

1: Ein dickwandiges Glasrohr (Länge 27 cm, innerer Durchmesser 8 mm) mit einer Mischung aus $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (0.30 g, 0.18 mmol), $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}_2$ (0.40 g, 1.98 mmol) und $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2 mL, 99:1) wurde in flüssigem N_2 eingefroren, abgeschmolzen und nach Erwärmung auf Raumtemperatur 17 h auf 110°C erhitzt. Die entstandene dunkelbraun-schwarze Lösung wurde weitere drei Tage auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur konnten hellgrüne Nadeln von **1** von der grünen Mutterlauge abfiltriert werden. Kristalle von **1** wurden manuell aus dem amorphen grauen Material aussortiert und in der Mutterlauge aufbewahrt, Ausbeute 20% (bezogen auf Vanadium). Die Kristalle sind schwach löslich in CH_3CN . In anderen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Aceton oder Wasser sowie an Luft werden sie opak. IR (KBr-Preßling): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1482 \text{ m}, 1438 \text{ s}, 1093 \text{ s}, 998 \text{ vs}, 895 \text{ sh}, 840 \text{ vs}, 740 \text{ m}, 690 \text{ s}, 639 \text{ vs}, 503 \text{ s}$.

2: Eine Mischung aus $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (0.33 g, 0.19 mmol), PhPO_3H_2 (0.158 g), $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Cl}$ (0.370 g), $\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$ (0.454 g, 2.00 mmol), CH_3CN (4 mL) und CH_3OH (1 mL) wurde in einem mit Teflon ausgekleideten Parr-Reaktor 87 h auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man dunkelgrüne, quaderförmige Kristalle von **2** in 60% Ausbeute. IR (KBr-Preßling): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1121 \text{ s}, \text{breit}, 1097 \text{ vs}, 1068 \text{ m}, 1032 \text{ m}, 1015 \text{ s}, 996 \text{ vs}, 751 \text{ m}, 720 \text{ m}, 698 \text{ s}, 645 \text{ m}, 619 \text{ m}, 609 \text{ s}, 559 \text{ s}, 523 \text{ s}$.

3: Eine Mischung aus $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (0.30 g), PhAsO_3H_2 (0.20 g), Et_4NCl (0.30 g) und $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (4 mL, 99:1) wurde wie bei der Synthese von **1** behandelt. Hellgrüne Nadeln von **3** wurden manuell aus dem amorphen, schwarzen Pulver ausgelesen und in der hellgrünen Mutterlauge aufbewahrt, Ausbeute 30% (bezogen auf Vanadium). In anderen organischen Lösungsmitteln oder bei Luftkontakt nimmt der Feststoff ein opakes Aussehen an. IR (KBr-Preßling): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1483 \text{ m}, 1438 \text{ s}, 1093 \text{ s}, 1012 \text{ s}, 987 \text{ vs}, 895 \text{ sh}, 840 \text{ vs}, 812 \text{ sh}, 740 \text{ s}, 690 \text{ s}, 637 \text{ vs}, 507 \text{ s}$.

Eingegangen am 25. Oktober 1993 [Z 6449]

- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *30*, 34.
 [2] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926.
 [3] W. G. Klempner, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 49.
 [4] P. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6571.
 [5] G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3645.
 [6] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3188.
 [7] Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 261.
 [8] A. Müller, P. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 909.
 [9] Q. Chen, J. Salta, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1993**, im Druck.
 [10] J. Salta, Y.-D. Chang, Q. Chen, J. Zubieta, unveröffentlicht.
 [11] V. W. Day, W. G. Klempner, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5959.
 [12] Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4433.
 [13] D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411.
 [14] G. H. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422.
 [15] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1192.
 [16] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 610, zit. Lit.
 [17] M. I. Khan, Y.-D. Chang, Q. Chen, H. Höpfe, S. Parkin, D. P. Goshorn, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1197.
 [18] M. Figlarz, *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 3.
 [19] a) Röntgenstrukturanalyse von **1**: trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 14.138(3)$, $b = 16.567(3)$, $c = 17.990(4)$ Å, $\alpha = 65.82(2)$, $\beta = 71.28(2)$, $\gamma = 65.58(2)^\circ$, $V = 3441.3(1)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.710 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 35.39 \text{ cm}^{-1}$; $R = 0.067$ für 3786 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I > 3\sigma(I)$, Rigaku-AFCSS-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (Programmpaket SHELXTL) gelöst. Die Identität der $(\text{H}_3\text{O}_3)^+$ -Ionen ergibt sich aus den Ladungszahlen und den Strukturparametern des $\text{O} \cdots \text{O} \cdots \text{O}$ -Gerüsts, die mit den in $[\text{H}_3\text{O}_3][\text{NEt}_4][\text{Ru}_3\text{Cl}_{12}]$ gefundenen übereinstimmen: A. Bino, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 608. Die $(\text{H}_3\text{O}_3)^+$ -Ionen liegen wie „Verschlüsse“ zentral ober- und unterhalb der Öffnungen der Clusterhohlräume. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57869 angefordert werden.
 [20] I. D. Brown, *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 4 (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1.
 [21] Röntgenstrukturanalyse von **2**: trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 15.068(3)$, $b = 15.861(3)$, $c = 18.336(4)$ Å, $\alpha = 70.56(2)$, $\beta = 70.23(2)$, $\gamma = 84.12(2)^\circ$, $V = 3889(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.551 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 11.65 \text{ cm}^{-1}$; $R = 0.071$ für 4462 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I > 3\sigma(I)$. Alles weitere wie bei [19].
 [22] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, *259*, 1558.

[23] Röntgenstrukturanalyse von **3**: orthorhombische Raumgruppe $Pnma$, $a = 44.411(8)$, $b = 14.798(2)$, $c = 24.366(4)$ Å, $V = 16013(15)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.693 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 36.2 \text{ cm}^{-1}$; $R = 0.079$ für 2895 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Alles weitere wie bei [19]. Das Et_4N^+ -Ion ist so hochgradig fehlgeordnet, daß die Kohlenstoffatome nur mit Hilfe idealisierter Geometrie verfeinert werden konnten.

