

- [1] M. Weiß, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1208–1210.
- [2] S. Hemmersbach, Dissertation, RWTH Aachen, **1998**.
- [3] R. Nast, H. Schindel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 326, 201–208.
- [4] STOE-Stadi-P2-Pulverdiffraktometer, Ge-Monochromator,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ), Markröhrchen ( $\varnothing 0.3 \text{ mm}$ ), linearer ortsabhängiger OED-Detektor.
- [5] a) P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 375–387; b) P. E. Werner, Programm TREOR90, Stockholm (Schweden), **1990**.
- [6] G.-C. Guo, Q.-G. Wang, G.-D. Zhou, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 339–340.
- [7] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 224.
- [8] ROTAX-Flugzeitdiffraktometer<sup>[24]</sup> an der ISIS-Spallationsquelle des Rutherford Appleton Laboratory (Großbritannien); Proben in Vanadiumröhrchen ( $\varnothing 8 \text{ mm}$ , Höhe ca. 50 mm, Wanddicke ca. 0.1 mm) mit Aluminiumschraubverschlüssen, luftdicht mit Indiumdraht verschlossen.
- [9] Strukturverfeinerung von  $\text{LiAgC}_2$ : Kristallsystem: hexagonal, Raumgruppe  $P6m2$  (Nr. 187),  $a = 3.7882(5)$ ,  $c = 5.328(3) \text{ \AA}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 3.482 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 1$ , Ag auf 1(a), C auf 2(g) mit  $z = 0.3800(5)$ , Li auf 1(d), 22 Reflexe auf der Vor- und 36 Reflexe auf der Rückstreubank, 4 Lage- und Temperaturparameter verfeinert,  $wR_p = 0.0146/0.0211$ ,  $R_p = 0.0111/0.0197$ ,  $R_F = 0.0072/0.0158$ ; die untersuchte Probe enthielt 12.8(2) Gew.-%  $\text{Li}_2\text{C}_2$  als Verunreinigung. – Strukturverfeinerung von  $\text{KAgC}_2$ : Kristallsystem: tetragonal, Raumgruppe  $P4/mmm$  (Nr. 123),  $a = 4.2267(8)$ ,  $c = 5.287(2) \text{ \AA}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 3.006 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 1$ , Ag auf 1(a), C auf 2(g) mit  $z = 0.3843(6)$ , K auf 1(d), 37 Reflexe auf der Vor- und 60 Reflexe auf der Rückstreubank, 4 Lage- und Temperaturparameter verfeinert,  $wR_p = 0.0183/0.0273$ ,  $R_p = 0.0151/0.0337$ ,  $R_F = 0.0286/0.0433$ . – Strukturverfeinerung von  $\text{CsAgC}_2$ : Kristallsystem: tetragonal, Raumgruppe  $P4_2/mmc$  (Nr. 131),  $a = 5.2467(6)$ ,  $c = 8.528(1) \text{ \AA}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 3.746 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ , Ag auf 2(b), C auf 4(k) mit  $x = 0.1159(7)$ , Cs auf 2(e), 110 Reflexe auf der Vor- und 120 Reflexe auf der Rückstreubank, 4 Lage- und Temperaturparameter verfeinert,  $wR_p = 0.0323/0.0335$ ,  $R_p = 0.0266/0.0368$ ,  $R_F = 0.0461/0.0624$ ; die untersuchte Probe enthielt 37.1(5) Gew.-% einer zweiten Modifikation von  $\text{CsAgC}_2$ , welche isotyp zu  $\text{KAgC}_2$  in der Raumgruppe  $P4/mmm$  ( $a = 4.7149(8)$ ,  $c = 5.259(3) \text{ \AA}$ ) kristallisiert. – Alle Verfeinerungen wurden mit dem GSAS-Programmpaket durchgeführt.<sup>[25]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410868 ( $\text{LiAgC}_2$ ), -410874 ( $\text{KAgC}_2$ ) und -410873 ( $\text{CsAgC}_2$ ) angefordert werden.
- [10] G. Herzberg, J. W. T. Spinks, *Z. Physik* **1934**, 91, 386.
- [11] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1950–1960.
- [12] In allen Synthesen wurde das Alkalimetall im Überschuß eingesetzt, um die Bildung von  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  zu verhindern. Das überschüssige Hydrogenacetylid  $\text{M}'\text{C}_2\text{H}$  ( $\text{M}' = \text{Na} - \text{Cs}$ ) ist löslich in flüssigem Ammoniak und kann durch Waschen entfernt werden.  $\text{LiC}_2\text{H}$  hingegen zersetzt sich schon unterhalb der Temperatur des siedenden Ammoniaks irreversibel zu  $\text{Li}_2\text{C}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$ .  $\text{Li}_2\text{C}_2$  ist aber unlöslich in flüssigem Ammoniak und kann deshalb nicht durch Waschen entfernt werden.
- [13] a) Raumgruppe  $P6/mmm$  (Nr. 191),  $Z = 1$  mit Ag auf 1(a), C auf 2(e) und Li auf 2(d) mit einer Besetzung von 0.5:  $wR_p = 0.0148/0.0214$  und  $R_F = 0.0084/0.0170$ ; b) Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Nr. 194),  $Z = 2$  (die  $c$ -Achse ist im Vergleich zu der in den beiden anderen Strukturmodellen verdoppelt) mit Ag auf 2(a), C auf 4(e) und Li auf 2(c):  $wR_p = 0.0155/0.0214$  und  $R_F = 0.0078/0.0169$ .
- [14] Die Frequenz der C-C-Streckschwingung von  $\text{Li}_2\text{C}_2$  liegt bei  $1872 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup> und kann somit deutlich von der entsprechenden Frequenz von  $\text{LiAgC}_2$  unterschieden werden.
- [15] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, A33, 914–923.
- [16] Einfache geometrische Berechnungen ergaben, daß eine hexagonale Packung von Zylindern (90.7% Raumerfüllung) dichter ist als eine tetragonale Packung (78.5% Raumerfüllung). Durch Einbau der Alkalimetallionen, die vereinfacht als Kugeln angesehen werden können, wird aber die Raumerfüllung der tetragonalen Packung größer als die der hexagonalen, sobald das Verhältnis zwischen dem Radius der Kugeln und dem der Zylinder einen bestimmten Wert erreicht. Dies macht den Übergang von der Struktur der Lithiumverbindung zu der der Natriumverbindung plausibel.
- [17] U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1599–1603.
- [18] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1440–1446.
- [19] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1041–1046.
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 224, 256, 514.
- [21] Berechnungen der elektronischen Struktur wurden mit der LMTO-Methode<sup>[26]</sup> im Rahmen der lokalen Dichtenäherung (LDA) unter Berücksichtigung der Barth-Hedin-Parametrisierung<sup>[27]</sup> durchgeführt. Die Bestimmung der Atomradien erfolgte in diesen TB-LMTO-ASA-Rechnungen durch automatisierte Prozeduren. Ferner wurden skalarrelativistische Korrekturen berücksichtigt und die Rechnungen auf ihre  $k$ -Punkt-Konvergenz überprüft. Abweichend zu den meisten MO-Methoden, die Gauss-Basisätze verwenden, werden die Wellenfunktionen der Valenzelektronen durch Hankel-Umhüllungsfunktionen beschrieben. In der Nähe des Kerns wird die Schrödinger-Gleichung numerisch gelöst.
- [22] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, 61, 689.
- [23] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8617–8624.
- [24] W. Kockelmann, H. Tietze-Jaensch, E. Jansen, W. Schäfer, *ROTAX Activity Report 95/96*, Rutherford Appleton Laboratory (Großbritannien), **1997**.
- [25] A. C. Larson, R. B. v. Dreele, *Los Alamos Laboratory, Rep. No. LA-UR* **1987**, 86, 748; PC-Version **1996**.
- [26] O. K. Andersen, C. Arcangeli, R. W. Tank, T. Saha-Dasgupta, G. Krier, O. Jepsen, I. Dasgupta, *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, MRS Symposia Proceedings, No. 491, MRS, Pittsburgh, **1998**; G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *Das TB-LMTO-ASA-Programm*, Version 4.7.
- [27] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.

