

Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Abb. 3b) und Mittelung dieser Atompaarpositionen abgeleitet. Die erhaltene Geometrie entspricht im wesentlichen der obigen gemittelten Struktur. Dieses Modell wurde basierend auf den Positionen der gut bestimmten H-Atomlagen der CH₂-Gruppe (Abb. 3c) verworfen, da für dieses Modell beide H-Atomlagen deutlich außerhalb der Spiegelebene des fehlgeordneten Schweratomgerüsts liegen sollten. Wir danken Prof. R. Boese und den anderen Gutachtern dieses Beitrages dafür, daß sie uns auf die Möglichkeit einer solchen Fehlordnung hingewiesen haben. Die in diesem Beitrag vorgestellten Schlußfolgerungen hätten nicht getroffen werden können, ohne die Möglichkeit einer solchen Fehlordnung in Betracht zu ziehen und sie nach dem derzeitigen Stand der Kenntnis auszuschließen.

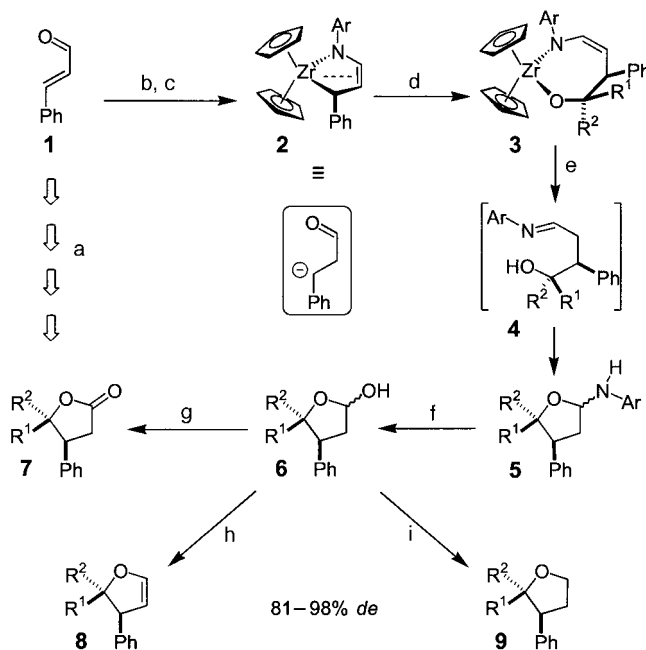
Diastereoselektive Synthese hochsubstituierter Fünfring-Sauerstoffheterocyclen durch zirconocenvermittelte C-C-Verknüpfungen**

Dieter Enders,* Manfred Kroll, Gerhard Raabe und Jan Runsink

Das Synthesepotential ungesättigter Verbindungen wurde in jüngster Zeit durch Überführung in entsprechende Übergangsmetallkomplexe mit definierten Reaktivitäten erheblich erweitert.^[1] Speziell die Verwendung des „Cp₂Zr“-Fragments (Cp = Cyclopentadienyl) als Komplexbildner hat in den letzten zehn Jahren zahlreiche neue Synthesemethoden hervorgebracht,^[2,3] wobei besonders die Chemie von Zirconocen-Imin-Komplexen zu einem bedeutenden Innovations-schub führte.^[4] In diesem Zusammenhang möchten wir eine neue Synthese hochsubstituierter fünfgliedriger Sauerstoffheterocyclen ausgehend von α,β -ungesättigten Iminen und unsymmetrischen Ketonen vorstellen. Sie führt diastereoselektiv zu sterisch anspruchsvollen γ -Butyrolactolen **6**, die auf einfache Weise in die entsprechenden γ -Butyrolactone **7**, Dihydrofurane **8** sowie Tetrahydrofurane **9** überführt werden können. Der neue praktikable Zugang zu den Titelverbindungen liefert Ausgangsverbindungen für die Natur- und Wirkstoffsynthese z. B. von Alkaloiden, makrocyclischen Antibiotica, Lignan, Pheromonen und Duftstoffen.^[5]

