

giedifferenz zwischen **A** und **C** errechnet sich zu 8.3 kcal mol<sup>-1</sup>, die zwischen **A** und **B** zu 10.0 kcal mol<sup>-1</sup>.

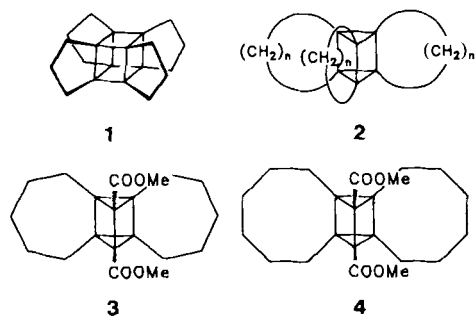
Eingegangen am 23. Juli 1990 [Z 4084]

- [1] A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691; N. E. Schore, *ibid.* 88 (1988) 1081, zit. Lit.  
 [2] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 1; *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539, zit. Lit.  
 [3] H. Bönemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248; H. Bönemann, R. Goddard, J. Grub, R. Mynott, E. Raabe, S. Wendel, *Organometallics* 8 (1989) 1941, zit. Lit.  
 [4] R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 195.  
 [5] a) R. Gleiter, D. Kratz, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 5893; b) R. Gleiter, D. Kratz, M. L. Ziegler, B. Nuber, *ibid.* 31 (1990) 6175.  
 [6] R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, S. Rittinger, V. Schehlmann in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis* 2, Springer, Berlin 1989, S. 109.  
 [7] M. Hanack, C. E. Harding, J.-L. Derocque, *Chem. Ber.* 105 (1972) 421.  
 [8] Die Röntgenstrukturanalysen wurden von M. L. Ziegler und B. Nuber durchgeführt.  
 [9] I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5105; *Angew. Chem.* 82 (1970) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 464; H. Petersen, H. Meier, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2383.  
 [10] R. B. King, A. Efraty, W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* 56 (1973) 345.  
 [11] R. B. King, I. Haiduc, C. W. Eavenson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2508.  
 [12] C. M. Adams, E. M. Holt, *Organometallics* 9 (1990) 980.  
 [13] Die Minima wurden durch Analyse der ersten und zweiten Ableitung der Energie in bezug auf alle geometrischen Variablen ermittelt.  
 [14] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.

## Doppelt überbrückte Prisman-, Dewar-Benzol- und Benzol-Derivate aus Cyclooctin und 1,8-Cyclotetradecadiin: en route zu Propella[n<sub>3</sub>]prismanen\*\*

Von Rolf Gleiter\* und Björn Treptow

Ausgehend von 1,6-Cyclodecadiin haben wir vor kurzem Propella[3<sub>4</sub>]prisman **1** synthetisiert<sup>[1]</sup>. Auf dem Weg zu den homologen Propella[n<sub>3</sub>]prismanen **2** ist uns mittlerweile die Synthese der Verbindungen **3** und **4**, in denen bereits zwei der