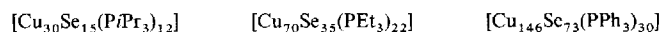
[24] J. Salta, Y.-D. Chang, Q. Chen, J. Zubieta, unveröffentlicht.

[25] J. Salta, Y.-D. Chang, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 325.

Neue Schwefel- und Selen-verbrückte Kupfercluster; ab-initio-Berechnungen von $[\text{Cu}_n\text{Se}_n(\text{PH}_3)_m]$ -Clustern**

Stefanie Dehnen, Ansgar Schäfer, Dieter Fenske* und Reinhart Ahlrichs

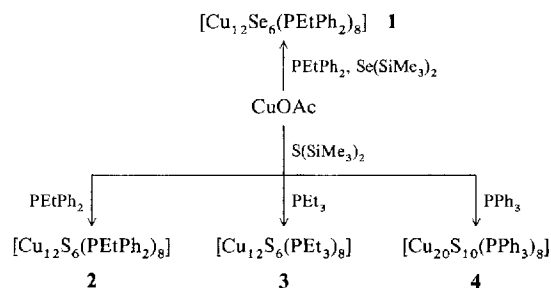
Kupfer(I)-chlorid reagiert mit tertiären Phosphanen und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Abspaltung von Me_3SiCl zu Selen-verbrückten Kupfercluster-Komplexen^[1]. Bei diesen Umsetzungen konnten bisher nur metallreiche Kupfercluster nachgewiesen und charakterisiert werden. Beispiele hierfür sind^[1]:



Dagegen war es nicht möglich, Zwischenstufen zu isolieren, wie es etwa bei der Synthese Tellur-verbrückter Kupfercluster gelungen ist^[2].

1991 berichteten Dance et al. von der Existenz kleinerer Kupferchalkogenid-Clusterionen, z.B. $[\text{Cu}_{11}\text{E}_6]^-$, $[\text{Cu}_{12}\text{E}_7]^-$ und $[\text{Cu}_{19}\text{E}_{10}]^-$, die nach Laser-Ablation der Elemente oder der binären Chalkogenide erzeugt und anschließend massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnten^[3]. Dies veranlaßte uns, nach Synthesemethoden für derartige, ligandengeschützte Kupfercluster zu suchen.

Um solche Zwischenstufen sowie die in der Reihe der Chalkogen-verbrückten Kupfercluster noch fehlenden Schwefel-verbrückten Spezies zu synthetisieren, wurde Kupfer(I)-acetat mit $\text{PR}_2\text{R}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{Et}$) und $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) in Diethylether oder THF umgesetzt. Dabei konnten die Verbindungen **1–4** isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden (siehe Abb. 3 und 4)^[4, 5]. Bei **2, 3** und **4** handelt es sich um die ersten Schwefel-verbrückten Kupfercluster, die auf diesem Wege hergestellt und charakterisiert werden konnten. **1** und



[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. S. Dehnen, Dipl.-Chem. A. Schäfer, Prof. Dr. R. Ahlrichs
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe
 Telefax: Int. + 721/661921

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) gefördert.

4 scheiden sich als rote Kristalle aus dunkelbraunen Lösungen ab; 2 bildet rote und 3 violette Kristalle, die sich jeweils aus farblosen Lösungen isolieren ließen. Die IR-Spektren der Verbindungen sind wenig aussagekräftig; sie zeigen jeweils die Schwingungsbanden der Phosphanliganden.

Nach der Synthese von 1 wurden parallel zu und unabhängig von der Kristallstrukturanalyse ab-initio-Rechnungen für $[\text{Cu}_{12}\text{Se}_6]$ durchgeführt. Schon zuvor waren bei einer systematischen quantenchemischen Studie kleiner $[\text{Cu}_n\text{Se}_n]$ -Cluster mit und ohne Phosphanliganden Strukturmerkmale und Energetik solcher Moleküle untersucht worden^[6]. Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[7] in der MP2-Näherung durchgeführt^[8], welche sich für diese Fragestellung bewährt hatte, während sich die SCF-Methode als unzureichend erwies.

Einige wichtige Strukturprinzipien seien am Beispiel der Cluster 5–8 (Abb. 1) skizziert, welche jeweils lokale Minima auf der Energiehyperfläche bilden. Für 5 wurden auch genauere Rech-

