

all-(R)-5: Zu (R,R)-1 [5] (3.0 g, 15.6 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 25 °C unter Ar sauberes Li-Bd (0.27 g, 39.0 mmol) gegeben; die Reaktionsmischung wurde 15 h gerührt. Die resultierende orangebraune Mischung wurde bei 25 °C tropfenweise mit einer Lösung von Tris(2-chlorethyl)amin (1.06 g, 5.2 mmol) in THF (15 mL) versetzt. Die weiteren Schritte zur Isolierung von all-(R)-5 waren analog zu denen von all-(S)-4. Gesamtausbeute 1.73 g (75%).

(*R,R*)-**1**, 129647-10-5; (*S,S*)-**1**, 129705-29-9; (*S,S*)-**2**, 130296-22-9; **3**, 130296-23-0; all-(*S*)-**4**, 130296-24-1; all-(*R*)-**5**, 130296-25-2; all-(*S*)-**5**, 130404-32-9; all-(*R*)-**6**, 130296-24-1; all-(*S*)-**7**, 130326-20-4; $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, 1067-09-0; $\text{HC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, 66703-69-3; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$, 555-77-1; $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$, 14523-22-9; $[\text{cod}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}]^+\text{SbF}_6^-$, 130296-28-3; (*Z*)- α -Acetamidoozimsäuremethylester, 130296-26-3; Itaconsäuredimethylester, 617-52-7.

- [1] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1581, zit. Lit.
- [2] a) B. Bosnich (Hrsg.): *Asymmetric Catalysis*, Nijhoff, Dordrecht 1986; b) A. Pfaltz in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5, Springer, Berlin 1989, S. 199ff.; c) H. B. Kagan in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic, New York 1985, Kap. 1; d) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 39; e) *Angew. Chem.* 95 (1983) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 897; f) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 106.
- [3] Neuere Beispiele für Phosphane mit C_3 -Symmetrie: a) C. Bolm, W. M. Davis, R. L. Haltermann, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 100 (1988) 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 835; b) C. Bolm, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5101; c) B. Bogdanović, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1023.
- [4] a) J. P. Collman, L. S. Hegeedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Univ. Science Books, Mill Valley, CA 1987; b) J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic, New York 1978.
- [5] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* 9 (1990) 2653.
- [6] all-(S)-4: Fp = 115–118 °C; $[\alpha]_D^{25} = -329 \pm 4$ ($c = 1$, Hexan); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.0\text{--}1.2$ (m, 3H; CH, CH₂), 1.07 (dd, $J(\text{HH}) = 7.2$, $J(\text{PH}) = 9.8$ Hz, 9H; CH₃), 1.29 (dd, $J(\text{HH}) = 7.0$, $J(\text{PH}) = 17.6$ Hz, 9H; CH₃), 1.40 (m, 3H; CH, CH₂), 1.60 (m, 3H; CH₂), 1.80 (m, 3H; CH, CH₂), 1.9–2.2 (m, 13H; CH, CH₂); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.0$; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 