

3a, b: Eine Mischung aus **2a** und **2b** (652 mg, 1.6 mmol) wurde in 50 mL Diethylether gelöst und bei -78°C mit 0.23 mL HBF_4 -Ether (54proz.) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde abfiltriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und der gelbe Filtrierückstand in CH_2Cl_2 gelöst. Das Produktgemisch aus **3a** und **3b** wurde mit Diethylether ausgefällt und im Vakuum getrocknet (724 mg, 93 %). Die Zusammensetzung wechselte je nach Dauer der Reaktion und Aufarbeitung. Zur partiellen Deuterierung wurde anstelle von HBF_4 -Ether die entsprechende Menge einer Lösung von $\text{HBF}_4/\text{H}_2\text{O}$ in D_2O zugetropft. C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{O}_8\text{Ru}$ (489.23): C 44.19, H 4.33; gef.: C 43.49, H 4.38.

4: Zu einer Suspension von **3a, b** (645 mg, 1.3 mmol) in 50 mL THF wurden 20 mL einer THF-Lösung von Natriumdimethylmalonat (223 mg, 1.45 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde analog wie bei der Synthese von **2** aufgearbeitet. Man erhielt **4** in Form gelber Kristalle (558 mg, 80 %). C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Ru}$ (533.52): C 51.78, H 5.29; gef.: C 51.63, H 5.60.

5: Die Protonierung von **4** wurde wie die von **2a, b** (siehe oben) durchgeführt. Eingesetzt wurden 613 mg (1.15 mmol) **4** in 40 mL Diethylether und 0.22 mL HBF_4 -Ether (54proz.), das bei -65°C zugetropft wurde. Man isolierte **5** (581 mg, 82 %) als gelbes Pulver, das sich in Lösung langsam zersetzte. C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{O}_8\text{Ru}$ (621.34): C 44.46, H 4.70; gef.: C 44.13, H 4.69.

6: Zu einer Lösung von **4** (617 mg, 1.16 mmol) und Acetonitril (0.2 mL, 3.48 mmol) in Diethylether (60 mL) wurde bei -78°C HBF_4 -Ether (54proz., 0.16 mL, 1.16 mmol) gegeben. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert und der gelbe Rückstand mit Diethylether gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb **6** (287 mg, 67 %) als Öl zurück. Der Extraktionsrückstand wurde ebenfalls im Vakuum getrocknet und anschließend ^1H -NMR und IR-spektroskopisch als $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{MeCN})_3]\text{BF}_4 \cdot 7\text{BF}_4$ identifiziert. C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (368.37): C 58.69; H 6.57; gef.: C 58.87, H 6.91.

Abspaltung von **6** aus **5:** Bei Raumtemperatur wurde **5** (56 mg, 0.09 mmol) in 25 mL Diethylether suspendiert und mit 2 mL Acetonitril versetzt. Nach einer Stunde Rühren wurde wie zur Synthese von **6** aus **4** aufgearbeitet. **6:** 32 mg (97 %), **7:** 33 mg (97 %).

Eingegangen am 1. September 1997 [Z10873]

Stichwörter: Cyclooctadien • Cyclooctatetraen • Nucleophile Additionen • Ruthenium • Stereoselektive Synthesen

- [1] G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1965**; G. I. Fray, R. G. Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivates*, Cambridge University Press, Cambridge, **1978**.
- [2] a) L. A. Paquette, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2855–2883; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642–660, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 609–627; *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 57–62; b) J. S. Moore, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1704–1712; c) N. A. Petasis, M. A. Patane, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5757–5821.
- [3] G. Deganello, *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*, Academic Press, New York, **1979**, *S.* 156–321.
- [4] B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. L. P. Randall, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 422–429.
- [5] S. M. Brookhart, S. K. Noh, F. J. Timmers, Y. H. Hong, *Organometallics* **1988**, *7*, 2458–2465; G. Alibrandi, B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1439–1442; N. G. Connelly, M. Gilbert, A. G. Orpen, J. B. Sheridan, *ibid.* **1990**, 1291–1300; N. G. Connelly, P. M. Hopkins, A. G. Orpen, J. Slater, *ibid.* **1992**, 3303–3310; L. A. Paquette, S. V. Ley, S. Maiorana, D. F. Schneider, M. J. Broadhurst, R. A. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4658–4667.
- [6] J. H. Rigby, S. Scribner, M. J. Heeg, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8569–8572; C. G. Kreiter, R. Eckert, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 9–12.
- [7] a) A. J. Pearson, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1767–1779; H.-J. Knölker in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: K. H. Dötz, R. W. Hoffmann), Vieweg, Braunschweig, **1991**, *S.* 119–147; b) A. J. Pearson, M. N. I. Khan, J. C. Clardy, C.-h. He, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2748–2757; A. J. Pearson, S. Balasubramanian, K. Srinivasan, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5663–5672.
- [8] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2375–2380.

