

- [3] D. A. Feakes, K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 3029–3033.
- [4] E. M. Georgiev, K. Shelly, D. A. Feakes, J. Kuniyoshi, S. Romano, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5412–5416; M. F. Hawthorne, K. Shelly, *J. Neuro-Oncol.* **1997**, *33*, 53–58.
- [5] R. A. Watson-Clark, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5419–5420.
- [6] F. Li, K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Me}_4\text{N}][4]$. Gelbe Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether erhalten: $\text{B}_{20}\text{C}_6\text{H}_{33}\text{N}_3$, $M_r = 363.6$, Kristallabmessungen $0.15 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$, Syntex-P1-Diffraktometer, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 298 K, θ -2 θ -Scans bis $2\theta_{\text{max}} = 115^\circ$. Die Elementarzellenparameter wurden durch Auswerten von 51 präzise zentrierten Reflexen ($17.4 < 2\theta < 40.3^\circ$) erhalten: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 15.404(8)$, $b = 9.544(5)$, $c = 19.647(10) \text{ \AA}$, $V = 2889 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.01 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.36 \text{ cm}^{-1}$. Von den 2131 unabhängigen Reflexen ($I > 3\sigma(I)$), und die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Es wurden 212 Parameter verfeinert, die maximale Restelektronendichte betrug 0.1 e \AA^{-3} , die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen $|F^2|$ ergab für die beobachteten Reflexe folgende R -Werte: $R = 0.075$, $wR = 0.092$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101300“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] R. L. Pilling, M. F. Hawthorne, E. A. Pier, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3568; C. H. Schwalbe, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 151–1971.
- [9] Der pK_a -Wert des Brücken-H-Atoms wurde anhand des pH-Werts geschätzt, der bei der Titration von $\text{Na}_2[3]$ nach halber Neutralisierung gemessen wurde.
- [10] W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3661.
- [11] M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, P. F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4740–4746.

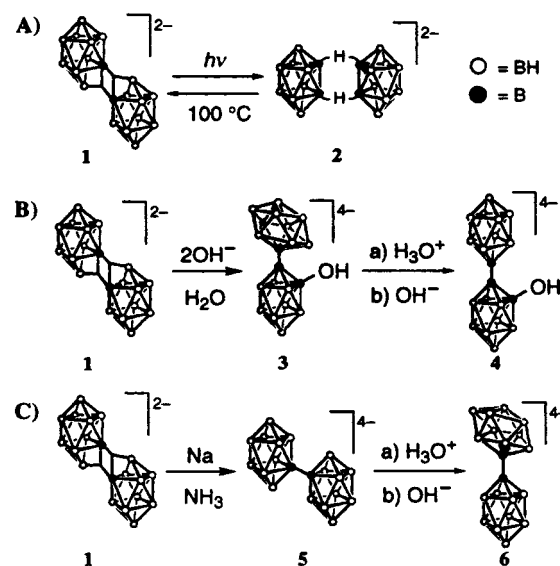
Ein neues Isomer des $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ions: Synthese, Struktur und Reaktivität von *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ und *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_3]^{-}$ **

Fangbiao Li, Kenneth Shelly, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne*

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Das bekannte polyedrische Boran-Anion $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ **1**,^[1] das im folgenden *trans*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ genannt wird, und sein Photoisomer *iso*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ **2**^[2] wurden erstmals in den sechziger Jahren synthetisiert, kurz nachdem die ersten polyedrischen

Borane beschrieben worden waren. Die elektrophilen polyedrischen Borane **1** und **2** sind potentiell nützliche Vorstufen für reduktive Substitutionen, bei denen neue Derivate entstehen, die möglicherweise bei der Bor-Neutroneneinfangtherapie verwendbar sind (Schema 1A).^[3] Die beiden $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^{-}$ -Käfige in **1** sind über ein Paar von Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen verknüpft, in **2** sind diese Käfigfragmente dagegen durch ein Paar von B-H-B-Brücken verbunden. Diese Bindungen weisen einen Elektronenmangel auf und eignen sich daher für Umsetzungen mit Nucleophilen. Bei der glatten Reaktion von **1** mit Hydroxidionen entsteht zunächst *ae*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{OH}]^{4-}$ **3**, das unter basischen Bedingungen stabil ist. In neutraler wässriger Lösung isomerisiert **3** langsam zu *a*²- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{OH}]^{4-}$ **4** (Schema 1B).^[4] Obwohl andere Isomere von $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ postuliert worden sind,^[5] konnte außer dem Photoisomer **2** bisher keines nachgewiesen werden.^[2]