14.89$ (CH₃), 21.51 (d, $J(\text{PC}) = 30.7$ Hz; CH₃), 31.85 (dt, $J(\text{PC}) = 8.3$, 22.1 Hz; Brücken-P-CH₂), 32.67 (q, $J(\text{PC}) = 14.9$ Hz; Brücken-CH), 34.12 (d, $J(\text{PC}) = 11.6$ Hz; Ring-CH), 37.30 (d, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, Ring-CH₂), 37.47 (Ring-CH₂), 38.49 (d, $J(\text{PC}) = 11.3$ Hz; Ring-CH); HRMS (El, direkte Eingabe): m/z 400.2583 (M^+ ; berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{P}_3$: 400.2578), 357.2021 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 315.1557 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_{13}$), 285.1896 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{P}$), 273.1104 ($M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$), 232.0678 ($M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$), 201.0955 ($M^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{P}$), $-R$): S : Fp = 55–58 °C; $[\alpha]_D^{25} = +167.4 \pm 2$ ($c = 1$, Hexan); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.0\text{--}1.2$ (m, 3H; CH, CH₂), 1.11 (dd, $J(\text{HH}) = 7.2$, $J(\text{PH}) = 9.8$ Hz, 9H; CH₃), 1.32 (dd, $J(\text{HH}) = 7.0$, $J(\text{PH}) = 17.7$ Hz, 9H; CH₃), 1.30–1.45 (m, 3H; CH, CH₂), 1.55 (m, 3H; CH₂), 1.70–2.15 (m, 15H; CH, CH₂), 2.80 (m, 6H; NCH₂); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.4$; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 14.66$ (CH₃), 21.34 (d, $J(\text{PC}) = 31.0$ Hz; CH₃), 22.02 (d, $J(\text{PC}) = 22.8$ Hz; Brücken-P-CH₂), 33.97 (d, $J(\text{PC}) = 12.0$ Hz; Ring-CH), 37.12 (d, $J(\text{PC}) = 3.6$ Hz; Ring-CH₂), 37.41 (Ring-CH₂), 38.41 (d, $J(\text{PC}) = 11.3$ Hz; Ring-CH), 51.73 (d, $J(\text{PC}) = 25.6$ Hz; Brücken-N-CH₂); HRMS (El, direkte Eingabe): m/z 443.3035 (M^+ ; berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_3$: 443.3000), 328.2315 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}$), 314.2146 ($M^+ - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{P}$), 242.1216 ($M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{P}$).
- [7] S. Latour, J. D. Wuest, *Synthesis* 1987, 742.
- [8] Rhodiumkomplex all-(R)-6: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.0\text{--}1.3$ (m, 24H; CH₂, CH₃), 1.4 (m, 4H; CH₂), 1.65 (m, 4H; CH, CH₂), 2.20 (m, 8H; CH₂), 2.35 (m, 4H; CH, CH₂), 2.60 (m, 2H; NCH₂), 3.0 (m, 2H; NCH₂); $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 69.5$ (d, $J(\text{RHP}) = 127$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 13.11$, 21.15, 27.48, 34.41, 35.34, 38.36, 38.51, 62.0; IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1985$ cm^{-1} ; korrekte Elementaranalyse (C,H,P) – Rhodiumkomplex all-(S)-7: $^1\text{H-NMR}$ (DC_2Cl_2): $\delta = 1.16$ (dd, $J(\text{HH}) = 7.4$, $J(\text{PH}) = 10.9$ Hz, 9H; CH₃), 1.27 (dd, $J(\text{HH}) = 7.0$, $J(\text{PH}) = 15.1$ Hz, 9H; CH₃), 1.6–1.8 (m, 12H; CH₂), 2.0–2.2 (m, 11H; CH, COD-CH₂),

