

## Oberflächenkoordinationschemie: Korrosionsschutz durch Bildung vierkerniger Eisenkomplexe mit Salicylaldoximen als Liganden\*\*

Jacqueline M. Thorpe, Roy L. Beddoes,  
David Collison,\* C. David Garner,\*  
Madeleine Helliwell, Jeremy M. Holmes und  
Peter A. Tasker

Die Korrosion von Metallen ist eine Vergeudung von natürlichen Ressourcen und von Kapital: Sie kann die vorzeitige Ermüdung metallischer Bauteile und damit schlimme Unfälle zur Folge haben; die Weltvorräte an Metallen sind begrenzt; der durch Korrosion verursachte Schwund führt zum Verbrauch von Energie- und Wasserreserven, um Ersatz zu schaffen. Acorga P5000 (im folgenden: P50) ist ein Korrosionshemmer für Eisen, der 5-Nonylsalicylaldoxim als Mischung verschiedener Isomere bezogen auf die Seitenkette enthält.<sup>[1]</sup> P50 war ursprünglich als Extraktionsmittel für Kupfer entwickelt worden,<sup>[2]</sup> und man kennt von vielen zweifach positiv geladenen Metallionen Bis(salicylaldoxim)-Komplexe.<sup>[3]</sup> Dennoch ist nichts über die Wirkung von P50 auf Eisenoberflächen bekannt, und auch Daten über Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe mit Salicylaldoximen sind spärlich und widersprüchlich.<sup>[4-7]</sup> Wir haben bereits eine Reihe von Bindungstypen in mehrkernigen Salicylaldoxim-Komplexen mit Vanadium und Zink beschrieben.<sup>[8]</sup> Wenn Stahl mit P50 behandelt wird, bildet sich ein violetter Überzug, der als Schutzschicht fungiert. Im folgenden beschreiben wir die Eisenchemie von Salicylaldoxim und seinen alkylsubstituierten Derivaten und vergleichen die Reaktionsprodukte mit den Produkten, die beim Behandeln von Flußstahl mit diesen Reagentien entstehen.

Die Reaktion<sup>[9]</sup> von Eisen(III)-chlorid mit Salicylaldoxim ( $\text{H}_2\text{SalH}$ )<sup>[8]</sup> führte zu Kristallen der Formel  $[\{\text{Fe}(\text{SalH})\cdot(\text{HSalH})\}_4 \cdot \text{H}_2\text{SalH} \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}] \mathbf{1}$ .<sup>[10]</sup> Diese Verbindung enthält zwei Moleküle Xylol, ein Molekül  $\text{H}_2\text{SalH}$  und einen Cluster aus vier  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen, von denen jedes verzerrt oktaedrisch von vier O- und zwei *cis*-N-Donoratomen umgeben ist (Abbildung 1). Die Donoratome stammen von einem terminalen, zweizähnigen  $\text{HSalH-N},\text{O}$ -Liganden (die mit den Atomen N1, N3, N5 und N7) und vier Atomen (1N und 3O) von drei der vier

