

Damit ist eine kurze, zwölfstufige enantioselektive Synthese von Desoxynojirimycin ausgehend von asymmetrischen Edukten entwickelt worden. Es wurde ein (*Z*)-Borenolat eines Evans-Oxazolidinons eingesetzt, um sowohl die einfache als auch die induzierte Diastereoselektivität zu kontrollieren<sup>[22]</sup>. Die Methodik bietet sich für stereokontrollierte Synthesen von potentiell wichtigen, biologisch aktiven Verbindungen an, und wir versuchen, andere biologisch interessante polyhydroxylierte Piperidine und Indolizidine zu synthetisieren.

# Arbeitsvorschrift

Umwandlung von **12** in **14**: Durch eine Lösung des Alkens **12** (21.8 mg, 0.041 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>) wurde bei -78 °C unter Rühren 5 min Ozon geleitet. Die Sättigung der Lösung war an der Blaufärbung der Reaktionsmischung und der dunkelbraunen Farbe der Kaliumiodid-Lösung, in die die aus der Lösung entweichenden Gase geleitet wurden, zu erkennen. Anschließend wurde 10 min Stickstoff durch die Lösung geleitet, um vor der Zugabe von DIBAL-H (1 M in Dichlormethan, 0.4 cm<sup>3</sup>, 0.4 mmol) das überschüssige Ozon auszutreiben. Nachdem 1 h bei -78 °C gerührt worden war, wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol (2 cm<sup>3</sup>) gequenchet. Anschließend ließ man die Lösung auf ca. 20 °C erwärmen. Die Reaktionsmischung wurde dann in eine heftig gerührte Emulsion aus Essigester (100 cm<sup>3</sup>), gesättigter, wäßriger Ammoniumchloridlösung (50 cm<sup>3</sup>) und gesättigter, wäßriger Natriumtartratlösung gegossen. Das Gemisch wurde eine weitere Stunde gerührt. Die zwei Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase mit Essigester (50 cm<sup>3</sup>) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde über eine kleine Kieselgelsäule filtriert (Elutionsmittel 50 % EtOAc/Hexan) und durch Hochdruckflüssigchromatographie gereinigt (Elutionsmittel 40 % EtOAc/Hexan). Man erhielt den Alkohol **14** (9.2 mg, 43 %) als farbloses, zähes Öl; *R*<sub>f</sub> = 0.20 (30 % EtOAc/Hexan); (berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>5</sub>Si: C 69.6, H 6.8, N 2.7; gefunden C 69.3, H 7.0, N 2.6); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -15.8 (*c* = 1.64 in CHCl<sub>3</sub>); IR (CCl<sub>4</sub>): ν̄[cm<sup>-1</sup>] = 3580 w (OH), 1775 s (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, TMS): δ = 1.01 (s, 9H; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 2.20 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.6 Hz, 1H; OH), 2.58 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.2 und 13.3, 1H; NCHH), 3.38 (ddd, <sup>3</sup>J = 3.8, 7.8, 9.4 Hz, 1H; NCH), 3.46–3.53 (m, 2H; BnOCH und HOCH), 3.63 (t, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1H; SiOCH), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J = 5.6, 13.3 Hz, 1H; NCHH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J = 3.8, 9.1 Hz, 1H; NCHHH), 4.23 (d, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 1H; PhCHH), 4.32 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, 8.9 Hz, 1H; NCHHH), 4.40 (d, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 1H; CHHPh), 6.99–7.01 (m, 2H; 2 von 3 × Ph), 7.24–7.27 (m, 3H, 3 von 3 × Ph), 7.31–7.46 (m, 6H; 6 von 3 × Ph), 7.62–7.71 (m, 4H; 4 von 3 × Ph); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, TMS): δ = 19.6 (s), 27.1 (q), 42.7 (t), 57.5 (d), 66.5 (t), 71.8 (t), 74.4 (d), 76.9 (d), 79.0 (d), 127.65 (d), 127.69 (d), 127.81 (d), 127.97 (d), 128.19 (d), 129.85 (d), 130.00 (d), 132.9 (s), 133.5 (s), 135.7 (d), 135.9 (d), 137.6 (s), 156.8 (s); MS (Chemische Ionisation): *m/z* (%): 535 (22) [*M*<sup>+</sup> + NH<sub>4</sub>], 518 (32) [*M*<sup>+</sup> + H], 440 (86) [*M*<sup>+</sup> - Ph], 108 (100) [PhCH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>], 91 (75) [PhCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>5</sub>Si (*M*<sup>+</sup> + H) 518.2363; gefunden 518.2364.