Inspiziert durch Arbeiten von Whitby et al.^[6] sowie Scholz et al.^[7] untersuchten wir den Einsatz von Zirconocen-1-aza-1,3-dienkomplexen als Homoienolatäquivalente^[8] in stereoselektiven Synthesen. Schon Scholz et al. hatten gezeigt, daß Acetophenon in die Zr-C- σ -Bindung von 2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-1-(2-methylphenyl)-3-phenyl-1-aza-2-zirconacyclo-

lopent-4-en **2** inseriert. Mit der Erweiterung dieses Reaktionsprinzips auf andere Substrate sowie der Entwicklung einer Methode zur Isolierung der β -substituierten Carbonylverbindungen aus den entsprechenden Insertionsprodukten **3** gelang es uns erstmals, diese Komplexe **2** als Homoienolatäquivalente einzusetzen (Schema 1).



Schema 1. Diastereoselektive Insertion unsymmetrischer Ketone in die Zr-C- σ -Bindung von Zirconocen-1-aza-1,3-dienkomplexen **2** zur Synthese trisubstituierter Fünfring-Sauerstoffheterocyclen (Ar = 2-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl): a) 16–78% über sechs Stufen; b) ArNH₂, Molekularsieb; c) [Cp₂Zr], „nBuLi-Route“, quant. über zwei Stufen; d) R¹COR², Toluol, Δ ; e) C₅H₅NO, H₂O; f) HCl/THF, 51–78% über vier Stufen; g) Ag₂CO₃, Toluol, Δ , 94–100%; h) Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS), Toluol, 1 h, > 90%; i) BH₃·Me₂S, THF, 69–94%.

Bei der Synthese der Zirconocen-1-aza-1,3-dienkomplexe **2** wurden die Zirconocenäquivalente nach der von Negishi^[9] eingeführten und von Dioumaev und Harrod^[10] 1997 näher untersuchten nBuLi-Route hergestellt. Hierbei wird durch Reaktion von zwei Äquivalenten nBuLi mit [Cp₂ZrCl₂] (–78 °C) in situ [Cp₂ZrnBu₂] gebildet. Beim Erwärmen der Reaktionslösung kann das entstandene Cp₂Zr-Fragment durch Ligandenaustausch mit dem der Reaktionslösung zugegebenen α,β -ungesättigten Imin das gewünschte 1-Aza-2-zirconacyclo-pent-4-en **2** bilden.^[11]

Scholz^[7] betonte die hohe *cis*-Stereoselektivität der Insertion von Acetophenon in **2** (Ar = 2-Methylphenyl), die auch unter drastischen Versuchsbedingungen erzielt wurde. Wir konnten allerdings nur die stereoselektive Insertion in Diethylether unter Rückfluß (85% *de*) reproduzieren, während die Reaktion in siedendem Toluol deutlich unselektiver verlief (68% *de*).

Beim Einsatz sterisch anspruchsvoller aliphatischer Ketone (wie 3,3-Dimethyl-2-butanon, 1-Acetyladamantan) registrierten wir schließlich einen hiervon stark abweichenden Reaktionsverlauf. Wurde **2** (Ar = 2-Methylphenyl, 2-Methoxyph-

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. M. Kroll, Dr. G. Raabe, Dr. J. Runsink
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Fax: (+49) 0241-8888127
E-mail: enders@rwth-aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis und Sonderforschungsbereich 380) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG danken wir für Chemikalienspenden.