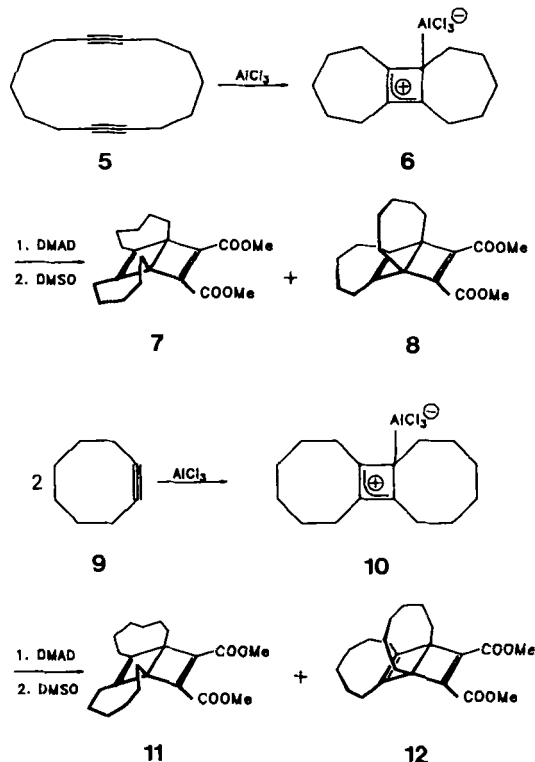


drei Methylenbrücken geknüpft sind, gelungen. Unseres Wissens sind **3** und **4** die ersten doppeltüberbrückten Prisman-Derivate.

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. B. Treptow  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) gefördert.

Als Ausgangspunkt für die Synthese von **3** und **4** wählen wir 1,8-Cyclotetradecadiin<sup>[2]</sup> **5** bzw. Cyclooctin **9**<sup>[3]</sup>. Deren Reaktion mit AlCl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt zu den erwarteten Cyclobutadien-AlCl<sub>3</sub>-σ-Komplexen **6** bzw. **10**. Nach Zugabe von Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) gefolgt von Dimethylsulfoxid (DMSO) bilden sich jeweils die beiden isomeren doppeltüberbrückten Dewar-Benzol-Derivate **7** und **8** bzw. **11** und **12** (Schema 1).

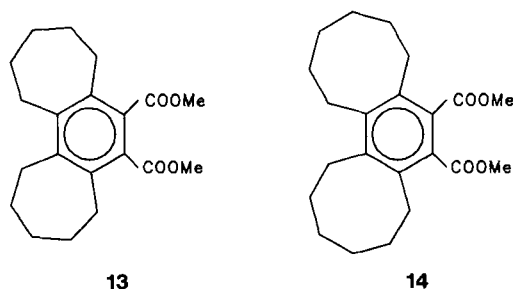


Schema 1.

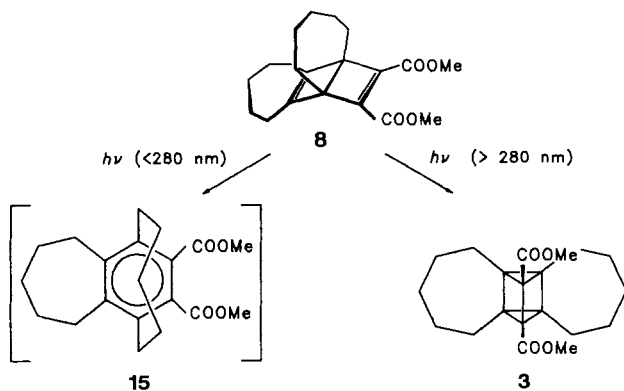
Dieser Zugang zu Dewar-Benzol-Derivaten wurde 1971<sup>[4]</sup> entdeckt und ist seitdem ausführlich untersucht worden<sup>[5]</sup>. Die Reaktion zu **7** und **8** wurde schon von Hogeveen et al. kurz erwähnt<sup>[5]</sup>. Die Zugabe von DMSO zur Reaktionslösung bei niedriger Temperatur (–50 °C) dient zur Freisetzung des Cyclobutadiens<sup>[6, 7]</sup>, welches dann in einer Diels-Alder Reaktion mit DMAD reagiert. Es entsteht ein Isomerengemisch im Verhältnis 1:1. Das Verhältnis verschiebt sich zugunsten der Verbindungen **8** bzw. **12** (3:7), wenn die Reaktion bei 0–10 °C durchgeführt wird. Die Dewar-Benzol-Isomere lassen sich durch aufwendige Säulenchromatographie trennen und NMR-spektroskopisch charakterisieren (Tabelle 1): Im Falle der Dewar-Benzol-Derivate **7** und **8**, die Pentamethylenketten enthalten, beobachtet man für **8** im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sechs CH<sub>2</sub>-Signale, davon zwei mit niedrigerer Intensität, während **7** nur fünf Signale gleicher Intensität zeigt. Die Zuordnung der Verbindungen **11** und **12** gestaltet sich nicht so einfach und läßt sich nur über die entsprechenden aromatischen Isomere **14** und **16** erreichen, die sich durch ihr unterschiedliches dynamisches Verhalten unterscheiden. Das Benzol-Derivat **14** zeigt die erwarteten scharfen <sup>13</sup>C-NMR-Signale. Dagegen beobachtet man bei **16** erhebliche Linienverbreiterung der Signale des Benzolringes und der *para*-Methylenbrücke. Dieses Phänomen ist auf eine Inversion der *para*-Brücke zurückzuführen und ist ein charakteristisches Merkmal der [6]Paracyclophane, über die Tochtermann et al. ausführlich berichtet haben<sup>[8]</sup>. Ein Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