- [9] Nach unseren Literaturrecherchen wurden bisher nur drei(!) derartige Verbindungen beschrieben, die zudem alle in 5,7-Position *trans*-konfiguriert sind: a) H. Zhang, *Hebei Shifan Daxue Xuebao Ziran Kexueban* **1987**, *1*, 13–15; b) M. Kroener, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3162–3171.
- [10] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. C. Brussaard, J. Heck, M. Maters, J. M. Smits, R. J. M. Kleingebink, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 197–203.
- [11] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047–3077.
- [12] a) Für Isomere, die sich nur in der Reihenfolge, nicht aber in der Zahl der Konnektivitäten der Ligandatome zum Zentralatom unterscheiden, schlagen wir die Bezeichnung Haptizitätsisomere (kurz Haptomere) vor. Die Bildung von 1,2,3- η :6,7- η -Haptomeren konnten wir anhand der Kristallstrukturanalyse eines vinylsubstituierten Cyclooctatrienyl-Ru-Komplexes zeigen;^[12b] die Halbwertszeit für **2a** in Lösung beträgt bei 60°C etwa 15 h; b) G. Lange, Dissertation, Universität Hamburg, **1996**.
- [13] E. T. K. Haupt, J. Heck, M. Maters, B. Voss, M. Damen, *Organometallics* **1995**, *14*, 44–48.

ortho-Diphenylphosphanylbenzoyl-dirigierte Cuprat-Addition an acyclische Enoate**

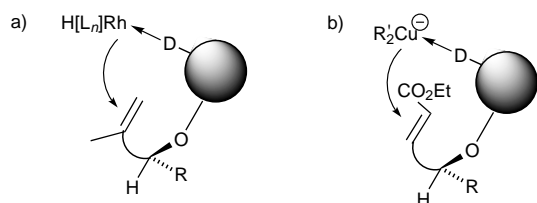
Bernhard Breit*

Kohlenstoffgerüst-aufbauende Reaktionen, die zur selektiven Bildung eines oder mehrerer stereogener Zentren führen, sind von großer Bedeutung für organische Synthesen. Die Kontrolle der Stereoselektivität in einem solchen Prozeß kann prinzipiell vom Reagens oder vom Substrat ausgehen. Letzteres ist in acyclischen Systemen wegen der größeren Zahl von Freiheitsgraden aber oft schwer zu realisieren. Um dennoch effiziente, substratkontrollierte, stereoselektive Transformationen durchführen zu können, muß die substratinhärente Chiralitätsinformation effektiv genutzt werden. Dies gelingt beispielsweise in Übergangsmetall-katalysierten C-C-Verknüpfungen durch den Einsatz einer Katalysator-dirigierenden Gruppe. Dieser Ansatz ermöglichte uns kürzlich die Entwicklung einer diastereoselektiven Hydroformylierung acyclischer Olefine (Schema 1).^[1] Wir berichten hier, daß die in diesen Hydroformylierungen erfolgreich einsetzbare Katalysator-dirigierende *ortho*-Diphenylphosphanylbenzoylgruppe (*o*-DPPB) in einem nachfolgenden Syntheseschritt als Reagens-dirigierende Gruppe zur diastereoselektiven Addition von Gilman-Cupraten an acyclische α,β -ungesättigte Ester eingesetzt werden kann (Schema 1).

Als Substrate wählten wir die Enoate **3**, denn die stereoselektive 1,4-Addition eines Methylgruppen-übertragenden Organometallreagens führt zu Strukturelementen, die in zahlreichen biologisch wichtigen Naturstoffen polyketiden Ursprungs wie dem Antitumorwirkstoff Dictyostatin **1** oder

[*] Dr. B. Breit
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917
E-mail: breit@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB260) gefördert. Der Autor dankt M. Dauber für die Unterstützung bei den Experimenten, Prof. R. W. Hoffmann für die großzügige Unterstützung sowie der BASF AG und der Degussa AG für Chemikalienspenden.