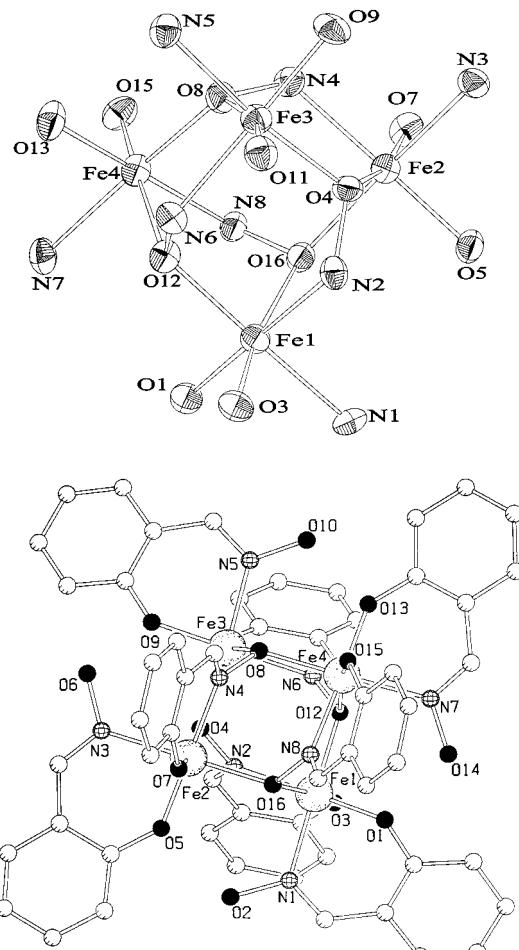


Abbildung 1. Struktur von  $[\{\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N})\}_4]$  im Kristall. Oben: Der vierkernige  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cluster mit den Koordinationsphären der Metallzentren. Unten: Gesamtstruktur des Clusters, projiziert längs der angenäherten molekularen  $\text{C}_2(\text{S}_4)$ -Achse; die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-O1 1.929(7), Fe1-O3 1.890(8), Fe1-O12 2.041(7), Fe1-O16 2.069(7), Fe1-N1 2.156(9), Fe1-N2 2.113(9), Fe2-O4 2.087(7), Fe2-O5 1.898(7), Fe2-O7 1.900(8), Fe2-O16 2.052(7), Fe2-N3 2.161(9), Fe2-N4 2.120(9), Fe3-O4 2.041(7), Fe3-O8 2.056(7), Fe3-O9 1.925(7), Fe3-O11 1.889(8), Fe3-N5 2.159(9), Fe3-N6 2.137(9), Fe4-O8 2.062(7), Fe4-O12 2.065(7), Fe4-O13 1.924(7), Fe4-O15 1.887(8), Fe4-N7 2.155(9), Fe4-N8 2.135(9); N1-Fe1-O1 84.7(3), N2-Fe1-O3 84.7(4), O1-Fe1-O12 91.7(3), O1-Fe1-O16 95.8(3), N3-Fe2-O5 85.6(3), N4-Fe2-O7 84.4(3), O5-Fe2-O7 92.7(3), O5-Fe2-O16 91.6(3), N5-Fe3-O9 84.5(4), O8-Fe3-N6 81.4(3), O11-Fe3-N6 84.4(4), N6-Fe3-O4 90.5(3), N7-Fe4-O13 85.8(4), O12-Fe4-O8 85.2(3), N8-Fe4-O15 83.6(3), N7-Fe4-O12 85.5(3). Fe-Abstände [Å]: Fe1-Fe4 3.547(3), Fe1-Fe2 3.607(3), Fe1-Fe3 4.050(2), Fe2-Fe3 3.568(3), Fe2-Fe4 4.068(3), Fe3-Fe4 3.603(3).

verbrückenden  $\text{SalH}$ -Liganden (jene mit N2, N4, N6 und N8). Jeder dieser Brückenliganden verbrückt zwei  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen über sein Oxim-Sauerstoffatom ( $\mu\text{-O}$ ), das daran gebundene Stickstoffatom stellt die Verbindung zu einem dritten  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion her ( $\mu\text{-ON}$ ), und das Phenolat-Sauerstoffatom bindet ebenfalls an dieses  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion, so daß insgesamt ein sechsgliedriger Chelatring ( $\text{FeNCCCO}$ ) resultiert. Zusätzlich wird die Struktur des Clusters durch vier intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den terminalen Oximgruppen und den Nachbar-Phenolat-Sauerstoffatomen der zweizähnigen Liganden  $\text{HSalH}$  stabilisiert. Eine ähnliche Vielfalt der Bin-

[\*] Dr. D. Collison, Prof. C. D. Garner, Dr. M. Helliwell,  
Dr. J. M. Thorpe, R. L. Beddoes  
Department of Chemistry, The University of Manchester  
Manchester M13 9PL (Großbritannien)  
Fax: (+44) 161-275-4616  
E-mail: david.collison@man.ac.uk; dave.garner@man.ac.uk

Dr. J. M. Holmes  
Zeneca Specialties, Hexagon House, PO Box 42  
Blackley, Manchester M9 3DA (Großbritannien)

Prof. P. A. Tasker  
Department of Chemistry, The University of Edinburgh  
Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken Zeneca Specialties (J.M.T.) und The Royal Society (D.C.) für finanzielle Unterstützung, Dr. J. M. Charnock (EXAFS), Professor A. X. Trautwein und Dr. E. Bill (Mößbauer) sowie dem ICI Surface Analysis Service, Runcorn, (XPS) für die Messungen, P. R. Bolton und J. J. A. Cooney für ihre Hilfe bei der Anfertigung von Abbildung 1 sowie einem der Gutachter für den Hinweis auf Lit. [22].

