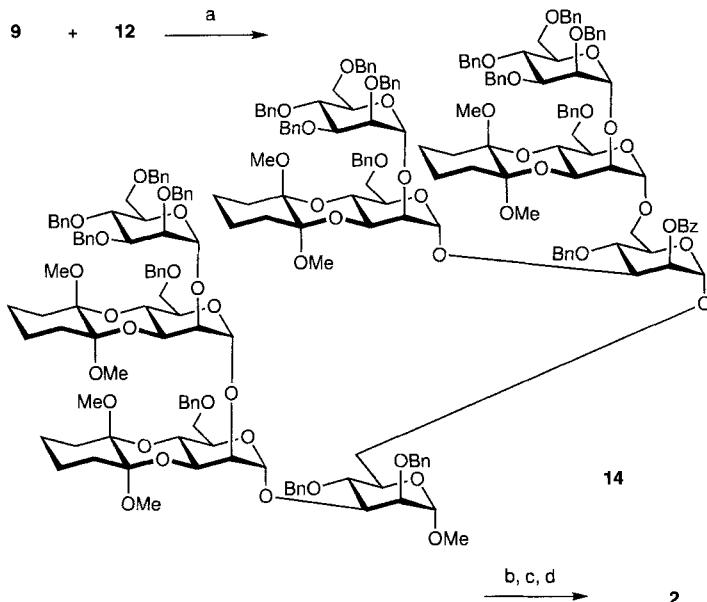


dung des Glycosylacceptors **12** entschützt wurde (66 % Ausbeute über zwei Stufen).

Im letzten Glycosylierungsschritt wurde durch Aktivierung des Pentasacchariddonors **9** in Gegenwart des Tetrasaccharid-acceptors **12** schließlich das gewünschte Nonasaccharid **14** in einer enttäuschenden Ausbeute von nur 30 % erhalten (Schema 4). Vorläufige, erfolgreichere Versuche mit anderen Tetra-



Schema 4. a) NIS/TfOH(kat.), Dichlorethan/Et₂O (1/1), 4-Å-Molekularsieb, 30%; b) CF₃CO₂H/H₂O (20/1), 5 min, 43%; c) NaOCH₃/MeOH, Amberlite IR 120, 55%; d) Pd(OH)₂/Aktivkohle, MeOH, quant.

saccharidacceptoren deuten allerdings darauf hin, daß diese niedrige Ausbeute auf ungünstige sterische Verhältnisse zwischen den Reaktionspartnern zurückzuführen ist. Dieses Phänomen wurde kürzlich auch von anderen festgestellt^[10].

Entschützen von **14** lieferte ohne Komplikationen das Zielmolekül **2**: Sämtliche CDA-Schutzgruppen wurden mit Trifluoressigsäure/Wasser (20/1) unter Bildung des entsprechenden mehrwertigen Alkohols in akzeptabler Ausbeute entfernt (43 %, entspricht 81 % pro CDA-Einheit). Esterspaltung der Benzoylgruppe mit Natriummethanolat in Methanol bei 55 °C (kein Umsatz bei Raumtemperatur) und anschließende Abspaltung der Benzylschutzgruppen durch katalytische Hydrierung liefern glatt das Nonasaccharid **2**^[11].

Wir haben somit eine kurze Synthese des Mannanfragments eines stark mannosehaltigen Oligosaccharids beschrieben, das auf der Oberfläche des HIV-1 vorkommt. Das geschützte Nonasaccharid **14** wurde effizient aus den Monosaccharidbausteinen mit nur einem Promotor-System (NIS/TfOH) zur Aktivierung der unterschiedlichen Glycosyldonoren und nur wenigen Schutzgruppenmanipulationen aufgebaut. Wir haben damit gezeigt, daß das Konzept der Reaktivitätsabstufung (Reaktivitäts-Tuning) bei Glycosiden ein wertvolles Hilfsmittel für den gezielten und schnellen Aufbau von komplexen Oligosacchariden ist. Ergänzende Untersuchungen zur Synthese eines Nonasaccharids mit einem β -O-Linker (statt der α -O-Methylgruppe), das an ein Protein angebunden und in dieser Form in weiterführenden biologisch-medizinischen Tests untersucht werden soll, werden zur Zeit durchgeführt.

