

den Mesitylen- und den C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>-Molekülen auf derselben dreizähligen Achse sowie die zu den beiden anderen benachbarten C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>-Molekülen verhindern offensichtlich die Rotation des Fluorfullerenmoleküls im Kristall.

### Experimentelles

C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> wurde durch direkte Fluorierung von C<sub>60</sub> (>99.9 %, TERMUSA) bei 350 °C wie in Lit. [4] beschrieben erhalten und ohne weitere Reinigung zur Züchtung geeigneter Einkristalle verwendet. Die Reinheit beträgt laut chemischer Analyse, Festkörper-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum und Massenspektrum 95 %. Für Einkristallstrukturbestimmungen geeignete, schwarzviolette, kubische Kristalle von C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub> wurden aus Mesitylenlösung erhalten. Für die Strukturuntersuchungen wurde ein Kristall mit den Abmessungen 0.3 × 0.3 × 0.2 mm ausgewählt und mit einem Image-Plate-Diffraktometer (IPDS, Stoe) bei 180 K gemessen (Graphitmonochromator, MoK<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $2\theta_{\max} = 53.5^\circ$ ). Der Gitterparameter der primitiv-kubischen Zelle wurde mit 1267 Reflexen zu  $a = 23.229(3) \text{ \AA}$  verfeinert,  $V = 12534(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ . Für die Intensitäten von 99277 gemessenen Reflexen wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt, die zu 4526 unabhängigen Reflexen gemittelt wurden. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt ( $\mu = 2.16 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Raumgruppe Pa3 wurde aus den Auslösungsbedingungen abgeleitet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-97) gelöst, was zunächst zu einem groben Strukturmodell für das C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>-Molekül auf einer dreizähligen Achse führte. Jedoch deuteten der hohe  $R_1$ -Wert (20 %) sowie das „Aufsplitten“ einzelner Atomlagen auf Fehlordnung in der Struktur hin. Es zeigte sich, dass die Verdopplung einzelner Atompositionen ein Ergebnis der Überlagerung der R- und S-Konfigurationen zweier Hemisphären ist. Die unterschiedlichen R/S-Verhältnisse für die Hemisphäre I (83/17) und die Hemisphäre II (56/44) kann als Überlagerung von C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>-Molekülen mit einer nichtkristallographischen D<sub>3</sub>- (R,R' und S,S') und S<sub>6</sub>-Punktsymmetrie (R,S' und S,R') interpretiert werden. In der Mischung beider Isomere in den Einkristallen wurde der Anteil des D<sub>3</sub>-Isomers zu 39–73 % berechnet. Die endgültige Verfeinerung gegen F<sup>2</sup> mit 4331 Reflexen und 474 Parametern wurde anisotrop für alle Nichtwasserstoffatome (mit Ausnahme der 17%-Komponente in der Hemisphäre I und der Mesitylen-H-Atome, die auf berechneten Positionen einbezogen wurden) durchgeführt und lieferte  $wR_2 = 0.1589$  und  $R_1 = 0.0508$  (SHELXL-97).<sup>[13]</sup> Wegen des unterschiedlichen Ausmaßes an Fehlordnung sind die bestimmten Lagen der C- und F-Atome der Hauptkomponenten für die Hemisphäre I genauer (Standardabweichung 0.003–0.004 Å für C-C- und C-F-Bindungen) als die für die Hemisphäre II (Standardabweichung 0.003–0.007 Å). Die besseren Werte für die C-C- und C-F-Bindungslängen von Hemisphäre I wurden für den Vergleich mit den theoretischen Rechnungen herangezogen (Tabelle 1).

Zur Geometrieeoptimierung wurden Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen mit dem Programm PRIRODA durchgeführt, das auf einem vereinfachten, aber effizienten Rechenverfahren ohne wesentlichen Genauigkeitsverlust basiert.<sup>[14]</sup> Das PBE-Austausch-Korrelations-Funktional<sup>[15]</sup> sowie ein Gaussian-Basisatz von TZ2P-Qualität<sup>[14]</sup> wurden verwendet. Die Gültigkeit unserer Annahmen wurde am Beispiel von C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> sowie einigen anderen Fluorkohlenstoffverbindungen überprüft, was auf eine hohe Genauigkeit mit nur leichter Überbestimmung der Bindungslängen (im Durchschnitt 0.01 Å) schließen ließ.

Eingegangen am 24. Januar 2001 [Z16498]

- [1] F. Zhou, G. J. Van Berkel, B. T. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5485.
- [2] R. L. Hettich, C. Jin, R. N. Compton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *138*, 26.
- [3] C. Jin, R. L. Hettich, R. N. Compton, A. Tuinman, A. Derecskei-Kovacs, D. S. Marynick, B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2821.
- [4] V. F. Bagryantsev, A. S. Zapol'skii, N. A. Galeva, O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2000**, *45*, 1112.
- [5] A. A. Gakh, A. A. Tuinman, J. L. Adcock, R. A. Sachleben, R. N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 819; O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, V. F. Bagryantsev, V. A. Seredenko, A. S. Zapol'skii, J. M. Street, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2275.
- [6] S. J. Austin, P. W. Fowler, J. P. B. Sandall, F. Zerbetto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 155; B. W. Clare, D. L. Kepert, *THEOCHEM* **1997**, *389*, 97.
- [7] I. S. Neretin, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, Yu. L. Slovokhотов, O. V. Boltalina, P. A. Troshin, A. Yu. Lukonin, L. N. Sidorov, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3273; O. V. Boltalina, B. de La Vaissière, P. W. Fowler, P. B. Hitchcock, J. P. B. Sandall, P. A. Troshin, R. Taylor, *Chem. Commun.* **2000**, 1325; O. V. Boltalina, P. B. Hitchcock, P. A. Troshin, J. M. Street, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 2410.
- [8] F. Okino, S. Kawasaki, Y. Fukushima, M. Kimura, T. Nakajima, H. Touhara, *Fullerene Sci. Technol.* **1996**, *4*, 873.
- [9] Mit **A**–**H** werden die sp<sup>3</sup>- und mit **I** und **J** die sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatome bezeichnet; die Bezeichnungen **a**–**h** für die Fluoratome wurden aus Lit. [5] übernommen.
- [10] O. V. Boltalina, V. Yu. Markov, P. A. Troshin, A. D. Darwish, J. M. Street, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 787.
- [11] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, *Science* **1991**, *254*, 410.
- [12] A. A. Tuinman, A. A. Gakh, J. L. Adcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5885; O. V. Boltalina, A. K. Abdul-Sada, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 981.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-155328“ 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).
- [14] D. N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 151.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhoff, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

## Bi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub><sup>+</sup> – ein würfelförmiger, polykationischer Hauptgruppenelementcluster\*\*

Johannes Beck,\* Michael Dolg und Stefan Schlüter

Elektronenreiche Hauptgruppenelemente sind in der Lage, polykationische Cluster zu bilden. Solche ligandenfreien Cluster sind von den Halogenen Chlor bis Iod, von allen Elementen der Chalkengruppe, von Bismut sowie von Cadmium und Quecksilber bekannt.<sup>[1]</sup> Es gibt mehrere Methoden zu ihrer Herstellung. Bei allen kommen elektrophile und saure Medien wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>F, wasserfreies HF, Salzsämlzen wie Na[AlCl<sub>4</sub>] oder flüssiges SO<sub>2</sub> zum Einsatz. Die jeweiligen Elemente werden durch geeignete Oxidationsmittel wie AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub> oder MoOCl<sub>4</sub> oxidiert oder durch ein Elementhalogenid in Gegenwart eines starken Halogenionenacceptors wie AlCl<sub>3</sub> oder ZrCl<sub>4</sub> in die Polykationen

[\*] Prof. Dr. J. Beck, Dipl.-Chem. S. Schlüter

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

Fax: (+49) 228-735660

E-mail: j.beck@uni-bonn.de

Prof. Dr. M. Dolg

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn  
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

überführt. Die Anzahl der bekannten Strukturtypen nimmt mit der Atommasse der Elemente zu. Vom Schwefel sind nur drei homoatomare Kationen  $S_4^{2+}$ ,<sup>[2]</sup>  $S_8^{2+}$ ,<sup>[3]</sup> und  $S_{19}^{2+}$ ,<sup>[4]</sup> strukturell charakterisiert, vom Tellur kennt man dagegen über ein Dutzend ring- und kettenförmige Spezies. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei den Elementen der fünften Hauptgruppe. Während es von Antimon nur Hinweise auf die Existenz von  $Sb_5^{3+}$ ,<sup>[5]</sup> gibt, wurden von Bismut die Clusterionen  $Bi_5^{3+}$ ,<sup>[6]</sup>  $Bi_8^{2+}$ ,<sup>[7]</sup> und  $Bi_9^{5+}$ ,<sup>[8]</sup> in Form ihrer Chloroaluminate, Hexachlorozirconate und -hafnate sowie  $Bi_5^{2+}$  und  $Bi_6^{2+}$  in der Struktur des Subbromids  $Bi_{34}Ir_3Br_{37}$  charakterisiert.<sup>[9]</sup>

Wie kein anderes Element ist Tellur in der Lage, neben homonuclearen Teilchen auch heteronucleare Polykationen zu bilden. Man kennt eine ganze Reihe gemischter Cluster, welche die leichteren Chalkogene Selen und Schwefel enthalten, z.B.  $Te_4Se_3^{2+}$ ,<sup>[10]</sup> und  $Te_3S_3^{2+}$ .<sup>[11]</sup> Über gemischte Polykationen außerhalb der Elementkombinationen Te/Se und Te/S war bisher nicht berichtet worden. Da sowohl bismuthhaltige wie auch tellurhaltige Polykationen aus  $Na[AlCl_4]/AlCl_3$ -Schmelzen erhalten werden können, unternahmen wir Versuche, gemischte polykationische Bi/Te-Cluster zu synthetisieren.

Aus elementarem Te, Bi sowie  $TeCl_4$  und  $BiCl_3$  bilden sich in einer  $Na[AlCl_4]/AlCl_3$ -Schmelze schwarze Kristalle von  $Bi_4Te_4[AlCl_4]_4$  **1**. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass **1** aus  $Bi_4Te_4^{4+}$ - und Tetrachloroaluminat-Ionen besteht (Abbildung 1). Die Kationen haben die kristallographische Symmetrie  $S_4$  und die Gestalt eines wenig verzerrten Würfels, dessen Ecken abwechselnd von Bi- und Te-Atomen besetzt sind (Abbildung 2). Die beiden leicht verschiedenen Bi-Te-Bin-

verzerrte tetraedrische Gestalt, was sich in Bindungslängen von 210.4(4) bis 216.0(3) pm und Winkel, die von 103.5(1) bis 114.3(2) $^\circ$  reichen, ausdrückt.

Starke Kation-Anion-Wechselwirkungen sind ein typisches Merkmal von Strukturen mit nackten, geladenen Clustern. Solche Wechselwirkungen treten auch in der Struktur von **1** auf. Die Bi- und Te-Atome des Kations sind durch fünf bzw. sechs Cl-Atome der benachbarten Chloroaluminat-Ionen bis zu der willkürlich gewählten Grenze von 400 pm koordiniert. Die Bi-Cl-Abstände beginnen bei 305 pm und sind damit signifikant kürzer als die Te-Cl-Abstände, die erst bei 367 pm beginnen. Dies spricht für eine geringere positive Ladung auf den Te-Atomen, was wegen der höheren Elektronegativität des Te gegenüber Bi erwartet wird.

Für das  $Bi_4Te_4^{4+}$ -Ion lässt sich eine einfache Lewis-Valenzstrichformel aufstellen (Schema 1). Von jedem Atom geht eine kovalente Bindung entlang der Würfelkanten aus, weiterhin trägt jedes Atom ein nichtbindendes Elektronenpaar. Zur Deutung der Formalladungen kann das Zintl-Klemm-Konzept angewandt werden.

Jedes Atom ist dreibindig; für Bi als Element der fünften Hauptgruppe bedeutet dies Neutralität, für Te als Element der sechsten Hauptgruppe den Übergang in ein Pseudoelement der fünften Hauptgruppe mit einer positiven Ladung.  $Bi_4Te_4^{4+}$  gehört demnach zu den elektronenpräzisen Clustern. Auffällig ist, dass sich  $Bi_4Te_4^{4+}$  mit seiner Würfelgestalt strukturell von den homoatomaren Bi-Polykationen  $Bi_5^{2+}$  (quadratische Pyramide),  $Bi_5^{3+}$  (trigonale Bipyramide),  $Bi_6^{2+}$  (Oktaeder),  $Bi_8^{2+}$  (quadrisches Antiprisma) und  $Bi_9^{5+}$  (dreifach überdachtes trigonales Prisma) prinzipiell unterscheidet, da die Tendenz zur Bildung von Deltaedern, die mit den Wade-Regeln gedeutet werden können, bei  $Bi_4Te_4^{4+}$  mit einem

Polyeder, der nur durch Vierecksflächen begrenzt ist, nicht fortgesetzt wird.

Zur Klärung dieser Fragen führten wir quantenchemische Ab-initio-Untersuchungen basierend auf der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2), gradientenkorrigerter Dichtefunktionaltheorie (DFT), relativistischen, energiekonsistenten Ab-initio-Pseudopotentialen (PP) und Rumpfpolarisierungspotentialen (CPP) mit den Programmpaketen TURBOMOLE<sup>[13]</sup> und MOLPRO<sup>[14]</sup> durch. Die

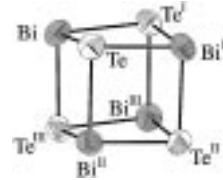
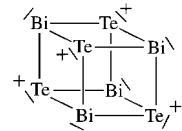


Abbildung 2. Das  $Bi_4Te_4^{4+}$ -Ion in der Struktur von **1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 90%. Die hochgestellten römischen Ziffern geben folgende Symmetrieeoperationen an: I:  $-x, -y+1, z$ ; II:  $y-\frac{1}{2}, -x+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ ; III:  $-y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ .



Schema 1. Lewis-Valenzstrichformel für das  $Bi_4Te_4^{4+}$ -Ion.

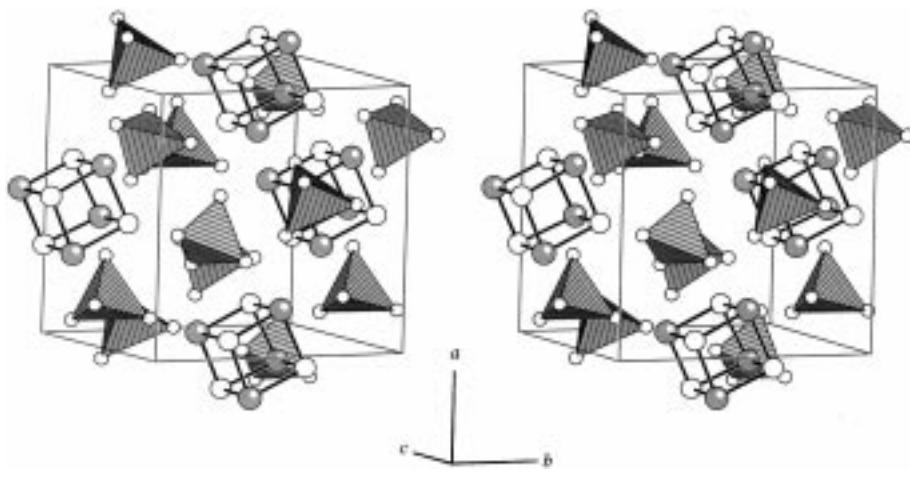


Abbildung 1. Die Elementarzelle von  $Bi_4Te_4[AlCl_4]_4$  **1** (Stereobild). Die  $[AlCl_4]^-$ -Ionen sind als Tetraeder dargestellt.

dungslängen betragen 294.9(1) und 301.7(1) pm und sind damit kürzer als die Bi-Bi-Bindungen in den homoatomaren Polybismutkationen, wo sie zwischen 307 und 328 pm betragen, liegen aber noch im Bereich der Te-Te-Bindungen in Polytellurkationen. So werden im strukturell verwandten  $Te_8^{4+}$ ,<sup>[12]</sup> Te-Te-Bindungen zwischen 274 und 301 pm gefunden. Die Winkel im Kation von **1** liegen zwischen 87.70(2) und 92.25(1) $^\circ$  und unterstreichen die nur wenig verzerrte Würfelform. Die Tetrachloroaluminat-Ionen haben eine geringfügig

Strukturoptimierung führte für  $\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$  zur höheren  $T_d$ -Symmetrie. Die PP/CPP/MP2-Rechnungen am freien unverzerrten Kation ergeben eine Bi-Te-Bindungslänge von 297.8 pm und die Winkel Bi-Te-Bi 86.13° bzw. Te-Bi-Te 93.71°. Die entsprechenden PP/DFT-Rechnungen ohne Einschluss der Rumpfpolarisation liefern Bindungslängen von 304.1 pm und Winkel von 87.8° für Bi-Te-Bi und 92.2° für Te-Bi-Te. Der Grund für die Verzerrung zur  $S_4$ -Symmetrie ist in den Kation-Anion-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **1** zu suchen. Die sich aus den 32 s- und p-Valenzorbitalen ergebenden Molekülorbitalschemata von  $\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$  und  $\text{Bi}_8^{2+}$  sind in Abbildung 3 wiedergegeben.

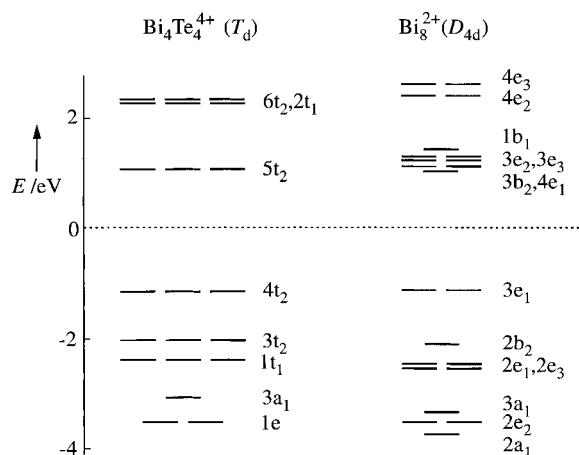


Abbildung 3. MO-Schemata der  $T_d$ - und  $D_{4d}$ -symmetrischen Cluster  $\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$  und  $\text{Bi}_8^{2+}$ . Sämtliche MOs unterhalb der Fermi-Energie (gestrichelte Linie) sind vollständig besetzt, die übrigen sind leer. a und t bezeichnen nichtentartete Orbitale, e und t zwei- und dreifach entartete. Die energetisch tiefsten MOs sind die acht  $s^2$ -Schalen. Es sind jedoch nur solche MOs dargestellt, die sich aus den p-Valenzorbitalen ergeben. Das Nullniveau wurde auf die Fermi-Energie in die Mitte zwischen HOMO und LUMO gelegt, da nur so die Orbitalenergien  $E$  der beiden unterschiedlich geladenen Cluster verglichen werden können.

$\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$  hat  $4 \times 5 + 4 \times 6 - 4 = 40$  Valenzelektronen,  $\text{Bi}_8^{2+}$  dagegen nur  $8 \times 5 - 2 = 38$ . Ein quadratisch-antiprismatischer Cluster mit 38 Valenzelektronen wie  $\text{Bi}_8^{2+}$  hat einen stabilen geschlossenschaligen Grundzustand mit einem großen HOMO-LUMO-Abstand. Durch Zugabe von zwei Elektronen würde ein hypothetischer, zu  $\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$  isoelektronischer, ungeladener  $\text{Bi}_8$ -Cluster mit  $D_{4d}$ -Symmetrie entstehen, in dem die fast energiegleichen LUMOs mit b- bzw. e-Symmetrie besetzt wären. Dies führt zu einer Jahn-Teller-Verzerrung erster oder zweiter Ordnung. Dagegen hat ein neutraler  $\text{Bi}_8$ -Cluster mit 40 Elektronen und Würfelstruktur in  $O_h$ -Symmetrie eine geschlossenschalige Grundzustandskonfiguration mit großem HOMO-LUMO-Abstand, bei dem das Entfernen von zwei Elektronen aus dem dreifach entarteten HOMO wiederum zu einer Jahn-Teller-Verzerrung führt. In einem würfelförmigen 38-Elektronencluster oder einem quadratisch-antiprismatischen 40-Elektronencluster wäre also der HOMO-LUMO-Abstand und die Stabilität verringert. Dieses Prinzip der strukturbestimmenden Wirkung der Anzahl der Valenzelektronen wird durch das kürzlich entdeckte Zintl-Anion  $\text{Sn}_8^{6-}$  bestätigt, welches mit seinen 38 Valenzelektronen isoelektronisch zu  $\text{Bi}_8^{2+}$  und ebenfalls quadratisch-

antiprismatisch gebaut ist.<sup>[15]</sup> Die Partialladungen in  $\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$  können auf verschiedenen Wegen berechnet werden. Eine Mulliken-Populationsanalyse der Kohn-Sham-Wellenfunktion liefert Partialladungen von +0.74 auf Bi und +0.26 auf Te. Eine alternative Analyse nach Roby und Davidson ergibt mit +0.68 für Bi und +0.32 für Te sehr ähnliche Werte. Die Betrachtung der Ladungsschwerpunkte der nach Foster und Boys lokalisierten Orbitale zeigt, dass sowohl Bi als auch Te ein inertes Elektronenpaar tragen. Die Bi-Te-Einfachbindung ist im Verhältnis 3:2 leicht in Richtung Te polarisiert. Daraus ergeben sich die Oxidationszahlen +0.6 für Bi und +0.4 für Te. Die beobachtete alternierende Anordnung der Atome auf den Würfelecken in  $\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$  führt zur maximalen Zahl von Wechselwirkungen zwischen Atomen verschiedener Elektronegativitäten und somit zu einem stabilisierenden höheren ionischen Beitrag in den kovalenten Bi-Te-Bindungen. Das hypothetische  $P_8$ , ein Dimerisierungsprodukt von  $P_4$ , ist ebenfalls ein 40-Valenzelektronencluster. Über mehrere Jahre war die Struktur von  $P_8$  Gegenstand einer Reihe von theoretischen Arbeiten mit teilweise widersprüchlichen Resultaten. Die cuban- und die cuneananaloge Struktur wurden jedoch stets als die energiegünstigsten Formen berechnet.<sup>[16]</sup> Diese Resultate finden mit der hier erstmals gefundenen würfelförmigen Struktur eines 40-Valenzelektronenclusters eine eindrucksvolle Bestätigung.

### Experimentelles

$\text{BiCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{AlCl}_3$  wurden durch Sublimation gereinigt, die Elemente Bi und Te in handelsüblicher Form eingesetzt,  $\text{NaCl}$  wurde im Vakuum bei 140°C getrocknet. In eine Ampulle aus Duranglas wurden 100.4 mg (0.48 mmol) Bi, 91.8 mg (0.72 mmol) Te, 75.6 mg (0.24 mmol)  $\text{BiCl}_3$ , 264 mg (1.98 mmol)  $\text{AlCl}_3$  und 10.5 mg (0.18 mmol)  $\text{NaCl}$  gefüllt. Die Ampulle wurde evakuiert, zugeschmolzen und 6 d in einem horizontalen Rohrofen auf 130°C erhitzt, danach mit 20  $\text{K}\text{h}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine prinzipielle Schwierigkeit bei Reaktionen in Chloroaluminatschmelzen liegt in der Erstarrung der Schmelze unterhalb von etwa 80°C, wodurch die ausgeschiedenen Kristalle eingeschlossen werden. Um dies zu vermeiden, wurde die Ampulle in einer Argonatmosphäre geöffnet, die erkaltete Schmelze in einem mit Argon gefülltem Handschuhkasten mit einem elektrisch geheizten Sandbad bei 150°C erneut aufgeschmolzen und die Kristalle mechanisch getrennt. Kristalle von **1** sind schwarz und meist verwachsen, die begrenzenden Flächen sind sechs- und rechteckig. **1** wird in einer Ausbeute von ca. 10% isoliert. Die chemische Zusammensetzung wurde durch energiedispersive Röntgenfluoreszenz bestimmt. Kristalle von **1** sind hydrolyseempfindlich und wurden für die Strukturuntersuchungen in Glaskapillaren eingeschmolzen.

Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallabmessungen  $0.18 \times 0.14 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , Kristallsystem tetragonal, Raumgruppe  $I\bar{4}$  (Nr. 82), Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ),  $T = 293(2) \text{ K}$ ,  $a = 1227.26(6)$ ,  $c = 1145.35(7) \text{ pm}$ ,  $V = 1725.09(16) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.892 \text{ g cm}^{-3}$ , Messbereich  $6.64^\circ < 2\Theta < 54.94^\circ$ , 46 386 gemessene Reflexe, 1981 unabhängige Reflexe, Gütefaktor der Mittelung  $R_{\text{int.}} = 0.091$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97<sup>[17]</sup>), Strukturvereinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome, 64 Parameter, Absorptionskoeffizient  $250 \text{ cm}^{-1}$ , numerische Absorptionskorrektur (HABITUS<sup>[18]</sup>), Gütefaktoren  $R(|F|) = 0.027$ ,  $R(F^2) = 0.067$  (SHELXL-97<sup>[19]</sup>), Flack-Parameter  $x = 0.025(5)$ , max./min. Restelektronendichte  $+1.60 \times 10^{-6} / -2.00 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411714 angefordert werden.

Eingegangen am 6. Februar 2001 [Z16567]

- [1] N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *From Atoms to Polymers, Isoelectronic Analogies* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, 1989, S. 53–108; S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* 2000, 197, 397–481; J. Beck, *Coord. Chem. Rev.* 1997, 163, 55–70.
- [2] J. Passmore, G. Sutherland, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1980, 330–331.
- [3] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 2781–2784.
- [4] R. C. Burns, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1423–1439; R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. E. Vekris, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1989, 45, 1847–1853.
- [5] S. Ulvenlund, K. Stahl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 223–230.
- [6] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1968, 7, 198–208.
- [7] J. Beck, C. J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* 1996, 129, 1219–1226.
- [8] J. D. Corbett, A. Hershaft, *Inorg. Chem.* 1963, 2, 979–985.
- [9] M. Ruck, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1998, 624, 521–528.
- [10] J. Beck, T. Schlörb, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1997, 124, 125–305.
- [11] R. J. Gillespie, W. Luk, E. Maharajh, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 892–896.
- [12] J. Beck, G. Bock, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2739–2741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2559–2561.
- [13] TURBOMOLE, Version 4: M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 104–111; R. Ahlrichs, M. Baer, M. Häser, H. Horn, C. Koelman, *Chem. Phys. Lett.* 1989, 162, 165–169.
- [14] MOLPRO, Version 96.4; MOLPRO ist ein Paket von Ab-initio-Programmen und wurde geschrieben von H.-J. Werner und P. J. Knowles mit Beiträgen von R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni und T. Thorsteinsson.
- [15] S. Bobev, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* 2000, 112, 4274–4276; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 4108–4110.
- [16] B. M. Gimarc, D. S. Warren, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1850–1856; M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 4503–4506; R. H. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 7260–7264; G. Trinquier, J.-P. Daudey, N. Komiha, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 7210–7212.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, 1997.
- [18] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS, Universitäten Karlsruhe und Gießen, 1993.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, 1997.

## Chemoenzymatisch-chemische Synthese eines (2-3)-Sialyl-T-Threonin-Bausteins und dessen Einsatz in der Synthese der N-terminalen Sequenz von Leukämie-assoziiertem Leukosialin (CD43)\*\*

Nicole Bézay, Gregor Dudziak, Andreas Liese und Horst Kunz\*

Professor Dieter Hoppe zum 60. Geburtstag gewidmet

In Synthesen polyfunktioneller Natur- und Wirkstoffe können enzymatische Reaktionen eine große Hilfe sein. Das gilt in besonderem Maße für Synthesen von Oligosacchariden und deren Glycokonjugaten, da mit Hilfe von Glycosyltransferasen<sup>[1]</sup> und Glycosidasen<sup>[2]</sup> nicht nur zahlreiche Schutzgruppenmanipulationen vermieden, sondern die glycosidischen Verknüpfungen in der Regel auch regio- und stereoselektiv hergestellt werden können. Mit Erfolg sind enzymatische Verlängerungen der Saccharidketten insbesondere zur Gewinnung von Sialinsäure enthaltenden Oligosacchariden und Glycopeptiden verwendet worden, wobei diese enzymatischen Reaktionen den Abschluss der gesamten Synthese bilden.<sup>[3]</sup> Wenn jedoch die enzymatisch synthetisierten Sialylglycokonjugate als Bausteine in weiterführenden chemischen Synthesen, z. B. von Glycopeptiden, eingesetzt werden sollen, dann müssen die zahlreichen funktionellen Gruppen derselben mit selektiv entfernbaren Schutzgruppen blockiert werden.

Wie dieses Problem gelöst werden kann, beschreiben wir hier am Beispiel der Synthese einer N-terminalen Glycopeptidsequenz aus Leukosialin (CD43) mit der (2-3)-Sialyl-T-Antigen-Saccharidseitenkette. Leukosialin<sup>[4]</sup> mit dem tumorassoziierten Sialyl-T-Antigen [Neu5Ac( $\alpha$ 2→3)Gal- $(\beta$ 1→3)GalNAc( $\alpha$ 1→O)Ser/Thr] wird auf Leukozyten von Patienten mit Akuter Myeloischer Leukämie<sup>[5]</sup> und mit anderen aberranten Kohlenhydraten auch auf Colon-Karzinomzellen<sup>[6]</sup> gefunden. Die (2-3)-Sialyl-T-Struktur wurde zudem als Antigen auf Brustkrebszelllinien nachgewiesen.<sup>[7]</sup> Glycopeptide mit (2-3)-Sialyl-T-Struktur sind daher wie die regiosomeren (2-6)-Sialyl-T-Antigen-Analoga<sup>[8]</sup> und die Sialyl-T<sub>N</sub>-Antigen-Glycopeptide<sup>[9]</sup> für die Entwicklung von Antitumor-Vakzinen interessant.

Die chemische Synthese von Sialyl-T-Antigen-Threonin-Konjugaten<sup>[10]</sup> erfordert viele Schutzgruppenmanipulationen und drei stereoselektive Glycosylierungen, unter denen die Sialosidsynthese besonders anspruchsvoll ist. Die chemoen-

[\*] Prof. Dr. H. Kunz, Dr. N. Bézay  
Institut für Organische Chemie  
Universität Mainz  
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-3924786  
E-mail: hokunz@mail.uni-mainz.de  
Dr. G. Dudziak, Dr. A. Liese  
Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Biotechnologie  
52425 Jülich (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Stiftung „Rheinland-Pfalz für Innovation“ und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.