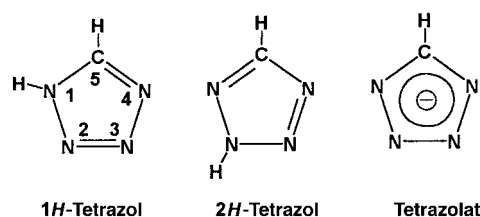
## Einzelne und einander durchdringende dreidimensionale Polymernetze in $2\text{Ag}(\text{tta}) \cdot \text{AgNO}_3$ bzw. $[\text{Ag}(\text{tta})]$ ( $\text{tta} = \text{Tetrazolat}$ ): die ersten Beispiele einer $\mu_4\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Koordination des Tetrazolat-Ions

Lucia Carlucci, Gianfranco Ciani\* und Davide M. Proserpio

Das große aktuelle Interesse an selbstorganisierten Koordinationspolymeren<sup>[1]</sup> hat viele potentiell als neuartige Materialien einsetzbare mit bemerkenswerten zwei- und dreidimensionalen Netzstrukturen hervorgebracht.<sup>[2]</sup> Besondere Beachtung wird der Verwendung polyfunktioneller maßgeschneiderter Liganden geschenkt, die eine Kontrolle über die Struktur motive und damit über Eigenschaften und Funk-

