

Für die Hydroxylierungen wurde jeweils eine Lösung mit 0.25 mmol Substrat und 0.25 μmol (0.1 Mol-%) Rutheniumpolyoxometallat in 0.5 mL 1,2-Dichlorethan bei 80 °C 24 Stunden mit 10 mL (ca. 0.45 mmol) Disauerstoff unter Atmosphärendruck umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung durch GLC unter Verwendung zweier unterschiedlicher Säulen und entsprechender Referenzproben analysiert; die Identität des Produkts wurde durch GLC-MS überprüft.

Eingegangen am 1. Februar,
veränderte Fassung am 3. April 1995 [Z 7677]

Stichworte: Oxidationen · Polyoxometallate · Rutheniumverbindungen · Sauerstoffaktivierung

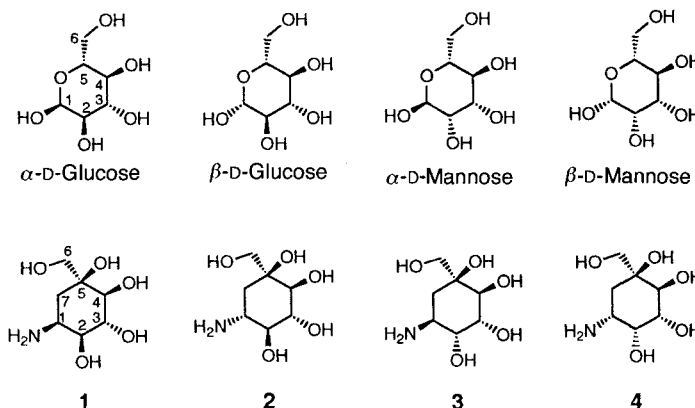
- [1] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalysed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.
- [2] H. H. Wassermann, R. W. Murray, *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York, 1978.
- [3] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Auflage, Wiley, New York, 1992, S. 138.
- [4] I. Tabushi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 86, 1.
- [5] D. H. R. Barton, E. Cshai, N. Ozbalik, *Tetrahedron* **1990**, 46, 3743.
- [6] J. T. Groves, R. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5790.
- [7] P. E. Ellis, Jr., J. E. Lyons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1315.
- [8] M. W. Grinstaff, M. G. Hall, J. A. Labinger, H. B. Gray, *Science* **1994**, 264, 1311.
- [9] Die Röntgenstrukturanalyse ergab als Formel $\text{Na}_{11}\text{WZnRu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})\cdot 42\text{H}_2\text{O}$ und, daß das Anion im wesentlichen die gleichen Zelldimensionen und Ortsparameter wie andere analoge Polyoxometallate hat.
- [10] C. M. Tourné, F. F. Tourné, F. Zonneville, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 143.
- [11] R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5509.
- [12] Das molekulare magnetische Moment betrug bei 100 K 4.48 μ_B , was für das Vorliegen zweier Ru^{III} -Zentren spricht; seine Temperaturabhängigkeit ist auf Spin-Bahn-Kopplung ohne ferromagnetische oder antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen.
- [13] Das ESR-Spektrum ist typisch für magnetisch nicht gekoppelte Ru^{III} -Zentren mit $S = 1/2$ und oktaedrischer Umgebung mit $g_{\parallel} = 1.80$ und $g_{\perp} = 2.30$.
- [14] Die typischen Ausbeuten lagen bei 10 % für das organische Substrat bei der Verwendung von 0.1 Mol-% **1** und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden. Die Ausbeuten konnten bis auf 55 % gesteigert werden, wenn 1 Mol-% Katalysator eingesetzt wurde.
- [15] *tert*-Butylbrenzcatechin ist 10000mal leichter autoxidierbar als tertiäre Kohlenstoffzentren, vgl. N. M. Emmanuel, E. T. Denisov, Z. K. Maizus, *Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons*, Plenum, New York, 1967.
- [16] C. Rong, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2932.
- [17] R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6025.
- [18] R. Neumann, M. Dahan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 171.
- [19] W. J. Randall, T. J. R. Weakley, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1068.
- [20] C. L. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, New York, 1989, S. 243.

