

[7] Kristallstrukturanalysen: Syntex-P₂-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 140 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung. **2**: C₃₉H₃₂N₃PS₃V, $M = 720.77$, triklin, Raumgruppe P1, $a = 9.678(3)$, $b = 13.304(5)$, $c = 13.836(5)$ Å, $\alpha = 88.84(3)$, $\beta = 89.06(3)$, $\gamma = 85.19(3)^\circ$, $V = 1775$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.349$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.53$ mm⁻¹, Kristalldimensionen $0.25 \times 0.18 \times 0.12$ mm, ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 5593 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0503$ (0.0376) für 3663 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), 859 Variable (2 Blöcke), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet und fixiert, isotrope Temperaturfaktoren der H-Atome gruppenweise verfeinert, ein Skalierungsfaktor. **4**: C₃₇H₃₅N₃PS₃V, $M = 699.77$, monoklin, Raumgruppe P2₁, $a = 11.252(4)$, $b = 21.345(6)$, $c = 14.308(15)$ Å, $\beta = 94.91(2)^\circ$, $V = 3424$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.358$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.55$ mm⁻¹, Kristalldimensionen $0.20 \times 0.20 \times 0.10$ mm, ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, 4280 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0540$ (0.0448) für 1932 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), 412 Variable (2 Blöcke), V-, S- und P-anisotrop, N- und C-isotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet und fixiert, ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert, ein Skalierungsfaktor. **6**: C₂₉H₂₁N₄S₃V, $M = 572.62$, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $a = 10.407(4)$, $b = 15.663(5)$, $c = 16.115(7)$ Å, $\beta = 99.91(3)^\circ$, $V = 2588$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.470$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.65$ mm⁻¹, Kristalldimensionen $0.30 \times 0.25 \times 0.20$ mm³, ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 5690 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0775$ (0.0711) für 2265 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), 363 Variable, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet und fixiert ($U_H = 0.04$ Å⁻²), ein Skalierungsfaktor. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56467, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Neuartige Metallthiolate: [Co₂(SC₃H₇)₅]⁻, der erste Komplex mit flächenverknüpften MS₄-Tetraedern**

Von Gerald Henkel* und Stefan Weißgräber

Übergangsmetallkomplexe mit Thiolatoliganden sind eine sehr gut untersuchte Verbindungsklasse. Sie sind wichtige Modellkomplexe bei der Erforschung biologischer Metall-Schwefel-Zentren^[1], aber auch geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese gemischter Sulfido-Thiolato-Cluster^[2].

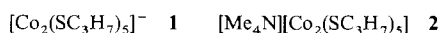
Ein gemeinsames Merkmal von reinen Thiolatokomplexen mit zweiwertigen Zentralatomen und Liganden ohne großen Raumbedarf ist die Koordinationszahl vier, wobei das Zentralatom häufig tetraedrisch, manchmal aber auch quadratisch-planar umgeben ist. Den letztgenannten Koordinationstyp bilden in der Regel Komplexe mit d⁸-konfigurierten Zentralatomen^[3], wobei die einkernigen quadratisch-planaren Anionen [Cr(SCH₂CH₂S)₂]²⁻^[4] und [Fe(SC₆H₄S)₂]²⁻ Ausnahmen sind^[5]. Beiden ist gemeinsam, daß sie bifunktionelle 1,2-Dithiolatoliganden enthalten.

Zu den Thiolaten mit tetraedrischer Metallkoordination gehören neben einkernigen Komplexen des Typs [M(SR)₄]²⁻ auch zwei- und vierkernige Verbindungen der allgemeinen Formel [M₂(SR)₆]²⁻ bzw. [M₄(SR)₁₀]²⁻. Bei den zweikernigen Komplexen sind die MS₄-Tetraeder über gemeinsame Kanten, bei den vierkernigen über gemeinsame Ecken verknüpft. Verbindungen mit davon abweichenden Verknüpfungsmustern waren bisher nicht bekannt, denn auch die einzigen dreikernigen Thiolate mit tetraedrischer

Koordination, nämlich [Hg₃(SCH₂CH₂S)₄]²⁻^[6] und [Hg₂(SCH₂C₆H₄CH₂S)₄]²⁻^[7], sind entweder nur aus kanten- oder aus ecken- und kantenverknüpften MS₄-Tetraedern aufgebaut. Wir berichten hier über einen homoleptischen Thiolatocobalt(II)-Komplex, der als erste chemische Verbindung zwei MS₄-Tetraeder enthält, die eine gemeinsame Fläche haben.

