

besetzen, d.h. Positionen, die entstehen, wenn die Ecken eines Würfels abgeschnitten werden. Die 12 restlichen Cu-Atome liegen auf den Kantenmitten dieses Würfels; Flächen- und Würfelmitte sind unbesetzt (Abb. 2b). Nimmt man für  $I^{\ominus}$  einen van-der-Waals-Radius von 2.2 Å an, so ergibt sich für den Hohlraum im Zentrum des Anions ein Durchmesser von ungefähr 7 Å. Die Löcher in den Flächenmitten haben einen Durchmesser von etwa 1.5 Å und sind damit für den Durchtritt von Gastmolekülen oder Kationen in den Hohlraum des Würfels zu klein; die Verbindung kristallisiert lösungsmittelfrei.

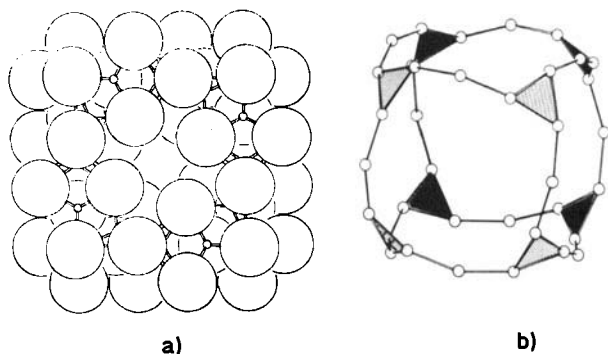


Abb. 2. a) Blick entlang einer Achse senkrecht zu einer Würfelfläche auf das Anion  $[Cu_{36}I_{56}]^{200-}$ ; große Kreise: I; kleine Kreise: Cu; Abstände [pm]: Cu-I 264.9(5)–270.8(5), Cu...Cu 278.9(5)–285.4(7); Winkel [°]: I-Cu-I 103.6(2)–113.7(1). b) Cu-Teilstruktur des Anions  $[Cu_{36}I_{56}]^{200-}$  (Würfel mit oktaedrischem Habitus). Schraffierte Dreiecke: Vorderseite; schwarze Dreiecke: Rückseite.

Das mit Benzol isostere Pyridinium-Ion  $C_5H_6N^{\oplus}$  täuscht wegen der Fehlordnung der NH-Positionen häufig eine hohe Eigensymmetrie vor, die zu ungewöhnlichen Kristallstrukturen mit ebenfalls hoher Symmetrie führt<sup>[4]</sup>. Im vorliegenden Fall sind die 192 Pyridiniumringe der Elementarzelle um ihre Schwerpunkte in 0.019 0.11 bzw. 0.022 0.23 angeordnet und bilden zusammen mit den 32  $I^{\ominus}$ -Ionen eine anpassungsfähige Matrix für die acht  $[Cu_{36}I_{56}]^{200-}$ -Ionen.

#### Arbeitsvorschrift

1.38 g (6.7 mmol) Pyridiniumiodid werden mit 1.9 g (10 mmol) CuI in 150 mL Aceton unter Rückfluß 2–3 h erhitzt und anschließend heiß filtriert. Durch langsames Abkühlen und Zutropfen von wasserfreiem Ether oder Chloroform (1–2 Tropfen/min) werden gelb-braune würfelförmige Kristalle ausgefällt.

Eingegangen am 18. Februar,  
veränderte Fassung am 14. März 1986 [Z 1673]