nyl) in siedendem Toluol mit 1.05 Äquivalenten der genannten Ketone umgesetzt, so bildeten sich innerhalb einer halben bis einer Stunde glatt die entsprechenden 3-Aza-1-oxa-2-zirconacyclohept-4-ene **3a–e**. Anders als bei der aromatischen Verbindung **3f** wurden unter diesen Bedingungen sehr hohe Diastereomenüberschüsse (>80%) erzielt. Über Kern-Overhauser-Experimente sowie Röntgenstrukturuntersuchungen der Folgeprodukte konnte außerdem nachgewiesen werden, daß in allen aliphatischen Fällen die *trans*-Insertionsprodukte (*cis* im aromatischen Fall) entstehen. Dieser Selektivitätsunterschied kann auf sterische Effekte beim Einsatz aliphatischer Ketone sowie auf attraktive π, π -Wechselwirkungen im aromatischen Fall zurückgeführt werden. Mit symmetrischen Ketonen (**g**, **h**) verlief die Reaktion unter diesen Bedingungen ebenfalls nahezu quantitativ.

Das Zirconocenfragment der Insertionsprodukte **3** wurde mit Pyridin-*N*-oxid/H₂O oxidativ als [Cp₂Zr=O]_n entfernt. Hierbei wurden infolge Enamin-Imin-Tautomerie die γ -Hydroxyimine **4** gebildet, aus denen durch intramolekularen nucleophilen Angriff der Hydroxygruppe auf die C-N-Doppelbindung die 5,5-disubstituierten Aryl(4-phenyltetrahydrofuran-2-yl)amine **5** (1:1-Diastereomergemische) entstanden (Abb. 1). Zur Erzielung optimaler Ausbeuten wurde auf

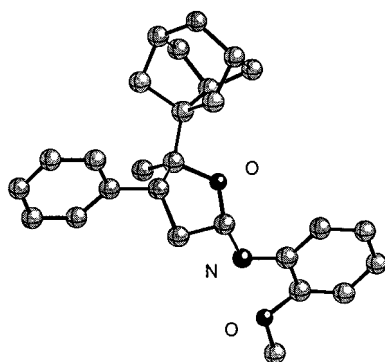


Abb. 1. Struktur von (2-Methoxyphenyl)(5-methyl-4-phenyl-5-tricyclo[3.3.1.0^{3.7}]non-3-yltetrahydrofuran-2-yl)amin **5d**.^[14–16]

die Reinigung von **5** verzichtet, da sich die α -Anilinetetrahydrofurane sogar auf deaktiviertem Kieselgel zersetzen. Außerdem stellte sich heraus, daß eventuell vorhandene Verunreinigungen keinen nachteiligen Einfluß auf die anschließenden Reaktionsschritte (Abtrennung der Anilineinheit) haben.

Setzt man **3a** mit zwei Äquivalenten einer frisch hergestellten HCl-Lösung in Diethylether um, so entsteht wieder das α -Anilinetetrahydrofuran **5a**, während das Zirconocenfragment als [Cp₂ZrCl₂] zurückgewonnen werden kann. In der Regel wurde aber mit der unkomplizierteren Pyridin-*N*-oxid-Methode gearbeitet. Da die Chemie von α -Anilinetetrahydrofuranen **5** mit Ausnahme ihrer Pyrolyse, bei der ein Großteil des entstehenden Dihydrofurans polymerisiert,^[12] weitgehend unbekannt ist, mußte eine Methode entwickelt werden, um die Anilineinheit möglichst effizient aus diesen Verbindungen abtrennen zu können. Durch die Umsetzung mit fünf Äquivalenten 0.1N HCl gelang uns die Herstellung der γ -Butyrolactole **6** (Tabelle 1). Spektroskopische Unter-

Tabelle 1. Ausbeuten und Diastereomenüberschüsse der hergestellten γ -Butyrolactole **6**.

