

Schema 1. THP=Tetrahydropyranyl; PCC=Pyridiniumchlorochromat.

Protodesilylierung, und mit $TiCl_4$ tritt Zersetzung ein. Mit Ethylaluminiumdichlorid erhält man hingegen in einer intramolekularen Sakurai-Reaktion^[3] das gewünschte Spiroketon **5** in guter Ausbeute (Tabelle 1)^[4].

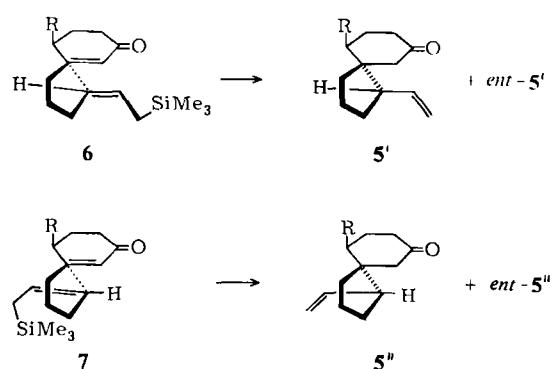


Tabelle 1. Bedingungen der Umsetzung **4** → **5**, Verhältnis der Diastereomere **5'** und **5''** sowie Ausbeute an **5** [a].

| Edukt 4 | Bedingungen | 5':5'' | Ausb. [%] |
|----------|--------------------|---------------|-----------|
| a | CH_2Cl_2 , -78°C | 2:1 | 85 |
| a | Toluol, 0°C | 3:1 | 77 |
| a | Toluol, -78°C | 7:1 | 72 |
| b | Toluol, 0°C | 5:1 [b] | 75 |
| b | Toluol, -78°C | 7.5:1 | 70 |

[a] Allgemeine Arbeitsvorschrift am Beispiel von **5a**: Bei 0°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 röhrt 30 min bei 0°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°C, 0.1 mbar) erhält man 90.5 mg (77%) **5a** (**5a':5a''** = 3:1). Physikalische Daten von **5a**: IR (Film): ν = 1715 (s), 920 (m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.1–2.5 (m, 15 H), 5.1 (m, 2 H), 5.7 (m, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (20.15 MHz): δ = 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 Konfiguration-

nen der Produkte wurden anhand bekannter $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten^[5] und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Dimethoxyketale sowie mit Hilfe von Nuclear-Overhauser-Effekt(NOE)-Experimenten^[6] 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 Spiroketeone 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.

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

Von Peter Betz, Bernt Krebs und Gerald Henkel*

Kupfer ist in biologischen Systemen häufig anzutreffen, Kupfer-Schwefel-Bindungen wurden in einigen Metalproteinen nachgewiesen^[1]. Zu den mehrkernigen Kupfer(I)-Komplexen mit vollständiger Schwefelkoordination und bekannter Struktur gehören Verbindungen mit Cu_4S_6 , Cu_4S_8 - oder Cu_8S_{12} -Gerüsten, die trigonal koordinierte Metallatome enthalten^[2]. Verzerrt tetraedrische Schwefelkoordination findet man z. B. im vierkernigen Thioharnstoff-Komplex $[\text{Cu}_4(\text{tu})_9]^{4\ominus}$ neben trigonaler Koordination^[3]. Es sind auch zwei fünfkernige Verbindungen bekannt, in denen sowohl trigonale als auch lineare Schwefelkoordination vorliegt^[4]. In allen diesen Verbindungen sind die Schwefelatome funktioneller Bestandteil von Thiolaten, von ungesättigten 1,1- oder 1,2-Dithiolaten (Di-thiolen) oder von Dithioquadratsäure sowie Thioharnstoff, wobei die vierkernige Cu_4S_6 -Einheit bevorzugt von Thiolaten und Thioharnstoff gebildet wird, während die achtkernige Cu_8S_{12} -Einheit ihr Stabilitätsmaximum mit 1,1- und 1,2-Dithiolen sowie Dithioquadratsäure erreicht. Zwei-, drei-, sechs- und siebenkernige $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-S}$ -Komplexe sind noch nicht bekannt^[10].

Bei systematischen Untersuchungen mehrkerniger Metall-Thiolat- und Metall-Sulfid-Thiolat-Komplexe konnten wir im System Kupfer/Schwefel/Ethanthsol neben dem neuartigen Sechs-kern-cluster $[\text{Cu}_6(\text{S}_4)_3(\text{S}_5)]^{2\ominus}$ ^[5] die vierkernigen Anionen $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]^{2\ominus}$, $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_2(\text{S}_5)]^{2\ominus}$ und $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)(\text{S}_5)]^{2\ominus}$ isolieren und strukturell charakterisieren^[6]. Unter modifizierten Reaktionsbedingungen gelingt es auch, den Dreikerncluster $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)]^{3\ominus}$ neben dem vierkernigen gemischtvalenten Anion $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}_4)_3]^{2\ominus}$ in einer $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]$ -Matrix abzufangen^[7].

