese Umwandlung wurde in Lösung IR-spek-



troskopisch verfolgt, sie verläuft recht glatt. Das CO-Fe-Te-System ist offenbar sehr vielseitig, so wurden in Lösung mehrere intermediäre Spezies beobachtet. Wir haben somit gezeigt, daß  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  durch Polytelluride unter Bildung sehr ungewöhnlicher Cluster, die kürzerkettige Telluridoliganden und Eisenatome in den Oxidationsstufen  $+I$  und  $+II$  enthalten, oxidiert werden kann.

## Experimentelles

(Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>-1: In einer typischen Umsetzung wurden 0.500 g (0.420 mmol) (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [16] und 0.27 mL (2.05 mmol) [Fe(CO)<sub>5</sub>] in 10 mL DMF bei 85 °C 24 h gerührt. Die dann braune Lösung wurde filtriert, mit 10 mL Ether überschichtet und 24 h bei 4 °C gelagert. Nachdem das gebildete braune Pulver abfiltriert worden war, wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das verbliebene braune Öl wurde in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach langsamer Zugabe von 5 mL Ether und 24 h Lagern bei 4 °C hatte sich ein dunkelbraunes, kristallines Produkt gebildet. Ausbeute: 33%. Befriedigende C,H-Analyse; IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2025(w), 2006(s), 1975(s), 1936(m).

(Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>-2: Die Verbindung wurde analog zu (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>-I hergestellt; einzige Änderungen gegenüber der obigen Vorschrift: Es wurden nur 0.15 mL (1.14 mmol) [Fe(CO)<sub>5</sub>] eingesetzt, und es wurde nur 12 h bei 85 °C gerührt. Ausbeute: 27%. Befriedigende C,H-Analyse. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2027(s), 2015(m), 1977(s), 1916(w).

Eingegangen am 15. Januar 1992 [Z 5122]

CAS-Registrv-Nummern:

(Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>-1, 141903-14-2; (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>-2, 141903-16-4; [Fe(CO)<sub>5</sub>], 13463-40-6; (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, 96220-73-4; Te, 13494-80-9.

- [1] a) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223; b) M. G. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 161.
- [2] a) R. C. Haushalter, C. M. O'Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 169; b) M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 52; c) M. L. Steigerwald, C. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4228; d) S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840.
- [3] J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 195. zit. Lit.

- [4] a) S. C. O'Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1971; b) S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2780.
- [5] L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8172.
- [6] a) D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3583; b) L. E. Bogan, Jr., D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 429; c) P. Mathur, B. H. S. Thimmappa, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4658; d) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *ibid.* **1990**, *29*, 728.
- [7] Die Messungen wurden bei Raumtemperatur ( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ) auf einem Nicolet-R3mV-Diffraktometer durchgeführt,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator.  $\omega$ -Scans,  $2\theta \leq 45.0^\circ$ , Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur. Kristalldaten:  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{-1}$ : monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 14.968(3)$ ,  $b = 20.232(4)$ ,  $c = 22.336(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.41(2)^\circ$ ,  $V = 6488(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.90 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.97 \text{ mm}^{-1}$  (Transmission 0.84–1.00). Verfeinerung mit 2792 beobachteten Reflexen [ $I > 3\sigma(I)$ ],  $R(F_o) = 0.0734$ ,  $R_w(F_o) = 0.0851$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, 7.086 beobachtete Reflexe pro Parameter. –  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{-2}$ : triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.037(3)$ ,  $b = 14.913(3)$ ,  $c = 24.041(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 76.70(2)^\circ$ ,  $\beta = 86.90(2)^\circ$ ,  $\gamma = 66.75(2)^\circ$ ,  $V = 4176(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 2.36 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.89 \text{ mm}^{-1}$  (Transmission 0.58–1.00). Verfeinerung mit 8609 beobachteten Reflexen [ $I > 3\sigma(I)$ ],  $R(F_o) = 0.0423$ ,  $R_w(F_o) = 0.0539$ . Die Kohlenstoffatome des Kations wurden isotrop, alle anderen Schweratome anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert, 11.74 beobachtete Reflexe pro Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56092, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1982**, *1*, 499; b) P. Mathur, D. Chakrabarty, Md. M. Hossain, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 167; c) P. Mathur, I. J. Mavunkel, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 382.
- [9] L. E. Bogan, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3843.
- [10] a) W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *296*, 91; b) C. F. Campana, F. Y.-K. Lo, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3060.
- [11] a) V. W. Day, D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1290; b) P. Mathur, V. D. Reddy, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 363; c) D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-C. Song, *Organometallics* **1982**, *1*, 125; d) K. S. Bose, E. Sinn, B. A. Averill, *ibid.* **1984**, *3*, 1126.
- [12] W. Simon, A. Wijk, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1009.
- [13] Neuere Übersichten: a) R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 1; b) D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 1.
- [14] L. L. Nelson, F. Y.-K. Lo, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 309.
- [15] a) W. Bronger, M. Kimpel, D. Schmitz, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 544; b) P. Barbaro, A. Bencini, I. Bertini, F. Briganti, S. Midollini, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7238.
- [16] a) J. C. Huffman, R. C. Haushalter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 203; b) R. G. Teller, R. C. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1809.