6 ^[a]	R ¹	R ²	Ausb. [%]	<i>de</i> [%] ^[b]
6a	Me	<i>t</i> Bu	64	> 98
6b	Me	Cyclohexyl	66	84
6c	Me	1-Adamantyl	74	> 96
6d	Me	3-Neoadamantyl	72	> 96
6e	Me		78	> 95 ^[c]
6f	Ph	Me	51	> 95 ^[c]
6g	Et	Et	78	–
6h	Ph	Ph	67	–

[a] Die Angaben für **6f** und **6h** beziehen sich auf **2** (Ar = 2-Methylphenyl) als Ausgangsverbindung, in allen anderen Fällen auf **2** (Ar = 2-Methoxyphenyl). Die Insertion zur Synthese von **6f** erfolgte nach der Vorschrift von Scholz et al.^[7] [b] Die *de*-Werte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch mit einem Varian-Gemini-300-MHz- oder einem Varian-Unity-500-MHz-Spektrometer bestimmt (**6b–f**: 300 MHz; **6a**: 500 MHz). [c] Nach Flash-Chromatographie (SiO₂, Diethylether/Pentan, 1/4).

suchungen gaben keine Hinweise auf deren Vorliegen in der offenkettigen γ -Hydroxyaldehydform.

Die Lactole **6** wurden durch Oxidation mit Ag₂CO₃^[13] in siedendem Toluol nahezu quantitativ in die Lactone **7** überführt, während die Umsetzung mit katalytischen Mengen an Pyridinium-*p*-toluolsulfonat unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Herstellung der Dihydrofurane **8** in ebenfalls sehr guten Ausbeuten möglich machte. Vervollständigt wurde die Reihe der Fünfring-Sauerstoffheterocyclen schließlich durch die Reduktion der γ -Butyrolactole **6** mit zwei Äquivalenten BH₃·Me₂S zu den entsprechenden Tetrahydrofuranen **9** (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ausbeuten und Diastereomenüberschüsse der hergestellten Fünfring-Sauerstoffheterocyclen.

7–9	R ¹	R ²	7 Ausb. [%]	8 Ausb. [%]	9 Ausb. [%]	<i>de</i> [%] ^[a]
a	Me	<i>t</i> Bu	64	59	59	> 98
b	Me	Cyclohexyl	66 ^[b]	60	57	> 96
c	Me	1-Adamantyl	74	69	58	> 96
d	Me	3-Neoadamantyl	72	65	68	> 96
e	Me		78	70	54	> 96
f	Ph	Me	51	47 ^[c]	16	> 95
g	Et	Et	78	72	71	–
h	Ph	Ph	67	62	–	–

[a] Die *de*-Werte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch mit einem Varian-Gemini-300-MHz-Spektrometer bestimmt. [b] 84% *de*. [c] 81% *de*, da die Ausgangsverbindung nicht angereichert war.

Es gelang uns somit, Zirconocen-1-aza-1,3-dienkomplexe als Homo-enolatäquivalente in der stereoselektiven Synthese einzusetzen. Die hohe Flexibilität bezüglich der Produktpalette wie auch der sterische Anspruch der hoch diastereoselektiv erhaltenen trisubstituierten Fünfring-Sauerstoffheterocyclen zeichnen diese Synthese aus. Obwohl in den Produkten quartäre Zentren direkt benachbart sind oder an tertiäre Zentren angrenzen, konnten die Titelverbindungen in guten Gesamtausbeuten synthetisiert werden und stehen als neue

vielseitig verwendbare Bausteine für die organische Synthese zur Verfügung.^[17]

Experimentelles

trans-3a-e und **3g-h**: Zu einer Lösung von 0.457 mg (1.0 mmol) 2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-1-(2-methoxyphenyl)-3-phenyl-1-aza-2-zirconacyclopent-4-en **2** (Ar = Methylphenyl bei **3h**) in 20 mL Toluol wurden unter Schutzgas 1.05 Äquivalente des entsprechenden aliphatischen unsymmetrischen Ketons gegeben, und die Lösung wurde unter Rückfluß erhitzt. Die anfänglich leuchtend orangefarbene Lösung wurde beim Aufwärmen zunächst dunkler (rot), und schließlich erfolgte ein Farbumschlag nach gelb. Sobald keine weitere Aufhellung der Reaktionslösung mehr zu erkennen war, kühlte man auf Raumtemperatur ab und entfernte das Lösungsmittel im Hochvakuum. Man erhielt die Insertionsprodukte als gelbe oder orangefarbene, amorphe Feststoffe oder viskose Öle mit einer Reinheit von >95%, die in dieser Form in den folgenden Reaktions-schritten eingesetzt wurden. Eine weitere Reinigung ließ sich durch Umkristallisation aus Toluol/Hexan erreichen.