(253 K) von **16** zeigt zwei Signale bei  $\delta = -0.51$  und  $-0.75$ . Diese werden den zentralen Protonen der *para*-Brücke, die in Richtung des aromatischen Ringes weisen, zugeordnet. Die Lage dieser Resonanzen ist in guter Übereinstimmung mit denen in ähnlichen Systemen<sup>[8]</sup>. Das UV/VIS-Spektrum von **16** bestätigt diese Zuordnung, da eine bathochrome Verschiebung der Übergänge um 30 nm relativ zu den planaren Systemen **13** und **14** auftritt. Diese Verschiebung ist charakteristisch für gebogene Benzolringe<sup>[9]</sup>.

Die Belichtung<sup>[11]</sup> von **7** und **11**, sowohl bei 250 nm als auch bei 300 nm, führt diese quantitativ in die aromatischen Isomere **13** und **14** über<sup>[10]</sup>. Dagegen ergibt die Belich-



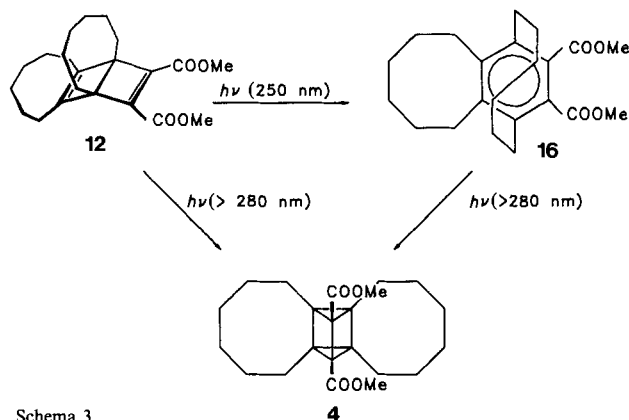
tung<sup>[11]</sup> von **8** bei 250 nm ausschließlich Polymere. Wir vermuten, daß das entsprechende [5]Paracyclophan **15** zwar gebildet wird, es sich jedoch sofort zersetzt, da [5]Paracyclophane oberhalb 0 °C instabil sind<sup>[12]</sup>. Belichtet<sup>[11]</sup> man **8** bei 280 nm so läßt sich nach 72 h das Prisma **3** in 15% Ausbeute isolieren (Schema 2). Durch längere Belichtungszeiten kann die Ausbeute nicht gesteigert werden, man erhält lediglich einen größeren Anteil an polymeren Nebenprodukten.



Schema 2.

Das Dewar-Benzol **12** isomerisiert bei Belichtung<sup>[11]</sup> bei 250 nm sehr schnell (100% nach 1 h) zum [6]Paracyclophan **16**<sup>[13]</sup>, bei 280 nm entsteht hingegen das Prisma **4** (30% nach 24 h)<sup>[13, 14]</sup>. Durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt sich, daß zuerst ein großer Teil an **12** in das [6]Paracyclophan **16** übergeführt wird, die Bildung des Prismas aber sehr langsam vonstatten geht. Wird eine Lösung von **16** unter ähnlichen Bedingungen bestrahlt, so bildet sich ebenfalls das Prisma (Schema 3)<sup>[15]</sup>.

