

a, R = H; b, R = Me

Schema 1. THP = Tetrahydropyranyl; PCC = Pyridiniumchlorochromat.

Protodesilylierung, und mit  $\text{TiCl}_4$  tritt Zersetzung ein. Mit Ethylaluminiumdichlorid erhält man hingegen in einer intramolekularen Sakurai-Reaktion<sup>[3]</sup> das gewünschte Spiroketon **5** in guter Ausbeute (Tabelle 1)<sup>[4]</sup>.

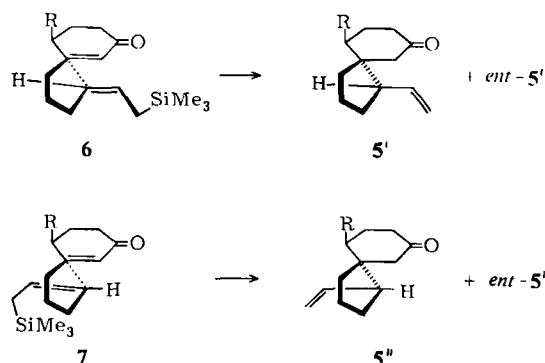


Tabelle 1. Bedingungen der Umsetzung **4**  $\rightarrow$  **5**, Verhältnis der Diastereomere **5'** und **5''** sowie Ausbeute an **5** [a].

Edukt <b>4</b>	Bedingungen	<b>5' : 5''</b>	Ausb. [%]
a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $-78^\circ\text{C}$	2 : 1	85
a	Toluol, $0^\circ\text{C}$	3 : 1	77
a	Toluol, $-78^\circ\text{C}$	7 : 1	72
b	Toluol, $0^\circ\text{C}$	5 : 1 [b]	75
b	Toluol, $-78^\circ\text{C}$	7.5 : 1	70

[a] Allgemeine Arbeitsvorschrift am Beispiel von **5a**: Bei  $0^\circ\text{C}$  gibt man 0.1 mL (1.1 Äquiv.) Ethylaluminiumdichlorid zur Lösung von 165 mg (0.66 mmol) **4a** in 30 mL wasserfreiem Toluol. Man rührt 30 min bei  $0^\circ\text{C}$ , fügt 10 mL Eiswasser hinzu, trennt die Phasen und extrahiert noch zweimal mit je 30 mL Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Kugelrohr-Destillation ( $60^\circ\text{C}$ , 0.1 mbar) erhält man 90.5 mg (77%) **5a** (**5a'** : **5a''** = 3 : 1). Physikalische Daten von **5a'**: IR (Film):  $\nu = 1715$  (s), 920 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1$ –2.5 (m, 15 H), 5.1 (m, 2 H), 5.7 (m, 1 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz):  $\delta = 212.4$  (s), 138.5 (d), 116.4 (t), 54.4 (d), 50.2 (s), 47.0 (t), 41.2 (t), 35.8 (t), 29.7 (t), 23.5 (t), 21.4 (t). [b] Neben den beiden angegebenen Diastereomeren entsteht noch ein drittes (**5' : 1 : 0.5**). Die Struktur wurde nicht ermittelt.

Die Reaktion verläuft in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel diastereoselektiv (Tabelle 1), wobei bevorzugt ein synclinaler Übergangszustand **6** durchlaufen wird. Das andere Diastereomer wird über einen antiperiplanaren Übergangszustand **7** gebildet. Die Konfiguratio-

nen der Produkte wurden anhand bekannter  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten<sup>[5]</sup> und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Dimethoxyketale sowie mit Hilfe von Nuclear-Overhauser-Effekt(NOE)-Experimenten<sup>[6]</sup> zugeordnet. Die Anordnung der Methylgruppe in **5b** konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden.