[10] a) Kristalldaten für all-(S)-7: orthorhombisch, $P2_12_12_1$, (Nr. 19), $a = 12.126(2)$, $b = 17.299(3)$, $c = 32.146(7)$ Å, $T = -110^\circ\text{C}$, $V = 6743.2$ Å³, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu_{\text{ber.}} = 14.85 \text{ cm}^{-1}$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.673 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$, $FW = 847.35$. Strukturlösung durch direkte Methoden, Kleinst-Quadrat-Vollmatrix-Verfeinerung, $R = 0.037$, $R_w = 0.034$, $\text{GOF} = 1.09$ für 5944 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0 \sigma(I)$ und 755 Variablen. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. Herrn Dr. R. Kremer und Herrn W. Röthenbach (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) danken wir für die Unterstützung bei der Messung und Interpretation der magnetischen Suszeptibilität und der Guinier-Aufnahmen und Herrn Dr. T. Popp für die Hilfe bei der Anfertigung der Abbildungen.

(121.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C, H_3PO_4) bei $\delta = -10$, das keine Strukturinformation liefert.

Die Strukturen von **4** und **5** wurden durch Einkristall-Untersuchungen bestimmt.^[3] Danach besteht **5** (Abb. 1.) aus einem unverzerrten Cu_8 -Kubus (Cu2: blau, schraffiert; Cu2-Cu2: 300.8(3) pm), dessen Kanten von je einem Cu1-Atom überbrückt werden (Cu1: blau, offen; Cu1-Cu1: 282.1(3) pm). Diese peripheren Cu-Atome sind zusätzlich an je ein P-Atom (grün) der PEt_3 -Liganden gebunden. Im resultierenden 20atomigen Cu-Polyeder treten die kürzesten Abstände zwischen Cu1 und Cu2 auf (267.8(3) pm). Im Zentrum von **5** befindet sich der μ_8 -Se-Ligand Se1 (rot, schraffiert; Se1-Cu2: 260.5(3) pm), und die zwölf μ_5 -Se2-Liganden bedecken alle Polyederflächen (Se2: rot, offen; Cu1-Se2: 247.7–260.1; Cu2-Se2: 244.8(3) pm).

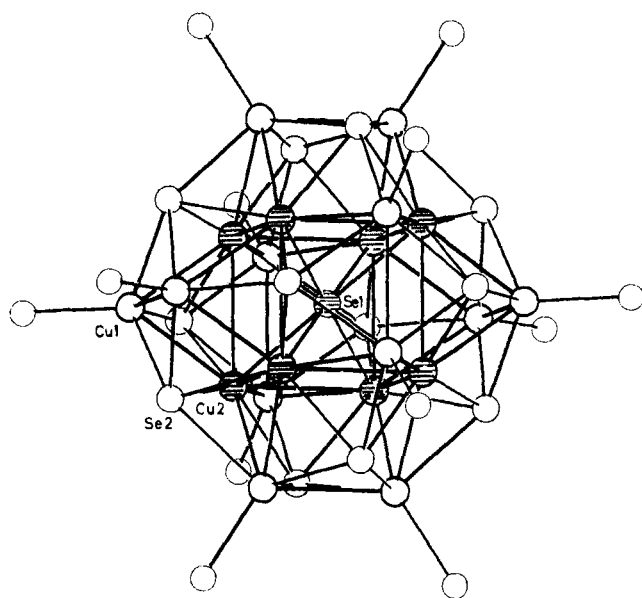


Abb. 1. Struktur des Clusters $[Cu_{20}Se_{13}(PEt_3)_{12}]$ **5** im Kristall (ohne C-Atome; Cu: blau, Cu1: offen, Cu2: schraffiert; Se: rot, Se1: schraffiert, Se2: offen; P: grün).

Alternativ kann man das Cu-Gerüst ausgehend von sechs trigonalen Prismen beschreiben, die über gemeinsame Kanten verbunden sind. Dadurch werden jeweils Ebenen aus sechs Cu-Atomen gebildet. Dieser Cu-Cluster wird von den zwölf Se2-Liganden umhüllt, die ein nahezu unverzerrtes Ikosaeder (Se2...Se2: 392–415 pm) bilden. Zur Verdeutlichung dieses Strukturprinzips sind in Abbildung 2 die Flächen des Se-Ikosaeders eingezeichnet. Die denkbare Durchdringung von zwei dualen Polyedern, eines Se_{12} -Ikosaeders und eines Cu_{20} -Pentagon-Dodekaeders, wird aber nur näherungsweise realisiert, da als Folge der Cu-Cu-Wechselwirkungen die zwölf Cu1-Atome oberhalb und die acht Cu2-Atome unterhalb der Se-Ikosaederflächen liegen^[12].

Damit liegt in **5** eine andere Bindungssituation vor als im strukturell verwandten $[Pd_{20}As_{12}(PPh_3)_{12}]$, in dem das Clusterzentrum unbesetzt ist^[4]. Als Folge davon sind die Pd-Pd-Bindungen im Pd_8 -Kubus mit 278.5–291.7 pm deutlich kürzer. Die Elektronenbilanz für **5** ergibt 298 Valenzelektronen. Unter der Annahme, daß alle Cu-Cu-Abstände unter 290 pm als Bindungen angesehen werden können, wird die 18-Elektronenregel nur um zwei Elektronen unterschritten.