Zwei Reaktionspfade können dieses Verhalten erklären. Zum einen könnten die Prismane nicht direkt aus den Dewar-Benzol-Derivaten, sondern über die Paracyclophane gebildet werden. Das würde auch die unerwartet niedrige Ausbeute an Prisma **3** erklären, da das intermediär gebildete [5]Paracyclophan **15** sich zum Teil vor der Isomerisierung zum Prisma zersetzt. Zum anderen könnte ein photoche-



Schema 3.

misches Gleichgewicht zwischen Dewar-Benzol und Paracyclophan existieren, die beide zu den entsprechenden Prismen umlagern können. Um Klarheit über den tatsächlichen Mechanismus zu gewinnen, müssen kinetische Studien durchgeführt werden.

Die Prismane **3** und **4** können leicht <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Beim Übergang von einem Dewar-Benzol oder einem Paracyclophan zu einem Prisma wird eine zweite Symmetrieebene im Molekül eingeführt, die die Anzahl der <sup>13</sup>C-NMR-Signale reduziert. Bei beiden Prismen beobachtet man neben einer Resonanz bei tiefem Feld, die der Carboxygruppe zugeordnet werden kann, sechs

Tabelle 1. Wichtige spektroskopische Daten von **3**, **4**, **7**, **8**, **11**–**14** und **16**.