dungsmodi dieses Ligandentyps findet man in  $[\text{VO}(\text{SalEt})(\text{HSalEt})_2]_2$ .<sup>[8]</sup>

Die vier  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen des Clusters bilden ein verzerrtes Tetraeder, in dem die  $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ -Abstände ca. 3.6 Å betragen, wenn die Verbrückung durch eine  $\mu$ -O- und eine  $\mu$ -ON-Brücke erfolgt, und ca. 4.1 Å, wenn es zwei  $\mu$ -ON-Brücken sind. Es sind bereits vierkernige  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cluster bekannt, doch haben diese andere Strukturen: In  $[\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salicylhydroximato})(\text{MeOH})(\text{acetat})\}_3] \cdot 3\text{MeOH}$  sind drei  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen um ein zentrales  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion angeordnet,<sup>[12a]</sup> und in  $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu_3\text{-O}_2)(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_3(\text{SalH})_2\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{L}_2]\text{X}$  ( $\text{L} = 1,4,7\text{-Trimethyltriazacyclonan}$ ,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ) enthält das Kation die vier  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen schmetterlingsartig angeordnet – zwei kantenverknüpfte  $\text{Fe}_3^{\text{III}}(\mu^3\text{-O})$ -Dreiecke mit deprotonierten NO-Gruppen, die „Flügel“- und „Rumpf“-Eisenatompaaare verbrücken.<sup>[12b]</sup>

Elementaranalyse, spektroskopische und andere physikalische Messungen<sup>[13]</sup> haben gezeigt, daß die Hauptkomponente des erhaltenen rotbraunen Produkts der vierkernige Cluster **1** ist. Die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie ergab Werte für die Isomerieverschiebung (0.53 (77 K), 0.54  $\text{mm s}^{-1}$  (4.2 K)) und Quadrupolaufspaltung (1.02 (77 K), 1.05  $\text{mm s}^{-1}$  (4.2 K)), die in Einklang<sup>[16–18]</sup> mit einem High-spin- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -System sind; die Linienbreite (0.38 (77 K), 0.66  $\text{mm s}^{-1}$  (4.2 K)) und das Auftreten einer Magnetstruktur bei 1.5 K mit einer Gesamtaufspaltung von 4.7 T sind mit dem Vorliegen eines kleinen Clusters verträglich.<sup>[14–16]</sup> Bei der in wäßrigem, aerobem Medium durchgeführten Synthese wird dasselbe Produkt erhalten, gleich ob ein Eisen(I)- oder ein Eisen(III)-Salz als Edukt verwendet wird. 5-*tert*-Butyl- und 5-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)salicylaldoxim (die P50 sehr ähnlich sind) reagieren mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - oder  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salzen unter Bildung dunkelvioletter Niederschläge, die laut spektroskopischen Befunden vierkernige  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Kerne analog dem von **1** enthalten. Während frisch gefälltes  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ebenfalls solche Produkte ergaben, zeigten gealterte Proben der Hydroxide,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,<sup>[17]</sup>  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,<sup>[17]</sup>  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,<sup>[18]</sup>  $\beta\text{-FeOOH}$ <sup>[19]</sup> und Rost (erhalten, indem ein Q-Panel<sup>[20]</sup> einen Monat den Umweltbedingungen von Manchester ausgesetzt wurde) keine Reaktion mit Salicylaldoxim oder seinen alkylsubstituierten Derivaten.

Entfettete Q-Panels wurden 30 s mit 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, mit destilliertem Wasser gewaschen und rotierend mit einer alkoholischen Lösung von Salicylaldoxim zur Reaktion gebracht. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen die Bildung einer dicken Oberflächenschicht. Die  $\text{Fe}(2\text{p})$ -,  $\text{Fe}(3\text{p})$ -,  $\text{O}(1\text{s})$ - und  $\text{N}(1\text{s})$ -XPS-Spektren der behandelten Plättchen sind identisch mit denen des isolierten vierkernigen Clusters. Deshalb sind vor allem die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von  $\text{O}(1\text{s})$  und  $\text{N}(1\text{s})$  bei den behandelten Plättchen und dem freien Komplexbildner signifikant. Auch die Hauptmerkmale der ATR-FT-IR-Spektren der behandelten Plättchen sind denen von **1** sehr ähnlich. Analytische und weitere spektroskopische Untersuchungen waren nach Extraktion der Oberflächenschicht möglich. Dabei waren Elementaranalyse, Massen-, EPR-, FT-IR-, XPS- und UV/Vis-Spektren sowie die magnetische Suszeptibilität durchgehend konsistent mit einem sehr hohen Anteil des in **1** identifizierten vierkernigen Clusters in der Oberflächenschicht. Die Röntgenabsorptionsspektren der Fe-K-

Kante von **1** und dem aus der Oberflächenschicht extrahierten Festanteil sind im wesentlichen identisch. Die Energien der K-Absorptionskanten belegen das Vorhandensein von Eisen(III).<sup>[21]</sup> Die Fe-K-Kanten in den EXAFS-Spektren von **1** und der Oberflächenschicht lassen sich mit Rückstreuanteilen aus Schalen von Leichtatomen bei 1.93, 2.10, 2.91 und 3.06 Å (zugeordnet zu 4 O, 2 N, 4 C bzw. 4 C) gut beschreiben, was mit den Ergebnissen der kristallographischen Charakterisierung von **1** in Einklang ist. Daß die EXAFS-Spektren keine eindeutigen Hinweise auf eine räumliche Nähe der Eisenatome liefern, kann mit der breiten Streuung der kristallographisch bestimmten  $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ -Abstände (3.547(3)–4.068(3) Å) erklärt werden. Auch die spektroskopischen Eigenschaften der Oberflächenprodukte nach Einsatz der alkylsubstituierten Salicylaldoxime sind in Einklang mit der Bildung von zum vierkernigen Cluster in **1** strukturanalogen Verbindungen.

Daher postulieren wir, daß die korrosionshemmende Wirkung von P50 auf einer Eisenoberfläche auf der Bildung eines vierkernigen Clusterkomplexes beruht.<sup>[22]</sup> Für die Bildung dieses Strukturelements bedarf es freier Eisenionen, und deshalb wird die Wirkung von P50 durch schonendes Vorbehandeln einer oxidierten Eisenoberfläche mit Säure verbessert. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind ein Beleg dafür, daß Korrosionshemmung an einer Metallocberfläche die Bildung von Metallclustern umfassen kann. Sie ergänzen die Erkenntnisse über die Wechselwirkung von oxidierten Kupferoberflächen mit Benzotriazol.<sup>[23]</sup> Das niedrige Ligand-Metall-Verhältnis, das beim direkten Kontakt eines Komplexbildners mit einer oxidierten Metallocberfläche vorliegt, bedeutet, daß polyfunktionelle gegenüber monofunktionellen Liganden als Korrosionshemmer im Vorteil sind. Polyfunktionelle Komplexbildner neigen zur Bildung kompakter, viele Metallionen enthaltender Spezies, die, sobald sie auf einer Metallocberfläche entstanden sind, Korrosion verhindern können.

Eingegangen am 22. Oktober 1998 [Z 12561]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1119–1121

**Stichwörter:** Clusterverbindungen • Eisen • N-Liganden • Oberflächenchemie • O-Liganden

- [1] N. Guerot, GB 2009626, **1979**.
- [2] B. J. McCudden, P. O'Brien, J. R. Thornback, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2043–2046; A. W. Ashbrook, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *16*, 285–307.
- [3] M. E. Keeney, K. Osseo-Asare, K. A. Woode, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *59*, 141–201.
- [4] K. R. Manolov, *J. Russ. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1967**, *12*, 1431–1434.
- [5] P. Lumme, *Suomen Kem.* **1957**, *B30*, 194–200.
- [6] a) K. Burger, K. Korecz, I. B. A. Manuala, P. Mag, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 1673–1678; b) K. Korecz, K. Burger, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 781–786.
- [7] J. L. K. F. De Vries, J. M. Trooster, E. DeBoer, *Chem. Eng. Commun.* **1970**, 604.
- [8] Wir haben mehrere Salicylaldoximate(1–) (=HSalR) und Salicylaldoximate(2–) (=SalR) kristallographisch charakterisiert, darunter  $[\text{VO}(\text{SalEt})(\text{HSalEt})_2]$ , in dem HSalEt als endständiger Chelatbildner fungiert, SalEt  $\mu$ -NO-Brücken zwischen den beiden Metallatomen

- bildet und zusätzlich ein Vanadiumion über die Phenolatgruppe chelatisiert sowie zwei Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, an denen jeweils ein protoniertes Oxim-O-Atom eines HSalEt- und das Phenolat-O-Atom des benachbarten SalEt-Liganden beteiligt sind: R. L. Beddoes, D. Collison, C. D. Garner, J. Grigg, M. Helliwell, P. A. Tasker, D. Thorp, J. M. Thorpe, noch unveröffentlicht.
- [9] Eine wässrige Lösung von Eisen(III)-chlorid wurde mit Salicylaldoxim in EtOH versetzt und mit einem Äquivalent Base neutralisiert, worauf sich ein rotbrauner Niederschlag bildete. Durch Waschen mit Hexan wurde überschüssiger Ligand aus dem Niederschlag entfernt. Nachfolgende Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergaben einen dunkelbraunen Feststoff. Beim langsamen Einengen einer Lösung dieses Feststoffs in Xylol bei Raumtemperatur fielen schwarze, plättchenartige Kristalle aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.<sup>[10]</sup>
- [10] Strukturaufklärung: Kristallabmessungen  $0.03 \times 0.2 \times 0.45$  mm, Rigaku-AFC5R-Diffraktometer,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphit-monochromatisiert;  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 67.04 \text{ cm}^{-1}$ ), rotierende Anode (12 kW), Raumtemperatur.  $\text{C}_{79}\text{H}_{71}\text{N}_9\text{O}_{18}\text{Fe}_4$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 14.136(2)$ ,  $b = 21.815(6)$ ,  $c = 12.828(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.64(2)$ ,  $\beta = 105.65(1)$ ,  $\gamma = 84.95(2)^\circ$ ,  $V = 3770(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.460 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1712$ ,  $\omega/2\theta$ -Scan mit  $8.0^\circ \text{ min}^{-1}$ , 11210 symmetriunechte Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 120.3^\circ$ , von denen 4851 mit  $I > 3.00\sigma(I)$  zur Strukturlösung mit Direkten Methoden<sup>[11]</sup> verwendet wurden. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm DIFABS durchgeführt (N. P. C. Walker, D. I. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158–166). Die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung mit anomaler Dispersion für alle Nicht-Wasserstoffatome konvergierte bei  $R = 0.068$  und  $R_w = 0.069$  ( $R = \Sigma |\Delta| / \Sigma |F_o|$ ,  $R_w = (\Sigma \Delta^2 / \Sigma w F_o^2)^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\delta^2(F_o) + 0.00022 |F_o|^2]$ ). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103013“ 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).
- [11] C. J. Gilmore, MITHRIL, Program for Crystal Structure Determinations, University of Glasgow, **1984**; P. T. Beurskens, DIRIF, Program for Crystal Structure Determinations, Toernooiveld, The Netherlands, **1984**.
- [12] a) M. S. Lah, M. L. Kirk, W. Hatfield, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1606–1608; b) P. Chaudhuri, M. Winter, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 241–249.
- [13] Das IR-Spektrum von **1** als eingedampfter dünner Film oder KBr-Preßling zeigt viele, gut aufgelöste Signale im Fingerprintbereich zwischen 2000 und 250  $\text{cm}^{-1}$ , wie es für einen Salicylaldoximkomplex typisch ist. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum ( $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 310$  (34 000), 514 nm (8000  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )), das EPR-Pulverspektrum ( $g \approx 2$ ,  $\Delta B_{\text{p-p}} = 1500 \text{ G}$  im Q-Band), die magnetische Suszeptibilität (in  $\text{CHCl}_3$ , Evans-NMR-Methode;  $5.2 \mu_B$  pro Eisenatom bei 235 K) und das Massenspektrum (Positiv-Ionen-FAB;  $m/z$ : 1308.5, 1172, 1035, 900 für  $[\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_n(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_4]^+$  mit  $n = 4, 3, 2$  bzw. 1) sind in Einklang mit der Struktur des vierkernigen Clusters.
- [14] D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 585–606.
- [15] G. J. Long, W. T. Robinson, W. P. Tappmeyer, D. L. Bridges, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 573–579.
- [16] C. T. Dziobkowski, J. T. Wroblewski, D. B. Brown, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 671–678.
- [17] R. Harrison, *Bull. Geol. Surv. G. B.* **1975**, 52, 51–54.
- [18] O. Baudisch, W. H. Harting, *Inorg. Synth.* **1939**, I, 185–186.
- [19] H. B. Weiser, W. O. Milligan, E. L. Cook, *Inorg. Synth.* **1939**, II, 215–216.
- [20] Ein Q-Panel ist ein kleines, rechteckiges Plättchen aus Flußstahl mit definierter Zusammensetzung und Oberflächenstruktur. Es wird zum Testen der korrosionshemmenden Eigenschaften organischer Moleküle verwendet.
- [21] Die Fe-K-Absorptionskante von **1** und dem Oberflächenprodukt liegt bei 7127 eV mit einer Schulter bei 7113 eV; nahezu identisch sind die Werte für Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Referenz für beide Werte ist die Fe-K-Absorptionsenergie von Eisenfolie bei 7112 eV.
- [22] Trotz aller experimentellen Hinweise auf die Bildung eines vierkernigen Eisencusters sind andere Clustergrößen nicht gänzlich auszuschließen; für eine dreikernige Anordnung mit einem funktionalisierten Salicylaldoxim siehe: E. Bill, C. Krebs, M. Winter, M. Gerda, A. X. Trautwein, U. Flörke, H.-J. Haupt, P. Chaudhuri, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 193–201.
- [23] J. Handley, D. Collison, C. D. Garner, M. Helliwell, R. Docherty, J. R. Lawson, P. A. Tasker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1036–1038.

## Stereoselektive Festphasensynthese von $\beta$ -Lactamen – ein neuartiger Zugang zu 1-Oxacephamen durch eine Ringschlußreaktion bei gleichzeitiger Abspaltung von der festen Phase\*\*

Bartholomiej Furman, René Thürmer, Zbigniew Kaluża, Robert Łysek, Wolfgang Voelter und Marek Chmielewski\*

Festphasenreaktionen bieten einen sehr effizienten Weg zur Synthese kleiner Verbindungen.<sup>[1]</sup> Gegenwärtig arbeiten viele Arbeitsgruppen daran, organische Reaktionen, die in homogener Phase ablaufen, in analoger Weise auch an fester Phase durchzuführen. Durch Festphasensynthesen wurde bereits eine Vielzahl von Heterocyclen synthetisiert.<sup>[1]</sup> Trotz der antibiotischen Aktivität und daher hohen Attraktivität von  $\beta$ -Lactamen sind Festphasensynthesen für diese Verbindungsgruppe bisher kaum entwickelt worden.<sup>[2]</sup> Wir berichten hier über eine neue und sehr einfache Strategie für die Festphasensynthese von 1-Oxacephamen, einer Verbindungsgruppe mit potentieller biologischer Aktivität.<sup>[3]</sup> Die Entwicklung neuer Antibiotika ist von größter Wichtigkeit in Anbetracht des zunehmenden Auftretens von Bakterienstämmen, die gegen die handelsüblichen Wirkstoffe resistent sind.

Kaluża et al.<sup>[4]</sup> berichteten über einen neuen Zugang zu 1-Oxacephamen ausgehend von 4-Vinyloxyazetidin-2-on **1**. Die Synthesestrategie sah zunächst eine N-Alkylierung von **1** mit dem 1,3-Propandiolderivat **2** vor, anschließend folgte die oxidative Umwandlung der Vinyloxygruppe des erhaltenen Azetidinons **3** in eine Formyloxygruppe (oder Acetoxygruppe) und zuletzt die Cyclisierung der monocyclischen Verbindung **4** über eine nucleophile Substitution an C-4 (Schema 1). Die 4-Methoxybenzylgruppe dient als Schutzgruppe und erhöht gleichzeitig die Nucleophilie des Sauerstoffatoms und damit die Effizienz der Ringschlußreaktion, die unter Freisetzung

[\*] Prof. Dr. M. Chmielewski, Dr. B. Furman, Dr. Z. Kaluża, R. Łysek  
Institute of Organic Chemistry of the Polish Academy of Sciences  
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa (Polen)  
Fax: (+48) 22-632-6681  
E-mail: chmiel@ichf.edu.pl

R. Thürmer, Prof. Dr. W. Voelter  
Abteilung für Physikalische Biochemie des Physiologisch-chemischen  
Instituts der Universität  
Hoppe-Seyler-Straße 4, D-72076 Tübingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Austauschprogramm der Deutschen  
Forschungsgemeinschaft und der Polnischen Akademie der Wissenschaften  
gefördert (DFG 436POL113/88). B. F. dankt der Stiftung für  
die polnische Wissenschaft für ein Stipendium (FNP 98).