

Abb. 2. Modell der Phasen der 1. Stufe der Intercalationsverbindung mit $C_6F_5SO_3H$. a) Stufe 1a, $d_1 = 2100$ pm; b) Stufe 1b, $d_1 = 1773$ pm. Der Winkel α gibt den Winkel der Perfluoralkylketten zur Schichtebene an. Der Bindungswinkel C-C-C in den Ketten beträgt 116° . Die Verdrehung der Ketten ist der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

stände von ca. 2900 pm bzw. ca. 2620 pm sprechen aber für die *anti*-Konformation analog zu derjenigen in Abbildung 2a.

Experimentelles

Ca. 4–5 mg Flocken von Madagascargraphit (>99.5% C, ca. 2 mm Durchmesser) wurden in eine Tasche aus Platin-Drahtnetz eingeklemmt und unter Perfluorbutansulfonsäure (aus $C_4F_9SO_3K$ [7] mit 100proz. H_2SO_4 freigesetzt und destilliert) anodisch oxidiert. Als Gegenelektrode diente Platin; Referenzelektrode war ein Stück Graphitfolie (Sigraflex). Bei galvanostatischer Oxidation wurden gut strukturierte Potential-Ladungstransfer-Kurven nur bei sehr geringer Stromdichte erhalten, z. B. 10 μA bei 5 mg Graphit, d. h. weniger als 500 μA pro cm^2 Prismenfläche der Graphitflocken. Bei der potentiodynamischen Reaktionsführung waren die Strom-Spannungs-Kurven nur bei einer Durchlaufgeschwindigkeit unter 5–10 $\mu V/s$ gut aufgelöst. Die Verwendung von hochorientiertem Pyrographit (HOPG) ergab ähnliche, aber nicht ganz so gut strukturierte Kurven. Nach einem Ladungstransfer, der ausgewählten Punkten der Kurven entspricht, wurde die Oxidation abgebrochen und das Graphitsalz unter der Säure in Röntgenkapillaren für Debye-Scherrer-Aufnahmen abgefüllt. Zur Fluorbestimmung wurden die Flocken durch Spülen mit sirupöser Phosphorsäure von anhaftender Perfluorbutansulfonsäure befreit und mit $Na_2O_2/NaOH$ in der Parr-Bombe aufgeschlossen; das gebildete Fluorid wurde mit einer ionenselektiven Elektrode nach der Aufstockmethode bestimmt.

Eingegangen am 17. November,
ergänzte Fassung am 17. Dezember 1986 [Z 1985]

[1] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 238 (1938) 1.

[2] D. Horn, H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456 (1979) 117; J. O. Besen-

hard, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* 95 (1983) 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 950.

[3] A. Weiss, *Angew. Chem.* 75 (1963) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 134.

[4] D. Horn, H. P. Boehm, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 87.

[5] E. S. Clark, L. T. Muus, *Z. Kristallogr. Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 117 (1962) 119.

[6] R. Schöllhorn, E. Sick, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 168.

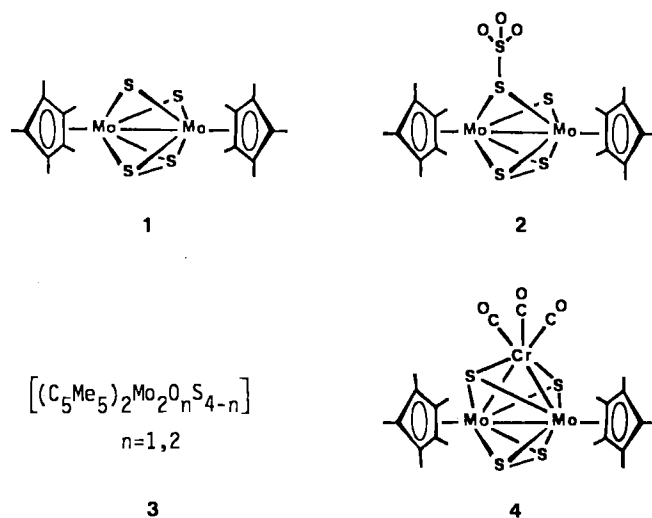
[7] Wir danken der Bayer AG für dieses Salz.

Synthese und Struktur von $[(C_5Me_5)_2Mo_2S_4 \cdot SO_3]$: Ein Beitrag zur Oxidation von Schwefelliganden in Übergangsmetallkomplexen

Von Henri Brunner, Ulrich Klement, Joachim Pfauntsch und Joachim Wachter*

Bei der Oxidation von gebundenem Schwefel in Übergangsmetallkomplexen können nicht nur Schwefeloxide^[1], die in freiem Zustand hochreaktiv wären, sondern auch schwefelreiche Anionen wie $S_2O_3^{2-}$ und $S_3O_3^{2-}$ gebildet werden. Derartige Reaktionen sind als Modellsysteme für die mikrobiologische Oxidation von S^{2-} und S^0 im Schwefelhaushalt der Natur von Bedeutung^[2a]. Wir berichten nunmehr über die ungewöhnliche Oxidation eines S^{2-} -Liganden zu einem neuartig koordinierten $S_2O_3^{2-}$ -Liganden.