|             |   |
|-------------|---|
| <b>3</b> :  | <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 3.66$ (s, 6H), 1.73 (s, br, 20H); <sup>13</sup> C-NMR (75.46 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 169.7$ , 57.0, 51.0, 42.2, 32.2, 30.8, 24.5; IR(CDCl <sub>3</sub> ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2928, 2842, 1688, 1431, 1304, 1194$ ; UV/VIS (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lge}) = 208$ (3.95), 248 sh (3.34); Hochauflösungs-MS: $m/z(M^{\oplus})$ : ber. 330.1831, gef. 330.1822.  |
| <b>4</b> :  | <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 3.64$ (s, 6H), 1.95–1.1 (m, 24H); <sup>13</sup> C-NMR (50.32 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 169.8$ , 57.0, 51.0, 43.0, 26.6, 25.6, 20.9; IR(CDCl <sub>3</sub> ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2848, 1679, 1300, 1141$ ; UV/VIS (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lge}) = 195$ (3.92), 250 sh (3.34); Hochauflösungs-MS: $m/z(M^{\oplus})$ : ber. 358.2144, gef. 358.2164.  |
| <b>7</b> :  | <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 3.73$ (s, 6H), 2.4–1.0 (m, 20H); <sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 50.32 MHz): $\delta = 163.7$ , 150.4, 146.9, 60.7, 51.7, 31.6, 28.9, 28.7, 28.4, 27.6; Hochauflösungs-MS: $m/z(M^{\oplus})$ : ber. 330.1831, gef. 330.1842.   |
| <b>8</b> :  | <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 3.76$ (s, 6H), 2.3–1.1 (m, 20H); <sup>13</sup> C-NMR (50.32 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 162.8$ , 151.2, 147.7, 61.1, 51.5, 33.2, 29.2, 28.5, 28.4, 27.6, 26.5; IR(CDCl <sub>3</sub> ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2834, 1704, 1618, 1307, 1202$ ; UV/VIS (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lge}) = 190$ (4.41), 240 sh (3.84); Hochauflösungs-MS: $m/z(M^{\oplus})$ : ber. 330.1831, gef. 330.1862.   |
| <b>11</b> : | <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 3.77$ (s, 6H), 2.4–2.2 (m, 4H), 2.0–1.2 (m, 20H); <sup>13</sup> C-NMR (75.46 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 163.3$ , 151.1, 148.5, 61.5, 51.6, 28.4, 28.0, 25.7, 25.1, 24.5, 23.6; Hochauflösungs-MS: $m/z(M^{\oplus})$ : ber. 326.1882, gef. 326.1871.  |
| <b>12</b> : | <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 3.78$ (s, 6H), 2.3–1.8 (m, 8H), 1.8–1.2 (m, 16H); <sup>13</sup> C-NMR (75.46 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 162.8$ , 152.3, 147.1, 61.3, 51.6, 26.7, 26.6, 26.2, 25.3, 24.1, 23.8; IR(CDCl <sub>3</sub> ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2928, 2846, 1701, 1232, 1191$ ; UV/VIS (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lge}) = 195$ (4.12); Hochauflösungs-MS: $m/z(M^{\oplus})$ : ber. 358.2144, gef. 358.2115.   |
| <b>13</b> : | <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 3.84$ (s, 6H), 2.91–2.87 (m, 4H), 2.82–2.78 (m, 4H), 1.8–1.5 (m, 12H); <sup>13</sup> C-NMR (75.47 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 169.9$ , 143.3, 139.0, 128.9, 52.2, 31.4, 30.8, 29.4, 27.2, 26.6; IR(CDCl <sub>3</sub> ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2920, 2848, 1725, 1435, 1300, 1210, 1174$ ; UV/VIS (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lge}) = 213$ (4.45), 240 (3.8), 285 (3.15).   |
| <b>14</b> : | <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz): $\delta = 3.83$ (s, 6H), 2.9–2.83 (m, 4H), 2.81–2.75 (m, 4H), 1.85–1.55 (m, 8H), 1.5–1.2 (m, 8H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 50.32 MHz): $\delta = 170.6$ , 142.4, 138.1, 130.9, 52.8, 32.1, 31.2, 30.6, 28.0, 27.2, 26.7; IR(CDCl <sub>3</sub> ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2922, 1725, 1436, 1191$ ; UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lge}) = 215$ (4.47), 250 sh (3.65), 282 (3.06).   |
| <b>16</b> : | <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 3.81$ (s, 6H), 3.2–3.0 (m, 3H), 3.0–2.6 (m, 5H), 2.0–1.0 (m, 14H), 1.0–0.5 (m, 2H); <sup>13</sup> C-NMR (75.46 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 169.0$ , 144.8 (br), 140.9 (br), 50.6, 33.9 (br), 32.3 (br), 31.8, 28.0, 26.4 (br), 26.0 (das fehlende Signal kann nur im Tieftemperaturspektrum (253 K) als Dublett bei $\delta = 133.9$ und 127.4 nachgewiesen werden; IR(CDCl <sub>3</sub> ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2926, 2846, 1709, 1434$ ; UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lge}) = 247$ (4.25), 280 (3.65), 333 (3.15). |

weitere Resonanzen unterhalb  $\delta = 60$ , die von den Kohlenstoffatomen des Prismangerüsts, der Methoxygruppe und der Methylenketten herrühren (Tabelle 1).

Eingegangen am 6. August 1990 [Z 4115]

CAS-Registry-Nummern:

2 ( $n = 3$ ), 130434-00-3; 2 ( $n = 4$ ), 130434-01-4; 3, 130434-02-5; 4, 130434-03-6; 5, 1540-80-3; 6, 130434-12-7; 7, 130434-04-7; 8, 130434-05-8; 9, 1781-78-8; 10, 130434-13-8; 11, 130434-06-9; 12, 130434-07-0; 13, 130434-08-1; 14, 130434-09-2; 15, 130434-10-5; 16, 130434-11-6.