Eingegangen am 8. Dezember 1983,  
in veränderter Fassung am 27. Januar 1984 [Z 651]

- [1] A. Murai, S. Sato, T. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 513.
- [2] W. Oppolzer, F. Zutterman, K. Bättig, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 522.
- [3] A. Hosomi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1673; T. A. Blumenkopf, C. H. Heathcock, *ibid.* 105 (1983) 2354; G. Majetich, A. M. Casares, D. Chapman, M. Behnke, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1909; G. Majetich, R. Desmond, A. M. Casares, *ibid.* 24 (1983) 1913.
- [4] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die Spiroketonen riechen angenehm fruchtig.
- [5] W. Oppolzer, L. Garrichon, T. G. C. Bird, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 186.
- [6] Ich danke Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF) in Braunschweig-Stöckheim, für die NOE-Experimente.

## $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ : ein geschlossener binärer Kupfer(I)-sulfid-Käfig mit kubooktaedrischer Metall- und kubischer Schwefelanordnung\*\*

Von Peter Betz, Bernd Krebs und Gerald Henkel\*

Kupfer ist in biologischen Systemen häufig anzutreffen, Kupfer-Schwefel-Bindungen wurden in einigen Metallproteinen nachgewiesen<sup>[1]</sup>. Zu den mehrkernigen Kupfer(I)-Komplexen mit vollständiger Schwefelkoordination und bekannter Struktur gehören Verbindungen mit  $\text{Cu}_4\text{S}_6$ -,  $\text{Cu}_4\text{S}_8$ - oder  $\text{Cu}_8\text{S}_{12}$ -Gerüsten, die trigonal koordinierte Metallatome enthalten<sup>[2]</sup>. Verzerrt tetraedrische Schwefelkoordination findet man z. B. im vierkernigen Thioharnstoff-Komplex  $[\text{Cu}_4(\text{tu})_8]^{4-}$  neben trigonaler Koordination<sup>[3]</sup>. Es sind auch zwei fünfkernige Verbindungen bekannt, in denen sowohl trigonale als auch lineare Schwefelkoordination vorliegt<sup>[4]</sup>. In allen diesen Verbindungen sind die Schwefelatome funktioneller Bestandteil von Thiolaten, von ungesättigten 1,1- oder 1,2-Dithiolaten (Dithiolenen) oder von Dithioquadratsäure sowie Thioharnstoff, wobei die vierkernige  $\text{Cu}_4\text{S}_6$ -Einheit bevorzugt von Thiolaten und Thioharnstoff gebildet wird, während die achtkernige  $\text{Cu}_8\text{S}_{12}$ -Einheit ihr Stabilitätsmaximum mit 1,1- und 1,2-Dithiolenen sowie Dithioquadratsäure erreicht. Zwei-, drei-, sechs- und siebenkernige  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -S-Komplexe sind noch nicht bekannt<sup>[10]</sup>.

Bei systematischen Untersuchungen mehrkerniger Metall-Thiolat- und Metall-Sulfid-Thiolat-Komplexe konnten wir im System Kupfer/Schwefel/Ethanthiolat neben dem neuartigen Sechskerncluster  $[\text{Cu}_6(\text{S}_4)_3(\text{S}_2)]^{2-}$ <sup>[5]</sup> die vierkernigen Anionen  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_2(\text{S}_2)]^{2-}$  und  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)(\text{S}_2)_2]^{2-}$  isolieren und strukturell charakterisieren<sup>[6]</sup>. Unter modifizierten Reaktionsbedingungen gelingt es auch, den Dreikerncluster  $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]^{3-}$  neben dem vierkernigen gemischvalenten Anion  $[\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}_4)_3]^{-}$  in einer  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]$ -Matrix abzufangen<sup>[7]</sup>.

Durch Verwendung von  $\text{Li}_2\text{S}$  anstelle von elementarem Schwefel kann die Bildung der stabilen Tetra- und Penta-sulfido-Komplexe umgangen werden. Wir berichten hier

\*] Dr. G. Henkel, P. Betz, Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

über das neuartige Anion  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  **1**, das mit zwölf Metallatomen in kubooktaedrischer Anordnung nicht nur der bisher größte Cu-S-Cluster, sondern als erster isolierter  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -S-Komplex mit ausschließlich Monosulfido-Liganden auch wegen seiner geschlossenen Käfigstruktur besonders interessant ist.