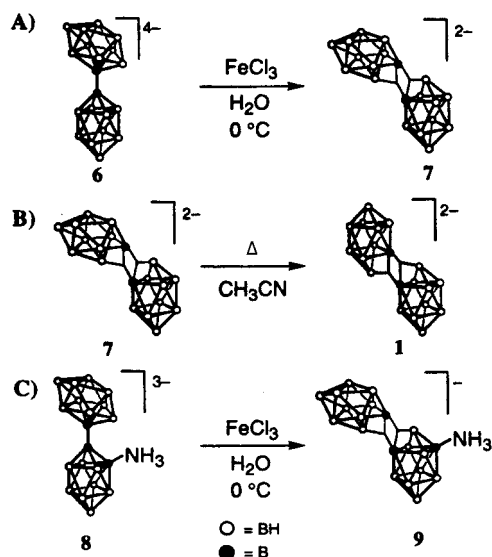


Schema 1. Reaktionen von **1**. A) Photoisomerisierung zu **2**. B) Reaktion mit OH^- -Ionen zu **3** und dessen Isomerisierung zu **4**. C) Reduktion zu **5** und dessen Isomerisierung zu **6**.

Bei der Reduktion von **1** mit Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht kinetisch kontrolliert das *e*²- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Ion **5**, das zum *ae*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Ion **6** isomerisiert werden konnte (Schema 1C).^[1] Oxidiert man **5** mit Eisen(III)-Ionen unter sauren wässrigen Bedingungen bei hoher Temperatur, so erhält man wieder **1**.^[1] Bei neueren Untersuchungen zur Oxidation von **6** bei niedriger Temperatur wurde jedoch nicht das erwartete *trans*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ion **1** erhalten. Statt dessen entstand unerwartet das polyedrische Boran-Anion **7**, das als *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ bezeichnet wird und ein neues Isomer von **1** ist (Schema 2A). Die beiden $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^{-}$ -Fragmente in **7** sind in einer cisoiden Konfiguration angeordnet, im Unterschied zur transoiden Konfiguration von **1**. Mit einer ähnlichen Synthesestrategie erhielten wir auch das neuartige Anion **9**, das wir als *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_3]^{-}$ bezeichnen und welches das Ammonioderivat von **7** ist. Wir berichten hier über die Synthesen, Strukturen und Reaktionen von **7** und **9**.

[*] Prof. M. F. Hawthorne, F. Li, Dr. K. Shelly, Dr. C. B. Knobler
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-825-5490
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy gefördert (DE-FG02-95ER61975). – In dieser Arbeit werden die folgenden Präfixe zur Bezeichnung von Isomeren verwendet: *ae* = apical-äquatoriale Isomere von $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivaten ($[\text{1}-(2-\text{B}_{10}\text{H}_9)-\text{B}_{10}\text{H}_9]^{4-}$); *a*² = apical-apicale Isomere von $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivaten ($[\text{1}-(1-\text{B}_{10}\text{H}_9)-\text{B}_{10}\text{H}_9]^{4-}$); *e*² = äquatorial-äquatoriale Isomere von $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivaten ($[\text{2}-(2-\text{B}_{10}\text{H}_9)-\text{B}_{10}\text{H}_9]^{4-}$).



Schema 2. A) Herstellung von **7** durch Oxidation von **6** bei niedriger Temperatur. B) Thermische Isomerisierung von **7** zu **1**. C) Oxidation von **8** zu **9**.