Enantiospezifische Synthesen von Valiolamin und dessen (1*R*)-, (2*R*)-, (1*R*,2*R*)-Diastereomeren aus (–)-Chinasäure**

Tony K. M. Shing* und Leong H. Wan

In den letzten Jahren wurde das Potential von Glycosidaseinhibitoren als Chemotherapeutica, z.B. als Mittel gegen HIV-Viren, erkannt und genutzt^[1]. Unter den Aminopseudozuckern (Carbazuckern)^[3] Valienamin, Validamin und Hydroxyvalidamin, die durch chemischen oder mikrobiellen Abbau^[4] von Validamycin erhalten werden, ist der Naturstoff Valiolamin **1**

der wirksamste α -Glucosidaseinhibitor. Valiolamin wird aus der Fermentationsbrühe von *Streptomyces hygroscopicus* subsp. *limoneus* IF012703^[2], das auch antibiotisches Validamycin produziert, gewonnen. Durch spektroskopische Untersuchungen^[5] wurde die Struktur von Valiolamin **1** zu (2*S*)-(1,2,4,5/3)-5-Amino-1-*C*-hydroxymethyl-1,2,3,4-cyclohexantetraol bestimmt und die absolute Konfiguration durch stereoselektive Umwandlung von Valienamin oder Validamin zu Valiolamin^[6] belegt. *N*-[2-Hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl]-valiolamin (Codenummer A0-128) ist noch wirksamer als Valiolamin **1** selbst und wird als Antidiabeticum momentan klinisch erprobt^[7]. Schema 1 zeigt die Strukturähnlichkeit von **1** und α -D-Glucose. Da



Schema 1. Strukturverwandtschaft von Hexosen und Aminocyclitol-Glycosidaseinhibitoren.

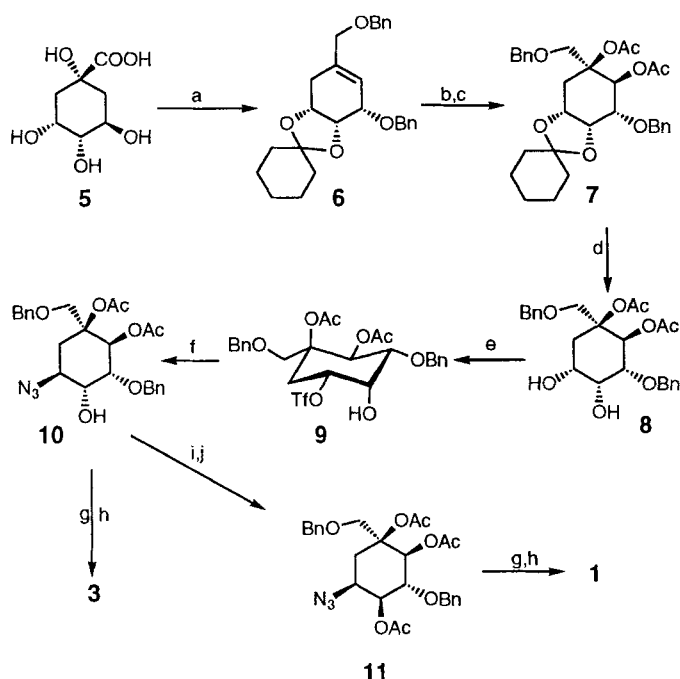
Valiolamin ein effektiver α -D-Glucosidaseinhibitor ist, könnte sein (1*R*)-Diastereomer **2** (1-*epi*-Valiolamin), das eine β -Amino-Gruppe enthält, β -D-Glucosidase hemmen. Genauso könnten die (2*R*)- und (1*R*,2*R*)-Diastereomere **3** bzw. **4** α -D- bzw. β -D-Mannosidaseinhibitoren sein. Drei Totalsynthesen von Valiolamin **1** sind bekannt: die erste^[8] geht von einem Diels-Alder-Cycloaddukt aus Furan und Acrylsäure aus, die zweite^[9] von D-Glucose via Ferrier-Umlagerung und die dritte^[10] von 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl-D-glucono-1,5-lacton unter Beteiligung einer Aldolreaktion. Diese dritte Synthese kann auch zur Herstellung von **2** genutzt werden^[10]; für **3** und **4** wurden bislang jedoch keine Synthesemethoden beschrieben.

Unsere Bemühungen auf dem Gebiet der Synthesen von Pseudozuckern ausgehend von (–)-Chinasäure **5** haben bis jetzt folgende Verbindungen geliefert: 2-Crotonyloxymethyl-(4*R*,5*R*,6*R*)-4,5,6-trihydroxycyclohex-2-enon (COTC)^[11], Pseudo- β -D-mannopyranose, Pseudo- β -D-fructopyranose^[12], Pseudo- α -D-glucopyranose, Pseudo- α -D-mannopyranose^[13] sowie Cyclophellitol und seine Diastereomere^[14]. Die Vielseitigkeit unseres Ansatzes zeigte sich erneut in den einfachen Synthesen von **1–4**, über die wir hier berichten.