Eingegangen am 24. Juli 1995 [Z 8250]

Stichworte: AIDS · Mannoside · Oligosaccharide · Schutzgruppen

- [1] R. S. Cotran, V. Kumar, S. L. Robbins, *Robbins Pathologic Basis of Disease*, Saunders, Philadelphia, London, 1994, Kap. 6, zit. Lit.
- [2] J.-E. S. Hansen, H. Clausen, C. Nielsen, L. S. Teglberg, L. L. Hansen, C. M. Nielsen, E. Dabelsteen, L. Mathiesen, S.-i. Hakomori, J. O. Nielsen, *J. Virol.* **1990**, *64*, 2833–2840; J.-E. S. Hansen, C. Nielsen, M. Arendrup, S. Olofsson, L. Mathiesen, J. O. Nielsen, H. Clausen, *ibid.* **1991**, *65*, 6461–6467; J.-E. S. Hansen, C. M. Nielsen, C. Nielsen, P. Heedegaard, L. R. Mathiesen, J. O. Nielsen, *AIDS* **1989**, *3*, 635–641; A. Kobata, *Alfred Benzon Symp.* **1994**, *36*, 246–256; J.-E. S. Hansen, H. Clausen, T. Sørensen, T. White, H. H. Wandall, *ibid.* **1994**, *36*, 297–310; J.-E. S. Hansen, B. Hofmann, T. Sørensen, H. Clausen, *ibid.* **1994**, *36*, 414–427, zit. Lit.
- [3] T. Mizuchi, M. W. Spellman, M. Larkin, J. Solomon, L. J. Basa, T. Feizi, *Biochem. J.* **1988**, *254*, 599–603.
- [4] H. Lis, N. Sharon, *J. Biol. Chem.* **1978**, *253*, 3468; E. Li, S. Kornfeld, *ibid.* **1979**, *254*, 1600; L. Dorland, H. van Halbeek, J. F. G. Vliegenthart, H. Lis, N. Sharon, *ibid.* **1981**, *256*, 7708.
- [5] W. E. G. Müller, H. C. Schröder, P. Reuter, A. Maidhof, G. Uhlenbrück, I. Winkler, *AIDS* **1990**, *4*, 159–162.
- [6] Zur Synthese von wichtigen Mannosid-Glycoprotein-Fragmenten: H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 851–867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 823–839, zit. Lit.; J. R. Merritt, E. Naisang, B. Fraser-Reid, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4443–4449.
- [7] a) S. V. Ley, H. W. M. Pripke, S. L. Warriner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2410–2412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2290–2292; b) S. V. Ley, H. W. M. Pripke, *ibid.* **1994**, *106*, 2412–2414 bzw. **1994**, *33*, 2292–2294; c) P. Grice, S. V. Ley, J. Pietruszka, H. W. M. Pripke, E. P. E. Walther, *Synlett* **1995**, *781*–784; d) T. Ziegler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2362–2365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2272–2275.
- [8] Die experimentellen Einzelheiten der Synthese der Fragmente werden an anderer Stelle publiziert.
- [9] S. Mehta, B. M. Pinto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3269–3276; H. M. Zuurmond, P. H. van der Meer, P. A. M. van der Klein, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *J. Carbohydr. Chem.* **1993**, *12*, 1091–1103; G. H. Veeneman, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 275–278; G. H. Veeneman, S. H. van Leeuwen, J. H. van Boom, *ibid.* **1990**, *31*, 1331–1334.
- [10] Y.-M. Zhang, A. Brodzky, P. Sinay, G. Saint-Marcoux, B. Perly, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1195–1216.
- [11] 2: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 297.3 K): δ = 5.29 (s, 1 H, 1-H_a), 5.22 (s, 1 H, 1-H_b), 5.19 (s, 1 H, 1-H_c), 5.04 (s, 1 H, 1-H_d), 4.93 (s, 3 H, 1-H_e, 1-H_f, 1-H_g), 4.76 (s, 1 H, 1-H_h), 4.61 (s, 1 H, 1-H_i), 3.40–4.07 (m, 54 H), 3.29 (s, 3 H, OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 102.2, 102.2 (2 \times), 100.9, 100.6 (2 \times), 100.5, 99.4, 98.0 (anomeres C), 54.74 (OCH₃); MALDI-TOF-MS: *m/z*: 1513 ([M + Na]⁺). – MALDI = Matrixunterstützte Laserdesorption/ionisation, TOF = Flugzeit.