Rührt man die dunkelblaue Toluollösung des Komplexes 1 an Luft (50°C, 18 h), so fällt 2 in Form rotvioletter Kristalle in 17% Ausbeute aus. Weitere sauerstoffhaltige Komplexe 3, die nur durch aufwendige Chromatographie getrennt werden können, bleiben in Lösung^[3].



Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse von 2 konnten durch langsames Eindunsten einer Lösung in Aceton/ CH_2Cl_2 (5 : 8) an Luft erhalten werden. Die Struktur von 2 (Abb. 1) ist charakterisiert durch je einen S^{2-} , S_3^{2-} und $S_2O_3^{2-}$ -Liganden, deren S-Atome mit geringen Abweichungen in einer zur Mo-Mo-Achse senkrechten Ebene liegen^[4]. Die Methylgruppen der fast parallelen C_5Me_5 -Ringe stehen auf Deckung. Hieraus läßt sich eine enge strukturelle Beziehung zwischen 1 und 2 ableiten, die sich auch in weitgehend ähnlichen Bindungsparametern ausdrückt^[5]. Zusätzliches Strukturmerkmal ist jedoch die an einen S^{2-} -Liganden addierte pseudotetraedrische SO_3 -Einheit. Thiosulfatliganden, die zwei Metallzentren verbrücken, sind unseres Wissens bisher nicht bekannt. Auf-

* Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, Dr. U. Klement, J. Pfauntsch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

fallend im Vergleich zu den Abständen in einkernigen, S-koordinierten Thiosulfatkomplexen ist der mit 2.168(2) Å sehr lange Abstand S4–S5^[6].

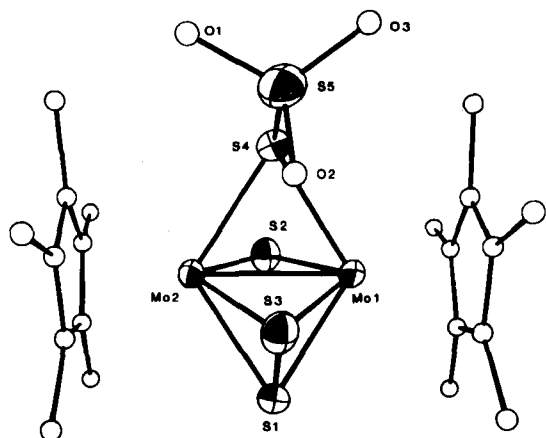
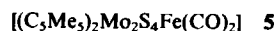


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1–Mo2 2.628(0), Mo1–S1 2.426(1), Mo1–S2 2.308(1), Mo1–S3 2.432(1), Mo1–S4 2.449(1), S1–S3 2.066(2), S4–S5 2.168(2); Mo1–S1–Mo2 65.50(3), Mo1–S2–Mo2 69.32(3), Mo1–S3–Mo2 65.42(3), Mo1–S4–Mo2 64.91(3), Mo1–S4–S5 113.22(5), Mo2–S4–S5 112.82(5), S4–S5–O 104.4(3) (Mittel).

Auf eine beträchtliche thermische Empfindlichkeit von 2 deuten die Massenspektren, die selbst bei Anwendung der Felddesorptionstechnik lediglich das Moleküllion von 1 enthalten. Im Gegensatz hierzu bestätigen die Elementaranalysen das berechnete S/O-Verhältnis. Der $S_2O_3^{2-}$ -Ligand verrät sich im IR-Spektrum (KBr) durch starke $\bar{\nu}_{SO}$ -Absorptionen bei 1246, 1217 (sh), 1207, 1010 cm^{-1} und 600 cm^{-1} . Ein ähnliches Muster beobachtet man auch für einzähnig gebundene Sulfatliganden, was als Auswirkung lokaler C_{3v} -Symmetrie interpretiert worden ist^[7].

Der lange S–S-Abstand im Thiosulfatliganden legt eine gewisse Labilität dieser Bindung nahe. Tatsächlich reagiert 2 unter milden Bedingungen mit $[Cr(CO)_5(thf)](CH_2Cl_2/Tetrahydrofuran(THF)-Gemisch, 20^\circ C)$ unter Verlust der SO_3 -Einheit zum Dreikerncluster 4^[8], dessen Aufbau dem des isoelektronischen Komplexes 5^[9] entspricht.