Bei Zugabe einer wässrigen FeCl_3 -Lösung zu $\text{K}_4[\mathbf{6}]$ bei 0°C entstand in einer schnellen Reaktion die Verbindung **7** in hoher Ausbeute (Schema 2A). Das Produkt fiel sofort als $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\mathbf{7}]$ aus, was Folgereaktionen oder Umlagerungen verhinderte. Die Verbindung wurde mit ^{11}B -NMR-Spektroskopie und Elektrospray-Ionisations(ESI)-Massenspektrometrie charakterisiert und ihre Struktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.^[6]

Eine ORTEP-Darstellung der Struktur von **7** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt.^[6] Das polyedrische Boran-Anion besteht aus zwei vollständigen $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^-$ -Käfigen, die über zwei Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen miteinander verbunden sind. Die Bindungslängen in den beiden Decaboratkäfigen weisen die erwarteten Werte auf und ähneln denen, die in anderen von $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ abgeleiteten Strukturen vorliegen. Die drei apicalen Boratome $\text{B}10'$, $\text{B}1'$ und $\text{B}1$ sind

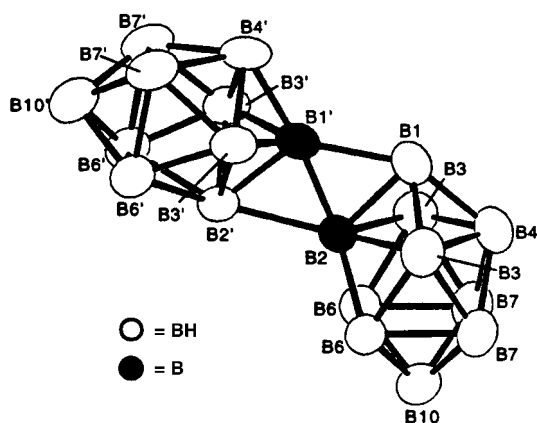


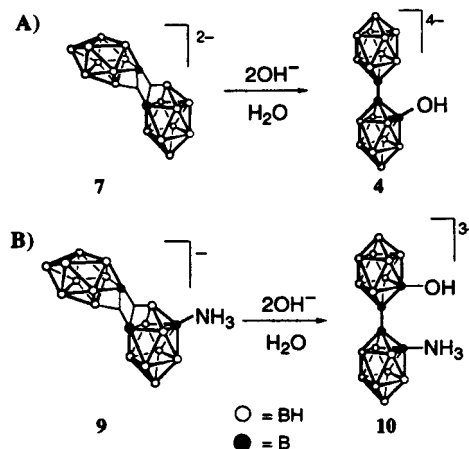
Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **7** im Kristall mit der Numerierung der Atome. Der Übersichtlichkeit halber wurden die terminalen Wasserstoffatome von BH-Gruppen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$ (geschätzte Standardabweichungen in Klammern): $\text{B}1'-\text{B}2'$ 1.670(7), $\text{B}1'-\text{B}1$ 1.853(8), $\text{B}1-\text{B}2$ 1.683(7), $\text{B}2-\text{B}2'$ 1.974(7), $\text{B}1'-\text{B}2$ 1.692(7); $\text{B}10'-\text{B}1'-\text{B}1$ 178.9(2), $\text{B}2'-\text{B}1'-\text{B}1$ 128.4(3), $\text{B}1'-\text{B}2'-\text{B}2$ 54.6(2), $\text{B}1'-\text{B}1-\text{B}2$ 56.9(2), $\text{B}1-\text{B}2-\text{B}2'$ 120.1(2).

nahezu linear angeordnet, und der $\text{B}10'-\text{B}1'-\text{B}1$ -Winkel beträgt 178.9° . Ähnliche Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen wurden erstmals strukturell in **1** charakterisiert,^[7] dessen Struktur sich deutlich von der von **7** unterscheidet. Die beiden $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^-$ -Käfige in **1** sind äquivalent und in einer transoiden Konfiguration angeordnet, wohingegen die in **7** voneinander verschieden und cisoid angeordnet sind.

In Acetonitril gelöstes **7** ist sogar bei Raumtemperatur instabil und wandelt sich langsam in das stabilere Ion **1** um. Erhitzt man eine Acetonitrillösung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\mathbf{7}]$ für 1 h, so ist die Umwandlung von **7** in **1** ^{11}B -NMR-Spektren zufolge nahezu vollständig abgelaufen (Schema 2B). Unterwarf man **1** denselben Bedingungen, war **7** nicht nachweisbar, was darauf hinweist, daß die Umlagerung irreversibel ist.