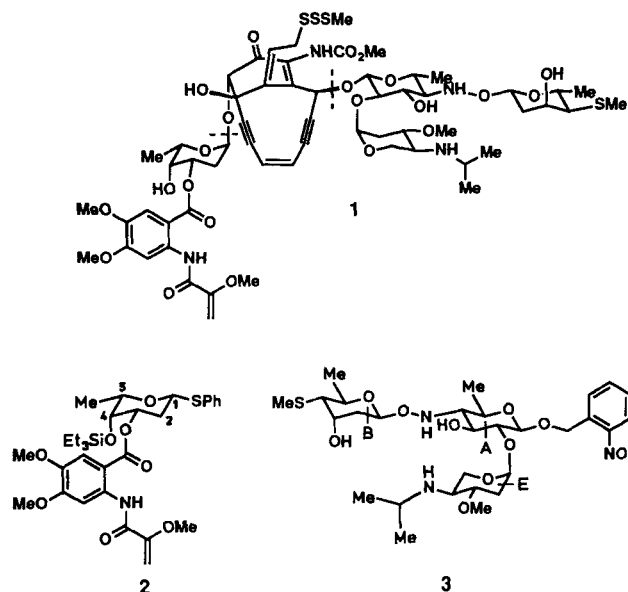
## Die Totalsynthese der Kohlenhydratbausteine von Esperamicin A<sub>1</sub> \*\*

Von K. C. Nicolaou\* und David Clark

Esperamicin A<sub>1</sub> **1**<sup>[1]</sup> ist eines der bekanntesten in der Natur vorkommenden Endiin-Cytostatica/Antibiotica<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Totalsynthese der Kohlenhydratkette **2** und **3** (Schema 1)<sup>[3]</sup> in optisch aktiver Form und mit Schutzgruppen, die sie für eine Totalsynthese des Naturstoffs geeignet machen sollten.

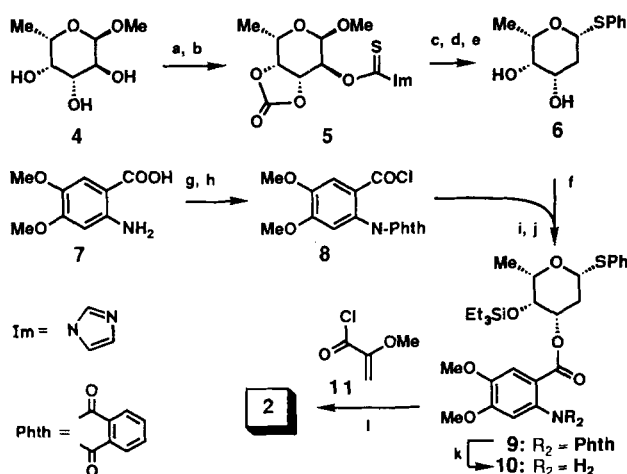
[\*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, D. Clark  
Department of Chemistry, The Scripps Research Institute  
10666 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
und  
Department of Chemistry, University of California  
San Diego, La Jolla, CA 92093 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und dem Scripps Research Institute gefördert. Unser besonderer Dank gilt Dr. Dee Huang und Dr. Gary Siuzdak vom Scripps Research Institute für ihre hervorragende Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung der NMR- und Massenspektren.



Schema 1. Die Strukturen von Esperamicin A<sub>1</sub> **1** und den Kohlenhydratbausteinen **2** und **3**.

Schema 2 stellt die Synthese von **2** aus den leicht zugänglichen Verbindungen **4** und **7** dar. Methyl- $\alpha$ -L-fucopyranosid **4**<sup>[4]</sup> wurde regioselektiv durch Reaktion mit Carbonyldiimidazol und mit Thiocarbonyldiimidazol zu **5**<sup>[5]</sup> umgesetzt. Diese geschützte Verbindung wurde in 2-Stellung desoxygeniert und anschließend durch Phenylthioglycosidierung (nach Hanessian et al.<sup>[6]</sup>) und baseninduzierte Carbonatabspaltung in **6** übergeführt. Der zur Kupplung erforderliche zweite Baustein, **8**, wurde aus 4,5-Dimethoxyanthranilsäure **7**, Phthaloylchlorid und Oxalylchlorid erhalten. Zur Kupplung der Komponenten **6** und **8** wurde zunächst ein cyclisches Dialkoxyzinnderivat von **6** hergestellt und dann **8** in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  zugegeben. Nach Silylierung der ver-



Schema 2. Synthese der Esperamicin-A<sub>1</sub>-Kohlenhydratkette **2**. Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) 2.5 Äquiv. 1,1'-Carbonyldiimidazol,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Rückfluß, 2 h, 76%; b) 1.3 Äquiv. 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 2 h, 80%; c) 2.0 Äquiv.  $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ , Azobisisobutyronitril (AIBN, Kat.), Toluol/Dimethoxyethan(DME) 1/1,  $110^\circ\text{C}$ , 1 h, 84%; d) 5.0 Äquiv.  $\text{PhSiMe}_3$ , 3.0 Äquiv.  $\text{ZnI}_2$ , 1.2 Äquiv.  $n\text{Bu}_4\text{NI}$ , 1,2-Dichlorethan,  $25^\circ\text{C}$ , 70%; e) 0.05 Äquiv.  $\text{NaH}$ , THF/Ethylenglycol 20/1,  $25^\circ\text{C}$ , 2 h, 63% für d + e; f) 1.2 Äquiv.  $n\text{Bu}_2\text{SnO}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $65^\circ\text{C}$ , 1.5 h, danach Austausch des Lösungsmittels gegen wasserfreies THF; g) 1.1 Äquiv. Phthaloylchlorid, 2 Äquiv.  $\text{Et}_3\text{N}$ , THF,  $25^\circ\text{C}$ , 2 h, 50%; h) 1.2 Äquiv. Oxalylchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Dimethylformamid(DMF) 100/1,  $25^\circ\text{C}$ , 0.5 h; i) 1.5 Äquiv. **8**, 2.0 Äquiv.  $\text{Et}_3\text{N}$ , THF,  $25^\circ\text{C}$ , 0.75 h, 65% für h + i; j) 1.2 Äquiv.  $\text{Et}_3\text{SiOTf}$ , 1.5 Äquiv. 2,6-Lutidin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 0.2 h, 100%; k) 2.0 Äquiv. Hydrazin, 1.0 Äquiv.  $\text{AcOH}$ ,  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5/1,  $25^\circ\text{C}$ , 5 h, 83%; l) 3.0 Äquiv. **11** [7], 5.0 Äquiv.  $\text{Et}_3\text{N}$ , THF,  $25^\circ\text{C}$ , 85%.