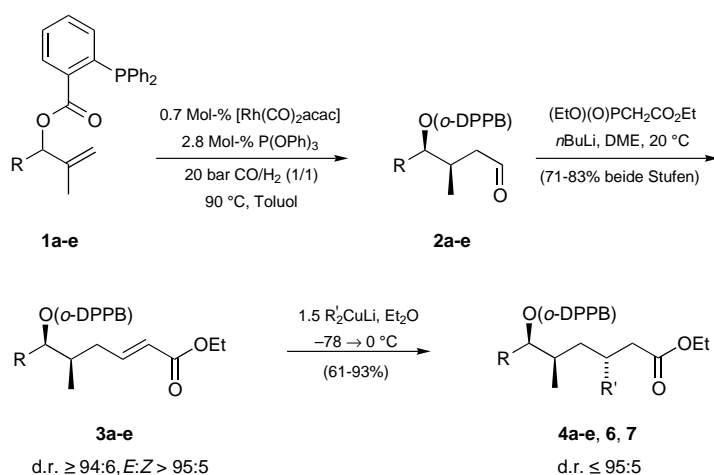
Schema 1. Modell der Wirkungsweise der *o*-DPPB-Gruppe (schematisch als Kugel dargestellt; D = Donor) a) als Katalysator- und b) als Reagens-dirigierende Gruppe am Beispiel der Hydroformylierung bzw. der konjugierten Addition von Cupraten.

dem Ionophor Calcimycin anzutreffen sind.^[2, 3] Die Enoate **3** sind durch *o*-DPPB-dirigierte diastereoselektive Hydroformylierung der Methylallyl-*o*-DPPB-Ester **1** und anschließende Horner-Wadsworth-Emmons(HWE)-Reaktion der Hydroformylierungsrohprodukte (**2** → **3**; DME = 1,2-Dimethoxyethan) in guten Ausbeuten (71–83 %), Diastereoselektivitäten (*syn:anti* ≥ 94:6) und *E/Z*-Selektivitäten (> 95:5) zugänglich.

Tabelle 1. Ergebnisse der diastereoselektiven konjugierten Addition von Gilman-Cupraten an die Enoate **3**.

Nr.	Enoat	Hauptdiastereomer ^[a]	Ausb. [%] ^[b]	d.r. (<i>anti:syn</i>) ^[c]
1			93	95:5
2	3a		68	95:5
3	3a		61	80:20
4			68	95:5
5			71	86:14
6			60	85:15
7			75	95:5

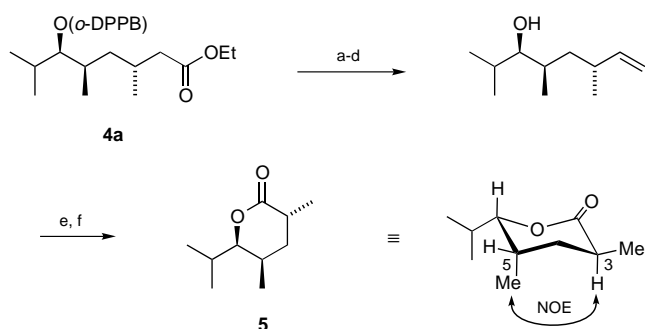
[a] Die Cuprat-Additionen wurden analog der Arbeitsvorschrift für **3a** durchgeführt. Tr = Ph₃C, Piv = (H₃C)₃CCO. [b] Nach säulenchromatographischer Reinigung. [c] ¹H-NMR-spektroskopisch anhand des Rohproduktes bestimmt.



Zur Bestimmung der relativen Konfiguration wurde **4a** durch Standardreaktionen in das δ -Lacton **5** überführt (Schema 2). Ein 2D-NOESY-NMR-Experiment mit **5** bestätigte die axiale Position sowohl des Protons an C3 als auch der Methylgruppe an C5, also die *anti*-Stellung der beiden 1,3-ständigen Methylgruppen im Cuprat-Additionsprodukt **4a**.