Eingegangen am 14. Juni 1994 [Z 7034]

- [13] a) D. A. Evans, S. L. Bender, J. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2506; b) D. A. Evans, S. W. Kaldor, T. K. Jones, J. Clardy, T. J. Stout, *ibid.* **1990**, *112*, 7001.
- [14] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815.
- [15] Der Aldehyd **6** wurde durch Silylierung von Ethan-1,2-diol und anschließende Swern-Oxidation dargestellt [16]. Die analoge Benzyloxyverbindung wurde ebenfalls hergestellt [12 b].
- [16] A. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480.
- [17] I. Collins, A. Nadin, A. B. Holmes, M. E. Long, J. Man, R. Baker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2205.
- [18] W. Oppolzer, S. Siles, R. L. Snowden, B. H. Bakker, M. Petrzilka, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4391; *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3497; P. N. Confalone, E. M. Huie, *Org. React.* **1988**, *36*, 1.
- [19] C. K. Ingold, *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, 265.
- [20] a) S. Inouye, T. Tsuruoka, T. Ito, N. Niida, *Tetrahedron* **1968**, *23*, 2125; b) H. J. G. Broxterman, G. A. van der Marel, J. J. Neefjes, H. L. Ploegh, J. H. van Boom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 571.
- [21] Daten des synthetischen **1**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, TMS): δ = 2.55 (dd, *J* = 12.4, 10.8 Hz, 1H), 2.66 (ddd, *J* = 3.0, 6.1, 9.3 Hz, 1H), 3.22 (dd, *J* = 5.1, 12.4 Hz, 1H), 3.29 (t, *J* = 9.3 Hz, 1H), 3.35 (t, *J* = 8.9 Hz, 1H), 3.53 (ddd, *J* = 5.1, 8.9, 10.9 Hz, 1H), 3.67 (dd, *J* = 6.1, 11.9 Hz, 1H), 3.85 (dd, *J* = 2.9, 11.9 Hz, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O, TMS): δ = 47.5 (t), 59.7 (d), 60.0 (t), 69.5 (d), 70.2 (d), 77.3 (d). Spezifische optische Rotation [*α*]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +36.9 (*c* = 0.16 in Wasser) [Lit. [20 b]: [*α*]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +36 (*c* = 0.02 in Wasser)].
- [22] Alle neuen Verbindungen gaben mit der Struktur übereinstimmende analytische (Mikroanalyse und/oder hochauflösende Massenspektrometrie) und spektroskopische Daten.

## Synthese und Struktur des ersten stabilen Germanselons\*\*

Tsuyoshi Matsumoto, Norihiro Tokitoh und Renji Okazaki\*

In den letzten Jahren wurde die Chemie von Verbindungen mit Mehrfachbindungen zu Elementen der Gruppe 14 intensiv erforscht<sup>[1]</sup>. Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen Germanium und Elementen der Gruppe 16, d. h. Analoga von Carbonylverbindungen, sind dabei wegen ihren ungewöhnlichen Strukturen und ihrer Reaktivität von besonderem Interesse. Wir haben vor kurzem über die Herstellung und Struktur des ersten Germanthions **1** berichtet<sup>[2]</sup>, das durch die zwei sterisch