Ein Vergleich der Strukturen von **1–3** und **5** verdeutlicht, daß die Verwendung des sterisch wenig anspruchsvollen

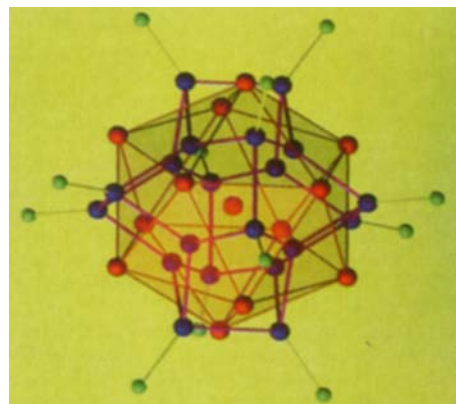


Abb. 2. Struktur des Se_{12} -Ikosaeders (Se: rot) und des durchdringenden Cu_{20} -Polyeders (Se: rot, Cu: blau, P: grün; ohne Se-Cu-Bindungen).

PEt_3 -Liganden offensichtlich zu einer neuen Clusterzusammensetzung führen kann. Bei unseren Versuchen, weitere Kupferkomplexe aus der Umsetzung von CuCl mit $Se(SiMe_3)_2$ und PEt_3 zu isolieren, fanden wir zu unserer Überraschung nur noch den $Cu_{70}Se_{35}$ -Cluster **4**. Bei **4** handelt es sich um die bisher größte röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Clusterverbindung.

Abbildung 3 zeigt, daß **4** eine zweizählige Achse durch Se9, Se13, Cu31, Cu34 und Se19 enthält. Eine Beschreibung

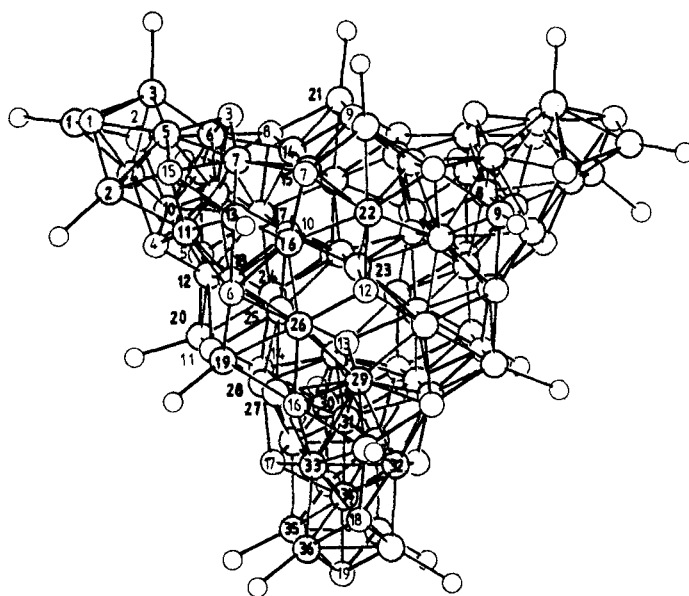


Abb. 3. Struktur des Clusters $[Cu_{70}Se_{35}(PEt_3)_{22}]$ **4** im Kristall (ohne C-Atome; Cu: blau, Se: rot, P: grün). Cu-Cu-Bindungen sind bis 290 pm, Cu-Se-Bindungen bis 275 pm eingezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Cu-Atome mit blauen Zahlen, die Se-Atome mit roten Zahlen gekennzeichnet.

der Struktur des Cu-Gerüsts ist problematisch. Auffällig ist das Strukturfragment, das in Abbildung 4 in Violett eingezeichnet ist. Es besteht aus zwei über eine gemeinsame Spitze verknüpften trigonalen Bipyramiden, in denen zwei Flächen von Cu_2 -Einheiten verbrückt werden. Abbildung 4 verdeutlicht, daß diese Cu_{13} -Einheiten (Cu6-Cu18 und Cu27-Cu33) dreimal im Cu_{70} -Cluster auftreten und durch nahezu ebene Schichten von sechs (Cu21-Cu23) bzw. sieben Cu-Atomen (Cu19, Cu20, Cu23-Cu26) verbunden werden. An die Peri-

pherie dieses Strukturfragmentes sind jeweils fünf Cu-Atome (Cu1-Cu5 und Cu34-Cu36) gebunden.