Diese stereoselektive Alkylierung ist nicht auf die Übertragung einer Methylgruppe beschränkt. So gelang auch die Addition von Lithiumdi-*n*-butylcuprat mit ausgezeichneter Diastereoselektivität (→*anti*-**6**, d.r. > 95:5, Nr. 2). Lediglich bei der Übertragung einer Vinylgruppe mit Lithiumdivinylcuprat war die Diastereoselektivität geringer (→*anti*-**7**, d.r. = 80:20, Nr. 3).

Für die Synthese von Bausteinen polyketider Naturstoffe hat die Addition von Dimethylcuprat zweifellos die größte Bedeutung. So gelang durch die vorgestellte Kombination aus stereoselektiver *o*-DPPB-dirigierter Hydroformylierung, HWE-Olefinierung und stereoselektiver, *o*-DPPB-dirigierter Cuprat-Addition der Aufbau acyclischer Strukturelemente mit bis zu vier stereogenen Zentren (→**4b–e**, Nr. 4–7).



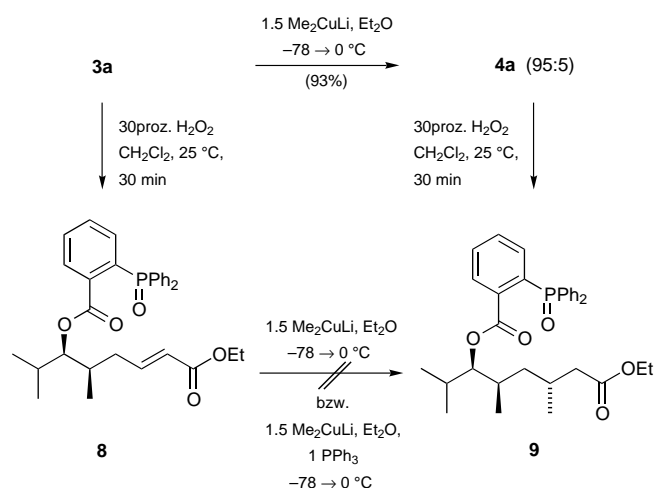
Schema 2. Bestimmung der relativen Konfiguration von **4a** durch Überführung in das δ -Lacton **5**: a) 3 Äquiv. LiAlH_4 , Diethylether, $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 2 h (94 %); b) 1.1 Äquiv. $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, 4 Äquiv. Pyridin, CH_2Cl_2 (0.2 M), 25°C (72 %); c) 1.1 Äquiv. $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeCN}$, 1.2 Äquiv. NaBH_4 , DMF, 25°C , 6 h (100 %); d) 10 Äquiv. 30proz. H_2O_2 , THF, 3 h (96 %); e) O_3 , CH_2Cl_2 , -78°C , dann 1.1 Äquiv. PPh_3 , $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$ (99 %); f) 2 Äquiv. Pyridiniumchlorochromat auf Al_2O_3 , CH_2Cl_2 , 36 h (70 %).

Das 1,4-Additionsprodukt **4b** ist dabei ein potentieller C13-C20-Baustein des Ionophors Calcimycin mit der richtigen relativen Konfiguration der vier stereogenen Zentren. **4e** weist zudem die korrekte absolute Konfiguration des Polyketids auf (Nr. 4 und 7).^[3]

Auch wenn die *o*-DPPB-Gruppe eine zur Koordination einer Organokupferspezies geeignete Funktion ist, ist zunächst nicht bekannt, ob sie die Ursache der festgestellten Diastereoselektivität ist.^[5] Aufschluß darüber versprochen wir uns von einer Cuprat-Addition an das Enoat **8**, das sich von **3a** lediglich durch die Oxidation des Phosphans zum Phosphanoxid unterscheidet. Dies sollte die Fähigkeit der *o*-DPPB-Gruppe zur Koordination an ein Cupratreagens unterdrücken. Falls das Vorliegen einer Phosphaneinheit in der *o*-DPPB-Gruppe nicht für die festgestellte Diastereoselektivität entscheidend ist, dann sollte auch mit dem Phosphanoxid **8** eine diastereoselektive Cuprat-Addition möglich sein. Deswegen haben wir **8** den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen. Während **3a** glatt zum 1,4-Additionsprodukt **4a** in 93 % Ausbeute und mit einer Diastereoselektivität von 95:5 reagierte, erhält man bei **8** neben der zurückgewonnenen Ausgangsverbindung ausschließlich Produkte einer unselektiven Zersetzung.^[6] Offensichtlich ist die Phosphanfunktion der *o*-DPPB-Gruppe für eine erfolgreiche Addition von Dimethylcuprat an die Enoate **3** essentiell. Zunächst ungeklärt blieb aber die Bedeutung der intramolekularen Anbindung des Phosphans.^[7]

