

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-

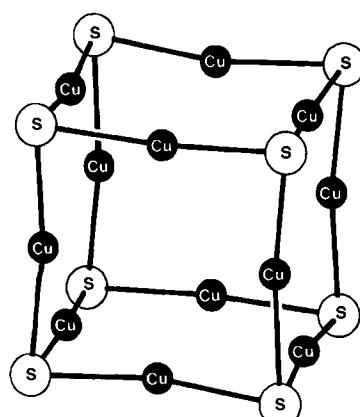


Abbildung 1. Struktur des geschlossenen $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ -Clusters 1 im Kristall des Salzes 2 [monoklin, P_{2_1}/n , $a = 13.968(12)$, $b = 25.710(23)$, $c = 12.681(9)$ Å, $\beta = 91.17(7)$ °, $Z = 2$; Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scintillationszähler, 2θ-θ-Scan, $2\theta_{\max} = 48^\circ$, $T = -130^\circ\text{C}$, 7196 symmetriuneabhangige 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.

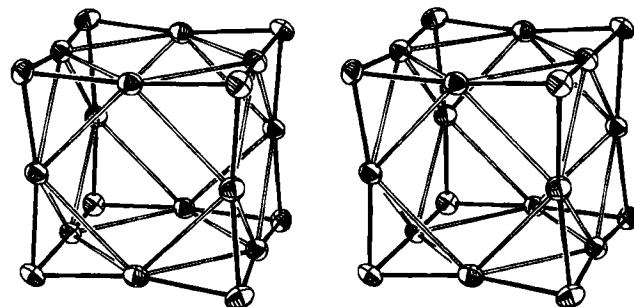


Abbildung 2. Stereoskopische Projektion des geschlossenen $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ -Clusters 1 mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit, -130°C) und eingezeichnetem Metallkubooktaeder.

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.

schem Medium^[1]. Die Assoziation lichtempfindlicher Verbindungen spielt eine wichtige Rolle beim Elektronentransfer in chemischen und biologischen Systemen; daher sind mehrfachfunktionalisierte und chirale Verbindungen mit der Struktureinheit 1 von Interesse. Das Racemat eines Acenazulenions wurde bereits beschrieben^[2]. Wir berichten nun über Synthese und stereochemische Eigenschaften von Bi-naphthoazulen-chinon- und -hydrochinon-derivaten^[3].

Reduktion von 1 mit Natriumdithionit in alkalischem Medium und anschließende Alkylierung mit Dimethylsulfat, Methoxymethylchlorid bzw. (–)-3-Methyloxymethylchlorid^[4] ergibt in guten Ausbeuten die substituierten Azulene 2a, 2b bzw. 2c^[5]. Bei der oxidativen Kupplung von 2a wird ausschließlich die Tetramethoxy-Verbindung 3a gebildet. Die Oxidationen von 2b und 2c führen zu Produktgemischen (Tabelle 1).

4c liegt als Diastereomerengemisch mit der Zusammensetzung 65 : 35 ($de = 30\%$) vor (durch Integration der OCH_2 -Absorptionen im 1H -NMR-Spektrum bestimmt). Die Verknüpfung bei der Oxidation von 2 findet in allen Fällen nur an C-11 statt^[6]. Die Bildung von Produktgemischen bei der Oxidation von 2b und 2c macht die leichte oxidative Abspaltung der Acetal-Schutzgruppen deutlich, wobei der größere Methylrest offensichtlich die Dimerisierung erschwert.

Bei der säurekatalysierten Abspaltung der Methoxymethyl-Gruppen in 3b (Tetrahydrofuran, Isopropylalkohol,