Bei der Umsetzung von Cobalt(II)-nitrat mit Natriumpropan-2-thiolat in Methanol/DMF konnte nach Zugabe von Tetramethylammoniumchlorid ein schwarzes Produkt isoliert werden, dessen analytische Daten zunächst auf ein Komplexsalz der Zusammensetzung [Me₄N]₂[Co₂(SC₃H₇)₅]₁₀ mit adamantananartig aufgebautem Komplex-Anion hindeuteten. Die für Komplexe dieses Typs ungewöhnliche schwarze Färbung ließ jedoch schon bald begründete Zweifel an dieser Annahme auftreten.

Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse^[8] ist unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen vielmehr überraschend die neuartige zweikernige Verbindung **1** (Abb. 1 links) entstanden, die sich in bezug auf den Bindungszustand der Liganden grundsätzlich von anderen Metallthiolaten unterscheidet.



In Kristallen von **2** liegen diskrete Komplex-Anionen **1** (idealisierte Symmetrie C_s) und Me₄N⁺-Kationen (idealisierte Symmetrie T_d) vor. Der Abstand zwischen den Cobaltatomen im zweikernigen Komplex ist mit 2.491(1) Å bemerkenswert kurz und resultiert aus der ungewöhnlichen Anordnung der fünf Thiolat-Schwefelatome, die gemeinsam die Ecken einer trigonalen Bipyramide besetzen und die beiden Zentralatome dabei gleichzeitig tetraedrisch umgeben (Abb. 1 rechts). Die Cobaltatome befinden sich damit in den

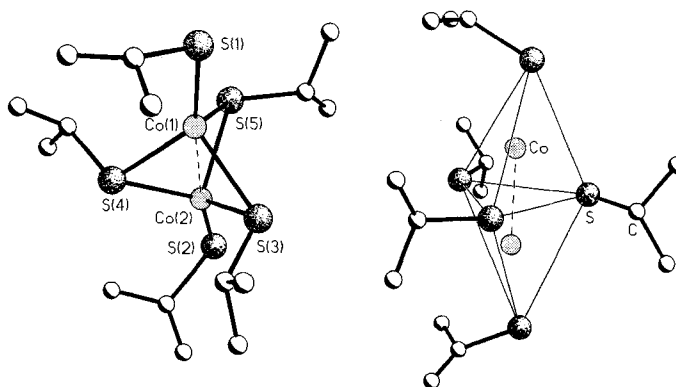


Abb. 1. Links: Struktur des Komplex-Anions **1** im Tetramethylammoniumsalz **2** (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Co(1)-Co(2) 2.491(1), Co(1)-S(1) 2.210(2), Co(1)-S(3) 2.343(2), Co(1)-S(4) 2.268(2), Co(1)-S(5) 2.293(2), Co(2)-S(2) 2.209(2), Co(2)-S(3) 2.346(2), Co(2)-S(4) 2.289(2), Co(2)-S(5) 2.303(2); S(1)-Co(1)-S(3) 123.4(1), S(1)-Co(1)-S(4) 128.5(1), S(1)-Co(1)-S(5) 115.1(1), S(3)-Co(1)-S(4) 92.9(1), S(3)-Co(1)-S(5) 93.1(1), S(4)-Co(1)-S(5) 95.7(1), S(2)-Co(2)-S(3) 123.1(1), S(2)-Co(2)-S(4) 129.6(1), S(2)-Co(2)-S(5) 115.5(1), S(3)-Co(2)-S(4) 92.3(1), S(3)-Co(2)-S(5) 92.7(1), S(4)-Co(2)-S(5) 94.8(1). Rechts: Das metallzentrierte bitetraedrische Co₂S₅-Gerüst in **1**.

Zentren zweier Schwefeltetraeder, die mit der Ebene S3-S4 eine gemeinsame Fläche haben. Die drei Brückenliganden ordnen sich bezüglich ihrer Isopropylreste schaufelradförmig, d.h. symmetrisch im Sinne einer lokalen dreizähligen Achse, an. Im Kristall findet man zwei unterschiedliche Orientierungen der Komplex-Anionen, die sich durch

[*] Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. S. Weißgräber
Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität
Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

eine einfache Drehung zur Deckung bringen lassen. Eine von ihnen scheint dabei mit einem Anteil von ca. 64% energetisch etwas günstiger zu sein.

Die beiden CoS_4 -Tetraeder sind nun in ganz charakteristischer Weise verzerrt, denn die ideale Geometrie würde nicht nur zu sehr spitzen Valenzwinkeln von ca. 39° an den Brückenschwefelatomen führen, sondern gleichzeitig auch einen unrealistisch kurzen Metall-Metall-Abstand von etwa 1.52 \AA bewirken. Die beobachtete Struktur geht aus einer idealen tetraedrischen Anordnung hervor, wenn die Schwefelatome an den Spitzen der Bipyramide so lange auseinandergezogen werden, bis die Bindungswinkel an den Brückentomen einen mittleren Wert von 65.4° erreichen. Der Co-Co-Abstand verlängert sich synchron dazu auf den Wert von 2.491 \AA , während sich der Abstand zwischen den drei Schwefelatomen der verbrückenden Liganden im Mittel auf 3.362 \AA verkürzt. Der mittlere $(\mu\text{-S})\text{-Co}(\mu\text{-S})$ -Valenzwinkel ist demzufolge mit 93.58° auch sehr klein.

Die Co-S-Bindungen der terminalen Thiolatoliganden sind nicht völlig parallel zur Co-Co-Achse. Wir sehen in der leichten Verkipfung um 8.1° die Ursache für das Auftreten von drei unterschiedlich großen S-Co- $(\mu\text{-S})$ -Valenzwinkeln (Mittelwerte bei 115.3 , 123.2 und 129.1°). Die mittleren Co- $(\mu\text{-S})$ - und Co-S-Bindungslängen sind mit 2.307 und 2.210 \AA (gemeinsamer Mittelwert: 2.283 \AA) etwas kürzer als in anderen Thiolatocobalt(II)-Komplexen; dies zeigt sich besonders deutlich im Vergleich mit dem zweikernigen Komplex-Anion $[\text{Co}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$, bei dem jedes Co-Atom an zwei terminale und zwei verbrückende Thiolatoliganden gebunden ist. Hier liegen die entsprechenden Werte bei 2.355 und 2.270 \AA für die *syn*- sowie bei 2.363 und 2.273 \AA für die *anti*-Konformation^[2].

Am Beispiel von *syn*- und *anti*- $[\text{Co}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$ ^[2] wird auch deutlich, daß der Übergang von der Kanten- zur Flächenverknüpfung in Komplexen mit tetraedrischen CoS_4 -Einheiten und monofunktionellen Liganden einen drastischen Einfluß auf den Co-Co-Abstand hat. Im Vergleich zu **1** resultiert eine Verlängerung um 0.554 auf $3.045(2) \text{ \AA}$ ($+22.2\%$) für das *anti*- und um 0.529 auf $3.020(3) \text{ \AA}$ ($+21.2\%$) für das *syn*-Isomer.

Etwas anders ist es bei Komplexen, die aufgrund spezifischer Ligandeneinflüsse unter Spannung stehen, beispielsweise bei $[\text{Co}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]^{2-}$ mit kantenverknüpften CoS_4 -Tetraedern^[9]. Die bifunktionellen Liganden sind hier so gebunden, daß der zentrale $\text{Co}_2(\mu\text{-S})_2$ -Vierring deutlich gefaltet ist. Obwohl sich der Co-Co-Abstand dadurch auf $2.786(1) \text{ \AA}$ verkürzt, ist er immerhin noch um 0.3 \AA länger als in der Titelverbindung **1**.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Komplexchemie mit Thiolatoliganden erheblich vielseitiger ist, als man bisher annehmen konnte. Wir meinen, daß die überraschende Bildung flächenverknüpfter tetraedrischer Koordinationszentren durch spezifische elektronische Eigenschaften der Liganden kontrolliert wird. Erste experimentelle Hinweise auf die Existenz neuartiger Eisenthioate mit bitetraedrischen Fe_2S_5 -Zentren liegen uns bereits vor.

Experimentelles

Sämtliche Arbeitsschritte wurden in Handschuharbeitskästen unter Schutzgas (N_2) durchgeführt.

Zu einer Lösung von 1.23 g (12.5 mmol) Natriumisopropanthiolat in 20 mL Methanol/DMF (1:1) wird unter ständigem Rühren langsam eine Lösung von 1.46 g (5 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL Methanol getropft. Die Reaktionslösung färbt sich dabei schwarz. Sie wird nach beendeter Zugabe der Cobaltsalzlösung mit 0.55 g (5 mmol) Me_4NCl versetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit 25 mL Diethylether versetzt und bei -26°C aufbewahrt. Im Verlauf weniger Tage fallen schwarze quaderförmige Kristalle aus. Ausbeute: 1.51 g (2.66 mmol , 53.2%), korrekte C,H,N-Analyse.

UV/VIS (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ) = 294 (4500), 332 (4900), 351 (5300), 388 (5600), 538 (500), 598 (500), 778 (300).

Eingegangen am 6. Juni 1992 [Z 5392]

CAS-Registry-Nummern:

2, 143293-41-8; **Co**, 7440-48-4.

- [1] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769, zit. Lit.
- [2] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 418, zit. Lit.
- [3] W. Tremel, M. Kriege, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3886, zit. Lit.
- [4] C. Pulla Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 428.
- [5] D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 321.
- [6] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1498.
- [7] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 195.
- [8] Kristallstrukturanalyse: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, 150 K , empirische Absorptionskorrektur, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung; $\text{C}_{19}\text{H}_{47}\text{NS}_3\text{Co}_2$, $M = 567.75$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.755(3)$, $b = 10.733(3)$, $c = 25.957(5) \text{ \AA}$, $\beta = 101.60(2)^\circ$, $V = 2935 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.282 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.47 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionbereich $0.585\text{--}0.528$, Kristalldimensionen $0.32 \times 0.27 \times 0.24 \text{ mm}$, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 6392 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0533$ (0.0583) für 4254 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 273 Variable, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen fixiert ($U_H = 1.2 U_C$), ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56492, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 634.

Fullerenzucker: Herstellung enantiomerenreiner, spiroverknüpfter C-Glycoside von C_{60} **

Von Andrea Vasella*, Peter Uhlmann,
Christian A. A. Waldruff, François Diederich*
und Carlo Thilgen

Waren es zunächst nur die Fullerene selbst und ihre physikalischen Eigenschaften, die im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses standen, so befassen sich seit einiger Zeit Syntheschemiker auch mit der Funktionalisierung der kugelförmigen Kohlenstoffmoleküle, insbesondere mit der von C_{60} . Als Beispiele hierfür können die Hydrierung^[1], Halogenierung^[2], Epoxidierung^[3], die Bildung exohedraaler Übergangsmetallkomplexe^[4], Cycloadditionen und Carbenadditionen^[5] sowie Alkylierungen und Arylierungen angeführt werden^[6]. Wie für die Anzahl reaktiver Zentren in Fullerenen erwartet, wurden bei vielen Derivatisierungen bisher nicht trennbare Gemische aus Konstitutionsisomeren sowie Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl eingeführter Reste erhalten. In einigen Fällen ist es gelungen, die Funktionalisierung so zu steuern^[2–5], daß definierte, reine Verbindungen entstehen.

[*] Prof. A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldruff
Organisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)
Prof. F. Diederich, Dr. C. Thilgen
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Glycosylidencarbene, 9. Mitteilung. Wir danken D. Nanz, T. Plüss und O. Zerbe für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie V. Purghart, Spectronex AG, für die Aufnahme der Massenspektren. – 8. Mitteilung: A. Linden, A. Vasella, C. Witzig, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.