Daher wurde das Phosphanoxid **8** unter Standard-Reaktionsbedingungen in Gegenwart eines Äquivalents Triphenylphosphan als externer Ligand mit Dimethylcuprat versetzt. Wiederum wurden neben der Ausgangsverbindung nur unspezifische Zersetzungsprodukte gefunden, das erwartete 1,4-Addukt **9**, das unabhängig hiervon durch Oxidation von **4a** synthetisiert wurde, konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Diese Befunde legen nahe, daß die stereoselektive Cuprat-Addition an die Enoate **3** durch eine intramolekulare Übertragung des Cuprats auf eine der beiden diastereotopen Seiten von **3** mit Hilfe der *o*-DPPB-Gruppe erfolgt (Schema 1). Die *o*-DPPB-Gruppe hat damit neben den bereits bekannten Katalysator-dirigierenden Eigenschaften offen-



sichtlich auch das Potential, als eine Organocuprat-dirigierende Einheit zu fungieren.

Experimentelles

3a \rightarrow **4a** (Nr. 1 in Tabelle 1): Zu einer Lösung von Lithiumdimethylcuprat, hergestellt aus 143 mg (0.75 mmol) CuI und 1.5 mmol MeLi (1.35 mL einer 1.11 M Lösung in Diethylether) bei -5°C , in 5 mL Diethylether wurde bei -78°C eine Lösung von 251 mg (0.5 mmol) **3a** in 2.5 mL Diethylether getropft. Es wurde 1 h bei -78°C gerührt, die Lösung in 15 min auf 0°C erwärmt und weitere 75 min gerührt. Durch Zugabe von 2.5 mL einer wäßrigen gesättigten NH_4Cl -Lösung wurde die Reaktion abgebrochen. Die Lösung wurde mit 25 mL *tert*-Butylmethylether verdünnt, mit 20 mL 15proz. wäßriger NH_3 -Lösung versetzt und bis zur Homogenität der beiden Phasen geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 10 mL *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses wurde das Rohprodukt NMR-spektroskopisch analysiert (d.r. = 95:5). Das Rohprodukt wurde Flash-chromatographisch mit Petrol-ether/*tert*-Butylmethylether (9/1) gereinigt: 241 mg (93 %) **4a** als farbloses, hochviskoses Öl.^[8]

Eingegangen am 18. September 1997 [Z10943]

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Cuprate • Hydroformylierungen • Synthesemethoden

- a) B. Breit, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3021–3023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2835–2837; b) B. Breit, *Liebigs Ann.* **1997**, 1841–1851; c) B. Breit in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: G. Helmchen, J. Dibo, D. Flubacher, B. Wiese), Vieweg, Braunschweig, **1997**, S. 139–146; d) B. Breit, *Chem. Commun.* **1997**, 591–592.
- G. R. Pettit, Z. A. Cichacz, F. Gao, M. R. Boyd, J. M. Schmidt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1111–1112.
- a) M. O. Chaney, P. V. Demarco, N. D. Jones, J. L. Occolowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1932–1933; b) D. A. Evans, C. E. Sacks, W. A. Kleschick, T. R. Taber, *ibid.* **1979**, 101, 6789–6791.
- Die Addition von Higher-order-Cupraten an strukturell ähnliche acyclische Enoate mit einem methylsubstituierten stereogenen Zentrum in δ -Position verläuft nicht stereoselektiv: B. H. Lipshutz, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 127–130.
- Die Fähigkeit von Phosphanen zur Koordination an Gilman-Cuprate ist bekannt: a) Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{fluorenyl})_2(\text{PPh}_3)]^-[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$: A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Organometallics* **1994**, 13, 4967–4972; b) NMR-Untersuchungen an $[\text{Li} \cdot n\text{Bu}_2\text{Cu}(\text{PnBu}_3)\text{Li}]$: J. S. Filippo, Jr., *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 275–283.
- Die Addition von Gilman-Cupraten an Enoate gilt im allgemeinen nicht als präparativ nützlich, da alternative Reaktionswege wie die 1,2-Addition oft bevorzugt werden. Siehe hierzu Lit.^[4] sowie G. H.

