

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  $\text{I}^{\text{e}}$  einen van-der-Waals-Radius von  $2.2 \text{ \AA}$  an, so ergibt sich für den Hohlraum im Zentrum des Anions ein Durchmesser von ungefähr  $7 \text{ \AA}$ . Die Löcher in den Flächenmittnen haben einen Durchmesser von etwa  $1.5 \text{ \AA}$  und sind damit für den Durchtritt von Gastmolekülen oder Kationen in den Hohlraum des Würfels zu klein; die Verbindung kristallisiert lösungsmittelfrei.

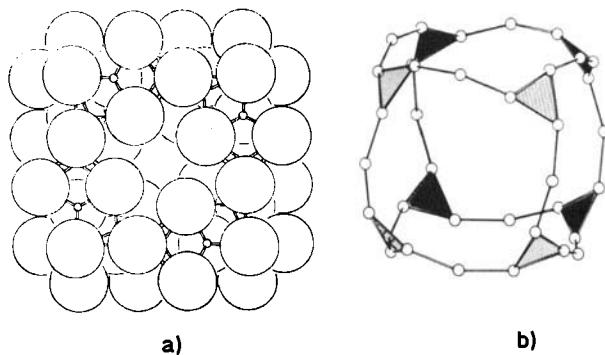


Abb. 2. a) Blick entlang einer Achse senkrecht zu einer Würfelfläche auf das Anion  $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{20^-}$ ; große Kreise: I; kleine Kreise: Cu; Abstände [pm]: Cu-I 264.9(5)–270.8(5), Cu–Cu 278.9(5)–285.4(7); Winkel [ $^\circ$ ]: I-Cu-I 103.6(2)–113.7(1). b) Cu-Teilstruktur des Anions  $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{20^-}$  (Würfel mit oktaedrischem Habitus). Schraffierte Dreiecke: Vorderseite; schwarze Dreiecke: Rückseite.

Das mit Benzol isostere Pyridinium-Ion  $C_5H_6N^+$  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 0.19 0.11 bzw. 0 0.22 0.23 angeordnet und bilden zusammen mit den 32  $I^0$ -Ionen eine anpassungsfähige Matrix für die acht  $[Cu_{16}I_{56}]^{200}$ -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] *Fm3c*,  $a = 3825.2(8)$  pm,  $\rho_{\text{ber}} = 2.69$  g · cm $^{-3}$ ,  $Z = 96$ ,  $[(\text{pyH})_2(\text{Cu}, \text{I})_4]$ ,  $\mu = 94.9$  cm $^{-1}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ). 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.

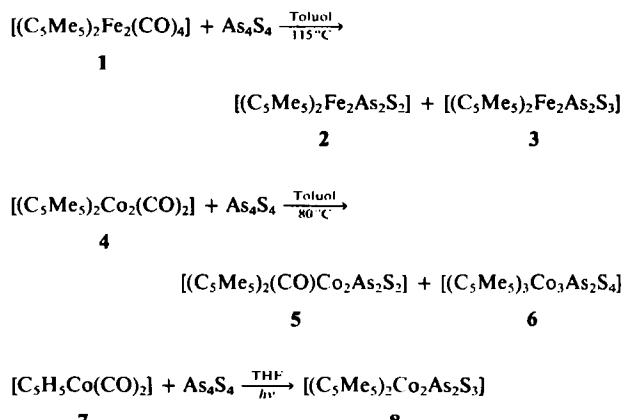
[5] P. Luger, J. Fuchs, *Acta Crystallogr. Sect. A*, im Druck.

## **Komplexinduzierter Abbau von $\text{As}_4\text{S}_4$ : Stabilisierung eines $\text{As}_2\text{S}_3$ -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  $AsS_3^{[1]}$ ,  $AsS^{[2]}$  und  $As_2S$ -Liganden<sup>[3]</sup> erhalten werden; Käfigmoleküle als Liganden fehlen aber bisher, während sie im Phosphor/Schwefel-System bekannt sind ( $P_2S_3^{[4]}$ ). 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  $\text{As}_4\text{S}_4$  mit  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$  **1** in siedendem Toluol gewinnen. Dagegen bildet  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2(\text{CO})_2](\text{Co}=\text{Co})$  **4** mit  $\text{As}_4\text{S}_4$  in Toluol (80°C) den carbonylhaltigen Komplex **5** und den schwarzbraunen Cluster **6**.



Die photochemischen Umsetzungen von **1** und **7** mit  $\text{As}_4\text{S}_4$  in Tetrahydrofuran (THF) ergeben **3** bzw. den violettblauen Komplex **8<sup>[5]</sup>**. Die Zusammensetzung der diamagnetischen Komplexe **2**, **3**, **5**, **6** und **8** ist durch Felddesorptions-Massenspektren sowie für **2**, **6** und **8** durch vollständige Elementaranalysen gesichert. Die Reaktion von  $[(\text{C}_5\text{Me}_3)_2\text{W}_2(\text{CO})_4](W \equiv W)$  mit  $\text{As}_4\text{S}_4$  liefert dagegen lediglich die bereits bekannten, ausschließlich S-haltigen Komplexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_3)_2\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)\text{S}_2]$  und  $[(\text{C}_5\text{Me}_3)_2\text{W}_2(\mu\text{-S}_2\text{S}_2)]^{[6]}$ . **2**, **3** und **5** gemeinsam dürfte ein side-on gebundener  $\text{As}_2$ -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  $\text{AsS}$ -Liganden.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von 8<sup>[8]</sup> ergab, daß in diesem Komplex ein neuartiger  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Ligand als 4e-Donor mit zwei durch ein S-Atom überbrückten *cis*-ständigen,  $\eta^2$ -gebundenen  $\text{AsS}$ -Einheiten vorliegt. Man erhält so einen „Korb“ mit einer  $\text{C}_2$ -Achse durch S(2) und den Mittelpunkt des  $\text{Co}_2\text{S}_2$ -Vierecks. Die Struktur unterscheidet sich von den Schwefel-Arsen-Ketten des  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichtgitters hauptsächlich durch die von den beiden  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}$ -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  $[(C_5Me_5)_2Mo_2As_3Co(CO)_2]$ <sup>121</sup> und ist mit denjenigen in Realgar ( $As_4S_4$ ) und Auripigment ( $As_2S_3$ ) vergleichbar<sup>191</sup>. Die Winkel an S und As ähneln, bei allerdings geringer Aufweitung, mehr denen in  $As_2S_3$  als in  $As_4S_4$ .

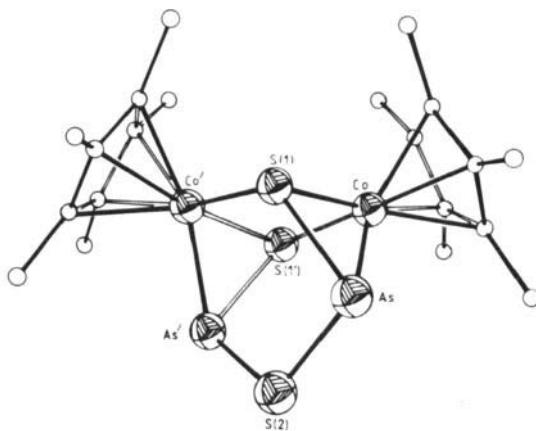


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 8 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: Co-S1 2.224(4), Co-As 2.324(3), Co'-S1 2.267(4), As-S1 2.237(4), As-S2 2.226(2), As-Co-S1 58.3(1), SI-Co-S1' 86.3(2), Co-S1'-As' 112.4(1), As-S2-As' 104.8(1), S1-Si-S2 103.3(2).

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 abhängen 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)  $[\text{CsMe}_3\text{Co}(\text{CO})_3]$  7 und 907 mg (2.12 mmol)  $\text{As}_4\text{S}_4$  in 230 mL THF werden in einer Tauchlamppenapparatur (Hg-Lampe 125 W) 19 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das dunkelbraune Rohprodukt in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und an  $\text{SiO}_2$  (Säule:  $40 \times 3$  cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man 8 als dunkelbraune Zone. Nochmalige Reinigung an  $\text{SiO}_2$  (Säule:  $10 \times 1.5$  cm, Eluens: Toluol/Petrolether 1:1) ergibt 8 in 16% Ausbeute. 8 wird aus Toluol/Pentan 5:1 umkristallisiert. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{CH}_3) = 1.70$  MS (70 eV):  $M^{\ddagger}$  (42%),  $[\text{M} - \text{As}]^{\ddagger}$  (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. Scheidsteiger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* **3** (1985) 326.

[8] Die Struktur wurde an einem Siemens-STOE AED2-Gerät bestimmt ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ),  $2.5 \leq \theta \leq 60^\circ$ , MULTAN (As, Co) und Fourier-Methode.  $P4_32_2$  ( $D_{4h}^3$ ),  $a = 8.996(5)$ ,  $c = 29.92(1)$  Å,  $V = 2421.4$  Å $^3$ ,  $Z = 4$  (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-51759, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

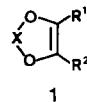
- [9] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 136 (1972) 48, zit. Lit.
  - [10] H. Kauermann, *Dissertation*, Universität Regensburg 1985.

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

Von *Günter Wulff\** und *Achim Hansen*

*Professor Leonhard Birkofser zum 75. Geburtstag gewidmet*

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

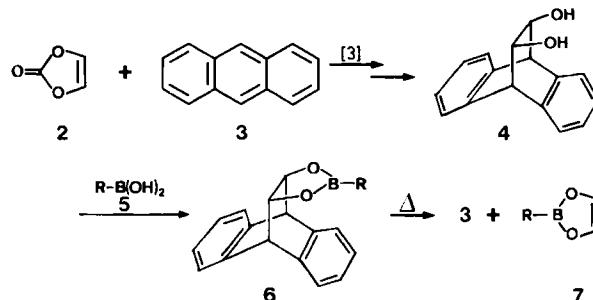


- 1a**, X=P(OMe)<sub>3</sub>; **1b**, X=B-Ph; **1c**, X=Sn  
**R**<sup>1</sup>=Alkyl, Aryl  
**R**<sup>2</sup>=H, Alkyl, Aryl

Als Synthese-Äquivalente sollten cyclische Endiolate 1,  $R^1 = R^2 = H$ , geeignet sein. Präparativ nutzen ließen sich bisher jedoch lediglich deren 4- oder 4,5-substituierte Derivate. Ramirez<sup>[11]</sup> gelang die Reaktion von 1,3,2-Dioxa-phospholen 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 Gasphasenthermolyse 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.