Tbt(Tip)Ge=S **1**

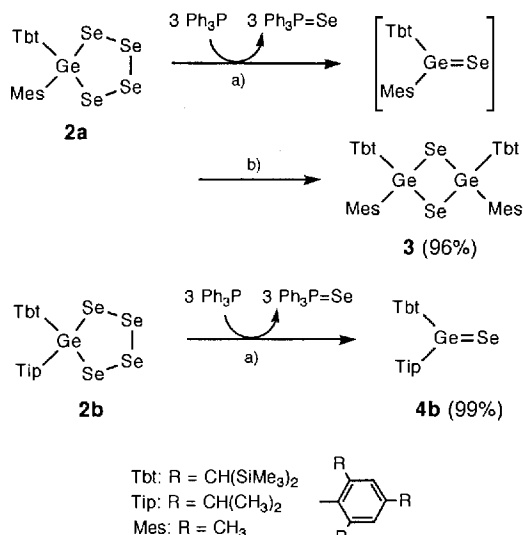
anspruchsvollen Schutzgruppen, der 2,4,6-Tris[*bis*(trimethylsilyl)methyl]phenyl- (Tbt<sup>[3]</sup>) und der 2,4,6-Tris(isopropyl)phenyl-Gruppe (Tip), kinetisch stabilisiert wird. Im Gegensatz zu Germanthionen, über die einige Berichte vorliegen<sup>[4]</sup>, ist sehr wenig über Germanselone (Verbindungen mit Germanium-Selen-Doppelbindungen) bekannt<sup>[5]</sup>. Wir beschreiben hier die Synthese, Struktur und Reaktivität des ersten stabilen Diarylgermanselons Tbt(Tip)Ge=Se **4b**.

Die 1,2,3,4,5-Tetraselenagermolane **2a** (Ar = Mes) und **2b** (Ar = Tip)<sup>[6]</sup> wurden mit drei Äquivalenten Triphenylphosphan in Hexan umgesetzt (Schema 1). Im Falle von **2a** erhielt

\* Prof. Dr. R. Okazaki, T. Matsumoto, Prof. Dr. N. Tokitoh  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5800-6899

\*\* Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Stipendium, Nr. 05236102) gefördert. Wir danken Dr. Y. Furukawa, Universität Tokio, und Herrn K. Kawachi, JEOL, für die Aufnahme des FT-Raman-Spektrums von **4b**. Wir danken auch dem ASAI Germanium Research Institute, Shinetsu Chemical und Tosoh Akzo für die großzügigen Spenden an Tetrachlorgerman, Chlorsilanen und Alkylolithiumverbindungen.

- [1] Neuere Übersicht über Synthesen und biologische Aktivität von Desoxynojirimycin **1**: A. B. Hughes, A. J. Rudge, *Nat. Prod. Rep.* **1994**, *11*, 135.
- [2] N. Ikota, *Heterocycles* **1989**, *29*, 1469.
- [3] a) N. Chida, Y. Furuno, S. Ogawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1230; b) N. Chida, Y. Furuno, H. Ikemoto, S. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1992**, *237*, 185.
- [4] H. Iida, N. Yamazaki, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3337.
- [5] A. Dondoni, P. Merino, D. Perrone, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2939.
- [6] a) R. L. Pederson, M.-J. Kim, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4645; b) R. L. Pederson, C.-H. Wong, *Heterocycles* **1989**, *28*, 477; c) T. Ziegler, A. Straub, F. Effenberger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 716; d) A. Straub, F. Effenberger, P. Fischer, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3926; e) K. K.-C. Liu, T. Kajimoto, L. Chen, Z. Zhong, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *ibid.* **1991**, *56*, 6280.
- [7] A. Vassella, R. Voefray, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1134.
- [8] A. B. Holmes, C. Swithenbank, S. F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 265; A. L. Smith, S. F. Williams, A. B. Holmes, L. R. Hughes, Z. Lidert, C. Swithenbank, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8696; A. B. Holmes, A. L. Smith, S. F. Williams, L. R. Hughes, Z. Lidert, C. Swithenbank, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1393; I. Collins, M. E. Fox, A. B. Holmes, S. F. Williams, R. Baker, I. T. Forbes, M. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 175; A. B. Holmes, A. B. Hughes, A. L. Smith, S. F. Williams, *ibid.* **1992**, 1089; A. B. Holmes, A. B. Hughes, A. L. Smith, *ibid.* **1993**, 633.
- [9] D. A. Evans, J. Bartroli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2127.
- [10] R. Arhart, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5003.
- [11] J. R. Gage, D. A. Evans, *Org. Synth.* **1989**, *68*, 83.
- [12] a) M. J. Kukla, J. M. Fortunato, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5003; b) S. A. Glover, S. L. Golding, A. Goosen, C. W. McClelland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 2479.