Die Bildung von Valiolamin **1** und dem (2*R*)-Diastereomer **3** ist in Schema 2 dargestellt. Frühere Experimente^[14] haben gezeigt, daß (–)-Chinasäure **5** leicht in fünf Stufen in das Alken **6** (47% Gesamtausbeute) überführt werden kann. Eine OsO_4 -katalysierte Dihydroxylierung^[15] der sterisch weniger gehinderten β -Seite von **6** ergab das entsprechende β -Diol, das durch Acetylierung als Diacetat **7** geschützt wurde. Durch saure Spaltung der Cyclohexylidenacetalgruppe in **7** wurde das Diol **8**, $[\alpha]_D^{25} = -13.5$ ($c = 0.4$ in CHCl_3), erhalten^[16]. Selektive Veresterung der äquatorialen Hydroxygruppen in **8** mit einem Äquivalent Tf_2O in Pyridin führte zum Triflat **9**, das mit NaN_3

[*] Dr. T. K. M. Shing, L. H. Wan
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong
Shatin, Hong Kong
Telefax: Int. + 2603-5057

[**] Diese Arbeit wurde durch ein RGC Earmarked Grant (Ref. No. CUHK 69/92E) unterstützt.

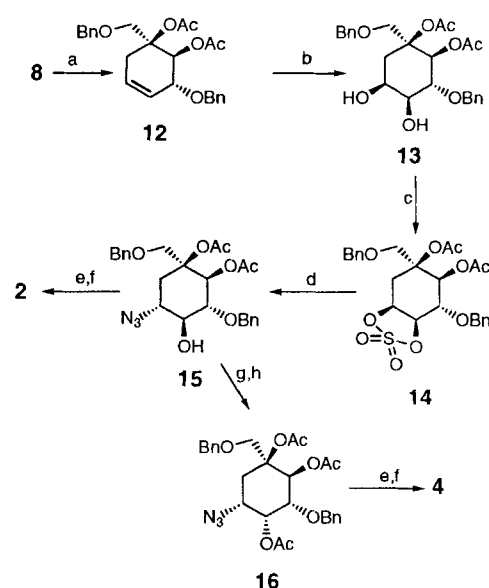


Schema 2. Synthesen von Valiolamin 1 und 2-*epi*-Valiolamin 3: a) 5 Stufen, 47%, siehe Lit. [14]; b) OsO₄, H₂O, Me₃NO, Pyridin, *t*BuOH, Rückfluß, 75%; c) Ac₂O, DMAP, Et₃N, Rückfluß, 90%; d) TFA, H₂O, CH₂Cl₂, 90%; e) Tf₂O (1 Äquiv.), Pyridin, CH₂Cl₂, 0 °C, 90%; f) NaN₃, Benzo[15]krone-5, DMF, 60%; g) K₂CO₃, MeOH; h) Pd(OH)₂, H₂, EtOH, (2 Stufen, 58 % für 3; 73 % für 1); i) Tf₂O, Pyridin, CH₂Cl₂, 0 °C, 90%; j) *n*Bu₄NOAc, THF, 80%.

das Azid **10**, $[\alpha]_D^{27} = +9.9$ ($c = 1.6$ in CHCl₃), lieferte^[17]. Nach dem Entfernen der Schutzgruppen in **10** wurde schließlich erstmals 2-*epi*-Valiolamin **3**, $[\alpha]_D^{25} = -11.1$ ($c = 0.4$ in H₂O), zugänglich^[18]. Wird **10** mit Tf₂O/Pyridin umgesetzt und anschließend mit *n*Bu₄NOAc in THF nucleophil substituiert, so bildet sich das Azidotriacetat **11**, $[\alpha]_D^{25} = -14.0$ ($c = 1.5$ in CHCl₃). Nach dem Entfernen der Schutzgruppen in **11** wurde Valiolamin **1**, $[\alpha]_D^{22} = +15.4$ ($c = 2.2$ in H₂O) [Lit.^[15]: $[\alpha]_D^{20} = +18.8$ ($c = 1.0$ in H₂O)], erhalten.