In Acetonitrillösung sind im Anion **7** anhand der UV-Spektren zwei elektronische Übergänge nachweisbar, die im nahen UV-Bereich liegen ($\lambda_{\text{max}} = 277\text{ nm}$, $\epsilon = 1.44 \times 10^4$; $\lambda_{\text{max}} = 229\text{ nm}$, $\epsilon = 3.29 \times 10^4$) und den Übergängen von **1** in Acetonitril ähneln ($\lambda_{\text{max}} = 292\text{ nm}$, $\epsilon = 1.08 \times 10^4$; $\lambda_{\text{max}} = 232\text{ nm}$, $\epsilon = 2.38 \times 10^4$).^[5] Die Vergleichbarkeit der UV-Spektren von **7** und **1** wird wahrscheinlich durch die Ähnlichkeit der Bindungen zwischen den beiden Käfigen in diesen Verbindungen bedingt.

Wie bei **1** weisen die Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen in **7** ebenfalls einen Elektronenmangel auf und können daher nucleophil angegriffen werden. Setzte man **7** bei Raumtemperatur mit Natronlauge um, erhielt man direkt das stabile Ion **4** in 77 % Ausbeute (Schema 3A). Es ist bereits berichtet worden, daß das Anion **4** durch die Isomerisierung



Schema 3. A) Reaktion von **7** mit OH^- -Ionen zu **4**. B) Reaktion von **9** mit OH^- -Ionen zu **10**.

von **3** entsteht.^[4] Diese reduktive Substitution von **7** ist eine neue Methode zur direkten Synthese stabiler $a^2\text{-}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivate.^[2]

Wie bei der Synthese von **7** führt die Oxidation von **8** (dem Ammonioderivat von **6**) mit Eisen(III)-Ionen in wässriger Lösung bei 0°C in 61 % Ausbeute zu **9** (dem *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_3]^-$ -Ion), das in Form des Trimethylammoniumsalzes isoliert wurde (Schema 2C). $[\text{Me}_3\text{NH}][\mathbf{9}]$ wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch und durch ESI-Massenspektrometrie charakterisiert.

Die Struktur der Verbindung, deren Anion in Abbildung 2 als ORTEP-Darstellung gezeigt ist, wurde durch eine Ein-

kristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.^[8] In **9** haben die Borankäfige die gleiche Konfiguration wie in **7**. Die Bindungslängen innerhalb der beiden $[B_{10}H_9]^-$ -Käfige liegen im erwarteten Bereich und ähneln denen in **7**.

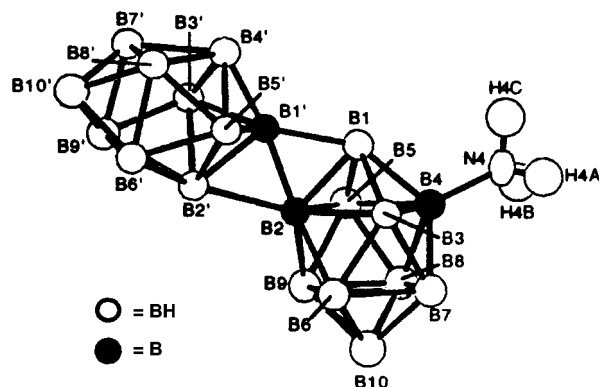


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **9** im Kristall mit der Numerierung der Atome. Der Übersichtlichkeit halber wurden die terminalen Wasserstoffatome von BH-Gruppen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (geschätzte Standardabweichungen in Klammern): B1-B2 1.716(8), B1-B1' 1.814(8), B1'-B2' 1.680(8), B2'-B2 1.952(8), B1'-B2 1.688(7), B4-N4 1.537(7); B10'-B1'-B1 176.8(3), B2-B1-B1' 57.1(3), B1-B2-B2' 118.5(4), B1-B1'-B2' 129.0(4), B2-B2'-B1' 54.8(3).