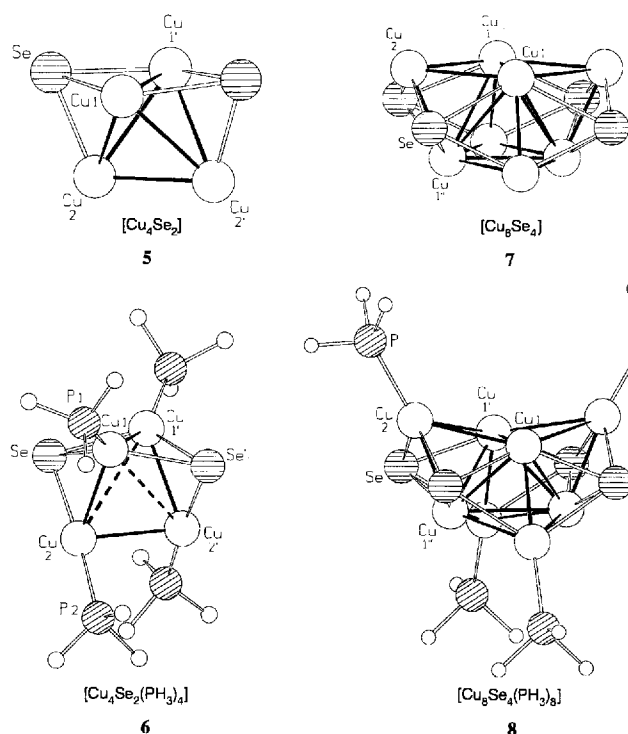


Abb. 1. Strukturen von 5–8, wie sie aus den MP2-Rechnungen folgen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] (Ungenauigkeiten ± 5 pm) und -winkel $^\circ$: 5: Cu1-Cu1' 221.6, Cu1-Cu2 260.2, Cu2-Cu2' 261.2, Cu1-Se 237, Cu2-Se 222.8. 6: Cu1-Cu1' 244.4, Cu1-Cu2 251, Cu1-Cu2' 323.9, Cu2-Cu2' 260.4, Cu1-Se' 237.7, Cu1-Se 244.3, Cu2-Se 222.7, Cu1-P1 218.3, Cu2-P2 216; Se-Cu2-P2 172. – 7: Cu1-Cu1' 262.6, Cu1-Cu1'' 275.4, Cu1-Cu2 260.1, Cu1''-Cu2 223.8, Cu1-Se 245.2, Cu2-Se 233.1. 8: Cu1-Cu1' 280.4, Cu1-Cu1'' 260.5, Cu1-Cu2 271.2, Cu1''-Cu2 234.7, Cu1-Se 232.2, Cu2-Se 246.5, Cu2-P 219.

nungen auf dem "coupled-cluster-Niveau" (CCSD(T)) durchgeführt, woraus sich Fehler in den Bindungslängen der MP2-Strukturen von ± 5 pm für Cu-Cu und ± 3 pm für Cu-Se abschätzen lassen.

Bei mindestens drei, zumeist jedoch vier Cu-Se-Kontakten pro Selenatom wird stets die Struktur mit maximaler Zahl kurzer Cu-Cu-Kontakte (< 260 pm) bevorzugt. Dies führt in der Regel zu Strukturen mit relativ hoher Symmetrie. Danach liegt in 5 ein verzerrtes Cu_4 -Tetraeder vor, in welchem zwei Cu_3 -Flächen von μ_3 -Selenido-Liganden bedeckt sind. In 7 findet man dagegen einen stark verzerrten Kubus aus Kupferatomen. Seine

beiden parallelen, Selen-freien Flächen sind zu Rauten deformiert, die um 90° gegeneinander gedreht sind. Die Cu-Cu-Wechselwirkung weist marginale kovalente Anteile auf und ist am besten als Dispersionswechselwirkung der d^{10} -Systeme zu betrachten^[9].

Die PH_3 -Liganden in 6 und 8 koordinieren an exponierte Stellen des Clustergerüsts und bevorzugen – soweit möglich – eine lineare Se-Cu-P-Anordnung (der Se-Cu2-P2-Winkel in 6 beträgt 172°). Dieses Bestreben ist typisch für die Münzmetalle in der Oxidationsstufe $+I$ ^[10]. Bei stärkerer Beladung mit Se-Liganden wird eine trigonal-planare Koordination am Cu angestrebt (in 8 ragt P unter einem Winkel von 21.5° aus der Se-Cu2-Se-Ebene heraus). Die bei den kleineren Molekülen gefundenen Regeln für die stabilste Anordnung von Kupfer- und Selenatomen legten die Struktur von 9 nahe (Abb. 2). Weitere Strukturvorschläge ergaben stets Systeme mit höherer Energie. 9 hat O_h -Symmetrie und kann als Cu_{12} -Kuboktaeder mit Se-überdachten Vierecksflächen oder als Se_6 -Oktaeder mit Kantenbesetzung durch Cu beschrieben werden.

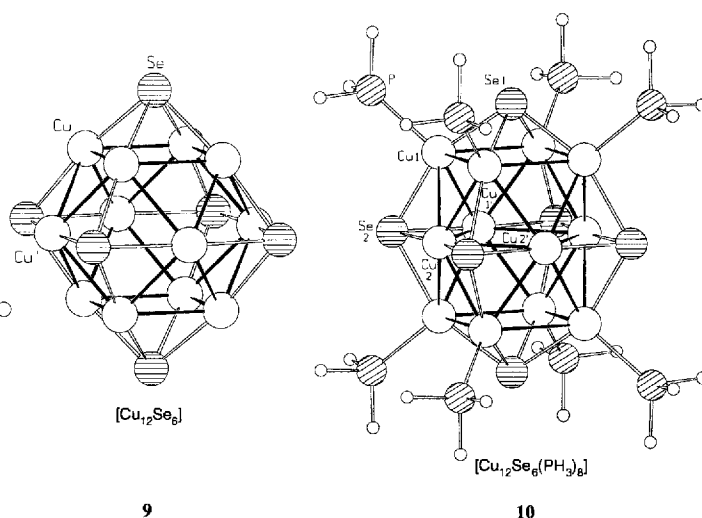


Abb. 2. Strukturen von 9 und 10, wie sie aus den MP2-Rechnungen folgen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] (Ungenauigkeit ± 5 pm): 9: Cu-Cu 252, Cu-Se 233.3; 10: Cu1-Cu1' 275.2, Cu1-Cu2 256.5, Cu2-Cu2' 283.4, Cu1-Se1 234.5, Cu1-Se2 242.1, Cu2-Se2 227.6, Cu1-P 232.6.

Zur Berechnung der Struktur des mit Liganden koordinierten Clustergerüsts von 9 wurde PH_3 als Modellligand eingesetzt und die höchstmögliche Symmetrie, D_{4h} , für das resultierende Molekül 10 angenommen. Dadurch ließ sich der Rechenaufwand deutlich verringern. Die so ermittelte Struktur von 10 (Abb. 2) stimmt mit der durch Kristallstrukturanalyse bestimmten Molekülstruktur von 1 (vgl. Abb. 3)^[4] in den Grenzen der Methoden überein. Die berechneten Cu-Se-Abstände in 10 liegen im Bereich der gemessenen Werte von 1 oder wenig darüber (< 2 pm). Die berechnete Cu-P-Bindung ist um mindestens 3 pm länger als die gefundene, was darauf zurückgeführt werden kann, daß substituierte Phosphane stärkere Donoren als PH_3 sind. Etwas größere Abweichungen treten bei einigen Cu-Cu-Abständen auf; bei Cu1-Cu2 (siehe Abb. 3) differieren berechnete und gefundene Werte mit 11 pm am stärksten. Hier sind jedoch sehr weiche Moden zu beobachten – in den kleinen Clustern liegen sie typischerweise bei 100 cm^{-1} ; dadurch bedingt könnten im Kristall Packungseffekte eine Rolle spielen.