Die Reaktionssequenz zu 1-*epi*-Valiolamin **2** und dem (1*R*,2*R*)-Diastereomer **4** ist im Schema 3 zusammengefaßt. Durch eine Corey-Winter-Reaktion^[19] des Diols **8** war das Alken **12** leicht und in einer Gesamtausbeute von 64% zugänglich. Die OsO₄-katalysierte *cis*-Dihydroxylierung^[15] verlief nicht zufriedenstellend und ergab nur 20% β -Diol **13**, 10% α -Diol **8** und 60% Ausgangsverbindung **12**. Durch unsere neu entwickelte Dihydroxylierung mit RuO₄ als Katalysator^[20] wurde dagegen das gewünschte β -Diol **13**, Schmp. 127–128 °C, $[\alpha]_D^{25} = +21.9$ ($c = 1.0$ in CHCl₃), in 80% Ausbeute erhalten. Gemäß der Vorgehensweise von Sharpless^[21] wurde danach **13** in das cyclische Sulfat **14**, Schmp. 61–67 °C, $[\alpha]_D^{21} = +42.2$ ($c = 3.9$ in CHCl₃), überführt. Durch regioselektive Ringöffnung am C-1-Atom von **14** mit Azid-Ionen erhielt man den Azidoalkohol **15**, $[\alpha]_D^{27} = -3.4$ ($c = 0.9$ in CHCl₃). Die Abspaltung der Schutzgruppen in **15** lieferte 1-*epi*-Valiolamin **2**, $[\alpha]_D^{20} = -27.9$ ($c = 0.5$ in H₂O) [Lit.^[10]: $[\alpha]_D^{24} = -23.2$ ($c = 0.5$ in H₂O)]. Wurde dagegen die Konfiguration am C-2-Atom von **15** durch nucleophile Substitution des entsprechenden Triflats mit Acetat-Ionen invertiert, so erhielt man das Azidotriacetat **16**, $[\alpha]_D^{29} = -61.5$ ($c = 0.7$ in CHCl₃). Das Entschützen von **16** lieferte das gewünschte Diastereoisomer **4**, $[\alpha]_D^{19} = -13.7$ ($c = 0.5$ in H₂O).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir Valiolamin und seine Diastereomere durch einfache Synthesen aus Chinasäure



Schema 3. Synthesen von 1-*epi*-Valiolamin **2** und dem (1*R*,2*R*)-Diastereomer **4**: a) 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol, Toluol, Rückfluß, dann P(OMe)₃, Rückfluß, 64% Gesamtausbeute; b) RuCl₃ · H₂O, NaIO₄, EtOAc, CH₃CN, H₂O, 0 °C, 80%; c) SOCl₂, Et₃N, CH₂Cl₂, 0 °C, dann RuCl₃, NaIO₄, CCl₄, CH₃CN, H₂O, 0 °C, 74% Gesamtausbeute; d) LiN₃, DMF, dann 20% aq. H₂SO₄, THF, 50%; e) K₂CO₃, MeOH; f) H₂, Pd(OH)₂/C, EtOH (2 Stufen, 75% für **2**; 68% für **4**); g) Tf₂O, Pyridin, CH₂Cl₂, 0 °C, 78%; *n*Bu₄NOAc, THF, 95%.

erhalten haben. Wir sind dabei, mit dieser Strategie auch Valienamin, Validamin und Hydroxyvalidamin herzustellen.

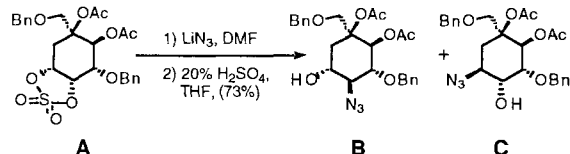
Eingegangen am 1. April 1995 [Z 7859]

Stichworte: Aminosucker · Asymmetrische Synthesen · Chinasäure · Dihydroxylierungen · Valiolamin

