

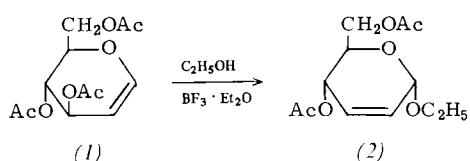
Abb. 1. Halbsesselkonformation der ungesättigten Zucker (1) und (2) im Kristall in stereoskopischer Darstellung. Kristalldaten: (1): Raumgruppe $P_{2},2,2,1$; $Z=4$; Zellkonstanten bei 120 K : $a = 5.2210(7)$, $b = 15.234(2)$, $c = 16.307(1)\text{ \AA}$; (2): Raumgruppe $P_{2},2,2,1$; $Z=4$; $a = 5.3320(4)$, $b = 14.571(1)$, $c = 16.479(2)\text{ \AA}$. - Die Hochauflösungsdatensätze ($2\theta_{\max} = 75^\circ$ für (1) und 80° für (2), monochromatische $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$) sind für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert und wurden nach der ω -Scan-Methode aufgenommen. Die ursprünglichen Kristallstrukturmodelle [6] wurden für (1) bis $R = 0.046$ und $R_w = 0.052$ und für (2) bis $R = 0.041$ und $R_w = 0.048$ (3220 bzw. 3922 Reflexe) verfeinert [7].

Tabelle 1. Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel von (1) und (2).

| Bindungslängen [\AA] | (1) | (2) |
|---------------------------------|---------------|------------|
| C1—C2 | 1.327(2) | 1.506(2) |
| C1—O5 | 1.369(2) | 1.427(2) |
| C2—C3 | 1.500(2) | 1.331(2) |
| Bindungswinkel [$^\circ$] | | |
| C2—C1—O5 | 125.0(1) | 111.9(1) |
| C1—C2—C3 | 121.9(1) | 121.9(1) |
| Diederwinkel [$^\circ$] | | |
| O5—C1—C2—C3 | — 3.2(3) | 12.1(2) |
| C1—C2—C3—C4 | — 13.9(2) | 1.9(2) |
| C2—C3—C4—C5 | 45.8(2) | 17.3(2) |
| C3—C4—C5—O5 | — 65.0(2) | — 50.0(1) |
| C4—C5—O5—C1 | 48.4(2) | 68.1(1) |
| C5—O5—C1—C2 | — 15.1(2) | — 48.0(1) |
| C2—CX—OX—C9 | X=3 — 78.5(2) | — 175.6(1) |
| CX—OX—C9—C10 | X=3 174.6(1) | — 178.3(1) |
| C5—C4—O4—C11 | — 104.7(1) | — 141.4(1) |
| C4—O4—C11—C12 | 178.1(1) | 176.1(1) |
| C4—C5—C6—O6 | — 173.9(1) | 177.1(1) |
| C5—C6—O6—O7 | 152.0(1) | 159.8(1) |
| C6—O6—C7—C8 | 177.7(1) | 171.7(1) |

Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen der letzten signifikanten Ziffer.

O-acetyl- α -D-glucosylbromid mit Zink erhalten^[5] und daraus hergestelltem Ethyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-2-hexenopyranosid (2) durch (Abb. 1, Tabelle 1).



Mit Ausnahme der zur Doppelbindung benachbarten C—O-Esterbindung C3—O3 in (1) (1.454(2) \AA) und C4—O4 in (2) (1.458(2) \AA) haben die Moleküle normale Atomabstände; die beiden Esterbindungen sind um 0.01 \AA länger als in analogen Estergruppen der Zucker. Nach den

Diederwinkel^[8] liegen beide ungesättigte Zucker in Halbsesselform vor. Alle Estergruppen sind *trans*-ständig angeordnet.

Aus dieser Röntgen-Strukturanalyse geht eindeutig hervor, daß die BF_3 -katalysierte Reaktion (1) \rightarrow (2) weitgehend in einer Ebene und stereospezifisch abläuft, da die C-Atome 1–3 sowohl im Edukt als auch im Produkt planar angeordnet sind.

Eingegangen am 8. September 1980,
in veränderter Fassung am 24. April 1981 [Z 928]

- [1] C. L. Stevens, K. Nagarajan, T. H. Haskell, J. Org. Chem. 27, 2991 (1962).
- [2] C. L. Stevens, G. E. Gutowski, C. P. Bryant, R. P. Glinski, O. E. Edwards, G. M. Sharma, Tetrahedron Lett. 1969, 1181.
- [3] J. S. Brimacombe, L. W. Doner, A. J. Rollins, A. K. A. Radhi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 1295.
- [4] R. J. Ferrier, N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 570.
- [5] W. Roth, W. Pigman: Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. 2, Academic Press, New York 1974.
- [6] P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain, J. P. Declercq: Multan 77, A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. University of York 1977.
- [7] J. M. Stewart, P. A. Machin, C. Dickinson, H. Ammon, H. Heck, H. Flack: The X-ray System, Version of 1976. Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, MD.
- [8] W. L. Duax, D. A. Norton: Atlas of Steroid Structures, Vol. 1, Plenum, New York 1975.