Die PH_3 -Liganden führen zu einer Verzerrung des Cu_{12} -Gerüsts in 9, so daß sich in 10 zwei flächenverknüpfte Cu_8 -Antiprismen bilden. Die Kupferatome mit Phosphanliganden (Cu1-

Cu4 in **1**) befinden sich in **10** und **1** weiter außen als in **9** und realisieren eine trigonal-planare Koordination. Die vier restlichen Kupferatome (Cu 5, Cu 6 und invertierte Lagen in **1**) sind hingegen weiter nach innen verschoben mit weiterhin fast linearer Se-Cu-Se-Anordnung (der Winkel beträgt etwa 167° in **10**), wodurch die Anlagerung weiterer Liganden an diese Atome verhindert wird.

Die Stabilisierungsenergie E_n der nackten Cluster **5**, **7** und **9** errechnet sich nach $E_n = \frac{1}{n} E[\text{Cu}_{2n}\text{Se}_n] - E[\text{Cu}_2\text{Se}]$ zu -160 , -302 bzw. -427 kJ mol^{-1} [*]. Mit zunehmender Clustergröße wächst die Bindungsenergie der nackten Cluster, die daher keine thermodynamisch stabilen Systeme sind. Aus den berechneten Gesamtenergien (MP2) von **6**, **8** und **10** ergeben sich folgende Bindungsenergien der Cu-P-Bindungen: 103 , 98 bzw. 50 kJ mol^{-1} .

Die Cu-P-Bindung wird mit wachsender Größe der Cluster schwächer, da die Kupferatome mit Selen-Nachbarn beladen sind, so daß sich die ideale (lineare) Se-Cu-P-Anordnung nicht mehr bilden kann. Dies erklärt auch, warum die PR_3 -Liganden bevorzugt an die exponierten Kupferatome binden. Die geringe Bindungsenergie der Cu-P-Bindung von 50 kJ mol^{-1} in **10** macht verständlich, weshalb **1** unter Kühlung hergestellt werden muß.

Der strukturelle Aufbau von **1**, **2** und **3** ist gleich. Ihre Molekülstruktur im Kristall wird in Abbildung 3 am Beispiel der Struktur von **1** wiedergegeben. **1**, **2** und **3** haben ein Inversions-

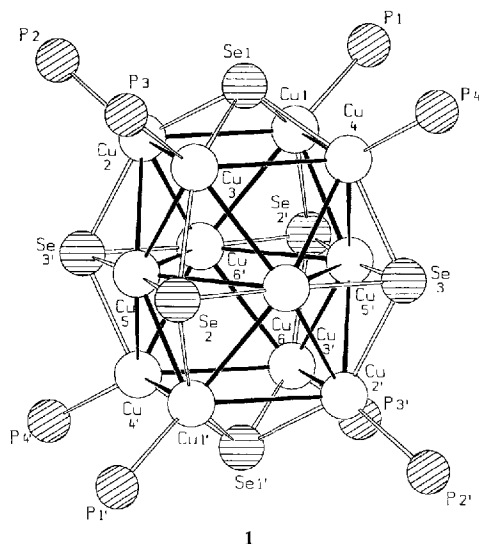


Abb. 3. Struktur von $[\text{Cu}_{12}\text{Se}_6(\text{PEtPh}_3)_8]$ **1** im Kristall (ohne Ethyl- und Phenylgruppen, Cu-Cu-Abstände bis 318 pm eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ (Ungenauigkeit $\pm 0.9 \text{ pm}$ bzw. $\pm 0.3^\circ$): Cu(1, 2, 3, 4)-Cu 257.2 – 292.8 , Cu5-Cu(6, 6') 296.2 und 286.9 , Se1-Cu 232.9 – 233.9 , Se2-Cu 220 – 245 , Se3-Cu 216.5 – 239.3 , P-Cu 226.2 – 229.1 ; Se1-Cu-Se 143.4 – 147.4 , Cu1-Se2'-Cu3' 123.2 , Cu2-Se3'-Cu4' 127.9 , Se1-Cu-P 115.7 – 120.9 , Cu1-Cu5'-Cu3' 113.2

zentrum. Das Kupfer-Teilgerüst besteht aus zwei flächenverknüpften, leicht verzerrten quadratischen Antiprismen. Dieses seltene Strukturfragment kommt beispielsweise, jedoch stark deformiert, in $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$, $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{23}]^{3-}$ und $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{23}]^{4-}$ vor^[5]. Die Abstände der Kupferatome vom Inversionszentrum betragen 205.4 – 300 pm in **1**, 206.4 –

295.9 pm in **2** und 203.8 – 310 pm in **3**. Dabei befinden sich die Atome der mittleren Cu_4 -Flächen (Cu5, Cu5', Cu6, Cu6'), jeweils dichter am Zentrum als die der Basalflächen (Cu1-Cu4). Eine Beschreibung des Kupfer-Teilgerüsts als verzerrtes Kuboktaeder ist somit nicht möglich; kuboktaedrische Clusterverbindungen oder Strukturfragmente weisen stets annähernd gleiche Abstände der Polyederecken zum Zentrum auf. Als Beispiel ist das Kupfer-Teilgerüst in $[\text{Cu}_{12}(\text{PPh})_6(\text{PPh}_3)_6]$ zu nennen^[2].