[\*] Prof. G. Ciani, Dr. D. M. Proserpio  
Dipartimento di Chimica Strutturale  
e Stereochimica Inorganica und Centro CNR  
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)  
Fax: (+390) 2-70-63-52-88  
E-mail: davide@csmto.mi.cnr.it  
Dr. L. Carlucci  
Dipartimento di Biologia Strutturale e Funzionale  
Università dell'Insubria  
Via J. H. Dunant 3, I-21100 Varese (Italien)

tionen von Festkörpern ermöglicht. Allerdings wurden viele interessante Polymerstrukturen in der Vergangenheit einfach auch dadurch erhalten, daß mehrzählige aromatische Fünf- oder Sechsringe mit Stickstoffheteroatomen (Azole bzw. Azine) als Liganden verwendet wurden.<sup>[3,4]</sup> Während sehr viele Strukturen von Koordinationspolymeren mit Diazol- bzw. Diazin-Liganden und einige Polymernetze von Triazol-<sup>[5]</sup> und Triazinkomplexen<sup>[6]</sup> beschrieben sind, sind die Fähigkeit, Netze zu bilden, und die potentiellen Donoreigenschaften von Verbindungen mit einer größeren Zahl an Stickstoffatomen wie Tetrazolen und Tetrazinen nahezu unbekannt. Tetrazol (Htta) existiert in zwei tautomeren Formen (1 *H*- und 2 *H*-Form, Schema 1) und hat einen  $pK_a$ -Wert von ungefähr 5.

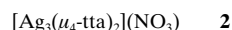
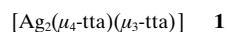


Schema 1.

Das Tetrazolat-Ion (tta) kann als vierzähliger Ligand fungieren, tritt aber in den meisten Fällen nur als ein- oder zweizähliger Ligand auf.<sup>[3]</sup> Substituierte Tetrazole wurden auch als mögliche Explosivstoffe untersucht.

Das Silbersalz von Tetrazol ist seit 1892<sup>[7]</sup> bekannt, und in den fünfziger Jahren wurden viele Silbersalze substituierter Tetrazole hauptsächlich für analytische Zwecke hergestellt.<sup>[8]</sup> Trotzdem wurde die angenommene polymere Struktur dieser Verbindungen bisher nicht bewiesen.

Wir haben die Reaktion von Tetrazol (Htta) mit verschiedenen Silbersalzen erneut untersucht und dabei zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $[Ag(tta)]$  erhalten. Dieses Salz hat ein Polymergerüst aus zwei einander durchdringenden dreidimensionalen Netzen und wird als **1** bezeichnet. Außerdem konnten wir bei der Umsetzung von Tetrazol mit  $AgNO_3$  das Doppelsalz  $2Ag(tta) \cdot AgNO_3$  isolieren, das ein dreidimensionales Gerüst mit großen Kanälen aufweist und als **2** formuliert wird. Eine  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordination von Tetrazolaten wurde bereits bei zwei dreikernigen Rhodium(III)-Komplexen<sup>[9]</sup> und in dem zweidimensionalen Polymergerüst von  $[Li(\mu_3\text{-tta})] \cdot DMSO$ <sup>[10]</sup> nachgewiesen. Wir beschreiben hier erstmals eine  $\mu_4\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordination dieses Heterocyclus.



Die Umsetzungen von  $AgNO_3$ ,  $AgBF_4$  oder  $Ag(CF_3SO_3)$  mit Tetrazol im Molverhältnis 1:1 in Wasser/Ethanol bei Raumtemperatur lieferten kristalline, weiße Niederschläge, deren Elementaranalyse die Zusammensetzung  $[Ag(tta)]$  ergab. Einkristalle dieser Verbindung wurden durch langsames Eindampfen (einige Tage) einer äquimolaren Lösung von  $AgBF_4$  und Tetrazol in Ethanol erhalten. Der Röntgen-

strukturanalyse zufolge entspricht die Verbindung der Formel **1**.<sup>[11]</sup> In allen Reaktionen wird ausschließlich reines **1** gebildet, wie ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme aller polykristallinen Produkte mit den aus den Einkristalldaten berechneten Linien beweist. Das Pulverdiffraktogramm des Produktes der Reaktion von Tetrazol mit  $AgNO_3$  im Überschuß (Molverhältnis = 1:1.5) entspricht nicht dem von **1**, die Elementaranalyse deutet auf das Doppelsalz  $2Ag(tta) \cdot AgNO_3$  hin. Durch Überschichten einer wäßrigen Lösung von  $AgNO_3$  mit einer Lösung von Tetrazol in Ethanol (Molverhältnis = 1:1.5) wurden nach einigen Tagen Einkristalle erhalten, deren Röntgenstrukturanalyse auf die polymere Verbindung **2** hinweist.<sup>[11]</sup> Die Reinheit von **2** wurde ebenfalls durch den Vergleich des Pulverdiagramms mit den aus den Einkristalldaten berechneten Linien bewiesen.

Das Koordinationspolymer **1** enthält ein neutrales dreidimensionales Netz mit drei- und vierfach verknüpften  $Ag^I$ -Zentren im Verhältnis 1:1, die über Tetrazolat-Ionen verbunden sind. Eine Hälfte dieser Tetrazolat-Ionen fungiert als *exo*-dreizähliger Ligand ( $N^1, N^2, N^4$ ), die andere als *exo*-vierzähliger Ligand. Die Koordinationsgeometrie der dreifach verknüpften  $Ag^I$ -Ionen ist verzerrt trigonal-planar ( $Ag-N$  2.197(4)–2.328(4) Å,  $N-Ag-N$  110.2(2)–138.4(2)°) und die der vierfach verknüpften verzerrt tetraedrisch ( $Ag-N$  2.261(4)–2.410(4) Å,  $N-Ag-N$  94.9(2)–136.6(2)°). Das Polymergerüst setzt sich aus eindimensionalen, in  $[-101]$ -Richtung verlaufenden Bändern zusammen, in denen die inneren tta-Liganden vierzählig und die äußeren dreizählig sind. Letztere verbrücken die Metallzentren innerhalb des Bandes ( $N^1, N^2$ ) und sind über ein drittes N-Atom ( $N^4$ ) an  $Ag^I$ -Zentren benachbarter Bänder koordiniert (Abbildung 1, oben). Die Bänder sind in zwei zueinander senkrechten Ebenen angeordnet, wobei jedes Band durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen mit vier hierzu senkrechten Nachbarbändern (zwei Bänder über N-Donoren und zwei über Ag-Acceptoren) verbunden ist (gestrichelte Linien in Abbildung 1, unten). Das resultierende dreidimensionale Gerüst mit den großen rechteckigen Kanälen (ca.  $6.0 \times 11.1$  Å) weist eine neuartige (3,4)-Topologie auf.<sup>[12]</sup> Zwei dieser identischen Netze durchdringen einander, so daß die Hohlräume der Kanäle ausgefüllt werden (Abbildung 2).

Die Verbindung **2**<sup>[11]</sup> weist ein einzelnes dreidimensionales kationisches Gerüst mit drei- und zweifach verknüpften  $Ag^I$ -Zentren im Verhältnis 2:1 auf, die durch *exo*-vierzählige tta-Liganden verbunden sind. Die Koordinationsgeometrie der dreifach verknüpften Metallzentren liegt zwischen T-förmig und trigonal ( $Ag-N$  2.239(3)–2.382(4) Å,  $N-Ag-N$  103.9(1), 109.9(1), 145.8(1)°). Die  $Ag^I$ -Ionen bilden mit den ( $N^1, N^2, N^3$ )-verbrückenden tta-Liganden zweidimensionale, gewellte, senkrecht zur  $[100]$ -Richtung verlaufende Schichten mit vier- und achtgliedrigen Ringen (Abbildung 3, oben). Diese Schichten weisen die gleiche Topologie auf wie die in den zweidimensionalen Koordinationspolymeren  $[Zn(\mu_3\text{-}1,2,4\text{-Triazol})Cl]$ <sup>[5c]</sup> und  $[Li(\mu_3\text{-tta})] \cdot DMSO$ , die allerdings ( $N^1, N^2, N^4$ )-verbrückende tta-Liganden aufweisen.<sup>[10]</sup> In **2** ist jede Schicht über N-Ag-N-Brücken ( $Ag-N$  2.161(3) Å,  $N-Ag-N$  168.1(2)°) mit der darüber und der darunter liegenden verbunden, indem das vierte N-Atom der Liganden ( $N^4$ ) an ein als Spacer fungierendes, zweifach verknüpftes  $Ag^I$ -Ion gebunden ist

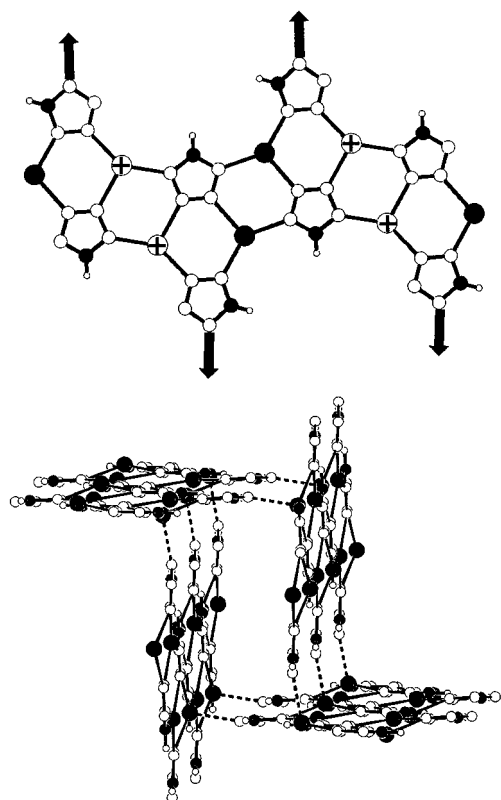


Abbildung 1. Darstellung eines einzelnen Bandes (oben) und der Wechselwirkung von vier dieser Bänder (unten) im Polymernetz von **1**. Große volle und mit Kreuzen versehene Kreise: Ag-Atome; mittelgroße volle Kreise: C-Atome; mittelgroße leere Kreise: N-Atome; kleine leere Kreise: H-Atome. In der oberen Abbildung sind die Wechselwirkungen der N-Donoren mit benachbarten Bändern und der vierfach verknüpften Ag-Acceptoren durch Pfeile bzw. Kreuze gekennzeichnet. In der unteren Abbildung wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, und die gestrichelten Linien markieren die N-Donor → Ag-Acceptor-Wechselwirkungen.

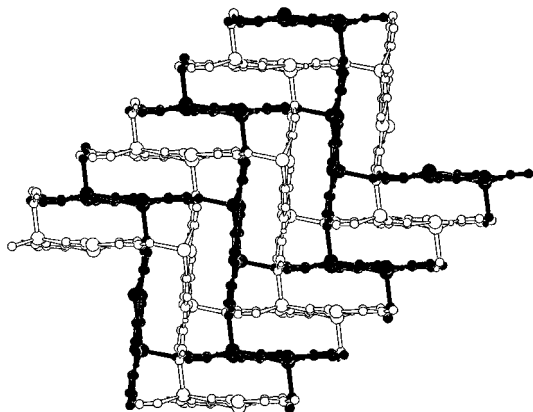


Abbildung 2. Die beiden einander durchdringenden Netze in **1** (Blickrichtung parallel zu den in  $[-101]$ -Richtung verlaufenden rechteckigen Kanälen).

(siehe Abbildung 3, unten). Die geringe Abweichung von der linearen (digonalen) Koordination dieser Metallzentren ist auf schwache Wechselwirkungen mit zwei Sauerstoffatomen eines Nitrat-Ions zurückzuführen ( $\text{Ag} \cdots \text{O}$  2.685(4) Å). In Abbildung 4 ist die Struktur von **2** mit den in  $[001]$ -Richtung verlaufenden anionischen Kanälen und den darin befindlichen Nitrat-Ionen dargestellt.<sup>[12]</sup>

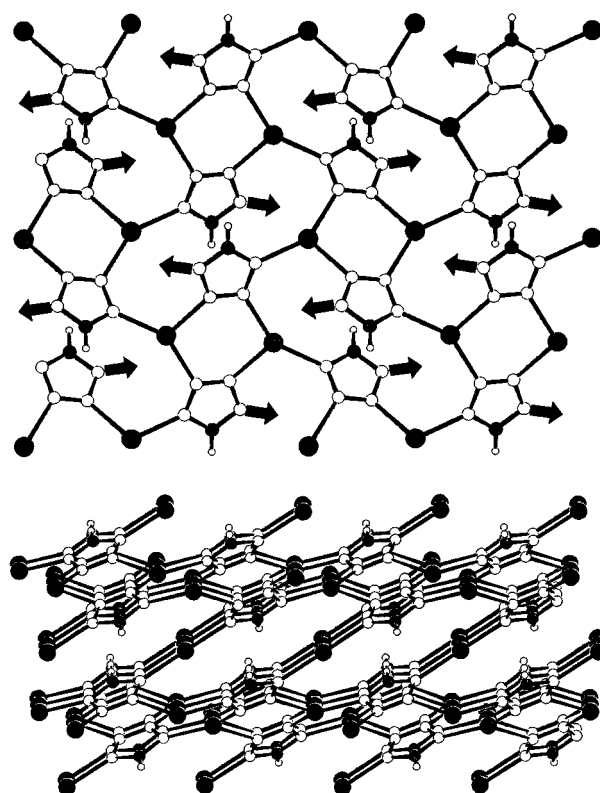


Abbildung 3. Oben: Einzelne gewellte, entlang der  $a$ -Achse verlaufende Schicht mit  $(4 \cdot 8^2)$ -Topologie aus dem dreidimensionalen Netz von **2**. Die Pfeile deuten die N-Ag-N-Brücken zu der darunter und der darüber liegenden Schicht an. Unten: Darstellung zweier durch zweifach koordinierte Ag-Atome verbundener Schichten.

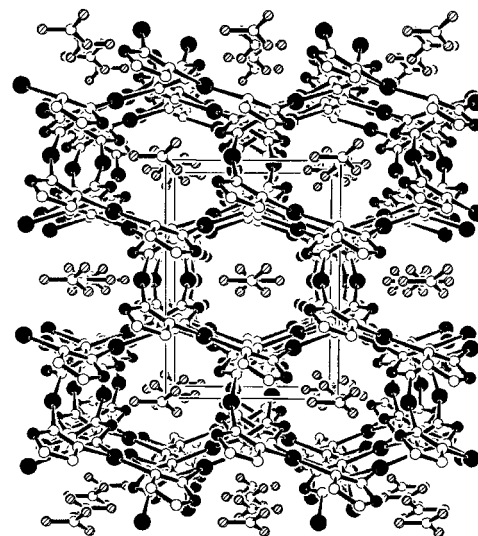


Abbildung 4. Die dreidimensionale Struktur von **2** (Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse, parallel zu den mit Nitrat-Ionen besetzten anionischen Kanälen).

In beiden Verbindungen sind die mit den drei- und vierzähligen tta-Liganden koordinierten Silberzentren deutlich aus der mittleren Ebene des Heterocyclus herausgedreht (**1**:  $-0.12$  bis  $+0.70$  Å ( $\mu^3$ -tta) und  $-0.36$  bis  $+0.39$  Å ( $\mu^4$ -tta); **2**:  $-0.64$  bis  $+0.50$  Å ( $\mu^4$ -tta).

Schwermetalltetrazolate sind bekanntlich hitze- und stoßempfindlich, und einige dieser Verbindungen, besonders die

5-substituierten Tetrazolate, werden als Explosivstoffe verwendet.<sup>[3, 13–15]</sup> Tetrazol selbst explodiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Schmp. 155–156 °C),<sup>[13]</sup> und viele Silbertetrazolate zersetzen sich beim Erhitzen auf dem Spatel unter Auftreten von Blitzen.<sup>[8]</sup> Deshalb muß die thermische Analyse von **1** und **2** vorsichtig, mit kleinen Mengen (<0.001 g) und nur mit langsamer Aufheizgeschwindigkeit<sup>[14]</sup> durchgeführt werden; andernfalls explodieren beide Verbindungen bei ungefähr 220 °C. Durch Differenzkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrie (TG) wurde festgestellt, daß sich **1** bei 224 °C exotherm unter Bildung eines gelben Feststoffs zersetzt. Diese Substanz wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie als Silber(i)-cyanamid, Ag<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, identifiziert, das sich bei 600 °C vollständig in metallisches Silber zersetzt. Das etwas stabilere **2** zersetzt sich in einem komplexen Vorgang (zwei exotherme Übergänge bei 248 und 304 °C), wobei ein Feststoffgemisch aus Ag<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> und unbekannten Nebenprodukten entsteht, das sich ebenfalls bei 600 °C vollständig zu metallischem Silber zersetzt.

Unsere Untersuchungsergebnisse beweisen, daß Tetrazolate unter Einbeziehung aller vier N-Donoratome interessante stabile Polymernetze bilden können. Dies bestätigt die vielseitige Koordinationschemie dieser Liganden, die sich bereits in der ungewöhnlichen ( $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}$ ) Koordination von tta in einigen Organolanthanoidkomplexen zeigte.<sup>[16]</sup> Ferner können wir mit der Existenz des Doppelsalzes **2** die Schwierigkeiten erklären, die früher bei der Analyse von Silbertetrazolaten auftraten, wenn bei deren Synthese ein Überschuß an Silbernitrat verwendet wurde, und die dann damit erklärt wurden, daß die Niederschläge „überschüssiges Reagens einschließen oder adsorbieren“.<sup>[8a]</sup>

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von Tetrazol (0.045 g, 0.645 mmol) in EtOH (5 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von AgNO<sub>3</sub> (0.109 g, 0.639 mmol) in Wasser (5 mL) gegeben, worauf sich sofort ein weißer Niederschlag bildete. Die Mischung wurde 2 h gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: >90%. Elementaranalyse (%): ber. für CHAgN<sub>4</sub>: C 6.79, H 0.570, N 31.68; gef.: C 6.68, H 0.49, N 31.02. Bei der Verwendung von AgBF<sub>4</sub> und Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde ebenfalls **1** erhalten. Die Identität der polykristallinen Produkte der Umsetzungen mit den unterschiedlichen Silbersalzen und die Reinheit von **1** wurden durch einen Vergleich der experimentellen Pulverdiffraktogramme mit dem aus den Einkristallstrukturdaten berechneten Diagramm bewiesen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1** wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung von AgBF<sub>4</sub> und Tetrazol (Molverhältnis = 1:1) in Ethanol erhalten.

**2:** Eine Lösung von Tetrazol (0.041 g, 0.585 mmol) in EtOH (5 mL) wurde mit einer Lösung von AgNO<sub>3</sub> (0.150 g, 0.877 mmol) in Wasser (5 mL) nach den für **1** angegebenen Bedingungen umgesetzt. **2** wurde als weißer Feststoff in ca. 70% Ausbeute erhalten. Das Molverhältnis Tetrazol:AgNO<sub>3</sub> = 1:1.5 muß genau eingehalten werden, um die Bildung von Gemischen zu vermeiden. Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>: C 4.57, H 0.385, N 24.08; gef.: C 4.32, H 0.40, N 23.92. Die Reinheit von **2** wurde wie bei **1** durch Pulverdiffraktometrie nachgewiesen. Beide Verbindungen sind unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln und bei längerem Aufbewahren luft- und lichtempfindlich. IR (Nujol): **1**:  $\tilde{\nu}$  = 3162 (m), 3086 (m), 1443 (m), 1141 (s), 1131 (m), 1077 (m), 1029 (m), 1003 (m), 930 (m), 722 (m), 685 cm<sup>-1</sup> (m); **2**:  $\tilde{\nu}$  = 3130 (m), 1442 (s), 1410 (vs), 1354 (vs), 1314 (s), 1209 (m), 1141 (s), 1107 (m), 1016 (m), 911 (m), 722 (w),

687 cm<sup>-1</sup> (m). Das IR-Spektrum von **1** stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen überein.<sup>[17]</sup>

Die thermischen Analysen wurden auf einem DSC7- und einem TGA7-Gerät von Perkin-Elmer mit einer Heizgeschwindigkeit von 2 Grad pro Minute unter Stickstoff durchgeführt. **1** zersetzt sich exotherm bei 224 °C mit einem Gewichtsverlust von ca. 25%. Der gelbe Rückstand wurde anhand seines IR-Spektrums als Silbercyanamid identifiziert (IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2018 (sh), 1969 (vs), 1935 (sh), 1277 (m), 1190 (m), 631 cm<sup>-1</sup> (w)).<sup>[18]</sup> Zudem treten im Pulverdiffraktogramm breite Signale auf, die mit den Zellparametern dieser kaum charakterisierten Verbindung, für die es noch kein Strukturmodell gibt,<sup>[19]</sup> in Einklang stehen. Silbercyanamid zersetzt sich bekanntlich unter Abspaltung von Gasen (N<sub>2</sub> und Cyanogen) zu metallischem Silber.<sup>[20]</sup> Ein geringer Gewichtsverlust wurde im Bereich von 250–600 °C festgestellt, und der Rückstand wurde durch Pulverdiffraktometrie als metallisches Silber identifiziert. Die Verbindung **2** zeigte ein ähnliches Verhalten wie **1**. Nach dem ersten exothermen Vorgang (248 °C, ca. 20% Gewichtsverlust) lag ein Feststoffgemisch vor, dessen Pulverdiffraktogramm neben den Linien von Ag<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> weitere, unbekannte Linien aufwies. Beim Erhitzen auf 600 °C wurde unter geringem Gewichtsverlust ebenfalls metallisches Silber erhalten.

Eingegangen am 12. Mai 1999 [Z13411]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3488–3492

**Stichwörter:** Koordinationschemie • Netzstrukturen • N-Liganden • Silber • Tetrazol

- [1] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546; b) R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architecture*, ACS Publications, Washington DC, **1992**, Kap. 19; c) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460; d) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283; e) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1211; f) C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13; g) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.
- [2] Siehe z. B.: a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727; b) T. Soma, H. Yuge, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1665; c) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792; d) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703; e) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4562; f) D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 574; g) D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 451; h) K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **1998**, 13; i) H. P. Wu, C. Janiak, L. Uehlin, P. Klufers, P. Mayer, *Chem. Commun.* **1998**, 2637.
- [3] D. S. Moore, S. D. Robinson, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, *32*, 171.
- [4] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 227.
- [5] a) D. W. Engelfriet, W. Den Brinker, G. C. Verschoor, S. Gorter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2922; b) D. W. Engelfriet, G. C. Verschoor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 237; c) J. Kröber, I. Bkouche-Waksman, C. Pascard, M. Thomann, O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 159.
- [6] a) D. Venkataraman, S. Lee, J. S. Moore, P. Zhang, K. A. Hirsch, G. B. Gardner, A. C. Covey, C. L. Prentice, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2030; b) M. Bertelli, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1271.
- [7] J. A. Bladin, *Ber.* **1892**, *25*, 1411.
- [8] a) J. S. Mihina, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 1082; b) W. L. Garbrecht, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1003.
- [9] L. A. Oro, M. T. Pinillo, C. Tejuel, M. C. Apreada, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1927.
- [10] C. Lambert, F. Hampel, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 29.
- [11] Kristallstrukturdaten von **1**: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>N<sub>8</sub>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), *a* = 5.758(1), *b* = 14.679(3), *c* = 8.312(3) Å,  $\beta$  = 94.27(2)°, *V* = 700.6(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 3.355 Mg m<sup>-3</sup>, *R* = 0.0245 für

1070 unabhängige Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]. – Kristallstrukturdaten von **2**:  $C_2H_2Ag_3N_9O_3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 11.129(1)$ ,  $b = 8.000(1)$ ,  $c = 10.956(1)$  Å,  $\beta = 98.07(1)^\circ$ ,  $V = 965.78(17)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.602$  Mg m<sup>-3</sup>,  $R = 0.0325$  für 1115 unabhängige Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]. – Die Daten wurden bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (**1**) und einem Bruker-SMART-CCD-Flächendetektorsystem (**2**) gesammelt;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\omega$ -Scan,  $3 < \theta < 26^\circ$  (**1**),  $3 < \theta < 31^\circ$  (**2**), empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan (**1**) und SADABS (**2**)), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR97), Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  (SHELX-97). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Diagramme wurden mit dem SCHAKAL-97-Programm erstellt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-120338 und CCDC-120339 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).

- [12] Die topologische Beschreibung des (3,4)-verknüpften Netzes mit vier Knoten in **1** lautet  $(4 \cdot 10^2)_{\text{Ag}}(4 \cdot 8 \cdot 10)_{\text{Na}}(4^2 \cdot 8^3 \cdot 10)_{\text{Ag}}(4^2 \cdot 6 \cdot 8 \cdot 10^2)_{\text{Na}}$  und die des (3,4)-verknüpften Netzes mit zwei Knoten in **2**  $(4 \cdot 6 \cdot 8)_{\text{Ag}}(4 \cdot 6^2 \cdot 8^3)_{\text{Na}}$ .
- [13] F. R. Benson, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 1.
- [14] M. E. Brown, G. M. Swallowe, *Thermochim. Acta* **1981**, *49*, 333, zit. Lit.
- [15] B. Morosin, R. G. Dunn, R. Assink, T. M. Massis, Y. Fronabarger, E. N. Duesler, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 1609.
- [16] X. G. Zhou, Z. E. Huang, R. F. Cai, L. X. Zhang, X. F. Hou, X. J. Feng, H. Y. Huang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 101.
- [17] R. D. Holm, P. L. Donnelly, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 1887.
- [18] a) S. K. Debb, A. D. Yoffe, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 106; b) M. J. Sole, A. D. Yoffe, *Proc. R. Soc.* **1964**, *A* 277, 498.
- [19] H. M. Montagu-Pollock, *Proc. R. Soc.* **1962**, *A* 269, 219.
- [20] M. J. Sole, A. D. Yoffe, *Proc. R. Soc.* **1964**, *A* 277, 523, zit. Lit.

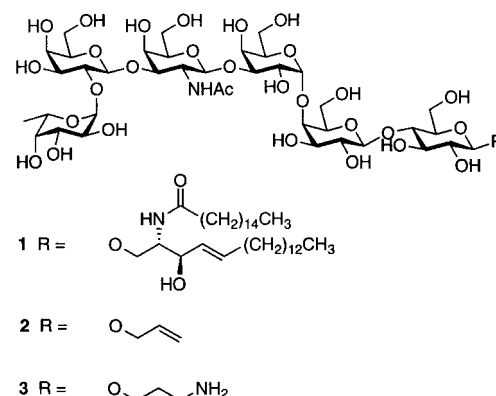
## Hochkonvergente „Zwei-Wege-Strategie“ zur Synthese des tumorassoziierten Antigens Globo-H\*\*

Tong Zhu und Geert-Jan Boons\*

Menschliche Krebszellen enthalten oft tumorassoziierte Glycosphingolipide (GSL).<sup>[1]</sup> Mehrere GSL-Antigene sind Adhäsionsmoleküle und können die Metastasierung von Tumorzellen unterstützen. Es wurde gezeigt, daß die aktive Immunisierung mit GSL zur Induktion oder Erhöhung von Antikörpertitern führen kann, und mehrere Arbeiten deuten darauf hin, daß diese Antikörper die Metastasierung unterdrücken können.<sup>[2]</sup>

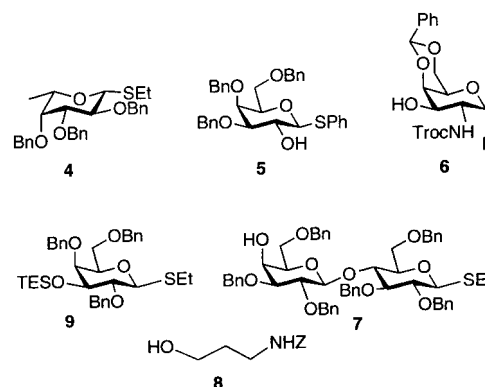
Danishefsky et al. synthetisierten die Saccharideinheit des tumorassoziierten Antigens Globo H<sup>[3]</sup> **1** durch Aufbau nach der Glycalthemethode. Die Saccharideinheit wurde mit einer

Allylgruppe verknüpft ( $\rightarrow 2$ ), die nach Oxidation zum Aldehyd die Kupplung an das Carrier-Protein KLH (keyhole limpet hemocyanin; Hämocyanin der Schlüsselloch-Napfschnecke *Megathura crenulata*) ermöglichte. Die Impfung



mit dem Konjugat führte bei Patienten mit fortgeschrittenem und rezidivierendem Prostatakrebs zu hohen Antikörperspiegeln.<sup>[4]</sup> Im Arbeitskreis von Schmidt wurde das geschützte Globo-H-Hexasaccharid nach der Trichloracetimidat-Methode hergestellt.<sup>[5]</sup>

Wir berichten hier über eine andere hocheffiziente Synthese des Globo-H-Hexasaccharids **3** (Abbildung 1), bei der erstmals ein Hexasaccharid durch fünf aufeinanderfolgende Glycosylierungen aufgebaut wird, ohne daß die Schutzgruppen der Zwischenstufen geändert werden müssen. Das neue Verfahren liefert aus den leicht zugänglichen Bausteinen **4–9** (Schema 1) das geschützte Hexasaccharid **19**, aus dem die



Schema 1. Bausteine für die Synthese von **3**.

gewünschte Verbindung **3** durch Abspalten der Schutzgruppen erhalten wurde (Schema 3). Wesentliches Merkmal der neuen Glycosylierungssequenz ist die Kombination aus einer „Zwei-Wege-Glycosylierung“ (siehe unten) mit einer chemoselektiven und orthogonalen Glycosylierung.<sup>[6]</sup> Diese Strategie nutzt sowohl die Reaktivitätsunterschiede der anomeren Austrittsgruppen als auch die sorgfältige Kontrolle der Nucleophilie von Zuckerhydroxygruppen und Silylethern. Der Aminopropyl-Spacer wurde zur definierten Anknüpfung an ein Carrier-Protein eingebaut.<sup>[7]</sup>

[\*] Prof. Dr. G.-J. Boons, Dr. T. Zhu  
Complex Carbohydrate Research Center  
220 Riverbend Road, Athens, GA 30605 (USA)  
Fax: (+1) 706-542-44-12  
E-mail: gdboons@ccrc.uga.edu

[\*\*] Wir danken Dr. John Glushka für die Aufnahme der NMR-Spektren.