Gd₅Cl₉C₂: Struktur mit Metall-Doppeloktaedern und darin eingelagerten C₂-Gruppen

Von Arndt Simon, Eberhard Warkentin und René Masse^[*]

Die Strukturen metallreicher Lanthanoidhalogenide Ln_yX_y ($1 \leq y \leq 2$) sind durch das Vorkommen isolierter und kondensierter Metallcluster charakterisiert^[1]. In Ln₇I₁₂

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. E. Warkentin
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
Dr. R. Masse
Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S.
F-38042 Grenoble Cedex (Frankreich)

(=Ln₆I₁₂·Ln) treten einzelne oktaedrische Ln₆-Cluster auf, die in den metallreicherem Verbindungen zu unendlichen Strängen, Doppelsträngen oder Schichten verknüpft sind.

Bei der Suche nach neuen Verbindungstypen mit kondensierten Clustern fanden wir die Gadoliniumverbindung Gd₅Cl₉C₂, deren Aufbau in zweierlei Hinsicht überrascht: Einerseits liegt ein neuartiger Cluster aus zwei kondensierten Metall-Octaedern vor; andererseits lässt sich bei dieser Verbindung erstmals eine Besetzung der Oktaederzentren in Cluster-Verbindungen von Lanthanoiden nachweisen.

Die Kristallstruktur besteht aus einer dichten Packung quasimolekularer Gd₁₀Cl₁₈(C₂)₂-Cluster (Abb. 1). Das Gerüst des Clusters enthält zwei Gd₆-Oktaeder ($d_{\text{Gd-Gd}} = 321$

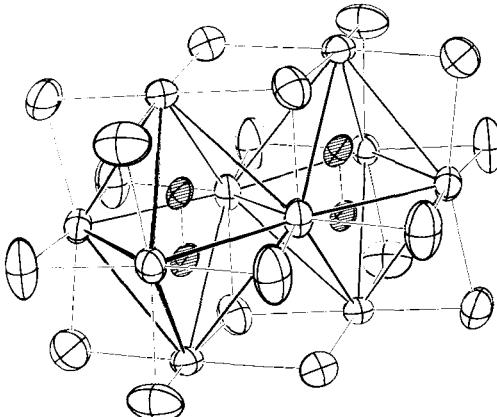


Abb. 1. „Dimerer“ Gd₁₀Cl₁₈C₂-Cluster. Die zum Doppeloktaeder gehörenden Metallatome sind durch starke Linien verbunden, die C₂-Atome sind schraffiert gezeichnet.

bis 409 pm), die über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Die Cl-Atome befinden sich vor den (freien) Oktaederkanten wie in der bekannten M₆X₁₂-Anordnung ($d_{\text{Gd-Cl}} = 261$ bis 326 pm). Damit stellt der Doppel-Cluster den ersten Schritt einer Kondensation von Ln₆X₁₂-Clustern über Oktaederkanten dar, die bei Fortführung der Verknüpfung über trans-Kanten zu einer Reihe der allgemeinen Zusammensetzung Ln_{2+4n}X_{6+6n} führt (n = Zahl der Ln₆-Oktaeder in der Kette). Von dieser Reihe waren bisher nur das Anfangs- (n = 1) und das Endglied (n = ∞) bekannt. Die unendliche Ln₂X₃-Kette ist als Bauelement in den Verbindungen Tb₂Br₃^[2], Er₂I₅^[3] sowie den Strukturen vom Sc₅Cl₈-Typ^[4] enthalten. Die trans-kantenverknüpfte Kette aus M₆X₁₂-Clustern tritt auch in NaMo₄O₆ auf^[5]. Zu dem Cluster Mo₉Y₁₁ (Y = Chalkogen)^[6] mit zwei flächenverknüpften Mo₆Y₈-Clustern ergeben sich enge Beziehungen.

Beide Oktaederzentren im Gd₁₀Cl₁₈-Cluster sind von C₂-Gruppen besetzt. Der Abstand $d_{\text{C-C}} = 146.5$ pm entspricht einer Bindungsordnung zwischen 1 und 2. Die Abstände $d_{\text{Gd-C}}$ betragen 221 pm zu den Oktaederspitzen und 248 bzw. 266 pm zu den Basisatomen. Eine vergleichbare, vom Ethan abgeleitete C₂-Gruppe ($d_{\text{C-C}} = 148$ pm) ist in dem (niedrigsymmetrischen) zwölfatomigen Metallcluster der Verbindung Rh₁₂C₂(CO)₂₅ gefunden worden^[7].