- [1] G. W. J. Fleet, L. E. Fellows in *Natural Product Isolation* (Hrsg.: G. H. Wagnman, R. Cooper), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 540; M. J. Humphries, K. Matsumoto, S. L. White, K. Olden, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 1752; G. W. J. Fleet, A. Karpas, R. A. Dwek, L. E. Fellows, A. S. Tynms, S. Petursson, S. K. Namgoong, N. G. Ramsden, P. W. Smith, J. C. Son, F. Wilson, D. R. Witty, G. S. Jacob, T. W. Rademacher, *FEBS Lett.* **1988**, *237*, 128, zit. Lit.; D. C. Montefiori, W. E. Robinson, W. M. Mitchell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 9248.
- [2] Y. Kameda, N. Asano, M. Yoshikawa, M. Takeuchi, T. Yamaguchi, K. Matsui, *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 1301.
- [3] Übersicht zu Pseudozuckern: T. Suami, S. Ogawa, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1990**, *48*, 22.
- [4] Y. Kameda, S. Horii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 746; S. Horii, T. Iwasa, E. Mizuta, Y. Kameda, *J. Antibiot.* **1971**, *24*, 59.
- [5] Y. Kameda, N. Asano, M. Yoshikawa, M. Takeuchi, T. Yamaguchi, K. Matsui, *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 1301.
- [6] S. Horii, H. Fukase, Y. Kameda, *Carbohydr. Res.* **1985**, *140*, 185.
- [7] S. Horii, H. Fukase, T. Matsuo, Y. Kameda, N. Asano, K. Matsui, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 1038.
- [8] S. Ogawa, Y. Shibata, *Chem. Lett.* **1985**, 1581.
- [9] M. Hayashido, N. Sakairi, H. Kuzuhara, *J. Carbohydr. Chem.* **1988**, *7*, 83.
- [10] H. Fukase, S. Horii, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3642, 3651.
- [11] T. K. M. Shing, Y. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 312; *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6575.
- [12] T. K. M. Shing, Y. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 748; *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4571.
- [13] T. K. M. Shing, Y.-X. Cui, Y. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 756; *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2349.
- [14] T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 995; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2017.
- [15] R. Ray, D. S. Matteson, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 449.
- [16] Ausgewählte ¹H-NMR-Daten (250 MHz, CDCl₃): für **8**: $\delta = 1.93$ (3 H, s, Ac), 2.00–2.01 (1 H, br s, OH), 2.04 (3 H, s, Ac), 2.23 (1 H, m, 7-H), 2.62 (1 H,