Posner, *Org. React.* **1972**, 19, 1–113. Für neuere Übersichtsartikel zum Einsatz von Organokupferreagentien in der organischen Synthese siehe: B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, 41, 135–631; N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 194–213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 186–204.

- [7] Der Zusatz von PPh_3 zum Gilman-Cuprat Ph_2CuLi soll zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausbeute in einer 1,4-Addition geführt haben: C. Jallabert, H. Riviere, P. W. Tang, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 104, 1–8.
- [8] Ausgewählte physikalische Daten von **4a**: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ (m, 12H, 4 CH_3), 1.0 (m, 1H), 1.1 (m, 4H), 1.7–2.1 (m, 5H), 4.0 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, OCH_2), 4.7 (dd, $J = 7.2$, 5.0 Hz, 1H, HCO), 6.8 (m, 1H, ArH), 7.2–7.3 (m, 12H, ArH), 8.0 (m, 1H, ArH); ^{13}C -NMR (75.469 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.51$, 14.23, 17.98, 19.05, 19.30, 27.62, 29.45, 31.80, 40.54, 42.62, 59.99, 82.80, 128.05, 128.35 (d, $J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, 4C), 129.45 (2C), 130.45, 131.76, 133.90 (d, $J_{\text{CP}} = 20.8$ Hz, 2C), 134.0 (d, $J_{\text{CP}} = 21.1$ Hz, 2C), 134.21 (Signal für ein *ipso*-Aryl-C-Atom, erwartet bei 134 als Dublett, überlagert durch die vorstehende Signalgruppe), 138.21 (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, 2C), 141.15 (d, $J_{\text{CP}} = 28.3$ Hz), 166.30 (d, $J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz), 172.78; ^{31}P -NMR (81.015 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.8$; C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{P}$ ($M_r = 518.6$): C 74.11, H 7.58; gef.: C 74.08, H 7.63.

$\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$: eine einzigartige 2D-1D-Netzwerk-kombination in der Niobclusterchemie**

Ekaterina V. Anokhina, Michael W. Essig und Abdessadek Lachgar*

Durch Metall-Metall-Bindungen gebildete Cluster sind charakteristisch für viele Verbindungen mit Übergangsmetallzentren in niedrigen Oxidationsstufen.^[1] Bei reduzierten Niobhalogeniden und -oxiden kommt am häufigsten der Cluster $[(\text{Nb}_6\text{L}_{12})\text{L}_6]^{n-}$ ($\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{O}$) vor.^[2,3] Dieser besteht aus einem Oktaeder aus Niobatomen, die von zwölf inneren (L^i) und sechs äußeren Liganden (L^a) umgeben sind. In Verbindungen, die durch Festkörpersynthesen erhalten wurden, liegen die oktaedrischen Cluster als diskrete Anionen vor wie in $\text{KLuNb}_6\text{Cl}_{18}$,^[4] $\text{In}_2\text{Li}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$,^[5] und $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{35}\text{O}_{70}$ ^[6] oder sie sind durch gemeinsame äußere und/oder innere Liganden verknüpft, was zu unterschiedlichen polymeren Strukturen führt wie in $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$,^[7] $\text{NaNb}_6\text{Cl}_{15}$,^[8] $\text{InNb}_6\text{Cl}_{15}$ ^[9] und $\text{LaNb}_7\text{O}_{12}$.^[10] Experimentelle und theoretische Untersuchungen ergaben, daß die für Metall-Metall-Wechselwirkungen verfügbaren Valenzelektronen dieser Verbindungen die a_{1g} , t_{1u} , t_{2g} - und a_{2u} -Energiezustände besetzen.^[3,11] Die Energie des a_{2u} -Orbitales wird durch das Gleichgewicht zwischen den bindenden und antibindenden Eigenschaften für Nb-Nb- bzw. für Nb-L-Bindungen bestimmt. In Nioboxiden ist der a_{2u} -Zustand insgesamt antibindend, was zu Verbindungen mit Valenzelektronenkonzentrationen (VEK) zwischen 13 und 15 führt, wobei 14 bevorzugt ist. In Niobhalogeniden hat der a_{2u} -Zustand allerdings nichtbindenden Charakter und ist teilweise oder vollständig besetzt. Dies führt zu Verbindungen mit einer VEK von 15 oder 16 (in