Gd₅Cl₉C₂ wird durch Schmelzelektrolyse von GdCl₃ in einem Graphittiegel (Gd-Anode, 1020 K, 700 mV) als schwarze, beim Zerreiben rötliche Kristalle erhalten^[8]. Die Verbindung kann auch nach 2Gd₂Cl₃ + GdCl₃ + 2C → Gd₅Cl₉C₂ in verschweißten Ta-Kapseln bei 970 K synthetisiert werden. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse^[9a], Röntgenfluoreszenz- und -Strukturanalyse^[9b] gesichert.

Eingegangen am 13. Juli 1981 [Z 931]

- [1] A. Simon, Angew. Chem. 93, 23 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 1 (1981).
- [2] H. Mattausch, A. Simon, unveröffentlicht.
- [3] K. Berroth, A. Simon, J. Less-Common Met. 76, 41 (1980).
- [4] K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc. 100, 5039 (1978).
- [5] C. C. Torardi, R. E. McCarley, J. Am. Chem. Soc. 101, 3963 (1979).
- [6] A. Grüttner, K. Yvon, R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, B. Seeber, Acta Crystallogr. B 35, 285 (1979).
- [7] V. G. Albano, P. Chini, S. Martinengo, M. Sansoni, D. S. Strumolo, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 459.
- [8] R. Masse, A. Simon, Mater. Res. Bull. 16, 1007 (1981).
- [9] a) Für die Elementaranalyse danken wir Dr. A. Meyer, Stuttgart; b) Gd₅Cl₉C₂ kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), $a = 918.2(3)$, $b = 1612.0(5)$, $c = 1288.6(4)$ pm, $\beta = 119.86(2)$ °, $Z = 4$; $R = 0.026$ für 3539 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

[Fe₃S(S₂C₁₀H₁₂)₃]²⁻: Die erste synthetische dreikernige Eisen-Schwefel-Clusterverbindung

Von Gerald Henkel, Wolfgang Tremel und Bernt Krebs^[*]

Vorläufige Ergebnisse einer Röntgen-Strukturanalyse von Stout et al.^[1] sowie Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen von Emptage et al.^[2] an einem erstmals von Shehna^[3] sowie Yoch und Arnon^[4] vor etwa 10 Jahren beschriebenen ferredoxinartigen Eisen-Schwefel-Protein („Eisen-Schwefel-Protein III“) aus *A. vinelandii* lassen vermuten, daß das Zentrum mit dem niedrigen Redoxpotential von –420 mV einen neuartigen dreikernigen Clustertyp repräsentiert.

Stout et al.^[1] interpretieren diesen Cluster als 3Fe-3S-Zentrum, dessen Struktur von der dimeren Fe₂S₂-Einheit der 2Fe-2S-Ferredoxine durch Einschub einer verzerrt-planaren FeS₄-Gruppe abgeleitet werden kann.

Wir berichten über einen neuen dreikernigen Eisen-Schwefel-Cluster mit tetraedrischer Koordination der Fe-Atome, welcher als Anion Fe₃S(SRS)₃²⁻ in der Verbindung [(C₂H₅)₂N]₂[Fe₃S₇C₁₀H₃₆]₂·CH₃OH (1) erstmals isoliert werden konnte und dem bisher noch nicht bekannten mittleren Glied in der Reihe der tetraedrisch koordinierten Fe-S-Clusterverbindungen (Fe_nS_{4+n})²⁻ (n = 2, 3, 4) mit cubanaloger Struktur des Endglieds entspricht.

Die Verbindung (1) wird durch Reaktion von 1,2-Bis(mercaptomethyl)-4,5-dimethylbenzol und Natriummethanolat mit Eisen(III)-chlorid und *p*-Thiokresol in wasserfreiem Methanol bei anschließender Fällung mit (C₂H₅)₄NCl als schwarzbraune Kristalle erhalten.

Die Struktur von (1) wurde aus Einkristall-Diffraktometerdaten (Syntex P2₁, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2θ-θ-Scan, 4016 symmetrieeabhängige Reflexe, $2\theta_{\max} = 44$ °, $T = -133$ °C) bestimmt und bis $R = 0.068$ verfeinert (Abb. 1). (1) kristallisiert mit zwei Formeleinheiten in der triklinen Raumgruppe P1 mit den bei –133 °C bestimmten Gitterkonstanten $a = 10.226(3)$, $b = 16.505(4)$, $c = 16.777(5)$ Å, $\alpha = 81.97(3)$, $\beta = 73.69(3)$, $\gamma = 86.59(3)$ °.

Der Aufbau des Fe-S-Zentrums leitet sich aus der Fe₄S₄(SR)₄-Cubanstruktur durch Nichtbesetzung einer der vier Tetraederpositionen des Eisens ab. Die Fe-Atome bilden ein vollständig gebundenes Dreieck und sind jeweils verzerrt tetraedrisch von einem „anorganischen“ S-Atom, das alle drei Fe-Atome verbrückt, und weiteren drei Mercapto-S-Atomen umgeben, von denen zwei leicht asymmetrische Brücken zu den benachbarten Fe-Atomen bilden.

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. W. Tremel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster