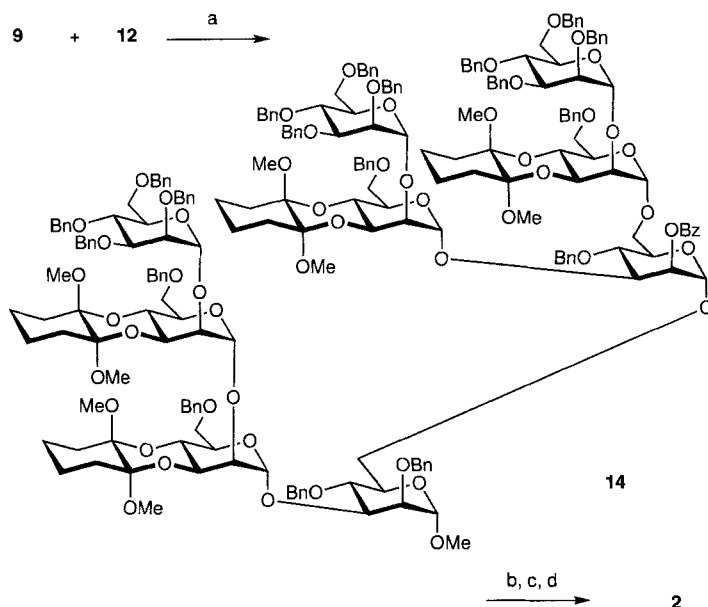


derung des Glycosylacceptors **12** entschützt wurde (66 % Ausbeute über zwei Stufen).

Im letzten Glycosylierungsschritt wurde durch Aktivierung des Pentasacchariddonors **9** in Gegenwart des Tetrasaccharidacceptors **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/Et<sub>2</sub>O (1/1), 4-Å-Molekularsieb, 30%; b) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H/H<sub>2</sub>O (20/1), 5 min, 43%; c) NaOCH<sub>3</sub>/MeOH, Amberlite IR 120, 55%; d) Pd(OH)<sub>2</sub>/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<sup>[10]</sup>.

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 lieferten glatt das Nonasaccharid **2**<sup>[11]</sup>.

Wir haben somit eine kurze Synthese des Mannanfragmentes 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. Teglbjærg, 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. Mizuuchi, 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. Vliegthart, H. Lis, N. Sharon, *ibid.* 1981, 256, 7708.
- [5] W. E. G. Müller, H. C. Schröder, P. Reuter, A. Maidhof, G. Uhlenbruck, 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. Priepe, 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. Priepe, *ibid.* 1994, 106, 2412–2414 bzw. 1994, 33, 2292–2294; c) P. Grice, S. V. Ley, J. Pietruszka, H. W. M. Priepe, 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. Sinaï, G. Saint-Marcoux, B. Perly, *Tetrahedron: Asymmetry* 1995, 6, 1195–1216.
- [11] **2**: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 297.3 K): δ = 5.29 (s, 1H, 1-H<sub>2</sub>), 5.22 (s, 1H, 1-H<sub>3</sub>), 5.19 (s, 1H, 1-H<sub>4</sub>), 5.04 (s, 1H, 1-H<sub>4</sub>), 4.93 (s, 3H, 1-H<sub>2</sub>, 1-H<sub>3</sub>, 1-H<sub>4</sub>), 4.76 (s, 1H, 1-H<sub>5</sub>), 4.61 (s, 1H, 1-H<sub>5</sub>), 3.40–4.07 (m, 54H), 3.29 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 102.2, 102.2 (2 ×), 100.9, 100.6 (2 ×), 100.5, 99.4, 98.0 (anomeres C), 54.74 (OCH<sub>3</sub>); MALDI-TOF-MS: m/z: 1513 ([M + Na]<sup>+</sup>). – MALDI = Matrixunterstützte Laserdesorption/ionisation, TOF = Flugzeit.

## [S(NtBu)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> – ein zum Sulfit-Ion isoelektronisches, zum Radikalanion 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<sup>[†]</sup>, R. Fleischer<sup>[†]</sup>, Dr. S. Freitag, Dr. F. Pauer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/392582

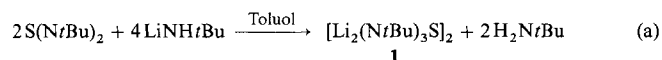
[†] Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg

[\*\*] 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  $E(NR)_3$  ( $E = Ge, Sn, Pb$ )<sup>[1]</sup> sowie Polypyrazolylgermanate und -stannate<sup>[2]</sup>; Trisolithiumtris(trimethylsilyl-amino)silane  $[(LiNSiMe_3)_3SiR]_2$ ,  $R = Me, tBu, Ph$ <sup>[3]</sup>;  $R = H$ <sup>[4]</sup>; und  $[(thf)LiNSiMe_2tBu]_3SiPh$ <sup>[5]</sup> sind als trianionische tripodale Liganden beschrieben.

Diesen mono- und trianionischen Liganden sollte ein dianionisches Ligandensystem 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 Aminoiminosulfaten führt<sup>[6]</sup>, 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<sup>[7]</sup> 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).

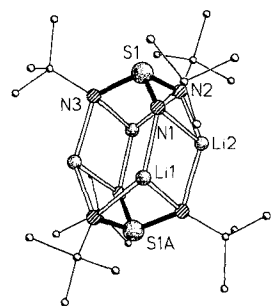


Abb. 1. Die Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: S1-N1 164.8(2), S1-N2 165.8(1), S1-N3 164.4(1), mittlere Li-N 200.6(4); N1-S1-N2 100.08(7), N1-S1-N3 105.34(7), N2-S1-N3 100.85(7), mittlerer S1-N-C 116.3(1).

$R = S(O)C_6H_5$ , betragen diese Werte 162 pm bzw. 103.2°<sup>[9]</sup>.

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). Desweiteren läßt sich

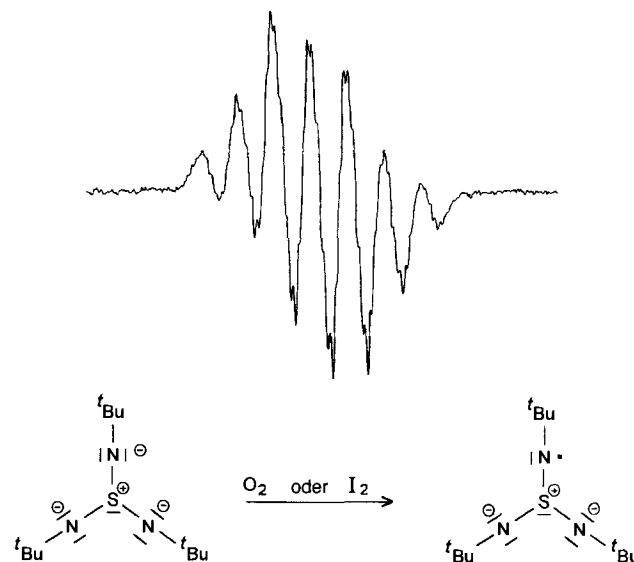


Abb. 2. Oxidation von **1** in Hexan bei 20 °C und ESR-Spektrum der tiefblauen Lösung von oxidiertem **1**. Das ungepaarte Elektron ist über die drei Stickstoffatome delokalisiert.

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 Radikalanion 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 Triminoschwefel(vi)-Verbindung  $S(NtBu)_3$ <sup>[10]</sup>. 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 Metallatombesetzungen 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 Lithiumatombesetzung 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  $\{[Li_2(tBuN)_3S]_2(thf)\}$  **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-N6 jeweils an zwei Lithiumatomen gebunden sind, ist N1 nur von Li1 koordiniert.

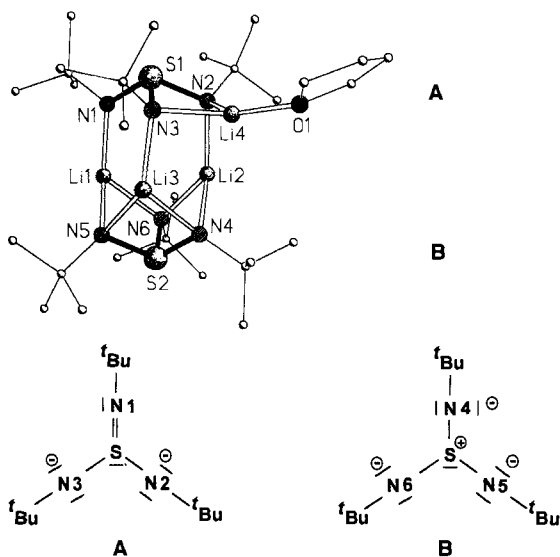


Abb. 3. Die Struktur von **2** im Kristall (oben) und die Darstellung der jeweiligen Kappe durch mesomere Grenzformeln (unten). A: S1-N1 160.7(2), S1-N2 168.0(2), S1-N3 168.1(2) pm; N1-S1-N2 108.0(1), N1-S1-N3 108.5(1), N2-S1-N3 93.0(1)°. B: S2-N4 163.2(3), S2-N5 164.2(3), S2-N6 164.1(3) pm; N4-S2-N5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