Die acht Phosphanmoleküle in **1**, **2** und **3** koordinieren an die acht Kupferatome der beiden Grundflächen. Die Schwefel- und Selenatome wirken stets μ_4 -verbrückend. Zusammen bilden sie ein leicht verzerrtes Oktaeder. Die Kupferatome der äußeren Flächen (Cu1-Cu4) sind jeweils an zwei Chalkogenatome (E) und ein Phosphoratom gebunden ($\text{E-Cu-E} = 142$ – 147° , $\text{E-Cu-P} = 112$ – 122° und 95 – 105°). Die Kupferatome der mittleren Fläche werden nahezu linear von zwei Chalkogenatomen im Winkel von 172 – 176° koordiniert. In der Äquatorialfläche des Chalkogen-Oktaeders befindet sich ein achtgliedriger Cu_4E_4 -Metallacyclus (Cu5, Cu6, E2, E3 und invertierte Lagen). Cu_4R_4 -Metallacyclen ohne weitere Koordination sind bekannt mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ oder $\text{R} = O$ -tert-Butyl^[11]. Die Fähigkeit der Chalkogenatome zu höherer Koordination ermöglicht bei den hier vorgestellten Clusterkomplexen nun eine dreidimensionale Struktur.

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** zeigen neben Unterschieden in den Bindungslängen eine verschieden stark ausgeprägte, tetragonale Verzerrung. Hierdurch erreichen die Moleküle auch ohne Berücksichtigung der organischen Gruppen keine D_{4h} -, sondern lediglich D_{2h} -Symmetrie. Die Cu-Cu-Abstände sind bei allen Verbindungen zu groß (255 – 354 pm), als daß bindende Wechselwirkungen diskutiert werden könnten. Die gefundenen Cu-Cu- sowie Cu-E-Abstände haben die gleiche Größenordnung wie in den binären Chalkogeniden. Dies konnte auch bei anderen Kupferselenid-Clustern nachgewiesen werden^[1].

Die Molekülstruktur des Clusterkomplexes **4** (Abb. 4) läßt sich nun in einfacher Weise aus den Strukturen von **1**, **2** und **3** ableiten: In **4** wurden formal zwei Cu_{12} -Fragmente über je eine der zuvor als Grundflächen beschriebenen Cu_4 -Flächen verknüpft. Die ehemals über diesen Flächen angeordneten Schwefelatome sowie die acht an die betreffenden Kupferatome gebundenen Phosphanmoleküle tauchen nach dieser formalen Clusterkondensation nicht mehr auf. Statt dessen wird die neue, fast quadratische Cu_4 -Fläche aufgeweitet. Somit bildet das Kupfer-Teilgerüst von **4** eine Anordnung von vier über drei Cu_4 -Flächen verknüpften quadratischen Antiprismen. Auch in **4** liegt ein Inversionszentrum vor.

Für die Kondensation von Clusterfragmenten zu größeren Einheiten gibt es zahlreiche Beispiele. Flächenverknüpfte Oktaeder liegen z.B. in den von Simon beschriebenen Spezies $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]$ und $[\text{Rb}_9\text{O}_3]$ vor^[12, 13]; Beispiele für die Bildung von Oktaedersträngen durch Flächenverknüpfung sind die Chevrel-Phasen $[\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}]^{2-}$, $[\text{Mo}_{18}\text{Se}_{20}]^{4-}$, $[\text{Mo}_{24}\text{Se}_{26}]^{6-}$ und $[\text{Mo}_{30}\text{Se}_{32}]^{8-}$ ^[12, 14, 15]. Auch von Cobalt und Nickel sind Clusterkomplexe mit diesem Verknüpfungsprinzip bekannt: $[\text{Co}_9\text{Se}_{11}(\text{PPh}_3)_6]$, $[\text{Ni}_{15}\text{Se}_{15}(\text{PPh}_3)_6]$ und $[\text{Ni}_{12}\text{Se}_{12}(\text{PET}_3)_6]$ ^[16]. Eklipstische Stapelung von trigonalen Prismen über die Dreiecksflächen wurde für $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$ beschrieben^[5].

Die Verknüpfung von mehr als drei tetragonalen Antiprismen ist jedoch in der Clusterchemie neu. Als Anordnungen von zwölf Metallatomen in Clusterverbindungen werden neben ikosaedrischen (z.B. $[\text{Ni}_{10}\text{As}_2(\text{CO})_{18}(\text{CH}_3)_2]^{2-}$) und antikuboktaedrischen Strukturen (z.B. $[\text{PtRh}_{12}(\text{CO})_{24}]^{4-}$) sowie Polyedern aus drei flächenverknüpften Oktaedern (z.B. $[\text{Ir}_{12}(\text{CO})_{26}]^{2-}$) auch zahlreiche, weit weniger symmetrische Gebilde realisiert (z.B. $[\text{Co}_3\text{Ni}_9\text{C}(\text{CO})_{26}]^{3-}$ und $[\text{Os}_{11}\text{CuC}(\text{CO})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})]^{-}$)^[5]. Für

[*] Die berechneten Gesamtenergien (MP2) der nackten Cluster **5**, **7** und **9** in der in [6] angegebenen Basis sind -220.962573 , -442.141384 bzw. -663.497772 a.u. , wobei $1 \text{ a.u. (atomic unit)} = 2625.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für die ligandenkoordinierten Cluster **6**, **8** und **10** erhält man -253.693704 , -474.865664 bzw. -728.799384 a.u.