- [1] R. Gleiter, M. Karcher, *Angew. Chem.* 100 (1988) 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 840.
- [2] J. Dale, A. J. Hubert, G. S. D. King, *J. Chem. Soc.* 1963, 73.
- [3] H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn, H. Meier, *Synthesis* 1978, 536.
- [4] J. B. Koster, G. J. Timmermans, H. van Bekkum, *Synthesis* 1971, 139; W. Schäfer, H. Hellmann, *Angew. Chem.* 79 (1967) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 518.
- [5] H. Hogeveen, D. M. Kok in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups, Suppl. C, Part 2*, Wiley, New York 1983, Kap. 23, zit. Lit.
- [6] P. B. J. Driessen, H. Hogeveen, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1193.
- [7] P. B. J. Driessen, H. Hogeveen, *J. Organomet. Chem.* 156 (1978) 265.
- [8] C. Wolff, J. Liebe, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1143; H. Günther, P. Schmitt, H. Fischer, W. Tochtermann, J. Liebe, C. Wolff, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 801.
- [9] N. L. Allinger, L. A. Freiberg, R. B. Hermann, M. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1171.
- [10] D. S. Greidinger, D. Ginsburg, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1406.
- [11] Die Belichtungen wurden mit Quecksilberhochdrucklampen (Osram HBO 500 W und Phillips HPK 125 W) in wasserfreiem Diethylether bei 10 °C unter Argon durchgeführt.
- [12] G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1095; G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 43 (1987) 2955.
- [13] H. Dreeskamp, P. Kapahnke, W. Tochtermann, *Radiat. Phys. Chem.* 32 (1988) 537.
- [14] Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1376.
- [15] J. Liebe, C. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4144.

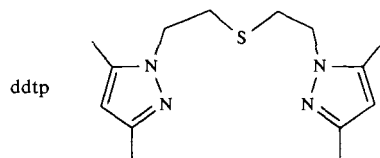
## [Cu<sub>4</sub>(ddtp)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>], ein ungewöhnlicher, vierkerniger Cu<sup>I</sup>-Komplex mit verbrückenden Thioether- und Bromidliganden \*\*

Von Adrianus L. E. Stoffels, Willem G. Haanstra, Willem L. Driessen\* und Jan Reedijk

Der Ligand 1,5-Bis(3',5'-dimethylpyrazolyl)-3-thiapentan (ddtp) hat drei potentielle Donoratome. Mit Salzen zweiwertiger Übergangselemente der ersten Reihe bildet er 1:1-Komplexe M(ddtp)X<sub>2</sub><sup>[1]</sup>. Bei einer Reaktion von CuBr<sub>2</sub> mit ddtp in warmem Ethanol/Aceton findet jedoch eine rasche Entfärbung der Lösung bei Luftzutritt statt<sup>[2]</sup>. Beim Abkühlen der Lösung werden farblose, luftstabile Kristalle der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>(ddtp)Br<sub>2</sub> ausgeschieden. Offensichtlich hat eine Reduktion zu einer Cu<sup>I</sup>-Verbindung stattgefunden. Cu<sup>II</sup>-Verbindungen zeigen eine d-d-Übergangsbande im VIS-NIR-Spektrum und meistens auch ein EPR-Signal. Beides konnte bei der neuen Verbindung nicht beobachtet werden, die auch durch Reaktion von CuBr mit ddtp unter Stickstoff erhalten werden konnte<sup>[3]</sup>, wie aus einem Vergleich der IR-

[\*] Dr. W. L. Driessen, A. L. E. Stoffels, W. G. Haanstra, Dr. J. Reedijk  
Department of Chemistry, Gorlaeus Laboratories  
Leiden University  
P.O. Box 9502, NL-2300 RA Leiden (Niederlande)

[\*\*] Wir danken S. Gorter für die Datensammlung am Diffraktometer, R. A. G. de Graaff für Hilfe bei der Lösung der Struktur und M. van Roon für den Vorschlag eines alternativen Reaktionswegs zur Titelverbindung. ddtp = 1,5-Bis(3',5'-dimethylpyrazolyl)-3-thiapentan.