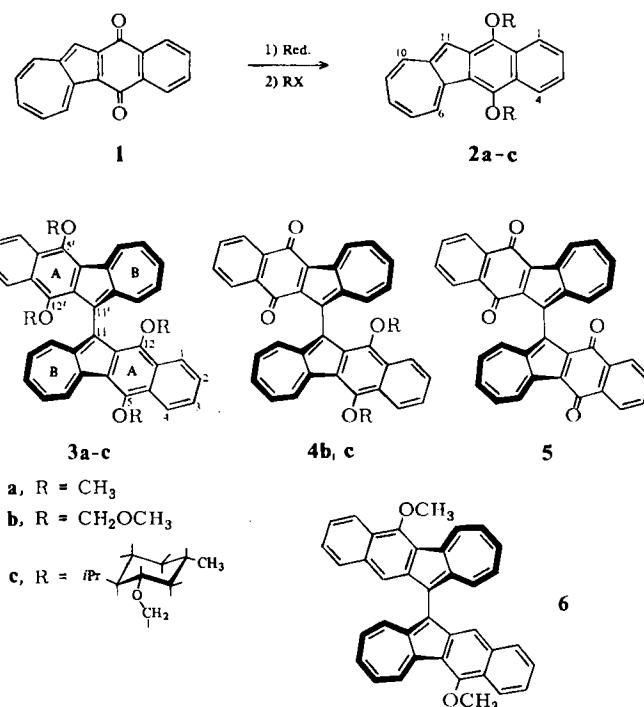


Tabelle 1. Produktzusammensetzung bei der Oxidation von 2a-c. Die Verbindungen 1, 3, 4 und 5 wurden chromatographisch getrennt [5].

Edukt, Reaktionsbedingungen	Umsatz [%]	1	3	Ausbeute [%] [a]	4	5
2a, $FeCl_3$ in DMF [b], 20 h, RT	90	—	90	—	—	—
2b, PCC [b] in CH_2Cl_2 , 40 min, 0°C	100	9	34	30	Spuren	—
2c, PCC [b] in CH_2Cl_2 , 4 h, RT	55	32	Spuren	14	Spuren	—

[a] Bezozen auf umgesetztes Edukt. [b] DMF = Dimethylformamid, PCC = Pyridiniumchlorochromat.

HCl) und anschließenden Oxidation mit Luftsauerstoff wird ebenfalls zunächst das Dion 4b erhalten. Bei längerer Reaktionsdauer entsteht ausschließlich das äußerst empfindliche Bis-dion 5^[5].

Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen 1H -NMR-Spektren von 3a und 3b weisen auf die ausgeprägten intramolekularen Wechselwirkungen hin: Im 250 MHz- 1H -NMR-Spektrum von 3a sind bei $-70^\circ C$ sämtliche Signale und bei $+30^\circ C$ noch die der Ringprotonen stark verbreitert. Normale Linienbreiten treten erst oberhalb $+60^\circ C$ auf (Abb. 1). Die 5,5'-Bismethoxyverbindung

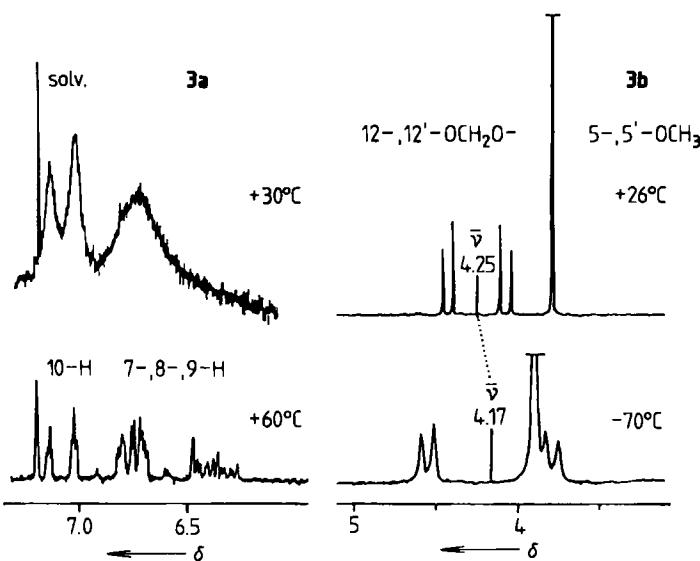
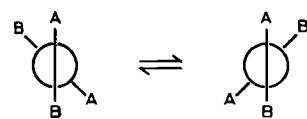


Abb. 1. Ausschnitte der 250 MHz- 1H -NMR-Spektren (in $CDCl_3$) von 3a und 3b bei verschiedenen Temperaturen. 3b: $\nu_A = 4.08$, $\nu_B = 4.42$, $J_{AB} = 5.7$ Hz.

6 zeigt im 1H -NMR-Spektrum bis $-80^\circ C$ keine vergleichbare Linienverbreiterung^[7]. In 3b geben die Protonen von zwei der vier Methylengruppen bis zur obersten Meßtemperatur von $152^\circ C$ ein AB-Spektrum (Abb. 1). Wir weisen diese Banden den „inneren“, an C-12 und C-12' gebundenen Methoxymethylgruppen zu. Bei 4b wird Gleichtes beobachtet. Zudem sind die chemischen Verschiebungen ν_A und ν_B von 3b temperaturabhängig.