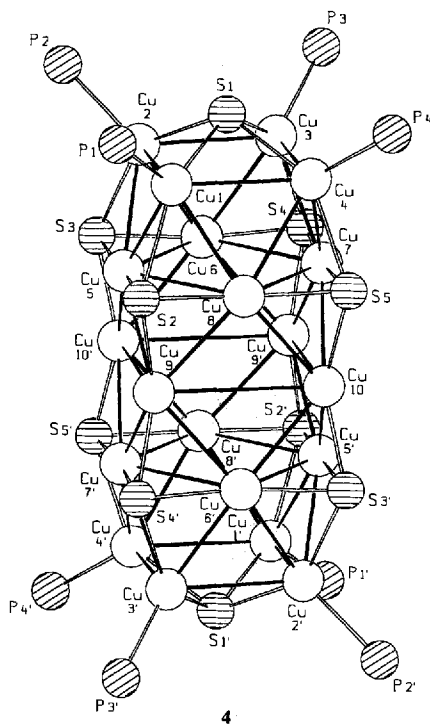


Abb. 4. Struktur von $[\text{Cu}_{20}\text{S}_{10}(\text{PPh}_3)_8]$ **4** im Kristall (ohne Phenylgruppen, Cu-Cu-Abstände bis 354 pm eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ (Ungenauigkeit ± 0.9 pm bzw. $\pm 0.4^\circ$): Cu(1, 2, 3, 4)-Cu 264.1-290, Cu(9, 10)-Cu 267.7-354.4, S1-Cu 224.5-226.1, S2-Cu 214.2-235.8, S3-Cu 215.7-235.1, S4-Cu 215.7-234.8, S5-Cu 214.9-235.3, P-Cu 227.3-229.6; S1-Cu-S 140.2-152, Cu1-S2-Cu 9 140.1, Cu2-S3-Cu 10' 138.9, Cu3-S4-Cu 9' 140.6, Cu4-S5-Cu 10 140, S1-Cu-P 117.2-120.2, Cu1-Cu5-Cu 9 103.5, Cu1-Cu8-Cu 9 105, Cu2-Cu5-Cu 10' 104.8, Cu2-Cu6-Cu 10' 103.2, Cu3-Cu6-Cu 9' 105.4, Cu3-Cu7-Cu 9' 102.3, Cu4-Cu7-Cu 10 105.1, Cu4-Cu8-Cu 10 102.9.

die wenigen bekannten Metallcluster mit 20 Metallatomen läßt sich bislang kein einheitliches Strukturprinzip formulieren.

Wenn man davon ausgeht, daß in **1–4** die Chalkogenido-Liganden als Se^{2-} oder S^{2-} vorliegen, dann tragen die Kupferfragmente der Verbindungen die formale Ladung Cu_2^{12+} und Cu_{20}^{20+} . Dementsprechend kann man dem Kupfer in den Clusterkomplexen die formale Oxidationsstufe +I zuordnen (d^{10} -Konfiguration). Dies stützt die Annahme, daß Metall-Metall-Bindungen in diesen Systemen auszuschließen sind und höchstens schwache Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen vorliegen. Es gibt jedoch mehrere Fälle, in denen d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zu Metallbindungen beitragen^[11, 17].

Bei den Verbindungen **1–4** handelt es sich möglicherweise um Zwischenstufen bei der Synthese größerer Clusterverbindungen. Hierauf deutet zum einen die dunkelbraune Farbe der Reaktionslösungen hin, aus der die roten Kristalle von **1** und **4** isoliert werden konnten; zum anderen sind die Verbindungen leichter zersetzlich als bekannte, große Clusterkomplexe. Für die Bildung größerer Clusterverbindungen in den farblosen Reaktionsgemischen, aus denen **2** und **3** isoliert werden konnten, fehlen noch konkrete Hinweise.

Experimentelles

1: 0.37 g (3 mmol) CuAc werden in 25 mL Diethylether suspendiert. Nach Zugabe von 1.61 mL (6 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ geht CuAc in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird auf -65°C gekühlt und mit 0.37 mL (1.5 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Innerhalb von 4 d erwärmt man die Lösung auf Raumtemperatur, wobei sie sich dunkelbraun färbt und rote Nadeln von **1** auskristallisieren (Ausbeute 5%).

2: Zu 0.37 g (3 mmol) CuAc, welches in 25 mL Diethylether suspendiert wird, gibt man 1.61 mL (6 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, woraufhin CuAc in Lösung geht. Bei -78°C werden 0.31 mL (1.5 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ hinzugefügt, und anschließend wird innerhalb von 4 d auf -20°C erwärmt. Aus der farblosen Lösung kristallisieren kirschrote Rauten von **2** aus (Ausbeute 100%).

3: In 40 mL Diethylether werden 0.25 g (2 mmol) CuAc suspendiert und durch Zugabe von 1.18 mL (8 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Lösung gebracht. Nach Zusatz von 0.21 mL (1 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -78°C erwärmt man innerhalb von 4 d auf -20°C und erhält so die violetten, rechteckigen Kristalle von **3** (Ausbeute 82%).

4: Zu einer Suspension von 0.12 g (1 mmol) CuAc in 20 mL THF gibt man 1.31 g (5 mmol) PPh_3 und bringt CuAc dadurch in Lösung. Anschließend werden 0.10 mL (0.5 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ hinzugefügt, woraufhin sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun färbt. Das Gemisch wird auf -40°C gekühlt und nach 7 d vom pulverförmigen Niederschlag abfiltriert. Bei -20°C kristallisieren nach weiteren 6 d rote Oktaeder von **4** aus (Ausbeute 66%).

Eingegangen am 25. Oktober 1993 [Z 6448]

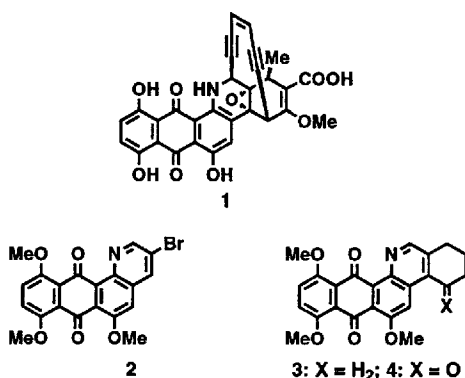
- [1] D. Fenske, H. Krautscheid, S. Balter, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 799–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 796–798; D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, *102*, 1513–1515 bzw. **1990**, *29*, 1452–1454; H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *ibid.* **1993**, *105*, 1364–1367 bzw. **1993**, *32*, 1303–1305.
- [2] D. Fenske, J.-C. Steck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 254–257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 238–242.
- [3] J. H. El Nakat, I. G. Dance, K. J. Fisher, G. D. Willet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2958.
- [4] Röntgenstrukturanalysen: STOE IPDS; MoK_α , 213 K; Datensammlung und Verfeinerung: **1:** $a = 1380.3(10)$, $b = 1452.6(12)$, $c = 1733.9(12)$ pm, $\alpha = 107.5(4)$, $\beta = 101.11(4)$, $\gamma = 112.18(4)^\circ$, $V = 2880(4) \times 10^6$ pm³; $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 41.23$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$; 20613 Reflexe, davon 10232 unabhängige, 2245 mit $I > 6\sigma(I)$, 622 Parameter (Se, Cu, P, C anisotrop verfeinert), $R = 0.082$. Als Folge des sehr geringen Streuvermögens der Kristalle konnte bisher kein besserer Datensatz erhalten werden. Bei isotroper Verfeinerung der C-Atome beträgt $R = 0.093$. **2:** $a = 1377.0(11)$, $b = 1441.0(10)$, $c = 1731.0(12)$ pm, $\alpha = 106.96(6)$, $\beta = 101.52(4)$, $\gamma = 112.11(4)^\circ$, $V = 2852(4) \times 10^6$ pm³; $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 24.05$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$; 22531 Reflexe, davon 12363 unabhängige, 5096 mit $I > 6\sigma(I)$, 622 Parameter (S, Cu, P, C anisotrop verfeinert), $R = 0.063$. **3:** $a = 1203.4(12)$, $b = 1254.5(10)$, $c = 1492.8(10)$ pm, $\alpha = 66.03(4)$, $\beta = 68.14(7)$, $\gamma = 78.4(6)^\circ$, $V = 1908(3) \times 10^6$ pm³; $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 35.57$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$; 32712 Reflexe, davon 8370 unabhängige, 5387 mit $I > 6\sigma(I)$, 242 Parameter (S, Cu, P anisotrop verfeinert; die Ethylgruppen sind zum Teil zweifach fehlgeordnet, ihre Atomlagen wurden isotrop verfeinert), $R = 0.072$. **4:** 8 THF: $a = 2526(2)$, $b = 2798.1(8)$, $c = 2899(2)$ pm, $V = 20489(22) \times 10^6$ pm³; $Pbca$ (Nr. 61), $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 21.79$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 42^\circ$; 74443 Reflexe, davon 10857 unabhängige, 3249 mit $I > 6\sigma(I)$, 396 Parameter (S, Cu, P anisotrop; Phenylringe als starre Gruppen verfeinert), $R = 0.094$. Vier Lösungsmittelmoleküle pro asymmetrische Einheit konnten lokalisiert werden. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57883 angefordert werden.
- [5] D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, New York, **1990**.
- [6] A. Schäfer, C. Huber, J. Gauss, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *87*, 29; A. Schäfer, R. Ahlrichs, unveröffentlicht.
- [7] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; F. Haase, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 907.
- [8] MP2 steht für die Berücksichtigung der Elektronen-Korrelation in zweiter störungstheoretischer Ordnung ausgehend von einer Hartree-Fock-Wellenfunktion; C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618. Für die Rechnungen wurden relativistisch korrigierte Pseudopotentiale mit 18 Rumpfelektronen am Cu und 28 Rumpfelektronen am Se eingesetzt; M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christiansen, R. B. Boss, W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 6840. Die Basissätze Cu: (3s2p6d)/[2s2p2d] und Se: (3s3p1d)/[2s2p1d] wurden für die Atome auf SCF-Niveau, Polarisationsfunktionen für Cu, Se auf MP2-Niveau optimiert [7] Für P wurde ein Pseudopotential mit 10 Rumpfelektronen verwendet; W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284. Die zugehörige Basis wurde nachoptimiert (Änderungen 5%) und mit einem Satz d-Funktionen ($\mu_d = 0.45$) ergänzt. Für H wurde eine 3s-Basis optimiert und zu einer Funktion kontrahiert.
- [9] C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5536.
- [10] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidhaur, *Nature* **1990**, *345*, 140.
- [11] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**.
- [12] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23–44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1–22; *ibid.* **1988**, *100*, 163–188 bzw. **1988**, *27*, 159–183.
- [13] A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 2.
- [14] O. Bars, J. Guilleric, D. Grandjean, *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 6; R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *ibid.* **1985**, *57*, 25; R. Chevrel, M. Sergent,

- B. Seeber, O. Fischer, A. Grüttnert, K. Yvon, *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 567; A. Grüttnert, K. Yvon, R. Chevral, M. Potel, M. Sergent, B. Seeber, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 285; M. Potel, R. Chevrel, M. Decroux, O. Fischer, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1979**, 288, 429.
- [15] W. Honle, H. G. von Schnering, A. Lipka, K. Yvon, *J. Less-Common Met.* **1980**, *71*, 135.
- [16] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277–1296.
- [17] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077; R. Mason, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 53; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187; K. M. Merz, R. Hoffmann, *ibid.* **1988**, *27*, 2120.

Synthese des Anthrachinongerüsts von Dynemicin A**

K. C. Nicolaou*, Jonathan L. Gross, Michael A. Kerr, Robert H. Lemus, Kiyoshi Ikeda und Kouichi Ohe

Dynemicin A **1**, ein natürlich vorkommendes Endiin-Cytostaticum/Antibioticum, zeichnet sich durch eine faszinierende Molekülstruktur und durch sein interessantes biologisches Wirkungsprofil aus^[1]. Die antibiotische und cytostatische Wirkung von Dynemicin beruht auf seiner Fähigkeit, bei in-vivo-Aktivierung benzoide Diradikale zu bilden, die die Desoxyribonucleinsäure (DNA) schädigen^[1–3]. Über zahlreiche Versuche zur Totalsynthese von **1** sowie zur Herstellung von Modellsystemen, auch solchen, die die biologische Wirkung von Dynemicin imitieren, wurde berichtet^[2, 4]. Besonders beeindruckend sind die jüngsten Fortschritte von Schreiber et al., denen unter anderem die Synthese des Anthrachinons **2**^[5] und von Methylderivaten des Naturstoffs^[6] gelang. Wir berichten hier über unseren Syntheseweg zum polycyclischen Grundgerüst von Dynemicin A, repräsentiert durch die Verbindungen **3** und **4**; diese Reaktionssequenz sollte sich auch zu der von uns angestrebten Totalsynthese des Naturstoffs erweitern lassen.

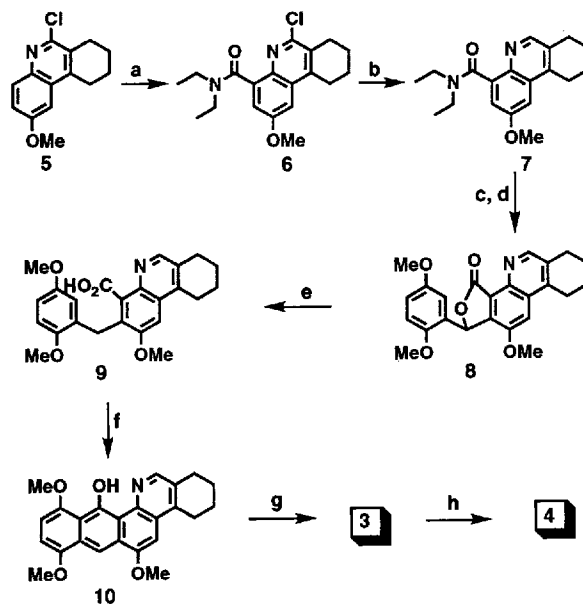


[*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, J. L. Gross, M. A. Kerr, R. H. Lemus, K. Ikeda, K. Ohe
Department of Chemistry, The Scripps Research Institute
10666 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
und

Department of Chemistry, University of California, San Diego
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Scripps Research Institute und den National Institutes of Health, USA, gefördert. J. L. G. dankt der Firma Pfizer, USA, für ein Stipendium (1992–1993).

Der Aufbau der Zielverbindungen **3** und **4** gelang ausgehend vom Tricyclus **5**^[7] (Schema 1). Durch regioselective Metallierung von **5** mit *s*BuLi in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) und anschließendes Quenchen mit Diethylcarbamoylchlorid wurde das Diethylamid **6** in 84 % Ausbeute erhalten. Der Chlorsubstituent von **6** wurde durch Hydrogenolyse der Kohlenstoff-Chlor-Bindung mit Pd/C und Wasserstoff reaktiv abgespalten, wobei das Chinolinderivat **7** in 92 % Ausbeute entstand. Die Metallierung^[8] von Chinolin **7** erfolgte, durch den Amidsubstituenten begünstigt, in *ortho*-Stellung zu diesem. Die metallierte Verbindung wurde an 2,5-Dime-



Schema 1. Synthese der pentacyclischen Anthrachinonverbindungen **3** und **4**. Reagentien und Bedingungen: a) 1.2 Äquiv. TMEDA, 1.15 Äquiv. *s*BuLi, THF, –78 °C, 1 h, dann 1.15 Äquiv. Diethylcarbamoylchlorid, 25 °C, 16 h, 84 %; b) H₂, 10 % Pd auf Kohle, 1.0 Äquiv. KOH, EtOH, 25 °C, 24 h, 92 %; c) 1.2 Äquiv. TMEDA, 1.15 Äquiv. *s*BuLi, –78 °C, 1 h, dann 1.15 Äquiv. 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 25 °C, 16 h; d) 0.1 Äquiv. TsOH, Toluol, 110 °C, 6 h, 65 %; e) 5.0 Äquiv. Zn-Staub, Überschuß an NaOH, H₂O, 100 °C, 8 h, 98 %; f) 3.0 Äquiv. Trifluoressigsäureanhydrid, CH₂Cl₂, 0 °C, 2 h, 93 %; g) Überschuß an Jones-Reagens, Aceton, 0 °C, 2 h, 58 %; h) Überschuß an CrO₃, Essigsäure, 25 °C, 24 h, 50 %.

thoxybenzaldehyd addiert, und das Produkt anschließend mit *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) bei 100 °C zum γ -Lacton **8** umgesetzt (Gesamtausbeute von 65 %). Der für den Aufbau des gewünschten Anthrachinongerüsts erforderliche letzte Ringschluß wurde über die reduktive Ringöffnung des γ -Lactonrings vorbereitet: **8** wurde mit Zinkstaub in 10proz. NaOH-Lösung unter Rückfluß erhitzt, wobei die Carbonsäure **9** glatt durch reduktive Spaltung der benzyliischen C-O-Bindung entstand (98 % Ausbeute). Der Ringschluß zwischen der Carboxygruppe in **9** und dem dimethoxysubstituierten aromatischen Ring gelang schließlich durch Umsetzung mit Trifluoressigsäureanhydrid und anschließende Behandlung mit Base. Die pentacyclische Verbindung **10** wurde dabei in 93 % Ausbeute erhalten. Die Oxidation von **10** mit Jones-Reagens bei 0 °C führte zum Anthrachinonsystem **3** (58 % Ausbeute), das weiter zum Ketoderivat **4** bei längerer Umsetzung mit CrO₃ in Essigsäure oxidiert werden konnte (50 % Ausbeute).

Die vorgestellte Reaktionssequenz ermöglicht einen leichten Zugang zu Anthrachinonverbindungen und den raschen Aufbau pentacyclischer Gerüste, die möglicherweise für eine Totalsynthese des Endiin-Anthrachinon-Antibioticums Dynemicin A **1** nutzbar sind. Die Kombination der hier vorgestellten Synthe-