Schema 1. a) Hexan/Δ; b) Dimerisierung.

man nur 1,3,2,4-Diselenadigermetan **3**, ein Dimerisierungsprodukt von intermediärem Tbt(Mes)Ge=Se, zusammen mit der entsprechenden Menge an Triphenylphosphanselenid. Eine ähnliche Dimerisierung wurde auch beim mesitylsubstituierten Germanthion Tbt(Mes)Ge=S beobachtet<sup>[7]</sup>. Im Gegensatz dazu lieferte die analoge Reaktion von **2b**, dessen Germaniumatom durch größere Substituenten noch stärker abgeschirmt ist, eine rote Lösung. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Triphenylphosphanselenids unter Argon wurde die rote Lösung eingengt, wobei das nahezu reine Germaneselenon **4b** in Form roter Kristalle entstand. Das Germaneselenon **4b** ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, aber unter Inertgas thermisch recht stabil.

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **4b** zeigt, daß die sterisch anspruchsvollen Gruppen die Oligomerisierung der Germanium-Selen-Doppelbindung wirkungsvoll verhindern; **4b** liegt im Festkörper monomer vor (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Die Summe

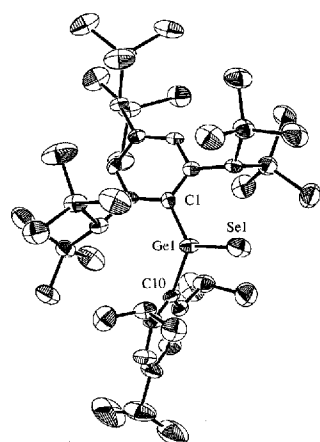


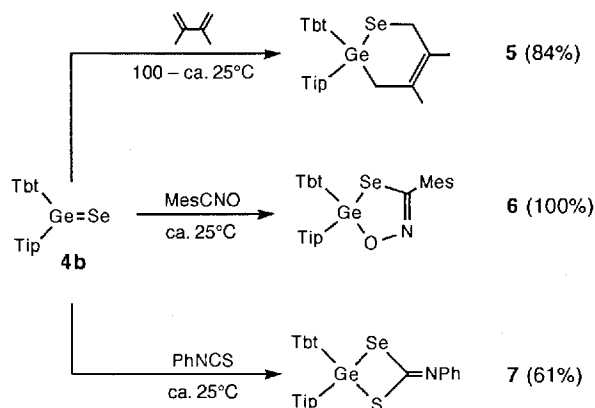
Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4b** im Kristall, thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-Se1 2.180(2), Ge1-C1 1.932(9), Ge1-C10 1.945(9); Se1-Ge1-C1 126.4(3), Se1-Ge1-C10 113.8(3), C1-Ge1-C10 119.1(4).

der Bindungswinkel am Germaniumatom beträgt 359.3° und weist auf eine trigonal-planare Anordnung der Germaneselenocarbonyleinheit hin. Es ist bemerkenswert, daß die Ge-Se-Bindung (2.180(2) Å) um ca. 10% kürzer ist als die bekannten Germanium-Selen-Einfachbindungen<sup>[6a, 9]</sup>, was gut mit der theoretisch berechneten Bindungslänge übereinstimmt<sup>[10]</sup>. Aus den

Diederwinkeln zwischen den Ebenen der Arylringe und der  $\pi$ -Ebene, bestehend aus den Atomen Ge1, Se1, C1 und C10 (38.85° für die Tbt- und 70.13° für die Tip-Gruppe), ergibt sich, daß im Festkörper keine bedeutende Konjugation zwischen den beiden Arylgruppen und der Ge-Se-Doppelbindung vorliegt.