Spektren und der Röntgen-Pulverdiagramme zu schließen war.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[4]</sup> ergab für jedes Kupfer-Ion eine verzerrt tetraedrische Koordination mit einem Stickstoffatom, einer verbrückenden Thioethergruppe und zwei verbrückenden Bromatomen als nächsten Nachbarn (Abb. 1). Zwei Kupferatome werden über zwei Bromatome

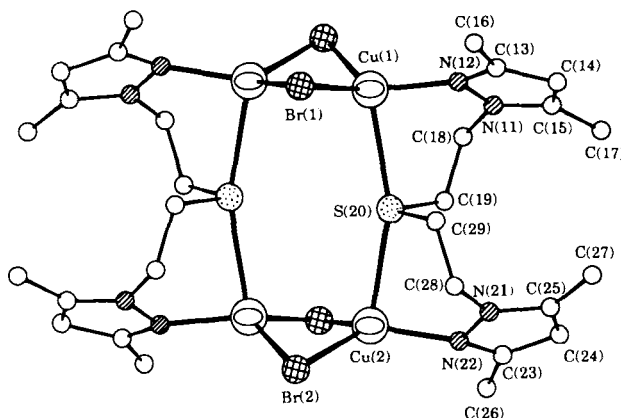


Abb. 1. Struktur des vierkernigen Cu<sup>I</sup>-Komplexes [Cu<sub>4</sub>(ddtp)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (PLUTO-Projektion [5]). Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

zu einer Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Gruppe verknüpft. Der Abstand Cu...Cu ist mit 270 pm etwas kleiner als vergleichbare Abstände in anderen Cu<sup>I</sup>-Verbindungen mit ähnlichen Brückenliganden (z. B. 274 und 286 pm<sup>[6]</sup> sowie 288 und 284 pm<sup>[7]</sup>). Dies und die spitzen Bindungswinkel Cu-Br-Cu von 54.4 und 57.8° sprechen für Wechselwirkungen zwischen den Cu<sup>I</sup>-Zentren.

Zwei Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Fragmente werden über die ddtp-Liganden zu einem rechteckigen Arrangement von vier Kupferatomen verbunden. Die Verknüpfung der Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Fragmente durch den Liganden erfolgt nicht nur über die Stickstoffatome, sondern auch über die Schwefelatome der Thioethergruppe. In diesem Komplex ergeben sich somit Cu...Cu-Abstände von 270 und 524 pm. Auffallend ist noch der Bindungswinkel Cu-S-Cu. Dieser ist mit 160.6° signifikant größer als alle anderen vergleichbaren Winkel aus Kristallstrukturanalysen: 79.4<sup>[7]</sup>, 109.8<sup>[8]</sup>, 112.2<sup>[8]</sup>, 116.2<sup>[8]</sup> und 118.6°<sup>[9]</sup>. Für die Winkel C-S-Cu werden 96.9 bzw. 97.0° gemessen; die Abstände Cu-S betragen 264 und 268 pm. Das Auftreten sowohl einer Bromid- wie auch einer Thioetherbrücke in einem vierkernigen Cu<sup>I</sup>-Komplex und die relativ kurzen Cu-Cu-Abstände machen diese luftstabile Verbindung einzigartig.

Eingegangen am 13. Juni 1990 [Z 4014]

CAS-Registry-Nummer:

[Cu<sub>4</sub>(ddtp)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>], 130642-00-1.

[1] W. G. Haanstra, W. L. Driessen, A. L. E. Stoffels, J. Reedijk, unveröffentlicht.

[2] *Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von CuBr<sub>2</sub> (670 mg, 3 mmol) in Ethanol/Aceton (1:1 v/v, 25 mL) wurde bei 70 °C zu einer Lösung von ddtp (840 mg, 3 mmol) in siedendem Ethanol/Aceton- (1:1 v/v, 30 mL) gegeben. Die Lösung wird schnell milchig-weiß und es fallen transparente Kristalle aus. Diese werden abdekantiert, mit Ether gewaschen und an Luft getrocknet. Ausbeute 550 mg (65%).