Die Se-Liganden treten in unterschiedlichen Bindungsmoden auf. Se12 (Abb. 3) liegt als μ_4 -Brücke vor (Cu-Se12: 233.6–240.1(5) pm). Se1, Se3, Se13, Se15, Se18 und Se19 wirken als μ_5 -Liganden mit Cu-Se-Abständen von 236.4–268.8(5) pm, und Se2, Se4–Se9, Se14, Se16 sowie Se17 sind μ_6 -Se-Liganden (Cu-Se: 234.2–273.2(5) pm). Als μ_7 - und als μ_8 -Brücke fungieren Se11 (Cu-Se: 243.3–273.5(5) pm) bzw. Se10 (Cu-Se: 246.1–270.9(5) pm).

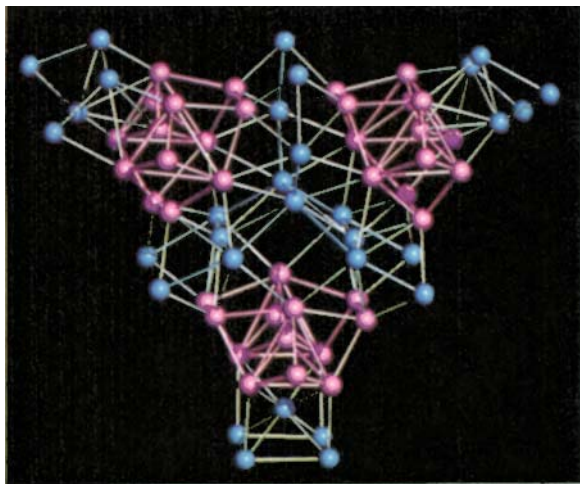


Abb. 4. Struktur des Cu₇₀-Gerüsts in **4**.

Die peripheren Cu-Atome (Cu1-Cu3, Cu9, Cu13, Cu19–Cu21, Cu30, Cu35 und Cu36) sind an P-Atome der PEt₃-Liganden gebunden, die die Clusteroberfläche völlig abschirmen. Cu2, Cu35 und Cu36 sind zusätzlich von zwei Se- und drei Cu-Atomen (Cu-Cu: 255.9–271.2(5) pm) umgeben. Cu9, Cu13, Cu19–Cu21 und Cu30 bilden Bindungen zu jeweils drei Cu- (Cu-Cu: 256.3–268.2(5) pm) und drei Se-Atomen. Nur Cu1 bzw. Cu3 sind an zwei Cu- und zwei Se- bzw. vier Cu- und drei Se-Atome gebunden (Cu-Cu: 255.7–269.2(5) pm). Alle weiteren Cu-Atome im Inneren des Cu-Clusters haben die Koordinationszahlen 9 oder 11. Sie sind an jeweils drei Se- und sechs Cu- bzw. drei Se- und acht Cu-Atome gebunden (Cu-Cu: 242.5–289.6(5) pm). Ähnliche Cu-Cu-Abstände wie in **4** und **5** findet man auch in **1–3** und anderen mehrkernigen Kupferkomplexen; sie deuten auf nur schwache Cu-Cu-Wechselwirkungen hin^[1, 5].

4 enthält 960 Valenzelektronen. Ein Vergleich mit der Elektronenzahl, die man mit Abzählregeln wie der 18-Elektronen-Regel berechnen kann, ist nicht möglich, da das Spektrum der Cu-Cu-Abstände keine eindeutige Grenze für mögliche Cu-Cu-Bindungen zeigt. Insgesamt findet man im Bereich von 240–330 pm 210 Cu-Cu-Abstände, davon 141, die zwischen 240 und 280 pm liegen.

Im Cu₇₀Se₃₅-Cluster erhält Cu die formale Ladung +1. Dementsprechend sollte man diamagnetisches Verhalten erwarten. Tatsächlich findet man bei Zimmertemperatur ein χ_{mol} von $-2.73 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$. Unter Berücksichtigung der diamagnetischen Inkremente für Cu⁰, Se²⁺ und PEt₃ erhält man einen schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus von $\chi_{\text{mol}} = +1.77 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[6]. Dies ist in Übereinstimmung mit den magnetischen Eigenschaften von Cu₂Se^[7].