Synthese der 5,5-disubstituierten Aryl(4-phenyltetrahydrofuran-2-yl)amine 5: Zu einer Lösung von 1 mmol **3** in 20 mL THF wurden 0.114 g (1.2 mmol) Pyridin-*N*-oxid gegeben. Unter kräftigem Rühren versetzte man mit 1 mL H₂O, worauf unmittelbar eine von ausfallendem [Cp₂Zr=O]_n verursachte Trübung auftrat. Nach 8 h Rühren bei Raumtemperatur verdünnte man mit 40 mL Diethylether, trocknete über MgSO₄, filtrierte das Trockenmittel zusammen mit dem [Cp₂Zr=O]_n ab und entfernte das Lösungsmittel im Hochvakuum. Die zurückgebliebenen gelblichen Öle oder Feststoffe wurden ohne weitere Reinigung in den Folgestufen eingesetzt. Etwaig vorhandene Verunreinigungen hatten keinen nachteiligen Einfluß auf den Verlauf der Folgeschritte. Im Falle des (2-Methoxyphenyl)(5-methyl-4-phenyl-5-tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]non-3-yltetrahydrofuran-2-yl)amins **5d** wurden durch Umkristallisation (Diethylether/Pentan, 1/1) für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten (siehe Abb. 1).^[14]

Synthese der γ -Butyrolactole 6: 1 mmol des rohen α -Anilinetetrahydrofurans **5** wurde in 50 mL THF gelöst und unter starkem Rühren tropfenweise mit 50 mL 0.1N HCl versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle, ca. 6 h) wurde mit Diethylether extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und nach der Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Diethylether/Pentan, 1/4). Man erhielt die γ -Butyrolactole **6** als farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe.

Synthese der 2,2-disubstituierten 3-Phenyldihydrofurane 8: Das in Toluol (20 mL pro mmol) gelöste Lactol **6** wurde mit katalytischen Mengen an Pyridinium-*p*-toluolsulfonat versetzt und unter Schutzgas unter Rückfluß erhitzt (Wasserabscheider). Der Verlauf der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Sobald kein weiterer Umsatz mehr feststellbar war ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, wusch mit 10 mL Puffer (pH 7) und extrahierte die wäßrige Phase mit 10 mL Pentan. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das rötlich-orangefarbene, sirupöse Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Pentan) gereinigt. Man erhielt die Dihydrofurane **8** als farblose Öle.

Synthese der 2,2-disubstituierten 3-Phenyldihydrofurane 9: Unter Schutzgas wurde 1 mmol des entsprechenden Lactols **6** bei 0 °C mit 1 mL BH₃ · Me₂S (2N in THF) versetzt. Man entfernte die Kühlung, rührte bis zur Beendigung der Gasentwicklung bei Raumtemperatur und erhitzte den Reaktionsansatz dann langsam auf 60 °C. Sobald kein weiterer Umsatz mehr festzustellen war (DC-Kontrolle), kühlte man auf 0 °C ab, versetzte zur Hydrolyse des überschüssigen Borans mit ca. 2 mL Methanol pro mmol und erwärmte auf Raumtemperatur. Bevor alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt wurden, erhitzte man kurz unter Rückfluß. Der verbleibende farblose Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Pentan), wobei die entsprechenden Tetrahydrofurane **9** als farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe anfielen.