Die spektralen Daten von 3a und 3b sind ein Beweis für die hohe „Racemisierungsschwelle“, die stabile Enantiomere erwarten lässt^[8]; wegen der extrem schlechten Löslichkeit gelang die Racemattrennung noch nicht. Die DNMR-Spektren von 3a und 6 weisen auf eine zusätzliche Einschränkung der Rotation um die C(12)-O und C(12')-O-Bindung hin. Die „verdrillte“ Anordnung der beiden Azulenchinonhälften in 5 (siehe Schema 1) kann aus den Elektronenspektren abgeleitet werden: Neben ei-



Schema 1. Atropisomerie der chiralen Binaphthoazulene. Definition für A, B siehe 3.

ner schwachen bathochromen Verschiebung der beiden langwelligen Absorptionsbanden in 5 im Vergleich zu 1 wird über den gesamten Meßbereich etwa eine Verdopplung der Extinktionskoeffizienten gefunden (Abb. 2).

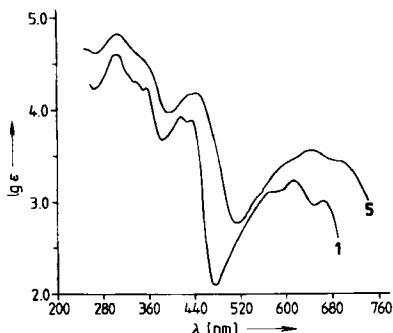


Abb. 2. Elektronenspektren von 1 und 5.

Eingegangen am 28. November 1983,
in veränderter Fassung am 3. Februar 1984 [Z 634]

- [1] M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 198.
- [2] J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2408.
- [3] J. Bindl, J. Daub, teilweise vorgetragen beim 29. IUPAC-Kongreß, Köln 1983.
- [4] K. A. Andrianov, A. A. Mamedov, L. M. Volkova, E. I. Klabunovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1969, 2305; *Chem. Abstr.* 72 (1970) 43882z.
- [5] **2a:** Schwarze Nadeln; $F_p = 148\text{--}149^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1610, 1570 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.02$ (s, 3 H, OCH_3), 4.08 (s, 3 H, OCH_3), 6.17–6.87 (m, 3 H, H-7, 8, 9), 7.18 (s, 1 H, H-11), 7.26–7.67 (m, 3 H), 8.26–8.42 (m, 3 H).—**2b:** Blaugrünes Öl; IR (Film): 1610, 1600, 1575 cm^{-1} .—**2c:** Blaugrüner Feststoff; $F_p = 57\text{--}59^\circ\text{C}$; IR (Film): 1610, 1565 cm^{-1} .—**3a:** Schwarze Kristalle; $F_p = 297\text{--}298^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1610, 1590, 1570 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , 60°C): $\delta = 3.26$ (s, 6 H, 12- OCH_3 , 12'- OCH_3), 4.22 (s, 6 H, 5'- OCH_3 , 5'- OCH_3).—**3b:** Schwarze Kristalle; $F_p = 187.5\text{--}188.5^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1610, 1595, 1575 cm^{-1} .—**4b:** Schwarze Nadeln; $F_p = 254\text{--}256^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1655, 1630, 1585, 1570 cm^{-1} .—**4c:** Moosgrüner Feststoff; $F_p = 70\text{--}72^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1660, 1630, 1590, 1570 cm^{-1} .—**5:** Grünbraune Kristalle; $F_p > 300^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1660, 1635, 1590, 1575 cm^{-1} .
- [6] Synthesen fünfringverknüpfter Biazulene: R. Hagen, E. Heilbronner, P. A. Straub, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 45; M. Pailer, H. Lobenwein, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 1558; T. Morita, K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 1144.
- [7] **6** [Schwarze Kristalle; $F_p = 259\text{--}261^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1610, 1595, 1570 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 4.27$ (s, 6 H, 5- OCH_3 , 5'- OCH_3), 7.69 (s, 2 H, H-12, 12')] wurde aus 1 durch Reduktion mit HI/HOAc , Alkylierung mit $\text{Me}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$ und anschließende oxidative Kupplung (FeCl_3/DMF) synthetisiert.
- [8] Vgl. auch A. Tajiri, M. Fukuda, M. Hatano, T. Morita, K. Takase, *Angew. Chem.* 95 (1983) 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 870; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1283.