br s, OH), 2.74 (1H, dd, $J = 4.8$, 13.8, 7-H), 3.71, 3.92 (2H, ABq, $J = 9.0$), 3.73 (1H, dd, $J = 2.9$, 10.0, 3-H), 3.74 (1H, m, 1-H verdeckt), 4.20 (1H, m, 2-H), 4.37, 4.45 (2H, ABq, $J = 11.7$, OCH₂Ph), 4.60, 4.66 (2H, ABq, $J = 12.1$, OCH₂Ph), 5.46 (1H, d, $J = 10.0$, 4-H), 7.20–7.40 (10H, m, Ph); für **10**: $\delta = 2.00$ (3H, s, Ac), 2.03 (3H, s, Ac), 2.37 (1H, m, 7'-H), 2.39 (1H, m, 7-H), 2.57 (1H, br s, OH), 3.6–3.7 (1H, m, 1-H), 3.71, 3.99 (2H, ABq, $J = 9.8$, 6-H), 3.8–3.9 (2H, m, 2-H, 3-H), 4.36, 4.50 (2H, ABq, $J = 11.9$, OCH₂Ph), 4.58, 4.69 (2H, ABq, $J = 11.5$, OCH₂Ph), 5.67 (1H, d, $J = 6.7$, 4-H), 7.2–7.4 (10H, m, Ph); für **11**: $\delta = 1.91$ (3H, s, Ac), 1.95 (1H, dd, $J = 3.7$, 15.9, 7'-H), 2.04 (3H, s, Ac), 2.09 (3H, s, Ac), 3.02 (1H, dd, $J = 3.3$, 15.9, 7-H), 3.44, 3.98 (2H, ABq, $J = 8.8$, 6-H), 4.13 (1H, t, $J = 9.8$, 3-H), 4.1–4.2 (1H, m, 1-H), 4.35, 4.44 (2-H, ABq, $J = 11.6$, OCH₂Ph), 4.66, 4.73 (2H, ABq, $J = 11.7$, OCH₂Ph), 5.03 (1H, dd, $J = 4.1$, 9.8, 2-H), 5.29 (1H, d, $J = 9.8$, 4-H), 7.1–7.4 (10H, m, Ph); für **13**: $\delta = 1.73$ (1H, dd, $J = 2.8$, 16.0, 7-H), 1.96 (3H, s, Ac), 2.03 (3H, s, Ac), 2.54 (1H, br s, OH), 2.75 (1H, br s, OH), 3.13 (1H, dd, $J = 5.4$, 16.0, 7'-H), 3.48, 3.97 (2H, ABq, $J = 8.8$, 6-H), 3.62 (1H, dd, $J = 3.2$, 9.2, 2-H), 4.04 (1H, dd, $J = 9.2$, 9.9, 3-H), 4.1–4.2 (1H, m, 1-H), 4.36, 4.47 (2H, ABq, $J = 11.7$, OCH₂Ph), 4.67, 4.77 (2H, ABq, $J = 11.5$, OCH₂Ph), 5.27 (1H, d, $J = 9.9$, 4-H), 7.2–7.45 (10H, m, Ph); für **14**: $\delta = 1.91$ (3H, s, Ac), 2.07 (3H, s, Ac), 2.15 (1H, dd, $J = 3.8$, 17.4, 7-H), 3.43, 4.05 (2H, ABq, $J = 8.7$, 6-H), 3.52 (1H, dd, $J = 1.7$, 17.4, 7'-H), 4.33, 4.47 (2H, ABq, $J = 11.8$, OCH₂Ph), 4.50 (1H, dd, $J = 7.8$, 10.6, 3-H), 4.64, 4.84 (2H, ABq, $J = 11.5$, OCH₂Ph), 4.96 (1H, dd, $J = 5.4$, 7.9, 2-H), 5.17–5.25 (1H, m, 1-H), 5.25 (1H, d, $J = 10.6$, 4-H), 7.2–7.4 (10H, m, Ph); für **15**: $\delta = 1.62$ (1H, dd, $J = 12.3$, 14.7, 7-H), 1.92 (3H, s, Ac), 2.12 (3H, s, Ac), 2.62 (1H, br d, $J = 2.4$, OH), 2.90 (1H, dd, $J = 4.4$, 14.6, 7'-H), 3.46 (1H, ddd, $J = 4.4$, 9.0, 12.3, 1-H), 3.59 (1H, dt, $J = 2.4$, 9.0, 2-H), 3.62, 3.94 (2H, ABq, $J = 9.0$, 6-H), 3.73 (1H, dd, $J = 9.0$, 9.9, 3-H), 4.36, 4.44 (1H, ABq, $J = 11.6$, OCH₂Ph), 4.68, 4.75 (1H, d, $J = 11.5$, OCH₂Ph), 5.21 (1H, d, $J = 9.9$, 4-H), 7.1–7.4 (10H, m, Ph); für **16**: $\delta = 1.93$ (3H, s, Ac), 2.05 (3H, s, Ac), 2.18 (3H, s, Ac), 2.18 (1H, dd, $J = 13.0$, 14.1 Hz, 7-Hax), 2.84 (1H, ddd, $J = 1.5$, 4.3, 14.1 Hz, 7-Heq), 3.44 (1H, ddd, $J = 3.0$, 4.3, 13.0 Hz, 1-H), 3.73 (1H, dd, $J = 3.0$, 10.2 Hz, 3-H), 3.70, 3.98 (2H, ABq, $J = 9.1$ Hz, 6-H), 4.40, 4.47 (2H, ABq, $J = 11.7$ Hz, OCH₂Ph), 4.42, 4.71 (2H, ABq, $J = 11.8$ Hz, OCH₂Ph), 5.40 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, 4-H), 5.75 (1H, m, 2-H), 7.33 (10H, m, Ph).

[17] Die Ringöffnung des cyclischen Sulfats **A**, erhalten aus dem Diol **8** mit LiN₃, ergab hauptsächlich das unerwünschte C-2-Azid **B** (B:C=10:1).



[18] Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten (62.5 MHz, D₂O, Dioxan lieferte das Referenzsignal bei $\delta = 67.4$): für **1**: $\delta = 33.34$, 51.57, 66.74, 72.42, 74.30, 74.93, 77.06; für **2**: $\delta = 34.96$, 50.76, 66.58, 73.99, 74.75, 75.12, 75.77; für **3**: $\delta = 31.05$, 50.90, 66.22, 70.11, 71.42, 71.86, 76.22; für **4**: $\delta = 31.63$, 48.38, 66.40, 67.40 (überlappt von Dioxansignal), 70.48, 71.62, 74.20.

[19] E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677.