Eingegangen am 3. Februar 1998 [Z11429]

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Heterocyclen • Homoenoate • Insertionen • Zirkonium

- [1] L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
- [2] Chemie des „Zirconocens“: a) E.-I. Negishi, D. Y. Kondakov, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 417; b) A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1262; c) E. M. Page, S. A. Wass, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 152, 411; d) Y. Hanzawa, H. Ito, T. Taguchi, *Synlett* **1995**, 299; e) M. E. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 811; f) E.-I. Negishi, T. Takahashi, *Reviews on Heteroatom Chemistry* **1992**, 6, 177; g) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723. Insertion von Ketonen in (Butadien)zirconocen: L. López, M. Berlekamp, D. Kowalski, G. Erker, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1114.
- [3] Zu neueren Entwicklungen im Bereich der Katalyse siehe auch: a) M. S. Visser, N. M. Heron, M. T. Didiuk, J. F. Sagal, A. M. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4291; b) E.-I. Negishi, D. Y. Kondakov, D. Choueiry, K. Kasai, T. Takahashi, *ibid.* **1996**, 118, 9577.
- [4] Zirconocen-Imin-Komplexe: a) J. Barluenga, R. Sanz, F. J. Fananás, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5953; b) D. A. Gately, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3479, zit. Lit.; c) C. Lefebvre, P. Arndt, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Organometallics* **1995**, 14, 3090; d) M. C. J. Harris, R. J. Whitby, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4287, zit. Lit.; e) R. B. Grossman, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2321; f) M. Jensen, T. Livinghouse, *ibid.* **1989**, 111, 4495.
- [5] S. S. C. Koch, R. Chamberlin, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2725, zit. Lit.
- [6] J. M. Davis, R. J. Whitby, A. Jaxa-Chamiec, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1743.
- [7] J. Scholz, M. Nolte, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 803.
- [8] Übersichtsartikel zu Homoenoaten: a) I. Kuwajima, E. Nakamura, *Comprehensive Organic Synthesis* **1991**, 2, 441; b) N. H. Werstiuk in *Unpoled Synthons* (Hrsg.: T. A. Hase), Wiley, New York, **1987**, S. 173–216. Homoenoate in asymmetrischen Synthesen: a) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2282, zit. Lit.; b) J. B. Schwarz, P. N. Devine, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1997**, 53, 8795; c) M. García-Valverde, R. Pedrosa, M. Vicente, S. García-Granda, A. Gutiérrez-Rodríguez, *ibid.* **1996**, 52, 10761; d) J. D. Armstrong, F. W. Hardner, A. E. DeCamp, R. P. Volante, I. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 6599; e) H. Ahlbrecht, G. Bonnet, D. Enders, G. Zimmermann, *ibid.* **1980**, 21, 3175. Homoenoate zur Synthese β,γ,γ -trisubstituierter Fünfring-Sauerstoffheterocyclen: e) A. R. Katritzky, D. Feng, H. Lang, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 706; f) E. Alonso, D. J. Ramón, M. Yus, *Tetrahedron* **1997**, 53, 2641.
- [9] E.-I. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3336.
- [10] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1997**, 16, 1452; siehe auch: D. R. Swanson, E.-I. Negishi, *ibid.* **1991**, 10, 825.
- [11] Bei der Zersetzung des primär gebildeten Zirconocendi-*n*-butylkomplexes werden zwei Äquivalente flüchtiger C₄-Kohlenwasserstoffe gebildet, die bei einer Reaktionsführung im 50-mmol-Maßstab einem Gasvolumen von mehr als 2000 cm³ entsprechen. Hierunter befinden sich auch ungesättigte Spezies wie Buten, die in Gegenwart von „Cp₂Zr“ diverse C-C-Verknüpfungen eingehen können.^[2] Ein Gasauslaß zur Entfernung dieser Nebenprodukte muß demnach einen positiven Einfluß auf die Triebkraft der Komplexbildung sowie auf die Verhinderung von Nebenreaktionen haben, was durch den nahezu quantitativen Reaktionsverlauf beim Überleiten eines Argonstromes über die Reaktionslösung bestätigt wird.
- [12] C. Glacet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1952**, 990, 994.
- [13] a) Y. Koga, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1227; b) T. Sakamoto, Y. Kondo, H. Yamanaka, *Heterocycles* **1993**, 36, 2437.
- [14] **5d** (C₂₇H₃₃NO₂, Kristallabmessungen ca. 0.3 × 0.3 × 0.3 mm³) kristallisiert aus Diethylether/Pentan (1/1) in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60), *a* = 31.362(1), *b* = 10.366(1), *c* = 13.618(2) Å; *V* = 4427.3 Å³, *Z* = 8, *M_r* = 403.57, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.211 g cm⁻³. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Cu_{K α} -Strahlung (Graphitmonochromator, λ = 1.54179 Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (Gensin, Gentan, aus Xtal3.2).^[15] Ein Teil der Wasserstoffpositionen konnte lokalisiert werden, die restlichen wurden berechnet. 2136 beobachtete Reflexe [*I* > 2 σ (*I*)], 272 Parameter verfeinert, *R* =