Für die Bildung von 2 sind mehrere aufeinanderfolgende Schritte anzunehmen. Unter den Reaktionsbedingungen ist eine Isomerisierung von 1 in Komplexe mit terminalen Mo=S-Baugruppen^[5] dem Austausch von Schwefel durch Sauerstoff vorgeschaltet. Das hierbei gebildete SO_2 bedarf jedoch noch der zusätzlichen katalytischen Oxidation durch eine noch unbekannte Komplexkomponente. Auf diese Weise werden ca. 37% des aus 1 freigesetzten Schwefels in SO_3 umgewandelt und an 1 addiert^[3]. In diesem Zusammenhang erscheint interessant, daß der nucleophile Charakter von μ -S-Liganden bereits zur Fixierung von SO_2 genutzt werden konnte^[10]. Auch die simultane Bildung eines SO_2 - und eines S_2 -Liganden aus einem ursprünglich schwefelärmeren Komplex durch Oxidation mit Luft ist bereits beschrieben worden^[11]. Die Einzelheiten des Oxidationsmechanismus erfordern jedoch noch weitere experimentelle Klärung.

Eingegangen am 17. November,
veränderte Fassung am 17. Dezember 1986 [Z 1987]

- [1] Zusammenfassende Behandlung von S–O-Liganden: M. Herberhold, B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 35; G. A. Zank, C. A. Jones, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1886.
- [2] a) A. Müller, U. Reinsch-Vogell, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* 94 (1982) 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 790; b) F. R. Fronczek, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3382.
- [3] H. Brunner, H. Kauermann, J. Pfauntsch, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [4] 2: Raumgruppe $P2_1/c$, $a=13.813(3)$, $b=10.635(5)$, $c=16.87(2)$ Å, $\beta=93.14(4)^\circ$, $V=2475.1$ Å³, $Z=4$. Nonius-CAD4-Diffraktometer ($MoK\alpha$), $2 < \theta < 29^\circ$, 4577 gemessene Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, Patterson- sowie Multan- und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_w=0.061$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52226, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107.
- [6] Beispiele für S-koordinierte Thiosulfatkomplexe: $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ (d_{S-S} 2.051(5) und 2.069(5) Å): H. Ruben, A. Zalkin, M. O. Faltens, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1836; $[(NH_3)_5Co(S_2O_3)]Cl$ (d_{S-S} 2.048(2) Å): S. Baggio, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2384; R. J. Restivo, G. Ferguson, R. J. Balahura, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 167.
- [7] R. W. Horn, E. Weissberger, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2367.
- [8] 4: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta=1.86$. IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu}_{CO}=1937, 1879, 1823$ cm^{-1} . Molmasse 726 (Schwerpunkt; FD-MS aus Toluol; entspricht M^+ von 4). Elementaranalyse (C,H,S) korrekt.
- [9] H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 133.
- [10] G. J. Kubas, H. J. Wasserman, R. R. Ryan, *Organometallics* 4 (1985) 419. Diese Autoren berichteten über SO_2 -Addukte von $[(C_5H_5)W(CO)_2]_2S_2$ und 1; letzteres konnten sie allerdings nicht näher charakterisieren.
- [11] A. Müller, W. Eltzner, R. Jostes, H. Bögge, E. Diemann, J. Schimanski, H. Lueken, *Angew. Chem.* 96 (1984) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1985) 389.

Diastereoselektive Diels-Alder-Reaktion an Kohlenhydrat-Matrices**

Von Horst Kunz*, Bernd Müller und Dirk Schanzenbach
Professor Hellmut Hoffmann zum 60. Geburtstag
gewidmet

Eine Vielzahl von biochemischen, immunologischen und molekularbiologischen Untersuchungen zeigt, daß Kohlenhydrat-Determinanten eine wichtige Rolle bei zentralen Vorgängen der biologischen Selektivität spielen^[1]. Sieht man von den „chiral pool“-Synthesen, in denen das Kohlenhydrat selbst Substrat ist, und von einigen chiralen Hydridüberträgern ab, so wurden Kohlenhydrate zur selektiven Steuerung chemischer Prozesse nur vereinzelt herangezogen^[2]. Angeregt durch unsere Synthesen von Glycopeptiden als biologische Erkennungsstrukturen^[3] versuchen wir nun, mit der hohen „chiralen Information“ der Kohlenhydrate, die man als stereochemische Mikrochips betrachten kann, diastereoselektive Reaktionen gezielt zu beeinflussen.

Wir beschreiben hier die Resultate von Diels-Alder-Reaktionen^[4] mit Acrylaten, die mit Kohlenhydrat-Matrices verestert sind. Für diastereoselektive Diels-Alder-Reaktionen mit amid-^[5] oder esterartig gebundenen Dienophilen^[6] sind hohe Induktionen beschrieben worden. Das gilt besonders für die von Titantetrachlorid katalysierten Umset-

[*] Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. B. Müller, cand. chem. D. Schanzenbach
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.