4H-1,4-Oxazocin, ein planar-diatropes 10π -Dihetero[8]annulen?**

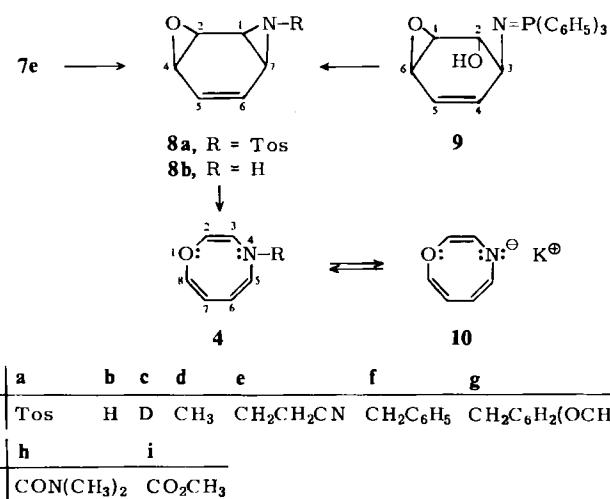
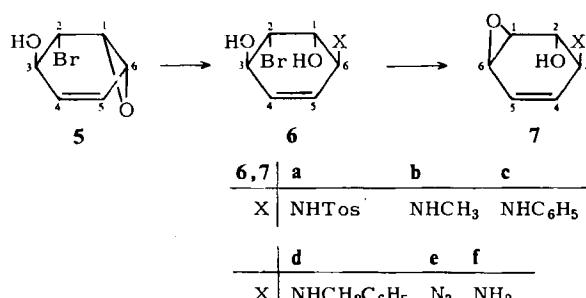
Von Bernhard Zipperer, Dieter Hunkler, Hans Fritz,
Grety Rihs und Horst Prinzbach*

In der Chemie der π -Elektronen-reichen Heteroannulen^[1], wie z. B. der mit dem 10π -Cyclooctatetraen-Dianion 1 iso- π -elektronischen 1,4-Diheterocine 2, ist die Analyse des Heteroatomeinflusses auf die Moleküleigenschaften noch immer ein aktuelles Thema^[2]. Für das 1,4-Dihydro-1,4-diazocin 3 wurde folgender Zusammenhang zwischen *N*-Substitution und Molekülbau nachgewiesen: 3 ist planar mit einem delokalisierten 10-Elektronen-System für

$\text{R}=\text{H}$ (Donor) und gewölbt mit einem lokalisierten 10-Elektronen-System für $\text{R}=\text{SO}_2\text{R}$ (Acceptor)^[3,4]. Wir zeigen hier, daß auch im 4H-1,4-Oxazocin-Gerüst 4 mit dem zur n-Elektronendelokalisierung weniger bereiten O-Atom im Ring^[2] ein derartiger Zusammenhang zwischen *N*-Substitution und Molekülstuktur besteht.



Für das kürzlich beschriebene *N*-Tosyl-1,4-oxazocin 4a^[5] bestätigt die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1 oben)^[6] die aufgrund der NMR-Daten erwartete nichtplanare, sehr unregelmäßige und auch um die C=C-Bindungen erheblich verdrillte Konformation. Donorsubstituierte Derivate und die Stammverbindung 4b wurden zuerst über die für 4a ausgearbeitete Route (5 → 6 → 7 → 8 → 4) angestrebt. 5 addiert in der Tat *N*-Nucleophile wie Methylamin, Anilin, Benzylamin und Natriumazid (Methanol, ZnSO_4 , Raum-



temp., 1–2 d) – ohne Nebenreaktionen, z. B. durch $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitution – an der allylischen Epoxidposition zu den Konurit-Derivaten 6b–6e (80–95%, $J_{1,2}=2\text{--}2.5$, $J_{2,3}=5.5\text{--}6.5$, $J_{6,1}=4.5\text{--}5.5$ Hz, durchweg hoher 1e,2a,3a,6e-Anteil)^[7]. Bei der Umsetzung von 6b–6d mit Basen wie Diazabicycloundecen (DBU) und Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran (THF) oder Natriummethanolat in Methanol (–30 bis +50°C)^[8] wird indes unter verschiedenen Bedingungen bei jeweils raschem Umsatz nur Polymerisation beobachtet.

Komplikationen traten auch beim Versuch auf, das cis-Oxa,aza-bis- σ -homobenzol 8b (und 4b) aus dem in

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, B. Zipperer, Dr. D. Hunkler
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. H. Fritz, G. Rihs
Ciba-Geigy AG, CH-4051 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.