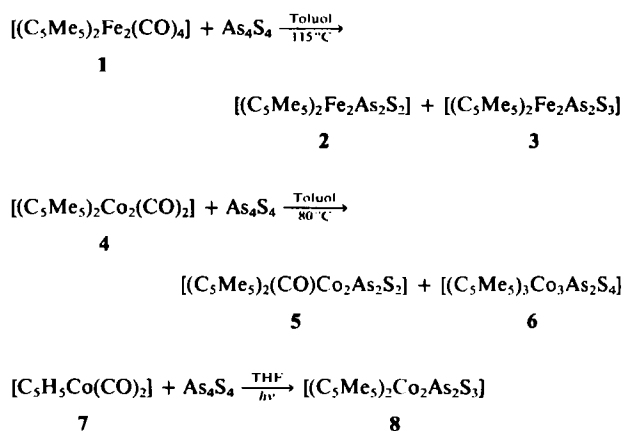
- [1] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. A. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 37.  
[2] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1032, zit. Lit.; G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. K. P. Yuen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2329; N. P. Rath, E. M. Holt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 665; S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 39 (1985) 181.  
[3]  $Fm\bar{3}c$ ,  $a = 3825.2(8)$  pm,  $\rho_{\text{ber}} = 2.69$  g·cm<sup>-3</sup>,  $Z = 96$ :  $[(pyH)_2(Cu_1I_1)]$ ,  $\mu = 94.9$  cm<sup>-1</sup> (MoK $\alpha$ ). 1197 unabhängige Reflexe, 651 mit  $I > 2\sigma(I)$ , wurden zur Strukturaufklärung mit Patterson- und Fourier-Methoden [5] verwendet.  $R = 0.058$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51893, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[4] Beispiele: S. Geller, *Science* 176 (1972) 1016; S. Geller, P. M. Skarstad, S. A. Wilber, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 332; L. Y. Y. Chan, S. Geller, P. C. Skarstad, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 85.  
[5] P. Luger, J. Fuchs, *Acta Crystallogr. Sect. A*, im Druck.

## Komplexinduzierter Abbau von $As_4S_4$ : Stabilisierung eines $As_2S_3$ -Liganden

Von Henri Brunner, Heike Kauermann, Bernd Nuber, Joachim Wachter\* und Manfred L. Ziegler

Eine Fundgrube für neue Liganden in Übergangsmetallkomplexen ist das System Arsen/Schwefel. Aus  $As_4S_3$  und  $As_4S_4$  konnten Verbindungen mit  $AsS_3$ <sup>[1]</sup>,  $AsS$ <sup>[2]</sup> und  $As_2S$ -Liganden<sup>[3]</sup> erhalten werden; Käfigmoleküle als Liganden fehlen aber bisher, während sie im Phosphor/Schwefel-System bekannt sind ( $P_4S_3$ <sup>[4]</sup>). Bei der Suche nach Komplexen mit  $AsS$ -Käfigmolekülen als Liganden setzten wir 1, 4 und 7 mit  $As_4S_4$  um. Von den Produkten 2, 3, 5, 6 und 8 enthält 8 einen  $As_2S_3$ -Liganden als bisher größtes Bruchstück des  $As_4S_4$ -Käfigs.

Die Komplexe 2 (grün) und 3 (rotviolett) lassen sich durch Umsetzung von  $As_4S_4$  mit  $[(C_5Me_5)_2Fe_2(CO)_4]$  1 in siedendem Toluol gewinnen. Dagegen bildet  $[(C_5Me_5)_2Co_2(CO)_2](Co=Co)$  4 mit  $As_4S_4$  in Toluol (80°C) den carbonylhaltigen Komplex 5 und den schwarzbraunen Cluster 6.



Die photochemischen Umsetzungen von 1 und 7 mit  $As_4S_4$  in Tetrahydrofuran (THF) ergeben 3 bzw. den violettbraunen Komplex 8<sup>[5]</sup>. Die Zusammensetzung der diamagnetischen Komplexe 2, 3, 5, 6 und 8 ist durch Feld-desorptions-Massenspektren sowie für 2, 6 und 8 durch vollständige Elementaranalysen gesichert. Die Reaktion von  $[(C_5Me_5)_2W_2(CO)_4](W \equiv W)$  mit  $As_4S_4$  liefert dagegen lediglich die bereits bekannten, ausschließlich S-haltigen Komplexe  $[(C_5Me_5)_2W_2(\mu-S)_2S_2]$  und  $[(C_5Me_5)_2W_2(\mu-S)_2S_2]$ <sup>[6]</sup>. 2, 3 und 5 gemeinsam dürfte ein side-on gebundener  $As_2$ -Ligand als Vierelektronendonator<sup>[7]</sup> sein, der zusammen mit den zum Ausgleich der Elektronenbilanz erforderlichen Schwefelliganden zur Stabilisierung niedriger Metall-Oxidationsstufen geeigneter erscheint als gemischte  $AsS$ -Liganden.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von 8<sup>[8]</sup> ergab, daß in diesem Komplex ein neuartiger  $As_2S_3$ -Ligand als 4e-Donor mit zwei durch ein S-Atom überbrückten *cis*-ständigen,  $\eta^2$ -gebundenen  $AsS$ -Einheiten vorliegt. Man erhält so einen „Korb“ mit einer  $C_2$ -Achse durch S(2) und den Mittelpunkt des  $Co_2S_2$ -Vierecks. Die Struktur unterscheidet sich von den Schwefel-Arsen-Ketten des  $As_2S_3$ -Schichtgitters hauptsächlich durch die von den beiden  $C_5Me_5Co$ -Einhei-

\* Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, Dr. H. Kauermann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

ten erzwungene all-*cis*-Anordnung. Ein Vergleich der Bindungslängen für beide Arten von As-S-Bindungen ergibt eine überraschend geringe Variationsbreite für As-S-Abstände. Ihr Mittelwert (2.231 Å) entspricht den 2.237 Å des  $\mu_2, \eta^2$ -AsS-Liganden in  $[(C_5Me_5)_2Mo_2AsS_3Co(CO)_2]^{[2]}$  und ist mit denjenigen in Realgar ( $As_4S_4$ ) und Auri-pigment ( $As_2S_3$ ) vergleichbar<sup>[9]</sup>. Die Winkel an S und As ähneln, bei allerdings geringer Aufweitung, mehr denen in  $As_2S_3$  als in  $As_4S_4$ .

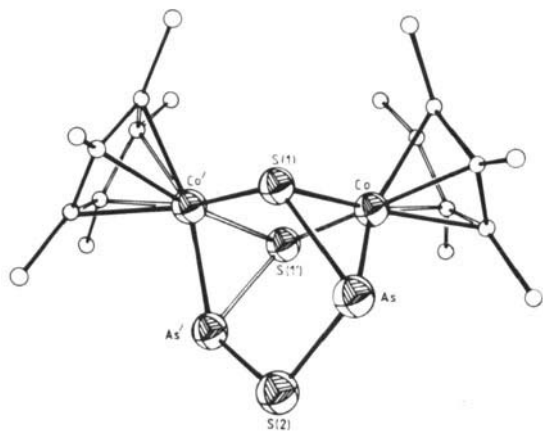


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-S1 2.224(4), Co-As 2.324(3), Co'-S1 2.267(4), As-S1 2.237(4), As-S2 2.226(2), As-Co-S1 58.3(1), S1-Co-S1' 86.3(2), Co-S1'-As' 112.4(1), As-S2-As' 104.8(1), S1-As-S2 103.3(2).

Die vorliegenden Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung von  $As_4S_4$  als Ausgangsmaterial für neue As-S-Liganden, zeigen aber auch die Schwierigkeiten bei der Steuerung des komplexinduzierten Käfigabbaus, der entscheidend vom eingesetzten Übergangsmetallkomplex abzuhängen scheint.

Eingegangen am 24. Januar 1986 [Z. 1636]

- [1] G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7621.
- [2] H. Brunner, H. Kauermann, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 132.
- [3] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438; M. di Vaira, F. Mani, S. Moneti, M. Perruzini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2230.
- [4] R. Jefferson, H. F. Klein, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* 1969, 536; A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 132; M. di Vaira, M. Perruzini, P. Stoppioni, *ibid.* 22 (1983) 2196.
- [5] **8**: 530 mg (2.12 mmol)  $[C_5Me_5Co(CO)_2]_2$  **7** und 907 mg (2.12 mmol)  $As_4S_4$  in 230 mL THF werden in einer Tauchlampenapparatur (Hg-Lampe 125 W) 19 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das dunkelbraune Rohprodukt in 15 mL  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und an  $SiO_2$  (Säule: 40 x 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man **8** als dunkelbraune Zone. Nochmalige Reinigung an  $SiO_2$  (Säule: 10 x 1.5 cm, Eluens: Toluol/Petrolether 1:1) ergibt **8** in 16% Ausbeute. **8** wird aus Toluol/Pentan 5:1 umkristallisiert. -  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta(CH_3)$  = 1.70. MS (70 eV):  $M^+$  (42%),  $[M-AsS]^+$  (100). - Die Komplexe **2**, **3**, **5** und **6** werden analog erhalten [10].
- [6] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107.
- [7] G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* 3 (1985) 326.
- [8] Die Struktur wurde an einem Siemens-STOE AED2-Gerät bestimmt ( $Mo_{K\alpha}$ ,  $2.5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , MULTAN (As, Co) und Fourier-Methode.  $P4_2, 2_1, 2$  ( $D_2^2$ ),  $a = 8.996(5)$ ,  $c = 29.92(1)$  Å,  $V = 2421.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (dimer); 1072 Reflexe, 1055 Reflexe mit  $I > 3.0\sigma(I)$ ; anisotrope Verfeinerung,  $R_w = 0.05$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinter-

legungsnummer CSD-51 759, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

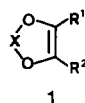
- [9] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 136 (1972) 48, zit. Lit.
- [10] H. Kauermann, *Dissertation*, Universität Regensburg 1985.

## Nur in 2-Stellung substituierte 1,3,2-Dioxaborole als Synthese-Äquivalente für das Glykolaldehyd-Anion\*\*

Von Günter Wulff\* und Achim Hansen

Professor Leonhard Birkofer zum 75. Geburtstag gewidmet

In der Syntheseplanung spielt das Glykolaldehyd-Anion  $^{\ominus}CHOH-CHO$  als Syntheton eine wichtige Rolle, weil damit im Sinne einer Aldolreaktion  $\alpha,\beta$ -Dihydroxyaldehyde, das heißt insbesondere Kohlenhydrate, gut aufgebaut werden können.

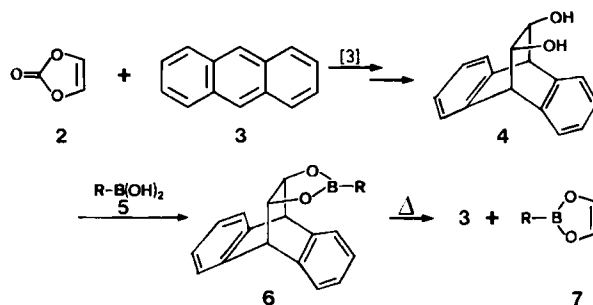


**1a**, X = P(OMe)<sub>3</sub>; **1b**, X = B-Ph; **1c**, X = Sn  
R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl  
R<sup>2</sup> = H, Alkyl, Aryl

Als Synthese-Äquivalente sollten cyclische Endiolate **1**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, geeignet sein. Präparativ nutzen ließen sich bisher jedoch lediglich deren 4- oder 4,5-substituierte Derivate. Ramirez<sup>[1]</sup> gelang die Reaktion von 1,3,2-Dioxaphospholen **1a** mit Aldehyden und Ketonen zu  $\alpha,\beta$ -Dihydroxyketonen. Die Bor- bzw. Zinn-Endiolate **1b** und **1c** konnten Mukaiyama et al.<sup>[2]</sup> ebenfalls durch Aldolreaktionen zu  $\alpha,\beta$ -Dihydroxyketonen umsetzen.

Uns interessierten die bisher nicht bekannten, nur in 2-Stellung substituierten 1,3,2-Dioxaborole **7a-e** als Bausteine für die Kohlenhydratsynthese. Wir konnten sie nun erstmals in ausgezeichneten Ausbeuten auf folgendem Weg synthetisieren:

Die Boronsäuren **5a-e** wurden mit dem Diol **4**, das aus Vinylencarbonat **2** und Anthracen **3** durch Diels-Alder-Reaktion und nachfolgende Hydrolyse leicht zugänglich ist<sup>[3]</sup>, zu den Estern **6a-e** umgesetzt. Diese sind bei 160–220°C/10<sup>-2</sup> mbar sublimierbar und lassen sich durch Gasphasen-thermolyse bei 550°C/10<sup>-2</sup> mbar nahezu quantitativ in die analysenreinen 1,3,2-Dioxaborole **7a-e** umwandeln<sup>[4]</sup>. Die Gesamtausbeute bezogen auf **2** beträgt über 80%.



**a**, R = Cyclohexyl; **b**, R = Methoxy; **c**, R = Phenyl;  
**d**, R = 2-Methylphenyl; **e**, R = 2,6-Dimethylphenyl

\* Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. A. Hansen  
Institut für Organische Chemie II der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.