Wegen seiner im Vergleich zu **7** geringeren negativen Ladung ist das Anion **9** gegenüber Nucleophilen reaktiver als **1** oder **7** und reagiert auch mit schwachen Nucleophilen, z. B. Wasser, bei Raumtemperatur. Während in Acetonitril gelöstes **9** bei Raumtemperatur recht stabil ist, lagert es sich beim Erwärmen in ein anderes, bisher nicht identifiziertes Isomer um.

Versetzte man $[Me_3NH][9]$ bei Raumtemperatur mit Natronlauge, so entstand das disubstituierte Anion a^2 - $[B_{20}H_{16}(OH)(NH_3)]^{3-}$ **10**, das in 89 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 3B). Die Struktur des Ions **10** konnte ^{11}B -NMR-spektroskopisch sowie durch ESI-Massenspektrometrie bestimmt werden; der Mechanismus, nach dem **10** entsteht, ist aber noch nicht vollständig geklärt. Die ^{11}B - sowie die 2D-COSY-NMR-Spektren von **10** belegen dennoch eindeutig, daß es sich um ein disubstituiertes $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ -Derivat handelt, das an den beiden $[B_{10}H_9]^-$ -Käfigen unterschiedliche Substituenten aufweist. Diese Reaktion ermöglicht einen bequemen Zugang zu disubstituierten a^2 - $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ -Derivaten und könnte außerdem zu weiteren für die Bor-Neutroneneinfangtherapie geeigneten disubstituierten Verbindungen führen.

Die Synthese des Anions **7** hat nicht nur die Existenz eines neuen $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ -Isomers belegt, sondern auch einen einfachen und direkten Zugang zu a^2 -Derivaten des polyedrischen Boran-Anions $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ eröffnet. Das neue Anion cis - $[B_{20}H_{17}NH_3]^-$ **9** könnte darüber hinaus ein beträchtliches Potential für die Synthese der disubstituierten Derivate dieser polyedrischen Boran-Anionen aufweisen.

Experimentelles

7: 30 mL einer wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung (0.5 N, 15 mmol) wurden bei 0 °C zu einer Lösung aus $K_4[6]^{[4]}$ (2.00 g, 5.1 mmol) in 100 mL Wasser gegeben. Sofort wurde eine wäßrige Me_4NCl -Lösung zugefügt, um $[Me_4N]_2[7]$ auszufällen. Der Niederschlag wurde durch Filtrieren isoliert.

Der so erhaltene Feststoff wurde in 50 mL CH_3CN gelöst und durch Silicagel filtriert. Die hellgelbe Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 20 mL Wasser verrührt. Nach Zugabe von 5 mL einer 1 N wäßrigen Me_4NCl -Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, wobei ein gelber Niederschlag entstand. Dieser wurde durch Filtrieren isoliert und im Vakuum getrocknet, wobei 1.33 g $[Me_4N]_2[7]$ (3.5 mmol, 69 %) erhalten wurden. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160 MHz, H_2O): δ = 26.9 (2B, apicales B-H), -11.7 und -19.9 (insgesamt 18B); ESI-MS: m/z : 117.0 $[(B_{20}H_{18})^{2-}]$, 235.0 $[(B_{20}H_{18}+H)^-]$.

9: 30 mL einer wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung (0.5 N, 15 mmol) wurden bei 0 °C zu einer Lösung aus 2.00 g $[Me_3NH]_3[8]^{[9]}$ (4.6 mmol) in 100 mL Wasser gegeben, wobei sofort ein Niederschlag entstand. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, der so erhaltene Feststoff in 50 mL CH_3CN gelöst und die Lösung durch Silicagel filtriert. Die hellgelbe Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der dabei erhaltene Rückstand wurde in 20 mL Wasser gelöst und mit 5 mL einer 1 N Me_3HNCI -Lösung versetzt, wobei ein hellgelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wobei 0.87 g $[Me_3NH][9]$ (2.8 mmol, 61 %) erhalten wurden. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (H_2O): δ = 26.8 (2B, apicales B-H), -1.5 (1B, B-N), -13.2, -17.2, -20.8 und -22.2 (insgesamt 17B); ESI-MS: m/z : 250.7 $[(B_{20}H_{17}NH_3)^-]$.

4: 0.50 g trockenes $[Me_4N]_2[7]$ (1.3 mmol) wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 0.50 g Natriumhydroxid (12.5 mmol) in 10 mL Wasser gegeben. Die Lösung wurde 4 h gerührt. Von einer gesättigten Lösung aus Me_4NCl in EtOH wurde soviel zugegeben, daß die Reaktionsmischung trüb wurde. Beim Abkühlen auf 0 °C fiel ein feiner weißer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei 0.55 g $[Me_4N]_3[4]$ (1.0 mmol, 77 %) erhalten wurden. Das Produkt wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch identifiziert.^[4] ESI-MS: m/z : 253.0 $[(B_{20}H_{17}OH+3H)^-]$, 326.1 $[[Me_4N(B_{20}H_{17}OH+2H)]^-]$.

10: 1.00 g trockenes $[Me_3NH][9]$ (3.3 mmol) wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 1.00 g NaOH (25.0 mmol) in 10 mL Wasser gegeben. Die Lösung wurde 4 h gerührt. Von einer gesättigten Lösung aus Me_4NCl in EtOH wurde so viel zu der Reaktionsmischung gegeben, daß diese trüb wurde. Beim Abkühlen auf 0 °C entstand ein feines weißes Pulver. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei 1.40 g $[Me_4N]_3[10]$ (2.9 mmol, 89 %) erhalten wurden. Die Verbindung wurde anhand des $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrums identifiziert. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (H_2O): δ = 8.3 (2, B-B), -2.5 (1B, B-O), -6.2 (1B, apicales B-H), -7.4 (1B, apicales B-H), -14.1 (1B, B-N), -23.5, -24.9, -26.3, -29.3, -31.4 und -34.8 (insgesamt 14B); ESI-MS: m/z : 268.3 $[[B_{20}H_{16}(OH)(NH_3)]+2H)^-]$.

Eingegangen am 2. Februar 1998 [Z11425]

Stichwörter: Bor • Cluster • Isomerisierungen • Oxidationen

- [1] B. L. Chamberland, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1450–1456; M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, P. F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1893–1899.
- [2] M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3873–3874.
- [3] D. A. Feakes, K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 3029–3033; K. Shelly, D. A. Feakes, M. F. Hawthorne, P. G. Schmidt, T. A. Krisch, W. F. Bauer, *ibid.* **1992**, 89, 9039–9043.
- [4] M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, P. F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4740–4746.
- [5] A. R. Pitochelli, W. N. Lipscomb, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3026–3027; B. G. DeBoer, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1968**, 6, 1085–1090.
- [6] a) Kristallstrukturanalyse von $[Me_4N]_2[7]$: Farblose Kristalle der Verbindung wurden aus Ethanol/Acetonitril erhalten, $C_8H_{12}B_{20}N_2$, M_r = 382.7, Kristallabmessungen $0.18 \times 0.38 \times 0.5$ mm³, Syntex-P1-Diffraktometer, $CuK\alpha$ -Strahlung, λ = 1.5418 Å, 298 K, θ -2 θ -Scans bis $2\theta_{max}$ = 120°. Die Elementarzellenparameter wurden unter Verwendung von 25 präzise zentrierten Reflexen ($18.9^\circ < 2\theta < 26.6^\circ$) bestimmt: orthorhombisch, Raumgruppe $Pnam$ (Nr. 62), a = 10.279(2), b = 34.000(5), c = 8.310(2) Å, V = 2904 Å³, Z = 4, $\rho_{ber.}$ = 0.97 g cm⁻³, μ = 2.94 cm⁻¹. Von 2330 gemessenen unabhängigen Reflexen ($+h$, $+k$, $+l$) wurden 1680 berücksichtigt ($I > 2\sigma(I)$), und die Struktur wurde mit Direkten