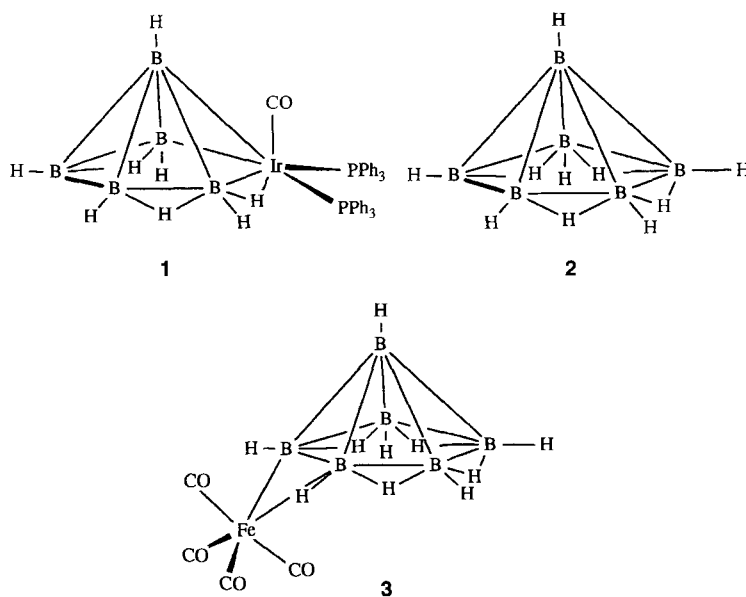
[20] T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, E. K. W. Tam, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2312.

[21] B. M. Kim, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 655; Y. Gao, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7538.

closo*-[B₅H₄(PPh₃)₃]{Fe(CO)₃}[Ir(CO)₂(PPh₃)₂]: das erste strukturell charakterisierte *closo*-Heterodimetallaheptaboran*

Jonathan Bould, Nigam P. Rath und Lawrence Barton*

nido-Metallahexaborane, bei denen eine BH-Gruppe von *nido*-B₆H₁₀ durch ein Metallkomplexfragment ersetzt ist, sind zweckmäßige Edukte für Umsetzungen von Hexaboranen, da sie leichter zu handhaben sind als B₆H₁₀ selbst^[1]. Zwei Metallahexaborane lassen sich leicht in hoher Ausbeute herstellen: *nido*-[B₅H₆{Os(CO)(PPh₃)₂}]^[2] und *nido*-[B₅H₆{Ir(CO)(PPh₃)₂}]^[2,3]. Während Umsetzungen mit Osmahexaboran bekannt sind^[4], ist außer neueren Berechnungen^[5] und unseren ersten Untersuchungen zur Synthese von [B₅H₆{Ir(CO)(PPh₃)₂}-(μ -H){PtCl(PMe₂Ph)}]^[6] nichts über die Reaktivität des Iridahexaborans veröffentlicht worden; dieser Cluster wurde 1979 erstmals synthetisiert^[3]. Im Gegensatz dazu sind zum Beispiel Metalladecaborane eingehend untersucht worden; sie zeigen große Ähnlichkeiten mit den Stamm-Decarboranen^[7].



Der B₆H₁₀-Cluster **2** enthält eine basale B-B-Bindung mit stark basischem Charakter^[8]. Diese Eigenschaft wurde zur Synthese mehrerer Verbindungen mit Eisen^[9a–d], Iridium^[9b], Rhodium^[9b] und Platin^[9e] genutzt; bei der Bildung der entsprechenden Cluster gibt diese Bindung zwei Elektronen an das Metall ab. Im Falle von Eisen führt die Reaktion von B₆H₁₀ mit [Fe₂(CO)₉] zu [B₆H₁₀{ μ -Fe(CO)₄}]**3**. Es war daher von Interesse, ob das Iridahexaboran-Analogon **1**, das einer Röntgenstrukturanalyse zufolge eine ähnliche basale B-B-Bindung aufweist (B-B-Abstand 1.65 Å vs. 1.63 Å in B₆H₁₀)^[3,10], eine analoge Reaktion eingehen würde.

[*] Prof. L. Barton, Dr. J. Bould, Dr. N. P. Rath
Department of Chemistry
University of Missouri-St. Louis
St. Louis, MO 63121 (USA)
Telefax: Int. + 314/516-5342
E-mail: c4626@slvaxa.umsl.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, dem Missouri Research Board und der University of Missouri/St. Louis sowie durch eine Chemikalienspende (IrCl₃ · 3 H₂O) von der Johnson Matthey Company gefördert.