[S(NtBu)₃]²⁻ – ein zum Sulfit-Ion isoelektronisches, zum Radikal anion oxidierbares, kappenförmiges Dianion**

Roland Fleischer, Stefanie Freitag, Frank Pauer und Dietmar Stalke*

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

In der letzten Zeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, neuartige Liganden mit Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen als Zentralatom zu synthetisieren. Diese tripodalen Liganden haben aufgrund des freien Elektronenpaares am Zentralatom potentielle Lewis-Base-Eigenschaften; Metallatome

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Stalke^{††}, R. Fleischer^{††}, Dr. S. Freitag, Dr. F. Pauer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/392582

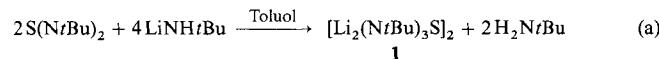
[†] Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. D. Marsh, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen, danken wir für die Aufnahme der ESR-Spektren.

werden jedoch durch Stickstoffatome von Substituenten am Liganden und nicht durch das Zentralatom koordiniert. Zu diesem Ligandentyp zählen insbesondere Verbindungen mit Struktureinheiten wie $E(NR)_3^-$ ($E = Ge, Sn, Pb$)^[1] sowie Poly-pyrazolylgermanate und -stannate^[2]; Trislithiumtris(trimethylsilyl-amino)silane $\{[LiNSiMe_3]_3SiR\}_2$, $R = Me, tBu, Ph$ ^[3]; $R = H$ ^[4]; und $\{[(thf)LiNSiMe_2tBu]_3SiPh\}$ ^[5] sind als trianionische tripodale Liganden beschrieben.

Diesen mono- und trianionischen Liganden sollte ein dianionisches Ligandsystem an die Seite gestellt werden, um homoleptische Komplexe von niederkoordinierten zweiwertigen Metallen zugänglich zu machen. Wir berichten hier über den Tris(*tert*-butyl)triazasulfit-Liganden, der sich vom dianionischen SO_3^{2-} -Ion ableitet, indem die drei Sauerstoffatome isoelektronisch durch *t*BuN-Gruppen ersetzt wurden. Dieser Ligand könnte in Verbindungen mit zweiwertigen Metallen zu interessanten metallorganischen Vorstufen für II/VI-halbleitende Materialien führen.

In Analogie zur Addition von Organoalkalimetallverbindungen an Schwefeldiimide, die zu Aminoiminosulfinaten führt^[6], haben wir Alkalimetallamide an Schwefeldiimide addiert. Obwohl im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, erfolgt die Addition von Lithium(*tert*-butylamid) an Di(*tert*-butyl)schwefeldiimid nicht im entsprechenden Verhältnis, sondern zwei Äquivalente Schwefeldiimid reagieren mit vier Äquivalenten Lithium(*tert*-butylamid) zum dimeren Bislithiumtris(*tert*-butyl)triazasulfit **1** [Gl. (a)].



Die Kristallstrukturanalyse^[7] ergab ein Dimer, bestehend aus zwei kappenförmigen Dianionen, deren konkave Seiten einander zugewandt sind. Dazwischen befinden sich, jeweils von drei Stickstoffatomen koordiniert, die vier Lithiumatome (Abb. 1).

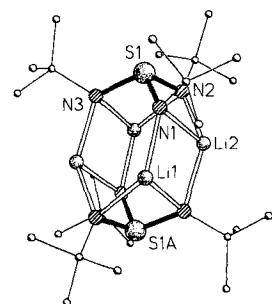


Abb. 1. Die Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: S1-N1 164.8(2), S1-N2 165.8(1), S1-N3 164.4(1), mittlere Li-N 200.6(4); N1-S1-N2 100.08(7), N1-S1-N3 105.34(7), N2-S1-N3 100.85(7), mittlerer S1-N-C 116.3(1).

Die Längen der drei kristallographisch unabhängigen S-N-Bindungen (mittlerer Abstand 165.0 pm) unterscheiden sich nicht signifikant. Die negative Ladung ist somit vollständig über den Liganden delokalisiert. Der mittlere N-S-N-Winkel von 102.1° belegt, daß das zentrale Schwefel(IV)-atom trigonal-pyramidal koordiniert ist.

Die Substanzklasse der Triazasulfitverbindungen umfaßt erst zwei strukturell untersuchte Derivate. Beide sind im Festkörper solvensseparierte Ionenpaare und tragen N-gebundene Sulfonylgruppen. In $S(NR)_3^2-$, $R = S(O)C_6H_5Me$, beträgt der S-N-Abstand 164.3 pm und der N-S-N-Winkel 101.7° ^[8], im Falle von $R = S(O)C_6H_5$ betragen diese Werte 162 pm bzw. 103.2° ^[9].

Verbindung **1** ist in Substanz ein weißer pyrophorer Feststoff. Wird die Verbindung unter Schutzgas (Ar 5.0) ohne zusätzlichen Sauerstoffabsorber gehandhabt, so färbt sich sowohl der Feststoff als auch dessen Lösung augenblicklich tiefblau. Mit Sauerstoffabsorber kann sowohl der Feststoff als auch die Lösung kurzzeitig mit Schlenk-Techniken gehandhabt werden. Dieses Phänomen legte die Annahme nahe, daß bei der Reaktion mit Sauerstoff ein Radikal gebildet wird. Tatsächlich läßt

sich schon bei Raumtemperatur von einer tiefblauen Lösung von oxidiertem **1** in Hexan ein ESR-Spektrum aufnehmen. Die Hyperfeinstruktur eines Septetts im Intensitätsverhältnis 1:3:6:7:6:3:1 mit einer Kopplungskonstante von $a = 8$ G belegt, daß das ungepaarte Elektron mit drei äquivalenten ^{14}N -Atomen ($I = 1/2$) wechselwirkt (Abb. 2). Des Weiteren läßt sich

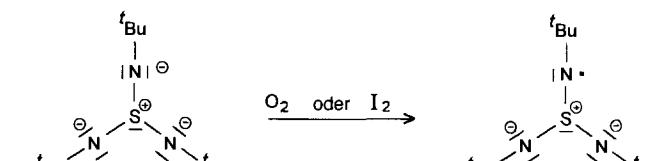
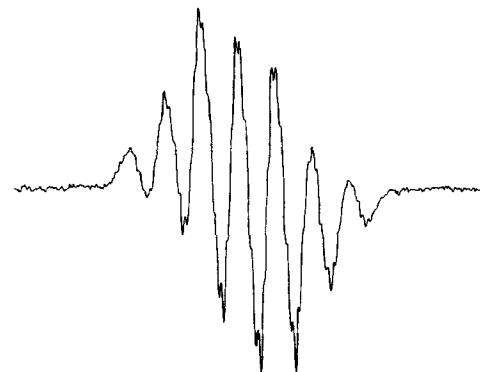


Abb. 2. Oxidation von **1** in Hexan bei $20^\circ C$ und ESR-Spektrum der tiefblauen Lösung von oxidiertem **1**. Das ungepaarte Elektron ist über die drei Stickstoffatome delokalisiert.

ein Septett im Intensitätsverhältnis 1:2:3:4:3:2:1 mit einer Kopplungskonstante von $a = 0.8$ G auflösen, was auf eine gleichzeitige Wechselwirkung des Elektrons mit zwei äquivalenten 7Li -Atomen ($I = 3/2$) hinweisen könnte.

Das Radikal anion läßt sich nicht nur durch Einleiten von Sauerstoff generieren, sondern auch bei der Reaktion mit elementarem Iod. Das Endprodukt der Oxidation mit Iod ist die Triiminorschwefel(vi)-Verbindung $S(NtBu)_3$ ^[10]. Aus der blauen Lösung lassen sich blaue Kristalle züchten, deren Kristallstrukturbestimmung identische Strukturparameter wie die von **1** liefert. Das einzige signifikante Unterscheidungskriterium sind die bei der blauen Verbindung gegenüber der weißen bei sonst gleichen Bedingungen leicht erhöhten Auslenkungsparameter der beiden unabhängigen Lithiumatome, die andeuten, daß im Kristall nicht alle Metallatopositionen besetzt sind. Die blaue Spezies ist wahrscheinlich ein Mischkristall, aufgebaut aus einem Radikalmonoanion, nur von einem Lithiumatom koordiniert, und einem Dianion, koordiniert von zwei Lithiumatomen, die insgesamt ein Dimer bilden. Die nicht besetzte Lithiumatoposition ist dabei über beide unabhängige Lagen fehlgeordnet. Das ESR-Spektrum des blauen Feststoffs zeigt keine Hyperfeinstruktur.

Stellt man das Triazasulfit in THF her, so bildet sich $\{[Li_2(tBu)_3S]_2\}(thf)$ **2**. Wie bei **1** stehen sich die konkaven Seiten der kappenförmigen Dianionen gegenüber. Zwischen den gestaffelt stehenden *t*BuN-Gruppen sind jedoch im Gegensatz zu **1** nur noch drei Lithiumatome koordiniert. Das vierte, Li4 (Abb. 3), ist nur von zwei Stickstoffatomen (N2 und N3) des oberen Dianions A koordiniert; ein thf-Molekül komplettiert die Koordinationssphäre. Während die Stickstoffatome N2-N jeweils an zwei Lithiumatomen gebunden sind, ist N1 nur von Li1 koordiniert.

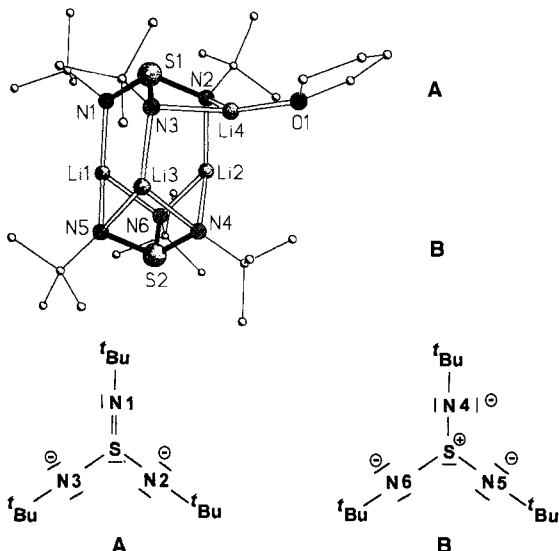


Abb. 3. Die Struktur von **2** im Kristall (oben) und die Darstellung der jeweiligen Kappe durch mesomere Grenzformeln (unten). A: S1-N1 160.7(2), S1-N2 168.0(2), S1-N3 168.1(2) pm; N1-S1-N2 108.0(1), N1-S1-N3 108.5(1), N2-S1-N3 93.0(1)^a. B: S2-N4 163.2(3), S2-N5 164.2(3), S2-N6 164.1(3) pm; N4-S2-N5 100.5(2), N4-S2-N6 100.4(2), N5-S2-N6 98.8(2)^a.

Diese gegenüber **1** deutlich veränderte Koordination der Metalle hat drastische Auswirkungen auf die Strukturparameter der beiden dianionischen Kappen. Kappe **A** wird besser durch eine mesomere Grenzformel, in der eines der drei Stickstoffatome (N1) doppelt an das zentrale Schwefelatom gebunden ist, beschrieben. In Kappe **B** sind alle S-N-Abstände nahezu gleich groß. Die S1-N1-Bindung ist mit 160.7 pm um mehr als 7 pm kürzer als die übrigen beiden. Folglich läßt sich diese Bindung mit höherem S=N-Doppelbindungsanteil formulieren.

Im Triiminoschwefel(vi)-Molekül ist das zentrale Schwefelatom trigonal-planar von drei doppelt gebundenen Iminogruppen umgeben^[10]. Die S=N-Abstände sind hier substituentenabhängig 12–14 pm kürzer als bei den Triazasulfit-Molekülen. Die beiden S-N-Abstände in den Festkörperstrukturen von Schwefeldiimidinen sind im Vergleich noch einmal um 7–8 pm kürzer^[11], so daß zwischen S1 und N1 in **2** nur eine partielle Doppelbindung angenommen werden kann. Der N-S-N-Winkel, der dieser partiellen Doppelbindung gegenüber angeordnet ist, ist um 15° kleiner als die beiden übrigen, da sowohl der Raumbedarf einer Doppelbindung gegenüber einer Einfachbindung größer ist, als auch N2 und N3 von Li4 verbrückt werden, so daß der eingeschlossene Winkel kleiner wird. Die Kappe **B** zeigt annähernd lokale dreizählige Symmetrie. Alle S-N-Bindungen sind innerhalb der Fehlertgrenzen nahezu gleich lang. Die N-S-N-Winkel in **B** sind spitzer als in **A**, da jeweils zwei der drei Stickstoffatome von einem Lithiumatom verbrückt werden.

Das zum SO_3^{2-} isoelektronische Tris(*tert*-butyl)triazasulfit^[15] ist ein interessanter dianionischer Ligand, der sich zum stabilen Radikalmonoanion oxidieren läßt. Das Strukturmotiv mit nur drei Lithiumatomen zwischen zwei kappenförmigen Dianionen scheint auch aus sterischen Gründen favorisiert zu sein, wie sich beim Übergang von **1** nach **2** zeigt: Steht ein Donormolekül zur Verfügung, so verläßt eines der vier Lithiumatome (Li4, Abb. 3) den sterisch überfrachteten Bereich zwischen den Kappen und weicht in eine lockerere, periphere Koordination aus.