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 Triminoschwefel(vi)-Molekül ist das zentrale Schwefelatom trigonal-planar von drei doppelt gebundenen Iminogruppen umgeben<sup>[10]</sup>. 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 Schwefeldiimiden sind im Vergleich noch einmal um 7–8 pm kürzer<sup>[11]</sup>, 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 Fehlergrenzen 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  $\text{SO}_3^-$  isoelektronische Tris(tert-butyl)triazasulfit<sup>[15]</sup> 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.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.31 (s; 54 H, *t*Bu).  $^7\text{Li-NMR}$  (155 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta$  = 2.88 (s).  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta$  = 33.88 (s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 53.66 (s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). MS (EI):  $m/z$  (%): 518 (11),  $M^+$ ; 266 (56),  $\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Li}_3$ ; 103 (59),  $\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3$ ; 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.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.39 (s; 9 H, *Nt*Bu); 1.45, 3.56 (8 H, THF).  $^7\text{Li-NMR}$  (155 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta$  = 4.75 (s).  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta$  = 25.67 (s;  $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$ ), 34.02 (s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 53.61 (s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 68.16 (s;  $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$ ). MS (EI):  $m/z$  (%): 518 (4),  $M^+$  – THF; 266 (25),  $[(\text{N}t\text{Bu})_3\text{S}]_3\text{Li}_3$ ; 103 (50),  $\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3$ ; 58 (100), SNC.

Eingegangen am 18. August 1995 [Z 8323]

**Stichworte:** Schwefelverbindungen · Stickstoffverbindungen · Strukturaufklärung · Triazasulfit

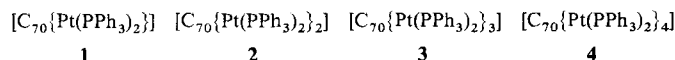
- [1] a) Übersichten von M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1; *Chem. Rev.* **1990**, 90, 3; *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 269; 8; b) M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 223; c) M. 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, D. S. Wright, *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. Kolodziejewski, F. Pauer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3779.
- [7] Kristalldaten von **1**:  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Li}_3\text{N}_3\text{S}$ ,  $M = 259.31$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1040.4(2)$ ,  $b = 1638.5(4)$ ,  $c = 1009.9(1)$  pm,  $\beta = 112.54(1)^\circ$ ,  $V = 1.5901(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.083$  Mg m<sup>–3</sup>,  $F(000) = 568$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 153$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.189$  mm<sup>–1</sup>. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall (0.7 × 0.5 × 0.4 mm) im Öltröpfchen [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  $-316$  e nm<sup>–3</sup>,  $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.033$  und  $wR2 = 0.093$  (alle Daten) mit  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  und  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{0.5}$ . Kristalldaten von **2**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Li}_4\text{N}_6\text{S}_2 \cdot \text{thf}$ ,  $M = 590.72$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 971.9(1)$ ,  $b = 1241.1(1)$ ,  $c = 1619.8(2)$  pm,  $\alpha = 84.88(1)^\circ$ ,  $\beta = 86.13(1)^\circ$ ,  $\gamma = 69.61(1)^\circ$ ,  $V = 1.8227(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.076$  Mg m<sup>–3</sup>,  $F(000) = 648$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 153$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.174$  mm<sup>–1</sup>. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall (0.6 × 0.3 × 0.3 mm) im Öltröpfchen [12] nach der  $2\theta/\omega$ -Methode in einem Bereich von  $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  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 Differenz-Fourier-Synthese: 338 und  $-333$  e nm<sup>–3</sup>,  $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.052$  und  $wR2 = 0.135$  (alle Daten) mit  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  und  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{0.5}$ . Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-92) [13] gelöst und mit Vollmatrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  (SHELXL-93) [14] verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen 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. Gerstmann, 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**, *461*, 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  $[\text{Li}_2(\text{NBu})_3\text{Te}]_2$  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.