0,070, $R_w = 0,049$; min./max. Restelektronendichte $-0,6/0,5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101110“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 Reference Manual*, Universitäten von West-Australien, Genf und Maryland, Lamb, Perth, 1992.
- [16] Zur Darstellung benutzte Software: Ball & Stick Ver. 2.2, A. Falk, N. Müller, G. Schoppel, L. Webb, Linz (Österreich), Stafford (Großbritannien).
- [17] Alle isolierten neuen Verbindungen ergaben passende spektroskopische Daten (IR, NMR, MS) und korrekte Elementaranalysen oder Hochauflösungs-Massenspektren.

Komplexe Flüssigkeiten der flexiblen, ein-dimensionalen Mineralpolymere $[\text{K}(\text{MPS}_4)]_\infty$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$): Selbstfragmentierung zum konkaven, cyclischen Thiophosphat $(\text{PPh}_4)_3[(\text{NiPS}_4)_3]^{**}$

Julien Sayettat, Lucy M. Bull, Jean-Christophe P. Gabriel, Stéphane Jobic, Franck Camerel, Anne-Marie Marie, Marc Fourmigué, Patrick Batail,* Raymond Brec* und René-Louis Inglebert

In memoriam Jean Rouxel

Die Entdeckung der lyotropen nematischen Phase, die LiMo_3Se_3 in *N*-Methylformamid bildet^[1] und die ein seltenes Beispiel für einen Flüssigkristall auf mineralischer Basis ist, wurde 70 Jahre nach den wegweisenden Arbeiten des deutschen Physikers H. Zocher gemacht.^[2] Dieses Ereignis, dem bald Untersuchungen des nematischen Verhaltens von V_2O_5 -Bändern^[3] und smektischen Tonen^[4] in Wasser folgten, führte schnell zu großem Interesse an der Chemie gelöster, geladener, vollständig anorganischer Verbindungen. Ein Grund hierfür ist die Möglichkeit zur Aufklärung der Chemie an organisch/anorganischen Grenzflächen sowie der Physik bisher unbekannter anisotroper Flüssigkeiten, die aus ein- und zweidimensionalen, geladenen, ausgedehnten Mineralpolymeren bestehen.^[5, 6]

[*] Dr. P. Batail, Prof. R. Brec, Dr. J. Sayettat, Dr. L. M. Bull, Dr. J.-C. P. Gabriel, Dr. S. Jobic, F. Camerel, Dr. A.-M. Marie, Dr. M. Fourmigué
Institut des Matériaux de Nantes
UMR 6502 CNRS-Université de Nantes
BP 32229, F-44322 Nantes (Frankreich)
Fax: (+33) 240-373-995
E-mail: batail@cnrs-imn.fr
Dr. R.-L. Inglebert
GREMI, UFR Faculté des Sciences
rue de Chartres, BP 6759, F-45067 Orléans (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. L.M.B. dankt der Région Pays de Loire für ein Postdoktorandenstipendium und dem CNRS für die Förderung seines Aufenthalts als Gastwissenschaftler.

In der Festkörperchemie der Übergangsmetallchalkogenide^[7] kommen niederdimensionale Struktur motive sehr häufig vor, etwa das von $[\text{Mo}_3\text{Se}_3]^-$. Deren Dimensionalitäten sind die Folge eines Gleichgewichts zwischen dem starken kovalenten Charakter der Übergangsmetall-Chalkogen-Bindungen innerhalb der negativ geladenen Ketten und Platten und der effizienten Ladungskompensation durch Alkalimetallkationen.^[8, 9] Zu den neueren Beispielen gehören Übergangsmetallchalkogenidphosphate KMPS_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) mit unendlich ausgedehnten Anionenketten des Typs $[\text{MPS}_4]^-$.^[10] Wir zeigen hier, 1) daß KMPS_4 -Verbindungen in polaren organischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich sind und komplexe Flüssigkeiten bilden, die aus flexiblen anorganischen Polymeren bestehen; 2) daß $[(\text{NiPS}_4)_3]^{3-}$ – ein beispielloses, konkaves, dreikerniges molekulares Thiophosphat-Trianion mit Pseudo- C_{3v} -Symmetrie – bei Raumtemperatur in DMF durch Selbstfragmentierung und Umlagerung von $[\text{NiPS}_4]^-$ entsteht; 3) daß man die Auflösung und die Selbstfragmentierung massenspektrometrisch, durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie in Lösung und durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verfolgen kann. So ließen sich das gegensätzliche Verhalten und die Stabilitäten der Ni- und der Pd-Phase aufklären.

In Übereinstimmung mit der stark anisotropen Bindungsweise sind KNiPS_4 und KPdPS_4 in polaren organischen Lösungsmitteln wie DMF und DMSO löslich und bilden in hohen Konzentrationen schnell hochviskose gelartige Lösungen ($[\text{KMPS}_4] > 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).^[11] Die Stabilitäten der Lösungen sind allerdings deutlich verschieden. Die KPdPS_4 -Lösung ist sehr lange und bis zu Temperaturen von 323 K stabil, wohingegen die KNiPS_4 -Lösung sich von Dunkelbraun nach Orangebraun verfärbt und fortschreitend dünnflüssiger wird; bei 323 K ist die Lösung nach wenigen Stunden so dünnflüssig wie das Lösungsmittel.

Unterschiede zwischen den KNiPS_4 - und KPdPS_4 -Lösungen lassen sich auch unter dem Lichtmikroskop bei Verwendung polarisierten Lichts erkennen. Kristalle der festen Verbindungen wurden zwischen einem Objektträger und einem Deckgläschen eingeklemmt und reines DMF so zugegeben, daß es zwischen die beiden Glasplatten diffundierte. Die Kristalle beider Verbindungen schollen beim Kontakt mit dem Lösungsmittel an und lösten sich schnell auf. Die Doppelbrechung der die Kristalle umgebenden Lösung nahm mit zunehmendem Abstand von den Kristallen ab.^[12] Waren die Kristalle vollständig gelöst, ging die Doppelbrechung ebenfalls langsam zurück, und bei Raumtemperatur erschienen die Lösungen nach einigen Minuten isotrop. Scherte man die Lösungen dann, etwa durch Druckausübung auf das Deckglas, wurde sofort eine starke, transiente Doppelbrechung erkennbar (Abb. 1).^[13] Ließ man die KNiPS_4 -Lösung altern und damit dünnflüssiger werden, nahm die Intensität dieser transienten Doppelbrechung auf null ab. Dies steht in Gegensatz zur bei Raumtemperatur unbegrenzt reproduzierbaren transienten Doppelbrechung von KPdPS_4 . Derartige Fluß-Doppelbrechungen treten normalerweise bei Lösungen lyotroper Mesophasen bei Konzentrationen auf, die kleiner sind als die Konzentration beim Übergang zwischen isotropem und anisotropem Zustand. Daher ist diese Doppelbre-