Experimentelles

1: Zu 20 mL einer 1.52 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (30 mmol) werden bei –78 °C 30 mmol (0.69 mL) *tert*-Butylamin getropft und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zu der entstandenen Suspension von Lithium-*tert*-

butylamid wird dann bei Raumtemperatur 2.61 g (15 mmol) Di(*tert*-butyl)schwefeldiimid getropft. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in Toluol aufgenommen. Aus der dabei gebildeten roten Lösung werden nach einem Tag Lagerung bei 0 °C Einkristalle von **1** erhalten (2.9 g, 75%). Das pyrophore Produkt schmilzt bei 260 °C unter Zersetzung. Die Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein. ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Toluol, 25 °C): δ = 1.31 (s; 54 H, tBu); ⁷Li-NMR (155 MHz, [D₆]Toluol, 25 °C): δ = 2.88 (s); ¹³C-NMR (400 MHz, [D₆]Toluol, 25 °C): δ = 33.88 (s; C(CH₃)₃), 53.66 (s; C(CH₃)₃). MS (EI): *m/z* (%): 518 (11), M⁺; 266 (56), S(NiBu)₃Li₃; 103 (59), SNtBu; 58 (100), SNC.

2: Durch Umkristallisieren aus THF/Hexan (1:1) werden 3.0 g (68%) **2** erhalten. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 100 °C. Die Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein. ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Toluol, 25 °C): δ = 1.39 (s; 9 H, NtBu); 1.45, 3.56 (8 H, THF). ⁷Li-NMR (155 MHz, [D₆]Toluol, 25 °C): δ = 4.75 (s). ¹³C-NMR (400 MHz, [D₆]Toluol, 25 °C): δ = 25.67 (s; O(CH₂)₂(CH₂)₂), 34.02 (s; C(CH₃)₃), 53.61 (s; C(CH₃)₃), 68.16 (s; O(CH₂)₂(CH₂)₂). MS (EI): *m/z* (%): 518 (4), M⁺ – THF; 266 (25), [(BuN)₃S]Li₃; 103 (50), SNtBu; 58 (100), SNC.

Eingegangen am 18. August 1995 [Z 8323]

Stichworte: Schwefelverbindungen · Stickstoffverbindungen · Strukturaufklärung · Triazasulfit

- [1] a) Übersichten von M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1; *Chem. Rev.* **1990**, 90, 3; *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 269; b) M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 223; c) M. Veith, S. Becker, V. Huch, *ibid.* **1990**, 102, 186 bzw. **1990**, 29, 216; d) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2370.
- [2] a) A. Steiner, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1702; b) *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4846.
- [3] a) D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 305; b) D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *ibid.* **1986**, 305, 119.
- [4] P. Kosse, E. Popowski, M. Veith, V. Huch, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2103.
- [5] I. Hemme, U. Klingebiel, S. Freitag, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] a) O. J. Scherer, R. Schmitt, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, P11; b) O. J. Scherer, R. Wies, *Z. Naturforsch. B* **1970**, 25, 1486; c) J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 64; d) J. Kuyper, P. C. Keijzer, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 1; e) F. Pauer, D. Stalke, *ibid.* **1991**, 418, 127; f) F. Pauer, J. Rocha, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1477; g) F. T. Edelmann, F. Knösel, F. Pauer, D. Stalke, W. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 438, 1; h) S. Freitag, W. Kolodziejki, F. Pauer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3779.
- [7] Kristalldaten von **1**: $C_{12}H_{27}Li_2N_3S$, $M = 259.31$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1040.4(2)$, $b = 1638.5(4)$, $c = 1009.9(1)$ pm, $\beta = 112.54(1)$, $V = 1.5901(5)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.083 \text{ Mgm}^{-3}$, $F(000) = 568$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.189 \text{ mm}^{-1}$. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall ($0.7 \times 0.5 \times 0.4$ mm) im Öltopfen [12] nach der $2\theta/\omega$ -Methode in einem Bereich von $4^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ durchgeführt. Von 4989 gesammelten Reflexen waren 2085 ($R_{\text{int.}} = 0.019$) unabhängig, und 2084 wurden zur Verfeinerung von 172 Parametern benutzt. Maximum und Minimum der Differenzfouriersynthese: 250 und –316 enm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.033$ und $wR2 = 0.093$ (alle Daten) mit $R1 = \sum |F_c| - |F_o| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^0.5$. Kristalldaten von **2**: $C_{24}H_{54}Li_4N_6S_2\text{thf}$, $M = 590.72$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 971.9(1)$, $b = 1241.1(1)$, $c = 1619.8(2)$ pm, $\alpha = 84.88(1)$, $\beta = 86.13(1)$, $\gamma = 69.61(1)$, $V = 1.8227(3)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.076 \text{ M gm}^{-3}$, $F(000) = 648$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.174 \text{ mm}^{-1}$. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall ($0.6 \times 0.3 \times 0.3$ mm) im Öltopfen [12] nach der $2\theta/\omega$ -Methode in einem Bereich von $4^\circ < 2\theta < 45^\circ$ durchgeführt. Von den 4791 gesammelten Reflexen waren 4746 ($R_{\text{int.}} = 0.100$) unabhängig, und 4742 wurden zur Verfeinerung von 490 Parametern (720 Restraints) benutzt. Maximum und Minimum der DifferenzFourier-Synthese: 338 und –333 enm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.052$ und $wR2 = 0.135$ (alle Daten) mit $R1 = \sum |F_c| - |F_o| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^0.5$. Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-92) [13] gelöst und mit Vollmatrix nach dem Kleinst Fehlerquadrat Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93) [14] verfeinert. Die Wasserstoffatomepositionen wurden nach dem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] A. Gieren, P. Narayanan, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1975**, 31, 120.
- [9] H. W. Roesky, W. Schmieder, W. Isenberg, W. S. Sheldrick, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2714.

- [10] a) O. Glemser, S. Pohl, F.-M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 789; b) S. Pohl, B. Krebs, U. Seyer, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1751.
[11] a) D. G. Anderson, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 859; b) M. Herberhold, S. Gerstmänn, B. Wrackmeyer, H. Borrmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 633.
[12] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
[13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
[14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.
[15] Anmerkung bei der Korrektur (6. Dezember 1995): Kürzlich wurde die Struktur des zu **1** analogen $[\text{Li}_2(\text{N}i\text{Bu})_2\text{Te}]_2$ beschrieben (T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2549). Es wäre interessant zu untersuchen, ob auch diese Verbindung zum stabilen Radikal oxidiert werden kann.

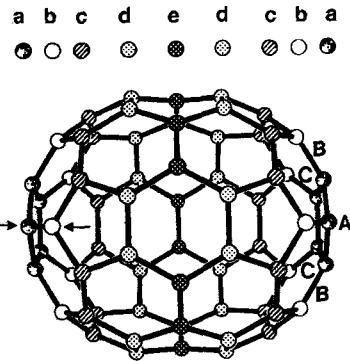
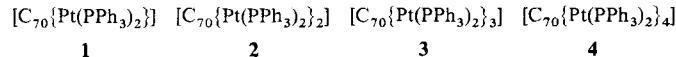


Abb. 1. Struktur von C_{70} mit Betonung der Schichten mit fünf Typen (C_a-C_e) von Kohlenstoffatomen. Bei der Doppeladdition an C_{70} können drei Isomere entstehen, wenn die erste Addition an Bindungen erfolgt, die mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Additionen an die Bindungen A, B und C ergeben die Isomere A, B bzw. C.

Muster bei Mehrfachadditionen an das Fullerene C_{70} ; Synthese und Struktur von $[\text{C}_{70}\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}_4]^{**}$

Alan L. Balch*, Leijun Hao und Marilyn M. Olmstead

Fullerene bieten dem Chemiker Gerüststrukturen für den Aufbau großer Moleküle mit bemerkenswert komplexen und oftmals ästhetisch schönen Strukturen^[1-4]. Da die Fullerene eine Vielzahl ähnlicher C-C-Bindungen aufweisen, die elektronisch nur schwach miteinander wechselwirken, müssen Reaktivitätsmuster, die häufig mit Mehrfachadditionen einhergehen, experimentell erforscht werden. Bei C_{60} ist bereits viel über die Natur von Einfach- und Mehrfachadditionen bekannt, und einige Faktoren, die zu regiospezifischen Mehrfachadditionen führen, konnten identifiziert werden^[5]. Vergleichbare Informationen über Reaktivitätsmuster bei Mehrfachadditionen an höhere Fullerene wie C_{70} gibt es kaum. Wir berichten hier über die Additionsreaktionen von $\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}$ -Einheiten an C_{70} , wobei sich sukzessive die Addukte **1-4** bilden. Verbindung **4** enthält vier an das Fullerene gebundene Platinzentren, die in einer Ebene liegen.



Die in Abbildung 1 gezeigte Struktur von C_{70} enthält fünf Typen von Kohlenstoffatomen in den Schichten a-e und acht Typen von C-C-Bindungen. Additionen an C_{70} werden sowohl von der π -Bindungsordnung als auch von der Krümmung der Fullerenoberfläche bestimmt. Von den vier C-C-Bindungen an 6-6-Ringverbindungen haben die C_c-C_c - und die C_a-C_b -Bindungen mit 1.74 bzw. 1.66 die höchste π -Bindungsordnung^[6]. An den Polen ist die Oberfläche von C_{70} am stärksten gekrümmt, so daß die C_a-C_b -Bindungen am stärksten pyramidalisiert

sind^[7-9]. Bei der Addition von einem oder zwei Molekülen des Vaska-Komplexes $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ an C_{70} war aufgefallen, daß der Angriff an C_a-C_b -Bindungen – den am meisten pyramidalisierten Bindungen in diesem Fullerene – erfolgte^[7, 8]. Das einzige Produkt der Doppeladdition, das kristallisierte, hat die isomere Struktur **B**^[8]. Bei der Osmolyierung von C_{70} erhält man zwei isomere Monoaddukte, die ebenfalls durch Addition an die C_a-C_b - und die C_c-C_c -Bindungen von C_{70} entstehen^[9]. In Diels-Alder-Reaktionen von C_{70} traten die Additionen an drei der möglichen 6-6-Ringverbindungen auf, nämlich an den C_a-C_b -, C_c-C_c - und C_d-C_e -Bindungen^[10, 11]. Bei der Biscyclopropanierung von C_{70} entstand vornehmlich die isomere Form **B** (relatives Isomerenverhältnis: **A** 0.19, **B** 0.68, **C** 0.13)^[12].

Bei Zugabe von vier Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ zu einer Lösung von C_{70} in Benzol wird diese tiefbraun, und Verbindung **4** kann nach Verdampfen des Lösungsmittels isoliert werden. Aus Benzol läßt sich **4** umkristallisieren, indem man langsam ein Gemisch aus Diethylether/Methanol in die Lösung eindiffundieren läßt. Einkristalle von **4** (6.5 $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$) wurden röntgenographisch charakterisiert (Abb. 2)^[13]. Die Anordnung der Moleküle von **4** im Kristall

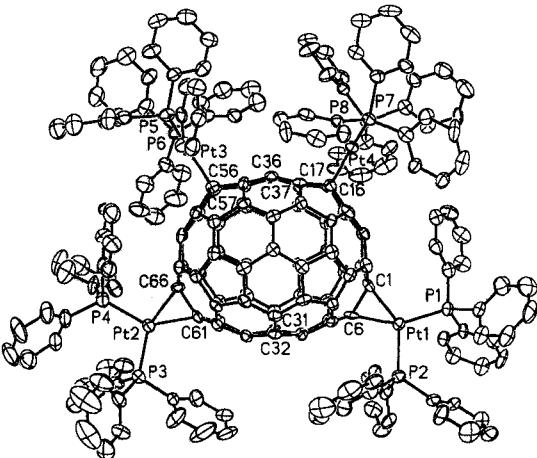


Abb. 2. Perspektivische Abbildung der Struktur von **4** (Schwingungsellipsoide aller Nichtwasserstoffatome für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Pt(1)-C(1) 2.122(12), Pt(1)-C(6) 2.092(12), Pt(2)-C(61) 2.146(11), Pt(2)-C(66) 2.092(12), Pt(3)-C(56) 2.140(11), Pt(3)-C(57) 2.112(12), Pt(4)-C(16) 2.086(11), Pt(4)-C(17) 2.136(11), Pt(1)-P(1) 2.280(3), Pt(1)-P(2) 2.295(3), Pt(2)-P(3) 2.280(3), Pt(2)-P(4) 2.282(3), Pt(3)-P(5) 2.267(3), Pt(3)-P(6) 2.297(3), Pt(4)-P(7) 2.286(3), Pt(4)-P(8) 2.258(3), C(1)-C(6) 1.51(2), C(16)-C(17) 1.48(2), C(56)-C(57) 1.495(14), C(61)-C(66) 1.51(2).

[*] Prof. Dr. A. L. Balch, Dr. L. Hao, Dr. M. M. Olmstead

Department of Chemistry

University of California

Davis, CA 95616 (USA)

Telefax: Int. + 916/752-8995

E-mail: albalch@ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) unterstützt (Grant CHE 9321257). Wir danken der Johnson Matthey Inc. für eine Leihgabe von Platsalzen.