Das Verhältnis von Cu:Se beträgt in **4** ebenso wie im Cu₂Se 2:1. Erhitzt man nun **4** auf über 160 °C, wird PEt₃

abgespalten, und es entsteht eine bisher unbekannte Phase, die sich bei weiterem Erwärmen in kubisches β -Cu₂Se umwandelt. Beim Abkühlen unter ca. 130 °C wird α -Cu₂Se (monoklin) gebildet^[8]. Dementsprechend kann man **4** als molekulare Vorstufe bei der Bildung binärer Kupferselenide ansehen. Dies entspricht den Erfahrungen, die Steigerwald et al. bei der Bildung von NiTe aus [(cod)₂Ni] und Et₃PTe gemacht haben^[9].

Offensichtlich werden **4** und **5** über einen komplexen, bisher unbekannten Reaktionsweg gebildet. Bemerkenswert ist jedoch, daß **4** eine Cu₉-Einheit enthält (Abb. 3: Cu32–Cu36), deren Struktur nahezu identisch ist mit der des Pd-Clusters [Pd₉As₈(PPh₃)₈]. Diese Verbindung entsteht bei der Umsetzung von [PdCl₂(PPh₃)₂] mit As(SiMe₃)₃ im Gemisch mit [Pd₂₀As₁₂(PPh₃)₁₂], dem Pd-Analogon zu **5**^[4, 10]. Möglicherweise handelt es sich bei den neunatomigen Metallclustern um Zwischenstufen der Kondensation zu sehr großen Clustern. Weitere Beispiele für Metallcluster mit vielen Metallatomen sind [Au₁₈Ag₁₉Br₁₁(Pp-Tol)₁₂]²⁺, [Ni₃₈Pt₆(CO)₄₈H_{6–n}]ⁿ⁺, [Pd₃₈(CO)₂₈(PEt₃)₁₂], [Au₅₅-(PPh₃)₁₂Cl₆], [Au₁₃Ag₁₂Br₈(Pp-Tol)₁₀]⁺ und [Ni₃₄Se₂₂-(PPh₃)₁₀]^[11].

Eingegangen am 11. Juli 1990 [Z 4063]

CAS-Registry-Nummern:

4: 5 Et₃O, 130295-80-6; **5**, 130246-65-0; Se(SiMe₃)₂, 4099-46-1.

- [1] D. Fenske, H. Krautscheid, S. Balter, *Angew. Chem.* 102 (1990) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 796.
- [2] Arbeitsvorschrift für **4** und **5**: 0.8 g (8 mmol) CuCl werden in 100 mL Diethylether suspendiert. Nach Zugabe von 4.0 mL (24 mmol) PEt₃ geht das CuCl in Lösung. Versetzt man mit 1 mL (4 mmol) Se(SiMe₃)₂, so färbt sich die Lösung dunkelbraun und **4** fällt in mikrokristalliner Form aus. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **4** und **5** erhält man, wenn man die Ausgangsstoffe bei –80 °C zusammen gibt und innerhalb 5 d auf Zimmertemperatur erwärmt. Ausbeute: 60 % **4** bzw. 5 % **5**.
- [3] Röntgenstrukturanalysen: Stoe Stadi IV, MoK α , empirische Absorptionskorrektur; Datensammlung und Verfeinerung: ω -Scan (Profilanalyse); **4**: 5 Et₃O: Gitterkonstanten (190 K): $a = 2778.9(20)$, $b = 3414.5(22)$, $c = 3094.3(20)$ pm, $\beta = 106.05(4)^\circ$, $V = 28\,216 \times 10^6 \text{ pm}^3$; Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 95.7 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$; 23 230 Reflexe, davon 13 751 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$, 1154 Parameter (Se, Cu, P anisotrop; C, O isotrop), $R = 0.072$, $R_2 = 0.060$. Die C-Atome der PEt₃-Gruppen sind fehlgeordnet, konnten aber eindeutig lokalisiert werden. **5**: Kristalle aus Diethylether, Gitterkonstanten (270 K): $a = b = c = 2321.0(8)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 12\,503 \times 10^6 \text{ pm}^3$; Raumgruppe Fm $\bar{3}$ (Nr. 202), $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 71.0 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$; 5730 Reflexe, davon 993 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$, 53 Parameter (Se, Cu, P, C anisotrop), $R_1 = 0.083$, $R_2 = 0.059$. 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-54799, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1665.
- [5] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 409; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1156; J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *ibid.* 1973, 475; H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 378; G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 314; P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 311; I. G. Dance, J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) L41; D. Coucouvanis, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2993; E. Block, M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1031.
- [6] W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 244 (1940) 377; *ibid.* 246 (1941) 347; P. Pascal, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 174 (1922) 457. Verwendet man die molaren Suszeptibilitäten von α -Cu₂Se und PEt₃, erhält man für **4** ein χ_{mol} von $-2.67 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- [7] K. Okamoto, S. Kawai, R. Kiriyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 8 (1969) 718.
- [8] R. McLaren Murray, R. D. Heyding, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 878; A. L. N. Stevels, F. Jellinek, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* 90 (1971) 273; P. Rahlfs, *Z. Phys. Chem. Abt. B31* (1936) 157.