Durch Verwendung von Li_2S anstelle von elementarem Schwefel kann die Bildung der stabilen Tetra- und Pentasulfido-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 $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ 1, das mit zwölf Metallatomen in kubooktaedrischer Anordnung nicht nur der bisher größte Cu-S-Cluster, sondern als erster isolierter Cu^{I} -S-Komplex mit ausschließlich Monosulfido-Liganden auch wegen seiner geschlossenen Käfigstruktur besonders interessant ist.

$[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ bildet sich nach der Umsetzung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit EtS^\ominus (dreifacher Überschuß) in Methanol, anschließender Kühlung auf -78°C und Zugabe von Li_2S . Bei langsamer Erwärmung entsteht in Gegenwart von Ph_4PBr 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 $\text{Ph}_4\text{P}^\oplus$ diskrete Anionen $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ mit idealisierter 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 Cu_8S_{12} -Zentren der achtkernigen Cu^{I} -Dithiolenkomplexe inverse Struktur vor.

Das Metallgerüst des $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ -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 Kantenmittnen des 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)° 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 KCuS (Cu–S 2.155 Å) und CsCu_3S_2 (Cu–S 2.166 Å)^[8] ver-

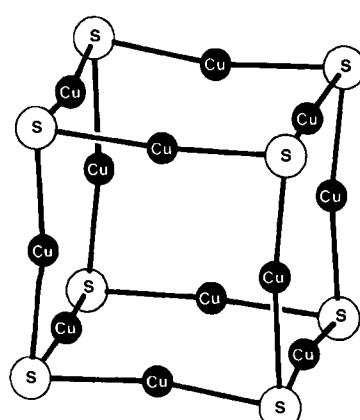


Abbildung 1. Struktur des geschlossenen $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ -Clusters 1 im Kristall des Salzes 2 [monoklin, P_{2_1}/n , $a = 13.968(12)$, $b = 25.710(23)$, $c = 12.681(9)$ Å, $\beta = 91.17(7)$ °, $Z = 2$; Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scintillationszähler, 2θ-θ-Scan, $2\theta_{\max} = 48^\circ$, $T = -130^\circ\text{C}$, 7196 symmetriuneutrale 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); Cu–S–Cu 79.75(6) bis 86.08(6)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50753, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

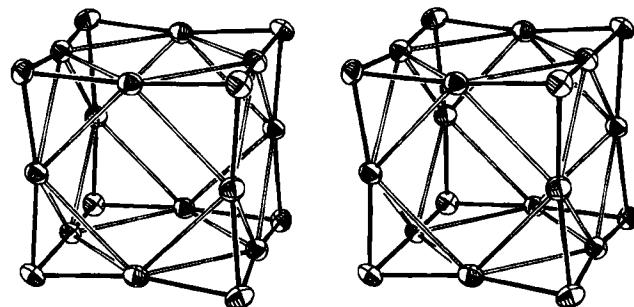


Abbildung 2. Stereoskopische Projektion des geschlossenen $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ -Clusters 1 mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit, -130°C) und eingezeichnetem Metallkubooktaeder.

wirklich. Sie ist bei den isolierten Cu^{I} -S-Clustern jedoch eher die Ausnahme, da hier in der Regel trigonal-planare oder tetraedrische Schwefelkoordinationen auftreten. Weitere Beispiele für verzerrt-lineare CuS₂-Koordination finden sich neben trigonalen CuS₃-Einheiten nur noch in den fünfkernigen Anionen $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^\ominus$ und $[\text{Cu}_5(\text{SPH})_7]^{2\ominus}$ ^[4]. Die S-Atome in 1 sind über den Dreiecksflächen des Metall-Kubooktaeders zentriert und bilden μ_3 -S-Brücken mit Cu–S–Cu-Winkeln zwischen 79.75(6) und 86.08(6)°. 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. ^[9]), ist $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ der erste Komplex, dessen Metallzentren ausschließlich von μ_3 -S-Liganden koordiniert sind. Das IR-Spektrum von 2 zeigt eine starke Cu–S-Valenzschwingungsbande bei 382 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. B* 33 (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 $[\text{Cu}_3(\text{S}_8)_3]^{3\ominus}$ beschrieben: A. Müller, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta Lett.* 77 (1983) 187; mit $[\text{Cu}_7(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_4\text{SEt}]^{2\ominus}$ gelang uns inzwischen die Synthese des ersten Cu-S-Siebenkernkomplexes.

Chirale Elektronentransferverbindungen: Bi-naphtho[2,3- α]azulenchinon und Bi-naphtho[2,3- α]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.