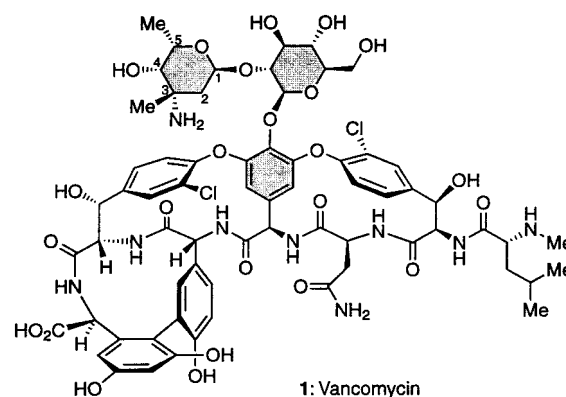
Methoden gelöst. 239 Parameter wurden verfeinert, die maximale Restelektronendichte betrug $0.13 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, und die Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen $|F^2|$ ergab für die beobachteten Reflexe folgende Werte: $R = 0.078$, $wR = 0.113$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101302“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] R. L. Pilling, M. F. Hawthorne, E. A. Pier, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3568–3569; C. H. Schwalbe, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 151–160.
- [8] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Me}_3\text{NH}][9]$: Farblose Kristalle wurden aus wäßriger Lösung erhalten, $\text{C}_3\text{H}_{30}\text{B}_{20}\text{N}_2$, $M_r = 310.5$, Kristallabmessungen: $0.48 \times 0.05 \times 0.55 \text{ mm}^3$, Syntex-P1-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 298 K , θ - 2θ -Scans bis $2\theta_{\text{max}} = 115^\circ$. Die Elementarzellenparameter wurden unter Verwendung von 41 präzise zentrierten Reflexen ($19.7^\circ < 2\theta < 40.1^\circ$) bestimmt: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.334(7)$, $b = 10.873(8)$, $c = 17.523(12) \text{ \AA}$, $V = 1969 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.79 \text{ cm}^{-1}$. Von 1519 gemessenen unabhängigen Reflexen ($+h, +k, +l$) wurden 1318 berücksichtigt ($I > 2\sigma(I)$), die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. 156 Parameter wurden verfeinert, die maximale Restelektronendichte betrug $0.1 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, und die Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen $|F^2|$ ergab für die beobachteten Reflexe folgende Werte: $R = 0.064$, $wR = 0.082$.^[6b]
- [9] E. M. Georgiev, K. Shelly, D. A. Feakes, J. Kuniyoshi, S. Romano, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5412–5416.

Einfache Zugänge zu Evernitrose und Vancosaminderivaten sowie Synthese eines Vancomycin-Modellglycosids**

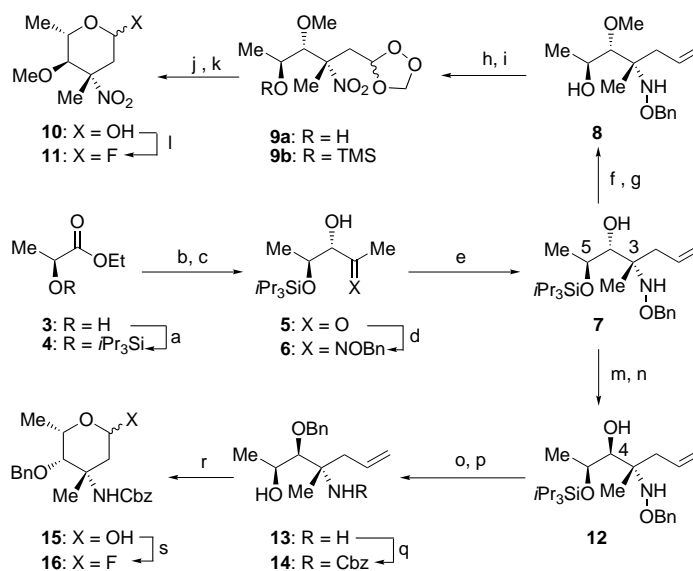
Kyriacos C. Nicolaou,* Helen J. Mitchell, Floris L. van Delft, Frank Rübsam und Rosa M. Rodríguez

Die Antibiotika Vancomycin^[1] **1** und Everninomicin 13,384-1^[2] (zur Struktur siehe nachfolgenden Beitrag^[3]) enthalten in ihren Strukturen an C3 verzweigte 2,6-Dideoxy-L-Zucker mit einer Amino-^[4] bzw. Nitrogruppe.^[5] Für unsere Arbeiten zur Totalsynthese von Vancomycin^[6] und Everninomicin 13,384-1^[7] benötigen wir effiziente Synthesen für diese einzigartigen Zucker sowie eine Methode, sie in das Zielmolekül einzubinden. Wir berichten hier, wie wir mit der Synthese der zentralen Intermediate **11** und **16** (siehe



Schema 1) und des Vancomycin-Disaccharids **22** (siehe Schema 2) diese Ziele erreichten. Im nachfolgenden Beitrag^[3] stellen wir die Synthese eines komplexen Everninomicin-13,384-1-Segments, das den Nitrozucker enthält, vor.