- [9] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9240.
- [10] D. Fenske, C. Persau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [11] B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhan, D. B. Huang, *Angew. Chem.* **99** (1987) 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 897; A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *ibid.* **97** (1985) 708 bzw. **24** (1985) 697; E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 218; G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3634; J. P. Fackler, C. J. McNeal, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6434; B. K. Teo, H. Zhang, X. Shi, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2083; D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **97** (1985) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 993.
- [12] Herrn Prof. Dr. P. Böttcher (Universität Düsseldorf) danken wir für wertvolle Hinweise bei der Diskussion dieser Struktur.

Die Struktur von cyclischem C_6S_6 und C_6O_6 **

Von Gernot Frenking*

Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten Sülzle et al.^[1] über massenspektrometrische Untersuchungen an Benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*:5,6-*d''*]-tri(1,3-dithiol-2-on) **1**, bei denen nach Abspaltung von drei Molekülen CO aus dem Radikalanion $1^{\cdot-}$ und nachfolgenden Ladungsaustauschreaktionen die Fragmente $C_6S_6^n$ ($n = +1, 0, -1$) nachgewiesen wurden. Die experimentellen Befunde ließen keine Aussagen über die Struktur der $C_6S_6^n$ -Fragmente zu, doch wurde aufgrund der geringen Tendenz von Radikalanionen zu Umlagerungen^[2] vermutet, daß die sechsgliedrige Ringstruktur von **1** erhalten bleibt. Als mögliche Strukturen wurden die Valenzisomere **2a** und **2b** vorgeschlagen^[1].

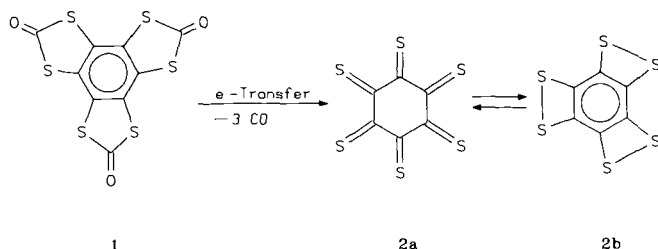


Abb. 1. Vorgeschlagene C_6S_6 -Strukturen **2a** und **2b** aus **1**.

2a und **2b** sind nicht nur ästhetisch reizvoll, ihre relative Stabilität ist auch von beträchtlichem Interesse für die molekulare Strukturtheorie, da sie wichtige Aufschlüsse über den Einfluß von aromatischer Stabilisierung, Ringspannung und die Stärke der C-S-Doppelbindung liefert. Wir haben daher die Geometrien und Energien der C_6S_6 -Isomere **2a** und **2b** sowie der chinoiden Form **2c** berechnet^[3, 4]. Die optimierten Geometrien sind in Abbildung 2, die relativen Energien in Tabelle 1^[5] dargestellt. Außerdem berichten wir über unsere theoretischen Ergebnisse zur analogen Sauerstoffverbindung C_6O_6 in den isomeren Formen **3a**, **3b** und **3c**.

[*] Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Firmen Convex und Silicon Graphics gefördert.