## Muster bei Mehrfachadditionen an das Fulleren $\text{C}_{70}$ ; 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<sup>[1–4]</sup>. 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  $\text{C}_{60}$  ist bereits viel über die Natur von Einfach- und Mehrfachadditionen bekannt, und einige Faktoren, die zu regiospezifischen Mehrfachadditionen führen, konnten identifiziert werden<sup>[5]</sup>. Vergleichbare Informationen über Reaktivitätsmuster bei Mehrfachadditionen an höhere Fullerene wie  $\text{C}_{70}$  gibt es kaum. Wir berichten hier über die Additionsreaktionen von  $\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}$ -Einheiten an  $\text{C}_{70}$ , wobei sich sukzessive die Addukte **1–4** bilden. Verbindung **4** enthält vier an das Fulleren gebundene Platinzentren, die in einer Ebene liegen.



Die in Abbildung 1 gezeigte Struktur von  $\text{C}_{70}$  enthält fünf Typen von Kohlenstoffatomen in den Schichten a–e und acht Typen von C-C-Bindungen. Additionen an  $\text{C}_{70}$  werden sowohl von der  $\pi$ -Bindungsordnung als auch von der Krümmung der Fullerenoberfläche bestimmt. Von den vier C-C-Bindungen an 6-6-Ringverbindungen haben die  $\text{C}_c\text{-C}_c$ - und die  $\text{C}_a\text{-C}_b$ -Bindungen mit 1.74 bzw. 1.66 die höchste  $\pi$ -Bindungsordnung<sup>[6]</sup>. An den Polen ist die Oberfläche von  $\text{C}_{70}$  am stärksten gekrümmt, so daß die  $\text{C}_a\text{-C}_b$ -Bindungen am stärksten pyramidalisiert

[\*] 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 Platinsalzen.

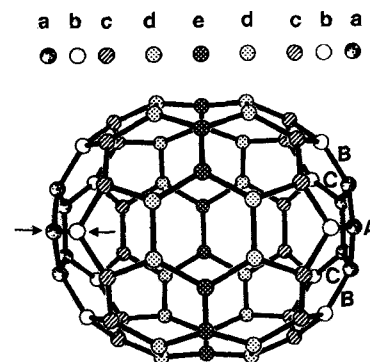


Abb. 1. Struktur von  $\text{C}_{70}$  mit Betonung der Schichten mit fünf Typen ( $\text{C}_a\text{--C}_e$ ) von Kohlenstoffatomen. Bei der Doppeladdition an  $\text{C}_{70}$  können drei Isomere entstehen, wenn die erste Addition an Bindungen erfolgt, die mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Additionen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

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

Bei Zugabe von vier Äquivalenten  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  zu einer Lösung von  $\text{C}_{70}$  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  $4 \cdot 6.5 \text{ C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5 \text{ CH}_3\text{OH}$  wurden röntgenographisch charakterisiert (Abb. 2)<sup>[13]</sup>. Die Anordnung der Moleküle von **4** im Kristall

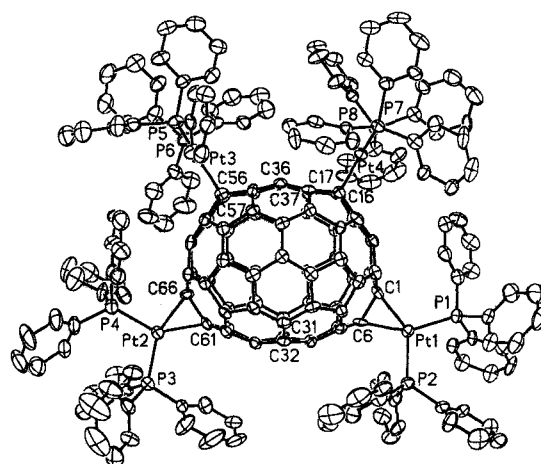


Abb. 2. Perspektivische Abbildung der Struktur von **4** (Schwungungsellipsoide aller Nichtwasserstoffatome für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pt(1)–C(1) 2.122(12), Pt(1)–C(6) 2.092(12), Pt(2)–C(61) 2.146(11), Pt(2)–C(66) 2.092(12), Pt(3)–C(56) 2.140(11), 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).