$[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  bildet sich nach der Umsetzung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{EtS}^-$  (dreifacher Überschuß) in Methanol, anschließender Kühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  und Zugabe von  $\text{Li}_2\text{S}$ . Bei langsamer Erwärmung entsteht in Gegenwart von  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  ein orangefarbiger, feinkristalliner Niederschlag von  $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$  **2**, das aus Dimethylformamid als weinrote Nadeln erhalten werden kann.

Die Kristalle von **2** enthalten neben den Kationen  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  diskrete Anionen  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  mit idealisierter  $\text{O}_h$ -Symmetrie, deren Schwerpunkte kristallographische Inversionszentren besetzen. Die Struktur des Tetraanions **1** ist in Abbildung 1 gezeigt. Der in sich geschlossene Metall-Schwefel-Cluster hat annähernd die Form eines Würfels, dessen Ecken mit Schwefelatomen und dessen Kantenmitten mit Kupferatomen besetzt sind. Somit liegt eine zum Aufbau der  $\text{Cu}_8\text{S}_{12}$ -Zentren der achternkernigen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Dithiolenkomplexe inverse Struktur vor.

Das Metallgerüst des  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ -Clusters leitet sich von der kubisch-dichtesten Kugelpackung des elementaren Kupfers ab, und zwar stellt es als Kubooktaeder den Ausschnitt von zwölf Metallatomen um ein nicht besetztes Zentrum dar (vgl. Abb. 2). Die Cu-Cu-Abstände in **1** haben Werte zwischen 2.774(1) und 2.950(1) Å, wobei der Mittelwert (2.845 Å) um ca. 0.3 Å größer ist als der entsprechende Wert von Cu-Metall.

Die Cu-Atome sind aus den idealisierten Positionen auf den Kantenmitten des  $\text{S}_8$ -Würfels leicht in Richtung zum (unbesetzten) Zentrum verschoben; deshalb sind die S-Cu-S-Strukturelemente nicht linear, sondern weisen am Cu-Atom Winkel zwischen  $166.87(7)$  und  $170.89(7)^\circ$  mit Cu-S-Bindungslängen zwischen 2.156(2) und 2.179(2) Å (Mittelwert 2.163 Å) auf.

Die an **2** beobachtete verzerrt-lineare Schwefelkoordination ist auch in den hochkondensierten Verbindungen  $\text{KCuS}$  (Cu-S 2.155 Å) und  $\text{CsCu}_3\text{S}_2$  (Cu-S 2.166 Å)<sup>[8]</sup> ver-

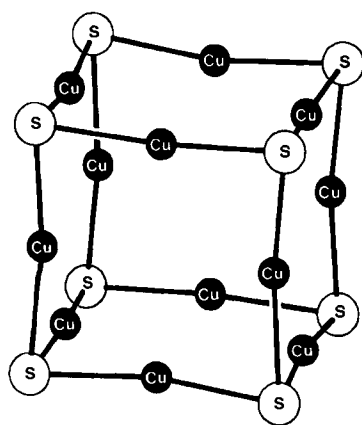


Abb. 1. Struktur des geschlossenen  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ -Clusters **1** im Kristall des Salzes **2** [monoklin,  $\text{P2}_1/\text{n}$ ,  $a = 13.968(12)$ ,  $b = 25.710(23)$ ,  $c = 12.681(9)$  Å,  $\beta = 91.17(7)^\circ$ ,  $Z = 2$ ; Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scintillationszähler,  $2\theta$ - $\theta$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ ,  $T = -130^\circ\text{C}$ , 7196 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4917 mit  $I > 1.96\sigma(I)$ ;  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.037$ ]. Abstandsbereiche: Cu...Cu 2.774(1) bis 2.950(1), Cu-S 2.156(2) bis 2.179(2) Å; Winkelbereiche: S-Cu-S  $166.87(7)$  bis  $170.89(7)^\circ$ ; Cu-S-Cu  $79.75(6)$  bis  $86.08(6)^\circ$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50753, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

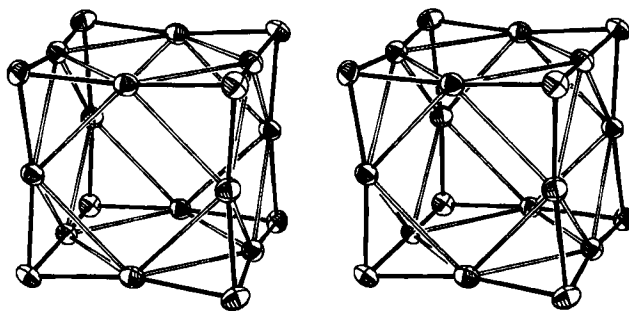


Abb. 2. Stereoskopische Projektion des geschlossenen  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ -Clusters **1** mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit,  $-130^\circ\text{C}$ ) und eingezeichnetem Metallkubooktaeder.

wirklicht. Sie ist bei den isolierten  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -S-Clustern jedoch eher die Ausnahme, da hier in der Regel trigonal-planare oder tetraedrische Schwefelkoordinationen auftreten. Weitere Beispiele für verzerrt-lineare  $\text{CuS}_2$ -Koordinations finden sich neben trigonalen  $\text{CuS}_3$ -Einheiten nur noch in den fünfkernigen Anionen  $[\text{Cu}_5(\text{S}^t\text{Bu})_8]^-$  und  $[\text{Cu}_5(\text{SPh})_7]^{2-}$ <sup>[4]</sup>. Die S-Atome in **1** sind über den Dreiecksflächen des Metall-Kubooktaeders zentriert und bilden  $\mu_3$ -S-Brücken mit Cu-S-Cu-Winkeln zwischen  $79.75(6)$  und  $86.08(6)^\circ$ . Obwohl  $(\mu_3\text{-S})\text{M}_3$ -Einheiten in der Übergangsmetall-Schwefel-Chemie als Grundelemente der  $[\text{M}_4\text{S}_4]$ -Cubanstruktur häufig beobachtet werden (vgl. z. B. <sup>[9]</sup>), ist  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  der erste Komplex, dessen Metallzentren ausschließlich von  $\mu_3$ -S-Liganden koordiniert sind. Das IR-Spektrum von **2** zeigt eine starke Cu-S-Valenzschwingungsbande bei  $382\text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 8. Dezember 1983 [Z 652]

- [1] K. Lerch in H. Sigel: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 13, Marcel Dekker, New York 1981, S. 299.
- [2] I. G. Dance, G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, *Polyhedron* 2 (1983) 1031, zit. Lit.
- [3] E. H. Griffith, G. W. Hunt, E. L. Amma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 432.
- [4] I. G. Dance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 68; *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 2195.
- [5] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 314.
- [6] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Abstr. Pap. 29th IUPAC Congr., Köln 1983*, S. 30.
- [7] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, unveröffentlicht.
- [8] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 711; C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 463 (1980) 65.
- [9] C. D. Garner in B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, S. 265.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur (8. März 1984): Kürzlich wurde der Dreikernkomplex  $[\text{Cu}_3(\text{S}_6)]^{3+}$  beschrieben: A. Müller, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta Lett.* 77 (1983) 187; mit  $[\text{Cu}_7(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4\text{SEt}]^{2+}$  gelang uns inzwischen die Synthese des ersten Cu-S-Siebenkernkomplexes.

### Chirale Elektronentransferverbindungen: Bi-naphtho[2,3-a]azulenchinon und Bi-naphtho[2,3-a]azulenhydrochinonderivate durch oxidative Kupplung\*\*

Von Johann Bindl, Georgios Pilidis und Jörg Daub\*

Acenazulendione wie das Naphthoazulenchinon **1** assoziieren bei der elektrochemischen Reduktion in aproti-

[\*] Prof. Dr. J. Daub, J. Bindl, Dr. G. Pilidis  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF unterstützt. Dr. T. Burgemeister danken wir für die NMR-Spektren und für Hinweise bei der Spektrendiskussion.