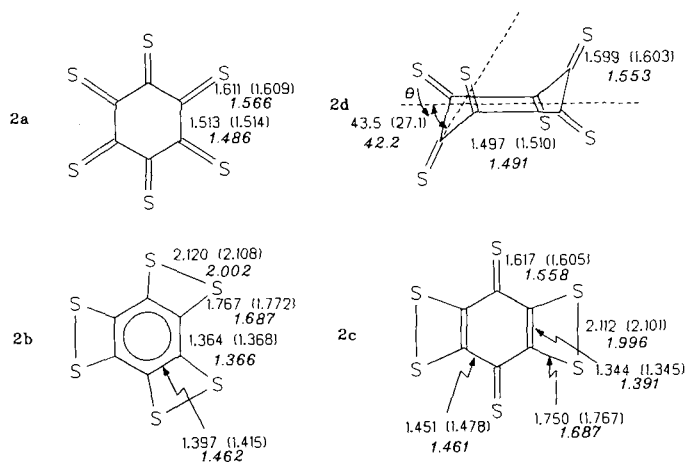


Abb. 2. Berechnete Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **2a–2d**. Zahlenangaben: 3-21G*-Basissatz; in Klammern: STO-3G-Basissatz; kursiv: MNDO-Verfahren.

Die Geometrien von **2a–2c** wurden zunächst mit dem semiempirischen MNDO-Verfahren und auf ab-initio-Niveau mit dem STO-3G-Basissatz optimiert. Die Frequenzberechnung der mit D_{6h} -Symmetrie optimierten Struktur **2a** ergab in beiden Fällen drei imaginäre Frequenzen, deren zugeordnete Koordinaten nichtplanaren Moden entsprechen. Eine Geometrieoptimierung ohne erzwungene Planarität führte zu der sesselförmigen Struktur **2d**, die um 5.2 kcal mol⁻¹ (STO-3G) bzw. 11.9 kcal mol⁻¹ (MNDO) energetisch günstiger ist als **2a**. Die Berechnung der Kraftkonstantenmatrix ergibt **2d** als Minimum auf der Potentialhyperfläche. Als energetisch günstigste Form wird jedoch von MNDO und STO-3G **2b** vorhergesagt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Berechnete relative Energien E_{rel} [kcal mol⁻¹] und Nullpunktschwingungsenergien NSE [kcal mol⁻¹] mit Angabe der Zahl der imaginären Frequenzen i .

Verb.	Sym- metrie	HF/STO-3G			HF/ 3-21G*	HF/ 6-31G*	MP2/ 3-21G*	MNDO	
						[a]	[a]		
		E_{rel}	NSE	i	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}	i
2a	D_{6h}	136.0	31.0	3	53.9	62.3	26.5	78.5	3
2b	D_{3h}	0.0	33.7	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
2c	D_{2h}	48.8	32.9	0	3.2	1.1	-10.1	28.4	0
2d	D_{3d}	130.8	30.9	0	30.0	34.7	3.1	66.6	0
3a	D_{6h}	0.0	38.6	0	0.0	0.0	0.0	6.5	3
3b	D_{3h}	88.9	42.8	0	241.0	294.1	233.9	316.6	0
3c	D_{2h}	64.7	41.6	0	163.5	192.4	148.0	205.9	0
3d	D_{3d}	- [b]			- [b]			0.0	0

[a] Energieberechnung mit 3-21G*-optimierten Geometrien. [b] Optimierung führt zur Struktur **3a**.

Wir haben die Geometrien von **2a–2d** auch mit dem 3-21G*-Basissatz optimiert. Die Daten in Abbildung 2 und Tabelle 1 zeigen eine Zunahme der relativen Stabilität von **2d** gegenüber **2a**, die Sesselform **2d** wird nun als um 23.9 kcal mol⁻¹ günstiger berechnet als die planare Form **2a**, der Beugungswinkel θ beträgt 43.5°. Das energetisch günstigste Isomer auf 3-21G*-Niveau bleibt die aromatische Form **2b**. Allerdings wird die chinoiden Struktur **2c** als nur um 3.2 kcal mol⁻¹ energetisch höher liegend berechnet (Tabelle 1). Eine Energieberechnung mit dem 6-31G*-Basissatz unter Verwendung der 3-21G*-optimierten Geometrien ändert an diesem Ergebnis nur wenig. Der Stabilitätsunterschied zwischen **2b** und **2c** beträgt nur noch