Das Germaneselenon **4b** liefert befriedigende spektroskopische und analytische Daten. Sein <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta$  = 940.6, das einerseits bei erheblich tieferem Feld auftritt als die Signale von Verbindungen mit Ge-Se-Einfachbindungen; das <sup>77</sup>Se-NMR-Signal von (H<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>Se liegt beispielsweise bei  $\delta$  = -612 relativ zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se<sup>[11]</sup>. Andererseits weisen die meisten Dialkylselenoketone Signale im Bereich von 1600 ≤  $\delta$  ≤ 2200 auf<sup>[12]</sup>. Das Germaneselenon **4b** zeigt eine charakteristische starke Raman-Bande bei 382 cm<sup>-1</sup>, die der Streckschwingung der Ge=Se-Einheit zugeordnet werden kann und die energieärmer als die entsprechende Schwingung im Germanthion **1** (521 cm<sup>-1</sup>) ist. Im UV/VIS-Spektrum tritt ein Absorptionsmaximum bei 519 nm ( $\epsilon$  = 140) auf, das dem  $n$ - $\pi^*$ -Übergang der Ge=Se-Bindung zugeordnet wird. Es ist im Vergleich zur Bande von Germanthion **1** (450 nm) bathochrom verschoben, wie es auch für die entsprechenden Banden der analogen Kohlenstoffverbindungen beobachtet wird (Thioke-ton versus Selenoketon)<sup>[13]</sup>.

Die Reaktion von **4b** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in Hexan in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 100 °C liefert das [4+2]-Cycloaddukt **5** in 84% Ausbeute. Ähnlich reagiert **4b** mit Mesitronitroxid und Phenylisothiocyanat zu den entsprechenden [3+2]- (**6**) bzw. [2+2]-Cycloaddukten (**7**). Diese Ergebnisse legen nahe, daß das Germaneselenon ähnliche Doppelbindungseigenschaften wie sein kohlenstoffanalogenes Selenoketon aufweist<sup>[13b, 14]</sup>.



Bemerkenswert ist das thermische Verhalten des [4+2]-Cycloadduktes **5**. Erwärmt man eine Lösung von **5** in Hexan auf 50 °C, so färbt sich die ursprünglich farblose Lösung rot. Diese Farbänderung ist reversibel und die thermisch induzierte Reaktion (50 °C) von **5** mit Mesitronitroxid liefert **6** (90%). Dies zeigt, daß **5** sehr leicht durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion fragmentiert und daher als vielseitig verwendbare, stabile Quelle von **4b** dienen kann.

#### Experimentelles

Eine orange Lösung von **2b** (500 mg, 0.436 mmol) und Triphenylphosphan (340 mg, 1.30 mmol) in 3 mL Hexan wurde 2 h unter Argon und Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde rot und Triphenylphosphanselenid fiel nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur quantitativ aus. Nach Abfiltrieren des Selenids unter Argon wurde die rote Lösung in einem Argon-Handschuhkasten eingengt, wobei reines **4b** (392 mg, 99%) in roten Kristallen anfiel.

**4b:** Rote Kristalle, Schmp. 191–194 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C, TMS):  $\delta$  = 0.148 (s, 18 H), 0.177 (s, 18 H), 0.247 (s, 18 H), 1.19 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.9 Hz, 6 H), 1.34 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.9 Hz, 6 H), 1.46 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.9 Hz, 6 H), 1.49 (s, 1 H), 2.73 (sept,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.9 Hz, 1 H), 3.40 (br.s, 1 H), 3.41 (sept,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.9 Hz, 2 H), 3.79 (br.s, 1 H), 6.51 (br.s, 1 H), 6.68 (br.s, 1 H), 7.05 (s, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C, TMS):  $\delta$  = 1.11 (q), 1.37 (q), 1.67 (q), 22.28 (q), 24.09 (q  $\times$  2), 27.39 (d), 29.08 (br.d  $\times$  2), 31.83 (d), 34.83 (d), 36.52 (d), 122.64 (d  $\times$  2), 124.38 (d), 128.29 (d), 144.04 (s), 147.42 (s), 149.58 (s), 150.06 (s), 150.43 (s), 151.01 (s  $\times$  2), 152.08 (s);  $^{77}\text{Se-NMR}$  (51.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C,  $\text{Me}_2\text{Se}$ ):  $\delta$  = 940.6; FT-Raman (Festkörper, Anregung mit Nd-YAG-Laser, 1064 nm) 382  $\text{cm}^{-1}$ . FAB-MS:  $m/z$  gef.: 908.3455; ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{83}^{74}\text{GeSeSi}_6$ : 908.3409 ( $[M + \text{H}]^+$ ).

Eingegangen am 7. Juli 1994 [Z 7106]

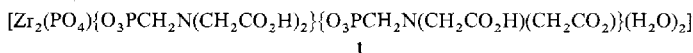
- [1] a) J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 283; b) J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 241; c) P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, New York, **1982**, S. 399, zit. Lit.
- [2] N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8855. Bildung und Reaktionen der entsprechenden Stannanthione und Stannansclone: N. Tokitoh, M. Saito, R. Okazaki, *ibid.* **1993**, *115*, 2065; Y. Matsuhashi, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, *Organometallics* **1993**, *12*, 2573.
- [3] Obwohl die 2,4,6-Tris[*bis*(trimethylsilyl)methyl]phenyl-Gruppe in unseren früheren Veröffentlichungen mit Tb abgekürzt wurde, verwenden wir nun Tbt, um Verwechslungen mit dem Elementsymbol Terbitium zu vermeiden.
- [4] Germanthione: a) J. Barrau, V. Balaji, J. Michl, *Organometallics* **1989**, *8*, 2034; b) V. N. Khagashesku, S. E. Boganov, P. S. Zuev, O. M. Nefedov, J. Tamás, A. Gömöry, I. Besenyei, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 161; c) M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1237; d) M. Veith, A. Detemple, V. Huch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1135; siehe auch Lit. [1].
- [5] Dimesitylgermanselon als Zwischenstufe: T. Tsumuraya, S. Saito, W. Ando, *Organometallics* **1988**, *7*, 2051.
- [6] a) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2531; Synthese von  $\text{Tbt}(\text{Ar})\text{MX}_4$  (M = Si, Ge, Sn; X = S, Se): b) N. Tokitoh, H. Suzuki, T. Matsumoto, Y. Matsuhashi, R. Okazaki, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7047; c) N. Tokitoh, Y. Matsuhashi, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6151; d) Y. Matsuhashi, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, S. Nagase, *Organometallics* **1993**, *12*, 1351.
- [7] N. Tokitoh, T. Matsumoto, H. Ichida, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6877.
- [8] Kristallographische Daten von **4b**:  $\text{C}_{42}\text{H}_{83}\text{GeSeSi}_6$ ,  $M = 907.17$ , triklin,  $a = 13.507(2)$ ,  $b = 20.662(5)$ ,  $c = 9.468(2)$  Å,  $\alpha = 96.35(2)$ ,  $\beta = 89.49(2)$ ,  $\gamma = 98.49(2)^\circ$ ,  $V = 2597(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.160$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 14.35$  cm<sup>-1</sup>. Der Kristall wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) gesammelt ( $\lambda = 0.71069$  Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. In den letzten Cyclus der Kleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerung mit voller Matrix wurden 3395 als beobachtet eingestufte Reflexe [ $I > 3\sigma(I)$ ] einbezogen und 451 Parameter berechnet. Er führte zu einem  $R$ -Wert von 0.058 ( $R_w = 0.062$ ). Der kürzeste intermolekulare Ge-Se-Abstand zwischen zwei im Kristall benachbarten Molekülen beträgt 5.690(2) Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] Die Ge-Se-Bindungslänge variiert von 2.337 bis 2.421 Å: a) M. Weidenbruch, A. Ritschl, K. Peters, H. G. Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 39; b) M. Dräger, K. Häberle, *ibid.* **1985**, *280*, 183; c) V. L. Ross, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *472*, 109, zit. Lit.
- [10] Der Ge-Se-Abstand in  $\text{H}_2=\text{Se}$  sollte nach Berechnungen [HF/DZ(d,p)] 2.152 Å betragen. S. Nagase, Yokohama National University, private Mitteilung.
- [11] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**, S. 417, zit. Lit.
- [12] a) T. C. Wong, F. S. Guziec, Jr., C. A. Moustakis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1471; b) E. R. Cullen, F. S. Guziec, Jr., C. J. Murphy, T. C. Wong, K. K. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7055; c) R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1429.
- [13] a) Thioketone: F. Duus in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, **1979**, S. 373; b) Selenoketone: F. S. Guziec, Jr. in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1986**, S. 215, zit. Lit.
- [14] a) G. Erker, R. Hock, C. Krüger, S. Werner, F.-G. Klärner, U. Artschwager-Perl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1067; b) R. Boese, A. Haas, M. Spchr, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 51; c) M. Segi, T. Takahashi, H. Ichinose, G. M. Li, T. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7865; d) K. Okuma, K. Kojima, I. Kaneko, H. Ohta, *Chem. Lett.* **1991**, 1053; e) K. Okuma, K. Kojima, H. Ohta, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, *80*, 259.

## Bestimmung der Struktur einer gemischten Phosphat/Phosphonat-Schichtverbindung aus Synchrotron-Röntgen-Pulverbeugungsdaten\*\*

Damodara M. Poojary, Baolong Zhang und Abraham Clearfield\*

Trotz neuer Entwicklungen von Geräten und Methoden ist die Strukturbestimmung aus Pulverbeugungsdaten noch kein Standardverfahren. Zu den komplexesten Strukturen, die bisher mit dieser Methode gelöst worden sind, gehören die von  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ <sup>[1]</sup>, die der dreiwertigen Metallphosphite  $[(\text{M}_2\text{HPO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (M = Ga, Al, Fe)<sup>[2,3]</sup> sowie die von  $[(\text{AlPO}_4)_3\text{CH}_3\text{NOH}]$ <sup>[4]</sup> und von  $[\{\text{HgRu}(\text{CO})_4\}_4]$ <sup>[5]</sup>.  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  und Ga-Phosphit enthalten in der asymmetrischen Einheit 29 Atome (einschließlich der H-Atome). Die Struktur von  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  wurde aus konventionellen Pulverbeugungsdaten bestimmt, die der Ga-Verbindung durch Kombination von Neutronen- und Synchrotronstrahlung. Hier berichten wir über die Pulver-Röntgenstrukturanalyse einer neuen Schichtverbindung, in der eine der Phosphatgruppen einen großen komplexierenden organischen Rest enthält.

Phosphatozirconium-Schichtverbindungen sind wegen ihrer praktischen Anwendung, z.B. als Ionenaustauscher, Katalysatoren und auf dem Gebiet der Intercalationschemie, von Interesse. Die Strukturen der meisten bisher untersuchten Phosphatozirconium-Verbindungen ähneln denen von  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha\text{-ZrP}$ )<sup>[6]</sup> oder  $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma\text{-ZrP}$ )<sup>[7,8]</sup>. Da diese Zr-Verbindungen nur schwer in Form von Einkristallen zu erhalten sind, können ihre Strukturen nur aus Pulverbeugungsdaten bestimmt werden. Mit Pulvermethoden haben wir die Strukturen einiger Schichtverbindungen wie **1** bestimmt und dabei neue Phosphatozirconium-Schichttypen entdeckt, die sich von denen in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -ZrP unterscheiden<sup>[9,10]</sup>. Die Verbindung **1** ist eine gemischte Phosphat/Phosphonat-Schichtverbindung mit einem ungewöhnlichen Zr/P-Verhältnis von 2:3.



Die Röntgen-Pulverdaten wurden mit einem automatisierten Rigaku-Diffraktometer mit rotierender Anode ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 50 kV, 180 mA) gemessen. Das Beugungsmuster wurde mit Ito-Methoden<sup>[11]</sup> indiziert. Die systematischen Auslöschungen stimmen mit den Raumgruppen  $P2_1/c$  und  $Pc$  überein. Die integrierten Intensitäten wurden anhand des Profils bestimmt und eine Patterson-Karte berechnet, wobei nur eindeutig indizierte Reflexe bei kleinen Winkeln verwendet wurden. Die Position des Zr-Atoms und die der P-Atome wurden aus der Patterson-Karte bestimmt und für die Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS<sup>[12]</sup> verwendet. Fourier-Karten zeigten die Positionen der Sauerstoffatome, die das Metallatom und die Phosphoratom koordinieren. Die Atome der Phosphonatomethyliminodiessigsäure-Gruppe,  $\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  (PMIDA), konnten nicht lokalisiert werden. Um die Qualität der Daten zu verbessern und die leichten Atome zu lokalisieren, nahmen wir

[\*] Prof. Dr. A. Clearfield, Dr. D. M. Poojary, B. Zhang  
Department of Chemistry, Texas A & M University  
College Station, TX 77843 (USA)  
Telefax: Int. + 409/845-4719

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9107715) und vom US Department of Energy, Division of Materials Science und Division of Chemical Science, gefördert. Wir danken Dr. David E. Cox für die Hilfe bei den Synchrotronmessungen (National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory).