

bekannt ist, fehlt noch eine Zuordnung für das hinzugekommene chirale Acetal-C-Atom im Achtring (C-7).

Die Messung des Kern-Overhauser-Effektes (NOE) bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz von 7-H von (1) ergibt nur bei 2'-H eine deutliche Steigerung der Signalintensität. Führt man das gleiche Experiment an (2) durch, so wird die Signalintensität von 3-H verstärkt. Sättigung von 3-H in (2) gibt wie erwartet einen deutlichen Kern-Overhauser-Effekt bei 7-H und auch einen noch merklichen bei 1'-H. Damit kommt Verbindung (1) eine C-7-(S)-Chiralität zu, während (2) das (R)-Diastereomer ist.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] der Verbindungen (1) und (2).

Verb.	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	6a/6b	1',2'	2',3'	3',4'	4',5'	5',6a'	5',6b'	6a',6b'
(1)	8.2	9.2	7.8	9.8	4.2	2.6	—	8.8	9.8	9.4	9.4	10.3	4.8	10.3
(2)	8.0	9.9	8.8	9.5	—	—	—	8.8	9.5	9.5	9.5	10.4	5.2	10.4

Wie man den Kopplungskonstanten (Tabelle 2) entnehmen kann, liegt in (1) und (2) der nicht-reduzierende Glucosering, der mit dem ankondensierten 1,3-Dioxanring ein *trans*-Trioxadekalin-System bildet, in einer  $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation vor. Allein die Kopplungskonstante  $J_{1',2'}$  (8.8 Hz) ist größer als bei normalen Disacchariden des Cellobiosetyps, was möglicherweise auf den ankondensierten Achtring zurückgeht. Auch der reduzierende Glucosering weist eindeutig eine  $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation auf, wobei hier nur in (1) eine etwas erniedrigte Transdialixalkopplungskonstante  $J_{3,4} = 7.8$  Hz auffällt.

Nach Betrachtungen an Dreiding-Modellen kann damit sowohl in (1) als auch in (2) das 1,3,6-Trioxacyclooctan-Strukturelement in vertwisteten Konformationen starr oder in „Wannen-Sessel“-Konformationen flexibel vorliegen, während Schmetterlings-, „Wannen-Wannen“- oder Kronen-, „Sessel-Sessel“-Konformationen<sup>[5]</sup> nicht in Frage kommen. Bei der Bestimmung der relativen Lage  $\beta,1 \rightarrow 4$ -verknüpfter Saccharide ergaben sich die Torsionswinkel 1'-H, C-1', C-4, O-4 ( $\Theta_1$ ) und C-1', O-4, C-4, 4-H ( $\Theta_2$ ) zu  $\Theta_1 = 120^\circ$  und  $\Theta_2 = 30^\circ$ <sup>[6]</sup>. Für (1) misst man am Modell der „Wannen-Sessel“-Konformation  $\Theta_1 \approx 0^\circ$  und  $\Theta_2 \approx 150^\circ - 180^\circ$ , was ein recht gestrecktes Molekül erwarten lässt. Bei (2) finden sich entsprechend Torsionswinkel  $\Theta_1 \approx 150^\circ - 180^\circ$  und  $\Theta_2 \approx 0^\circ$ , wobei ein sichelförmig gebogenes Molekül resultiert, was auch durch die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> bestätigt wird.

Das Achtring-System der Isomeren (1) und (2) nimmt somit, bedingt durch die in Sesselkonformationen festgelegten Saccharidmoleküle, jeweils eine „Sessel-Wannen“- oder eine „Wannen-Sessel“-Konformation ein.

Eingegangen am 9. Februar 1978 [Z 940]

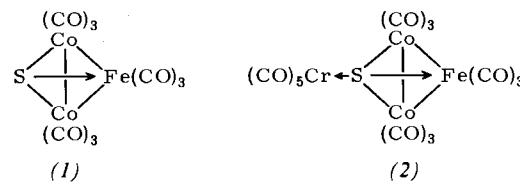
- [1] P. J. Garegg, L. Maron, C. G. Swahn, Acta Chem. Scand. 26, 518 (1972); P. J. Garegg, C. G. Swahn, ibid. 26, 3895 (1972).
- [2] J. Thiem, Carbohydr. Res., im Druck; und unveröffentlicht.
- [3] (1), farblose Nadeln,  $F_p = 177-179^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -18.4^\circ$  ( $c = 1.01$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); (2), farblose Quader,  $F_p = 214-217^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -12.7^\circ$  ( $c = 0.76$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); (3), feine farblose Nadeln,  $F_p = 255-257^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +27.3^\circ$  ( $c = 0.85$ , Aceton); Methyl-2,3,3'-tri-O-acetyl-2',6:4',6-di-O-benzyliden- $\beta$ -D-cellobiosid.
- [4] R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, D. E. Phelps, J. Chem. Phys. 48, 3831 (1968); R. Freeman, H. D. W. Hill, ibid. 51, 3140 (1969).
- [5] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison: Conformational Analysis. Interscience, New York 1965, S. 210.
- [6] R. Potenza, Jr., A. J. Hopfinger, Carbohydr. Res. 40, 325 (1975); 46, 67 (1976).
- [7] K.-H. Klaska, J. Thiem, noch unveröffentlicht.

## $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ , ein metallorganischer Donor-Acceptor-Komplex<sup>[\*\*]</sup>

Von Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp<sup>[\*]</sup>

Während in den Festkörperstrukturen der Metallsulfide die Schwefelionen zumeist von vier oder sechs Metallionen umgeben sind, sind bei den kovalenten Komplexen sechsfach metallkoordinierte Schwefelatome unbekannt und vierfach metallkoordinierte Schwefelatome sehr selten<sup>[1]</sup>. Als Begründung dafür ließe sich annehmen, daß in einer kovalenten tetraedrischen  $\text{SM}_4$ -Anordnung zwei der vier Metall-Schwefel-Bindun-

gen formal Donor-Acceptor-Bindungen sein müssen, was zur Anhäufung positiver Ladung am Schwefel führen würde. Dagegen spricht, daß Komplexe mit  $\text{SM}_3$ -Baueinheiten sehr leicht Elektronen abgeben<sup>[2]</sup>, was sich dadurch erklären läßt, daß die Verknüpfung des Schwefelatoms mit drei elektropositiven Metallatomen eher eine Zunahme negativer Ladungsdichte bewirkt. Für den Komplex (1)<sup>[3]</sup> mit einer formalen Donor-Acceptor(Schwefel-Metall)-Bindung würde ersteres Argument keine, letzteres aber gute Lewis-Base-Eigenschaften vorhersagen.



Unser Experiment stützt die zuletzt genannte Alternative: (1) setzt sich mit einer Lösung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{THF}$  zum neuen

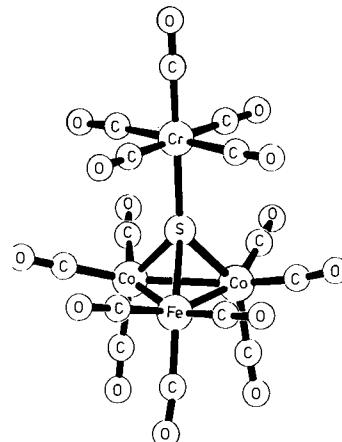


Abb. 1. Molekülstruktur des vierkernigen Komplexes (2). Bindungslängen:  $\text{Co}-\text{Co}$  bzw.  $\text{Fe}-\text{Co} = 255.7 \pm 0.3$  pm,  $\text{Co}-\text{S}$  bzw.  $\text{Fe}-\text{S} = 214.5 \pm 0.5$  pm,  $\text{Cr}-\text{S} = 235.1$  pm. Die Fe- bzw. Co-Atome wurden willkürlich zugeordnet.

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. F. Richter  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Dr. P. Merbach, Erlangen, danken wir für das Massenspektrum.

Vierkernkomplex (2) um. Die Zusammensetzung von (2) ist durch Elementaranalyse und ein EI-Massenspektrum gesichert. Sein IR-Spektrum im CO-Bereich (in Cyclohexan: 2108 w, 2071 m, 2059 s, 2040 m, 2033 w, 1989 m, 1963  $\text{cm}^{-1}$  s) läßt sich aus dem Spektrum für (1)<sup>[3]</sup> und den typischen zwei Banden für einen  $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplex komponieren. Die daher nahegelegte Struktur wurde röntgenographisch bestätigt<sup>[4]</sup> (vgl. Abb. 1). (2) ist der erste uns bekannte Komplex, in dem ein Schwefelatom drei verschiedene Metallatome miteinander verknüpft.

Wie bei der Struktur von (1)<sup>[5a]</sup> sind bei (2) die Eisen- und Cobaltatome kristallographisch ununterscheidbar. Darüber hinaus liegt der Donorkomplex (1) in (2) fast unverändert vor: die Metall-Metall-Bindungslängen sind gleich, und die Metall-Schwefel-Bindungen sind nur um 1 pm geschrumpft. Andererseits ist die Cr—S-Bindung in (2) deutlich kürzer als bei anderen  $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplexen mit Schwefel-Liganden<sup>[6]</sup>. Beide Befunde lassen sich damit interpretieren, daß die S→Cr- $\sigma$ -Donorfunktion eine ebenso starke S←Cr- $\pi$ -Acceptorfunktion hervorruft, was die Cr—S-Bindung verstärkt und den Elektronenhaushalt des „Liganden“ (1) ausgleicht.

Die metallorganische Lewis-Base (1) ist viel weniger reaktiv als die isoelektronische Verbindung  $\text{PCo}_3(\text{CO})_9$ <sup>[7]</sup>, die bei Raumtemperatur schon sich selbst angreift. Der Grund dafür sein, daß das HOMO in (1) nicht dem freien Elektronenpaar am Schwefel entspricht<sup>[5b]</sup>. Dies und der Bindungsausgleich, der sich in der Struktur und dem IR-Spektrum von (2) zeigt, lassen den Schluß zu, daß der Cluster (1) ein Elektronenreservoir mit ähnlichen Qualitäten wie  $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$ <sup>[8]</sup> ist.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer durch Bestrahlung erzeugten Lösung von 0.6 mmol  $(\text{CO})_5\text{Cr}$  in 8 ml Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 280 mg (0.6 mmol) (1) in 25 ml n-Hexan gegeben. Das Gemisch wird sofort auf  $-20^\circ\text{C}$  und dann langsam auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei 190 mg (46 %) schwarzes, im festen Zustand luftbeständiges (2) ausfallen,  $\text{Fp}=107\text{--}109^\circ\text{C}$  (Zers.); in Lösung ist der Donor-Acceptor-Komplex hingegen schon bei Raumtemperatur instabil.

Eingegangen am 10. März 1978 [Z 958]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 22364-22-3 / (2): 66523-73-7 /  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ : 26319-33-5.

- [1] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [2] T. J. Meyer, Prog. Inorg. Chem. 19, 1 (1975).
- [3] S. A. Khattab, L. Marko, G. Bor, B. Marko, J. Organomet. Chem. 1, 373 (1964).
- [4] Monoklin, Cc,  $Z=4$ ;  $a=1394.8(5)$ ,  $b=1239.5(4)$ ,  $c=1273.6(3)$  pm,  $\beta=97.67(3)^\circ$ ; 1406 Reflexe,  $R=0.073$ .
- [5] a) D. L. Stevenson, C. H. Wei, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 93, 6027 (1971); b) C. E. Strouse, L. F. Dahl, ibid. 93, 6032 (1971).
- [6] E. N. Baker, B. R. Reay, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2205; H. G. Raubenheimer, J. C. A. Boeyens, S. Lotz, J. Organomet. Chem. 112, 145 (1976).
- [7] A. Vizi-Orosz, J. Organomet. Chem. 111, 61 (1976).
- [8] B. R. Penfold, B. H. Robinson, Acc. Chem. Res. 6, 73 (1973); D. Seyforth, Adv. Organomet. Chem. 14, 97 (1976).

#### Das erste Oxostannat(II): $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup>

Von Rolf Michael Braun und Rudolf Hoppe<sup>[\*]</sup>

Die Amphoterie von  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ist seit langem bekannt; dennoch wurde bisher kein definiertes Hydroxo- oder Oxostannat(II) beschrieben. Wir haben nun, nach 25jähriger Suche, erst-

[\*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. R. M. Braun

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

mals Einkristalle von  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  erhalten [ $1.1 \text{ KO}_{0.48} + \text{SnO}$ ; durch Stopfen verschlossene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bömbchen,  $550^\circ\text{C}$ , 24 h (Pulver) oder 7 d (Einkristalle), unter Argon].

$\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  sieht als Pulver tiefgelb aus, die plättchenförmigen Einkristalle mit hexagonalem Habitus sind dagegen bräunlich-gelb. An der Luft tritt sofort Hydrolyse ein, wobei schwarzes  $\text{SnO}$  entsteht. Verdünnte Mineralsäuren lösen glatt und ohne Rückstand.

$\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  kristallisiert trigonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe  $\text{R}3\text{-C}_3^4$  mit  $a=6.001$ ,  $c=14.33 \text{ \AA}$ ;  $c/a=2.39$ ,  $Z=3$ . Für  $c/a=\sqrt{6}=2.45$  läge kubische Metrik vor, wie es dem  $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ -Typ entspräche<sup>[2]</sup>. Es ist  $R=4.72\%$  [Vierkreisdiffraktometerdaten, Philips PW 1100, 348 hkl,  $4^\circ \leq \theta \leq 32^\circ$ , Mo-K $\alpha$ ;  $\text{K}^+$  und  $\text{Sn}^{2+}$  anisotrop verfeinert, Absorption nicht berücksichtigt (vgl. Tabelle 1)].

Tabelle 1. Lageparameter [ $\cdot 10^4$ ] und anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$ ] von  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	$U_{11}=U_{22}=2U_{12}$	$U_{33}$	$U_{23}=U_{13}$
$\text{K}^1$	0	0	7445(20)	183(10)	160(50)	0
$\text{K}^2$	0	0	2380(20)	220(10)	120(20)	0
$\text{Sn}^1$	0	0	0	106(5)	135(20)	0
$\text{Sn}^2$	0	0	4802(1)	79(4)	80(20)	0
O	1685(20)	3380(20)	618(10)	380(2)		

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{23}hkb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

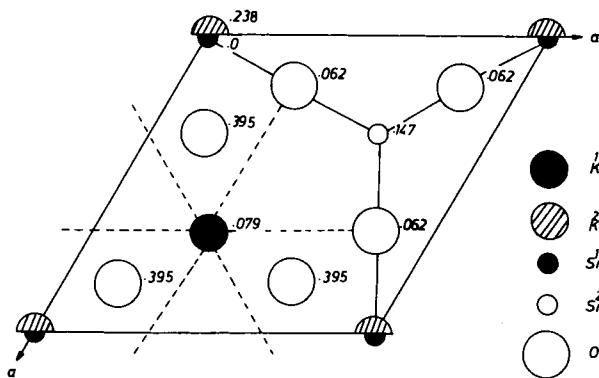


Abb. 1. Teilprojektion der Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  nach [001]; Höhenangaben in Bruchteilen von  $c$ .

Gemäß  $\text{KSnO}_{3/2}$  liegt eine Perowskit-Variante vor, bei der die Hälfte der Anionen gesetzmäßig fehlt. Anders jedoch als bei  $\text{K}\text{PbO}_{3/2}$ , wo der dreidimensionale Verbund des Gerüstes  $\text{PbO}_{3/2}$  erhalten bleibt, findet man hier unerwartet eine Schichtstruktur, in der parallel zur Basis Schichten  $\text{Sn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}^{2+}$  in rhomboedrischer Abfolge gestapelt sind (vgl. Abb. 1). Daher hat  $\text{K}^+$  teils verzerrt-oktaedrische ( $\text{K}^2-\text{O}$ : 2.825, 3.07,  $\text{\AA}$ , je 3 ×), teils fast hexagonal-planare ( $\text{K}^1-\text{O}$ : 3.006, 3.012,  $\text{\AA}$ , je 3 ×) Umgebung. Die Abstände Sn—O betragen 1.96<sub>6</sub> ( $\text{Sn}^1$ ) bzw. 2.09<sub>9</sub>  $\text{\AA}$  ( $\text{Sn}^2$ ), je 3 ×. Die einsamen Elektronenpaare von  $\text{Sn}^1$  und  $\text{Sn}^2$  sind auf  $\text{K}^1$  gerichtet und ergänzen zur Koordinationszahl 8 (hexagonale Bipyramide).

Die Primärstruktur ist also durch zwei Sorten von  $\text{SnO}_3$ -Gruppen der Symmetrie  $\text{C}_{3v}$ , die Sekundärstruktur dadurch bestimmt, daß diese im Verbund Doppelschichten  $\text{Sn}^1\text{O}_3\text{Sn}^2$  bilden, die Tertiärstruktur schließlich durch Stapelung dieser Schichten längs [001]. Dabei ist  $\text{K}^2$ , das die Schichten über  $\text{O}^{2-}$ , wie  $\text{K}^1$ , das diese über die einsamen Elektronenpaare von  $\text{Sn}^{2+}$  verknüpft, zwischen den Schichten eingelagert.

Eingegangen am 13. März 1978 [Z 965]

CAS-Registry-Nummern:  
 $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ : 66523-66-8.