Ein Ziel unserer Strategie war die Synthese eines Intermediats **7**, von dem beide stickstoffhaltigen Zuckerderivate **11** und **16** zugänglich sind (Schema 1). Hierzu sollte durch



Schema 1. Synthese der Glycosyldonoren **11** und **16**. a) $i\text{Pr}_3\text{SiCl}$ (1.1 Äquiv.), Imidazol (2.0 Äquiv.), DMF, 10 h, 99%; b) DIBAL (1.3 Äquiv.), CH_2Cl_2 , -78°C , 45 min; c) EVE-Li (1.3 Äquiv.), THF, -100°C ; dann wäßrige HCl (1N), THF/ H_2O (80/20), 63% über 3 Stufen, $de = 85\%$; d) $\text{BnONH}_2 \cdot \text{HCl}$ (1.1 Äquiv.), py, $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 97% ($E:Z$ ca. 4:1); e) $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$ (2.5 Äquiv.), Et_2O , -35°C , 95% basierend auf 50% Umsatz; f) NaH (1.1 Äquiv.), MeI (1.3 Äquiv.), DMF, $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 96%; g) $n\text{Bu}_4\text{NF}$ (1.1 Äquiv.), THF, 92%; h) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (5.0 Äquiv.), Me_3SiCl (0.05 Äquiv.), CH_3CN ; i) O_3 , $\text{CCl}_4/i\text{C}_8\text{H}_{18}$ (2/1), $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$; j) TFA (2.0 Äquiv.), 5 min; k) Ph_3P (2.0 Äquiv.), 30 min, 82% über 4 Stufen; oder i) O_3 , CH_2Cl_2 , -78°C ; k) Ph_3P (2.0 Äquiv.), 30 min (**8** \rightarrow **10**), 62% über 2 Stufen; l) DAST (1.3 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 0°C , 30 min, 83%; m) $(\text{COCl})_2$ (2.0 Äquiv.), DMSO (2.5 Äquiv.), Et_3N (4.0 Äquiv.), $-78 \rightarrow 0^\circ\text{C}$, 91%; n) NaBH_4 (3.0 Äquiv.), $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (5/1), 0°C , 2 h, 90%, $de = 92\%$; o) NaH (1.1 Äquiv.), BnBr (1.2 Äquiv.), $n\text{Bu}_4\text{NI}$ (0.2 Äquiv.), DMF, $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 2 h, 96%; p) LAH (1.6 Äquiv.), Et_2O , 25°C , 24 h; q) CbzCl (3.0 Äquiv.), Na_2CO_3 (10.0 Äquiv.), $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (5/1), $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 30 min, 78% über 2 Stufen; r) 1. O_3 , CH_2Cl_2 , -78°C , 1 h; 2. Ph_3P (2.0 Äquiv.), $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 3 h, 95%; s) DAST (1.4 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 1 h, 85%. Bn = Benzyl, Cbz = Benzyloxycarbonyl, DAST = $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{SF}_3$, DIBAL = Diisobutylaluminumhydrid, EVE-Li = $\text{CH}_2\text{C}(\text{OEt})\text{Li}$, LAH = Lithiumaluminumhydrid, py = Pyridin, TFA = Trifluoressigsäure, TMS = Trimethylsilyl.

[*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, H. J. Mitchell, Dr. F. L. van Delft, Dr. F. Rübsam, Dr. R. M. Rodríguez
Department of Chemistry and
The Skaggs Institute for Chemical Biology
The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 619-784-2469
E-mail: kcn@scripps.edu
und

Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, San Diego
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health (USA) und das Skaggs Institute for Chemical Biology gefördert. Wir danken der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) (F. L. v. D.), der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (F. R.) und dem M. E. C., Spanien, (R. M. R., Fullbright) für Stipendien.