diesem Fall wird 16 bevorzugt). Modifizierungen dieser Clustereinheiten durch Einführen sowohl von Halogen- als auch von Sauerstoffatomen als Liganden können zu Veränderungen der elektronischen Konfiguration, der Ladung und der Symmetrie der Cluster führen und sind deswegen der Bildung neuer Strukturen förderlich. Tatsächlich weisen die kürzlich beschriebenen Oxidhalogenide $\text{ScNb}_6\text{Cl}_{13}\text{O}_3$ und $\text{Cs}_2\text{LaTa}_6\text{Br}_{15}\text{O}_3$ Strukturen auf, die für Halogenid- und Oxidclusterverbindungen einzigartig sind.^[12]

Um die Zusammenhänge zu verstehen, die bei den Verbindungen der Nioboxidhalogenidcluster zwischen der Stöchiometrie, den Kristallstrukturen und der VEK existieren, untersuchten wir das System $\text{Nb}/\text{NbCl}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$. Vor kurzem konnten wir das Oxidchlorid $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ synthetisieren und zeigen, daß die Verbindung in einem neuen Strukturtyp kristallisiert,^[13] in dem die Niobcluster Schichten bilden, die über Zickzackketten kantenverknüpft [TiCl₄O₂]-Oktaeder miteinander verbunden sind (Abb. 1).

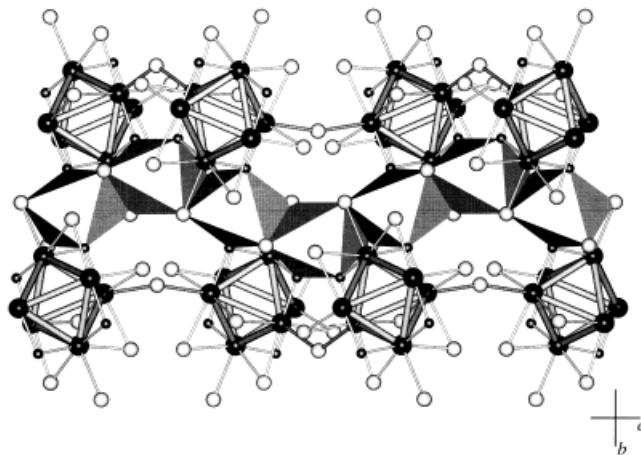


Abb. 1. Projektion der Struktur von $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ parallel \bar{a} . Große dunkle, kleine dunkle Kugeln und helle Kugeln stellen Nb-, O- bzw. Cl-Atome dar. [TiCl₄O₂]-Oktaeder sind in Polyederdarstellung wiedergegeben.

Der Basiscluster $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_8\text{O}_4)\text{Cl}_6]^{6-}$ in $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ besteht aus vier Sauerstoff- und acht Chloratomen als inneren Liganden und sechs Chloratomen als äußeren Liganden und ist $\bar{1}$ -symmetrisch (Abb. 2). Die Nb₆-Oktaeder sind wegen der

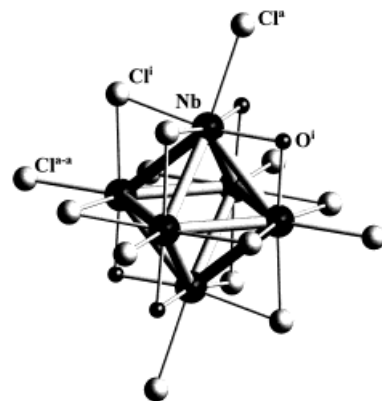


Abb. 2. Ansicht des $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_8\text{O}_4)\text{Cl}_6]^{6-}$ -Clusters in $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$.

[*] Prof. Dr. A. Lachgar, E. V. Anokhina, M. W. Essig
Department of Chemistry, Wake Forest University
Winston-Salem, NC 27109 (USA)
Telefax: Int. + 336/758-4656
E-mail: lachgar@wfu.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Research and Publication Fund der Wake Forest University gefördert.