

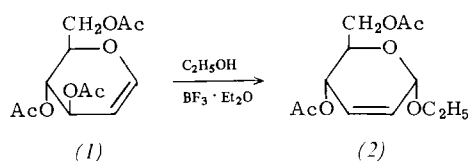
Abb. 1. Halbsesselkonformation der ungesättigten Zucker (1) und (2) im Kristall in stereoskopischer Darstellung. Kristalldaten: (1): Raumgruppe $P2_12_12_1$; $Z=4$; Zellkonstanten bei 120 K: $a=5.2210(7)$, $b=15.234(2)$, $c=16.307(1)$ Å; (2): Raumgruppe $P2_12_12_1$; $Z=4$; $a=5.3320(4)$, $b=14.571(1)$, $c=16.479(2)$ Å. – Die Hochauflösungsdatensätze ($2\theta_{\text{max}}=75^\circ$ für (1) und 80° für (2), monochromatische $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.71069$ Å) sind für Lorentz- und Polarisierungseffekte 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 [Å]	(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 [°]		
C2—C1—O5	125.0(1)	111.9(1)
C1—C2—C3	121.9(1)	121.9(1)
Diederwinkel [°]		
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) X=1
CX—OX—C9—C10	X=3 174.6(1)	– 178.3(1) X=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-dideoxy- 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) Å) und C4—O4 in (2) (1.458(2) Å) haben die Moleküle normale Atomabstände; die beiden Esterbindungen sind um 0.01 Å länger als in analogen Estergruppen der Zucker. Nach den

Diederwinkeln^[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)→(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 LnX_y ($1 \leq y \leq 2$) sind durch das Vorkommen isolierter und kondensierter Metallcluster charakterisiert^[1]. In Ln_7I_{12}

[*] 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)

(= $\text{Ln}_6\text{I}_{12}\cdot\text{Ln}$) treten einzelne oktaedrische Ln_6 -Cluster auf, die in den metallreicheren Verbindungen zu unendlichen Strängen, Doppelsträngen oder Schichten verknüpft sind.

Bei der Suche nach neuen Verbindungstypen mit kondensierten Clustern fanden wir die Gadoliniumverbindung $\text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$, deren Aufbau in zweierlei Hinsicht überrascht: Einerseits liegt ein neuartiger Cluster aus zwei kondensierten Metall-Oktaedern 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 $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}(\text{C}_2)_2$ -Cluster (Abb. 1). Das Gerüst des Clusters enthält zwei Gd_6 -Oktaeder ($d_{\text{Gd}-\text{Gd}} = 321$

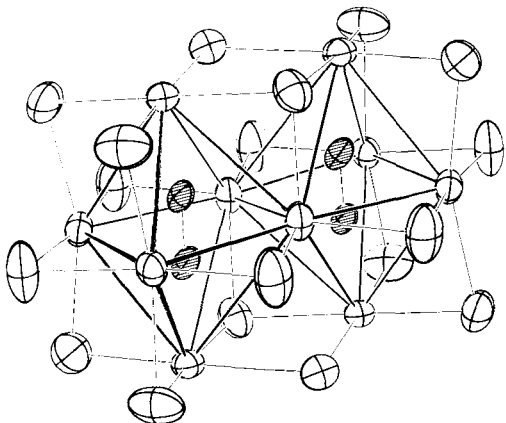


Abb. 1. „Dimerer“ $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ -Cluster. Die zum Doppeloktaeder gehörenden Metallatome sind durch starke Linien verbunden, die C-Atome sind schraffiert gezeichnet.

bis 409 pm), die über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Die Cl-Atome befinden sich vor den (freien) Oktaederkanten wie in der bekannten M_6X_{12} -Anordnung ($d_{\text{Gd}-\text{Cl}} = 261$ bis 326 pm). Damit stellt der Doppel-Cluster den ersten Schritt einer Kondensation von Ln_6X_{12} -Clustern über Oktaederkanten dar, die bei Fortführung der Verknüpfung über *trans*-Kanten zu einer Reihe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ln}_{2+4n}\text{X}_{6+6n}$ führt (n = Zahl der Ln_6 -Oktaeder in der Kette). Von dieser Reihe waren bisher nur das Anfangs- ($n = 1$) und das Endglied ($n = \infty$) bekannt. Die unendliche Ln_2X_3 -Kette ist als Bauelement in den Verbindungen Tb_2Br_3 ^[2], Er_4I_3 ^[3] sowie den Strukturen vom Sc_3Cl_8 -Typ^[4] enthalten. Die *trans*-kantenverknüpfte Kette aus M_6X_{12} -Clustern tritt auch in NaMo_4O_6 auf^[5]. Zu dem Cluster Mo_6Y_{11} (Y = Chalkogen)^[6] mit zwei flächenverknüpften Mo_6Y_8 -Clustern ergeben sich enge Beziehungen.

Beide Oktaederzentren im $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}$ -Cluster sind von C_2 -Gruppen besetzt. Der Abstand $d_{\text{C}-\text{C}} = 146.5$ pm entspricht einer Bindungsordnung zwischen 1 und 2. Die Abstände $d_{\text{Gd}-\text{C}}$ betragen 221 pm zu den Oktaederspitzen und 248 bzw. 266 pm zu den Basisatomen. Eine vergleichbare, vom Ethan abgeleitete C_2 -Gruppe ($d_{\text{C}-\text{C}} = 148$ pm) ist in dem (niedrigsymmetrischen) zwölffatomigen Metallcluster der Verbindung $\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}$ gefunden worden^[7].

$\text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$ wird durch Schmelzelektrolyse von GdCl_3 in einem Graphittiegel (Gd-Anode, 1020 K, 700 mV) als schwarze, beim Zerreiben rötliche Kristalle erhalten^[8]. Die Verbindung kann auch nach $2\text{Gd}_2\text{Cl}_3 + \text{GdCl}_3 + 2\text{C} \rightarrow \text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$ 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. Maita, A. Simon, unveröffentlicht.
- [3] K. Berthel, 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. Grütner, K. Yvon, R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, B. Seaber, 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) $\text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14), $a = 918.2(3)$, $b = 1612.0(5)$, $c = 1288.6(4)$ pm, $\beta = 119.86(2)^\circ$, $Z = 4$; $R = 0.026$ für 3539 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

$[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12})_3]^{2-}$: 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 Shethna^[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 $3\text{Fe}-3\text{S}$ -Zentrum, dessen Struktur von der dimeren Fe_2S_2 -Einheit der $2\text{Fe}-2\text{S}$ -Ferredoxine durch Einschub einer verzerrt-planaren FeS_4 -Gruppe abgeleitet werden kann.

Wir berichten über einen neuen dreikernigen Eisen-Schwefel-Cluster mit tetraedrischer Koordination der Fe-Atome, welcher als Anion $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{SRS})_3]^{2-}$ in der Verbindung $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Fe}_3\text{S}_7\text{C}_{30}\text{H}_{36}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (1) erstmals isoliert werden konnte und dem bisher noch nicht bekannten mittleren Glied in der Reihe der tetraedrisch koordinierten Fe-S-Clusterverbindungen ($[\text{Fe}_n\text{S}_{4+n}]^{2-}$ ($n = 2, 3, 4$) 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 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ als schwarzbraune Kristalle erhalten.

Die Struktur von (1) wurde aus Einkristall-Diffraktometerdaten (Syntex $\text{P}2_1$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2θ - θ -Scan, 4016 symmetrieeunabhängige Reflexe, $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$, $T = -133^\circ\text{C}$) bestimmt und bis $R = 0.068$ verfeinert (Abb. 1). (1) kristallisiert mit zwei Formeleinheiten in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit den bei -133°C bestimmten Gitterkonstanten $a = 10.226(3)$, $b = 16.505(4)$, $c = 16.777(5)$ Å, $\alpha = 81.97(3)$, $\beta = 73.69(3)$, $\gamma = 86.59(3)^\circ$.

Der Aufbau des Fe-S-Zentrums leitet sich aus der $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4$ -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