

geringfügig energiereicheren $\pi\pi^*$ -Tripletzustand des Liganden noch deutlicher^[1b-d]. Wenn auch nur in relativ geringerem Maße, so ist dies bei **3** · Tb doch eindeutig der Fall (was für die Anwendung von **3a** · Tb und **3b** · Tb als pH-Sensoren von Vorteil ist). Daher sollte der ligandenzentrierte Tripletzustand von **3** · Tb eine höhere Lebensdauer haben als der von **3** · Eu. Vom Konzept her ähnliche Situationen finden sich beispielsweise in der verzögerten Fluoreszenz des E-Typs^[9]. Natürlich wären PET-Prozesse von der Seitenketten-Aminogruppe wesentlich effizienter, wenn solche langlebigen angeregten Zustände beteiligt wären.

Wir haben gezeigt, wie sich **3** · Tb durch seine verzögerte Lumineszenz zur pH-Messung eignet. Unsere „Flaschenpost“-Systeme, die die Phosphoreszenz rein organischer π -Elektronensysteme bei Raumtemperatur zum Nachweis von Ionen ausnutzen^[10], sind zu den hier beschriebenen Lanthanoidkomplexen komplementär. Zusammengenommen haben diese Sensoren, die die relativ langlebige Lumineszenz im Millisekundenbereich ausnutzen, ein bedeutendes Potential für den Echtzeit (> ms)-Ionennachweis in intrinsisch fluoreszierenden Umgebungen. Mit den relativ langen Emissionslebensdauern sollte auch eine einfache Analyse des Abklingens der Lumineszenz möglich sein, was den Nachweis von Ionen ohne jegliche Komplikationen aufgrund von Änderungen an der Optik, der Sensorkonzentration oder Lumineszenzlöschern in diesen Mikroumgebungen^[11] ermöglichen könnte. Ein weiterer interessanter Aspekt zur Selektivität des Designs supramolekularer Systeme wie **3** · Tb beinhaltet die Verwendung eines Terpyridylrezeptors für Tb^{3+} , der als eine Kombination aus Antenne und Lumophor wirkt, während die Seitenketten-Aminogruppen als Rezeptoren für die nachzuweisenden Protonen dienen^[12].

Eingegangen am 19. Dezember 1995,
veränderte Fassung am 28. Mai 1996 [Z 8668]

Stichworte: Elektronentransfer · Lanthanoidverbindungen · Lumineszenz · Sensoren

[1] Wichtige Arbeiten: a) N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casnati, R. Ziessel, G. Ulrich, Z. Asfari, J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 135; b) N. Sabbatini, M. Guardigli, F. Bolletta, I. Manet, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1501; c) N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, F. Bolletta, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 955; d) N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201; e) S. T. Frey, M. L. Gong, W. deW. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3229; f) V.-M. Mukkala, J. J. Kankare, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1579; g) M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, A. K. Rout, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 563; h) N. Sato, M. Goto, S. Matsumoto, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4847; i) N. Sato, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *621*; j) M. J. Remuñan, H. Roman, M. T. Alonso, J. C. Rodriguez-Ubis, *ibid.* **1993**, *1099*; k) M. Murru, D. Parker, G. Williams, A. Beeby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *1116*; l) J. Coates, P. G. Sammes, R. M. West, *ibid.* **1994**, *1107*; m) J. Coates, P. G. Sammes, G. Yahioglu, R. M. West, A. J. Garman, *ibid.* **1994**, *2311*; n) P. G. Sammes, G. Yahioglu, G. D. Yearwood, *ibid.* **1992**, *1282*; o) H. Hoshino, S. Utsumi, T. Yotsuyanagi, *Talanta* **1994**, *41*, 93; p) A. K. Saha, K. Kross, E. D. Kloszewski, D. A. Upson, J. L. Toner, R. A. Snow, C. D. V. Black, V. D. Desai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11032; q) C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bunzli, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4139; r) J. L. Toner (Eastman Kodak), USP **1989**, 4837169; s) M. Sowinska, M.-T. Le Bris, B. Valeur, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *60*, 383.

[2] a) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis-Horwood, Chichester, **1990**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; c) A. Mayer, S. Neuenhofer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1044; d) J.-C. G. Bunzli in *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences* (Hrsg.: J.-C. G. Bunzli, G. R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, **1989**, Kap. 7; e) I. Hemmila, *Clin. Chem.* **1985**, *31*, 359; f) J. L. Toner in *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition* (Hrsg.: J. L. Atwood), Plenum, New York, **1990**, S. 185; g) I. Hemmila, *Applications of Fluorescence in Immunoassays*, Wiley, New York, **1991**.

[3] A. J. Bryan, A. P. de Silva, S. A. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe, K. R. A. S. Sandanayake, *Biosensors* **1989**, *4*, 169; R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, *P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 187; R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, *P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 223.

- [4] A. W. Czarnik, *Adv. Supramol. Chem.* **1993**, *3*, 131; A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 302; L. Fabrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 197; R. Y. Tsien, *Chem. Eng. News* **1994**, *72* (29), 34. Siehe auch: T. D. James, P. Linnane, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **1996**, 281.
- [5] K. Connors, *Binding Constants. The Measurement of Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.
- [6] A. Abu-Saleh, C. F. Meares, *Photochem. Photobiol.* **1984**, *39*, 763.
- [7] G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440; G. McLendon, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 481; J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 369; J. W. Verhoeven, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1585.
- [8] S. Higashida, H. Tsue, K. Sugiura, T. Kaneda, Y. Tanaka, S. Taniguchi, T. Okada, *Chem. Lett.* **1995**, *515*; A. M. Brun, S. J. Atherton, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4632; G. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198.
- [9] C. A. Parker, *Adv. Photochem.* **1964**, *2*, 305.
- [10] R. A. Bissell, A. P. de Silva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *1148*.
- [11] S. Draxler, M. E. Lippitsch, I. Klimant, H. Kraus, O. S. Wolfbeis, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3162. Siehe auch: H. Szmacinski, J. R. Lakowicz, *ACS Symp. Ser.* **1993**, *538*, 196.
- [12] Ähnliche Selektivitäten in Birezeptorsystemen wurden in logischen AND-Schaltungen genutzt: A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, *364*, 42.
- [13] G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *765*.
- [14] J. Grimshaw, A. P. de Silva, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1679.
- [15] A. P. de Silva, K. R. A. S. Sandanayake, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1173.
- [16] R. G. Charles, E. P. Riedel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 527.
- [17] A. P. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *1669*.
- [18] W. DeW. Horrocks, D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 384.

Palladiumkatalysierte Kaskadencyclisierung von Ioddienien und -trienen unter Carbonylierung**

Christophe Copéret, Shengming Ma und Ei-ichi Negishi*

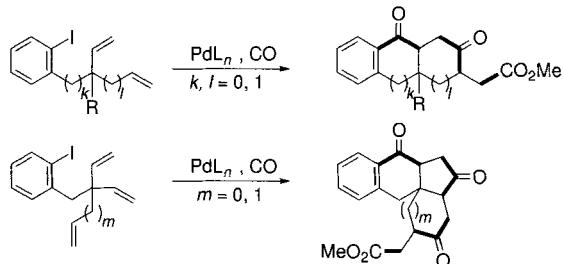
In memoriam Wolfgang Oppolzer

Wir berichten hier über eine neuartige palladiumkatalysierte, unter Carbonylierung verlaufende Kaskadencyclisierung von ω -Ioddienien und -trienen. Dabei werden durch Acylpalladierung^[1] unter Ringschluß mehrere C-C-Bindungen geknüpft, und in jedem Cyclisierungsschritt wird CO eingebaut. Durch die Verwendung von CO als C₁-Baustein wird die neuartige nichtlinear-anellierende Kaskadencyclisierung möglich (Schema 1)^[2].

Wir berichteten bereits über Untersuchungen zur Cyclisierung durch Acylpalladierung^[3]. Trotz dieser Acylpalladierungen unter Bildung eines Monocyclo und verwandter Polymerisationen durch Acylpalladierung^[4] schien keine kaskadenartige

[*] Prof. E. Negishi, C. Copéret, S. Ma
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)
Telefax: Int. + 317/494-0239
E-mail: negishi@cv3.chem.purdue.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 36792) gefördert. C. C. war 1993 bis 1994 ein Purdue Research Foundation Graduate Research Fellow. Wir danken Dr. P. E. Fanwick für die Kristallstrukturanalysen, Dr. D. V. Carlson, Chemistry Department NMR Facilities, für die Durchführung der NMR-Messungen, Dr. T. Sugihara für hilfreiche Diskussionen und Johnson Matthey für das zur Verfügung gestellte PdCl₂.



Schema 1. Nichtlinear-anellierende Kaskaden-Acylpalladierungen.

Acylpalladierung unter Ringschluß bekannt. Das veranlaßte uns zu untersuchen, ob diese Reaktion durchführbar und für die Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Bi- sowie Polycyclen geeignet ist. Dazu setzten wir die Ioddiene und -triene **1a**–**e**^[5] in einer palladiumkatalysierten, unter Carbonylierung verlaufenden Cyclisierung unter den bereits beschriebenen Bedingungen^[3b] um (CO (40 atm), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (5 Mol-%), MeOH (4 Äquiv.), NEt₃ (4 Äquiv.), Acetonitril/Benzol (1/1); Tabelle 1).

Aus **1a**–**c** entstanden so die Tricyclen **2a**–**c** in guten Ausbeuten als Diasteromerengemische; Anzeichen für eine vorzeitige Veresterung durch Abfang des Intermediats bereits nach dem ersten Cyclisierungsschritt gab es nicht^[6]. Von den jeweils vier möglichen Diastereomeren liegen bei **2b** und **2c** nur zwei vor. In den NOE-NMR-Spektren der Hauptdiastereomere von **2b** und **2c** treten intensive Kreuzsignale für 3-H, 9a-H und 3a-CH₂R' auf, was eindeutig auf die *cis*-Verknüpfung der Ringe und die *trans*-Stellung der (Methoxycarbonyl)methyl- und der R'CH₂-Gruppe hinweist (Schema 2). Das in geringerer Menge anfallende Diastereomer von **2b** wurde durch Kristallstrukturanalyse^[7] als das Epimer mit zueinander *cis*-ständigen MeOCOCH₂- und R-Substituenten identifiziert. Der Tricyclus **2a** wurde als nicht trennbares Gemisch aus drei Diastereomeren erhalten.

Da in den Reaktionen mit **1a**–**c** die Produkte der vorzeitigen Absangreaktion fehlten, lag es nahe, die Reaktion mit Iodtriene im Hinblick auf eine Tricyclisierungskaskade zu untersuchen. Unter den oben angegebenen Bedingungen entstanden

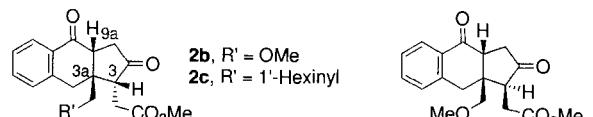
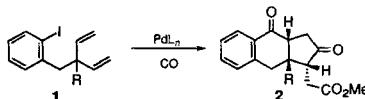
Schema 2. Die durch NOE-NMR-Experimente charakterisierten Hauptdiastereomere von **2b** und **2c** (links) sowie das röntgenographisch charakterisierte Nebendiastereomer von **2b** (rechts).

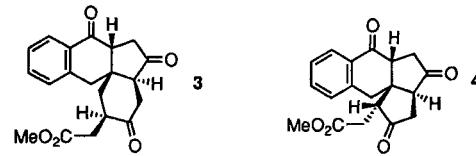
Tabelle 1. Acylpalladierungskaskade mit Alkenen [a].



Ausgangsverb.	R	T [°C]	t [h]	Produkt [b]	Ausb. [%] [c]	d.r. [d]	sonst. Produkte
1a	CH ₃	95	8	2a	70	2:2:1	–
1b	CH ₂ OMe	95	14	2b	72	2:1	–
1c	2-Heptynyl	95	6	2c	54	2:1	–
1d	Allyl	95	10	2d	58	5:1	3 (12%) [e]
1e	Vinyl	95	8	2e	35	4:1	4 (12%) [f]
1e [g]	Vinyl	95	8	2e	39	4:1	4 (22%) [f]

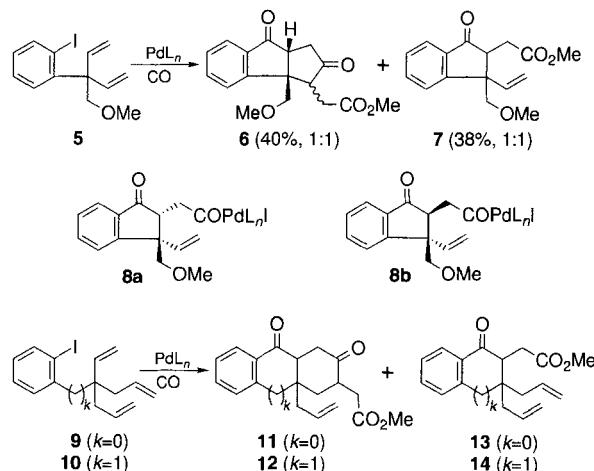
[a] Lösungsmittel CH₃CN/C₆H₆, wenn nicht anders angegeben. [b] In der Gleichung ist das Hauptdiastereomer angegeben. [c] Isoliertes Produkt. [d] Das Verhältnis der bevorzugt gebildeten Diastereomere; die anderen Isomere sind <5% vorhanden. [e] Isomerenreinheit 88±2%, >98% nach Umkristallisation. [f] Isomerenreinheit >98%. [g] Lösungsmittel C₆H₆.

aus dem Trien **1d** die Verbindungen **2d** (58 %, 5:1-Diasteromerengemisch) und **3** (12 %, Stereoisomerenreinheit 88±2 %); die Struktur von **3** wurde durch Kristallstrukturanalyse eindeutig aufgeklärt^[8]. Die Bildung von **3** ist, trotz der geringen Ausbeute, bemerkenswert, da hierbei insgesamt sieben C-C-Bindungen geknüpft werden^[9]. Die entsprechende Reaktion von **1e** lieferte analog eine Mischung aus **2e** (35 %, 4:1-Diasteromerengemisch) und **4** (12 %, Isomerenreinheit >95 %)^[10]. Mit einem



weniger polaren Lösungsmittel, z. B. Benzol, war die die Ausbeute an **4** mit 22 % besser. Bemerkenswerterweise lässt sich die früher entwickelte linear-anellierende Kaskadenreaktion^[2b] durch Carbopalladierung ohne Carbonylierung nicht auf die Synthese von nichtlinear-anellierten Polycyclen aus fünf- und sechsgliedrigen Ringen übertragen. Diese Synthese wird erst durch die hier beschriebene Methode unter Carbonylierung mit CO als C1-Baustein möglich.

Angesichts der Durchführbarkeit der [6-5]-Kaskadenreaktion^[11] und der Erweiterung auf nichtlinear-anellierende [6-5-5]- und [-6-5-6]-Kaskadenreaktionen prüften wir, ob auch [5-5]-, [5-6]- und [6-6]-Kaskadencyclisierungen möglich sind. Unter den oben angegebenen Bedingungen entstanden aus **5** die Verbindungen **6** (40 %) und **7** (38 %) jeweils als 1:1-Diastereomerengemisch. Hierin unterscheidet sich diese Reaktion ent-



scheidend von denen mit **1a–e**, bei denen nach dem ersten Cyclisierungsschritt keine vorzeitige Abspaltung stattfindet. Vermutlich entsteht mit **5** zunächst ein *cis/trans*-Gemisch aus **8a**, das einfach zu **6** cyclisieren kann, und **8b**, das bevorzugt mit Methanol reagiert und eher **7** als das gespannte *trans*-Bicyclo[3.3.0]octan bildet^[12]. Aus **9** und **10** wurden unter den oben angegebenen Bedingungen die Verbindungen **11** (54%, 2:1-Diasteromerengemisch) bzw. **12** (38%, 2:1:1-Diastereomerengemisch) sowie die Abspaltprodukte **13** (14%) bzw. **14** (34%) erhalten. Wie wir vor kurzem zeigten, werden durch Acylpalladierung fünfgliedrige Ringe schneller gebildet als sechsgliedrige^[3b]. Folglich sollte die vorzeitige Esterbildung mit der zweiten Cyclisierung konkurrieren, falls hierbei ein Sechsring gebildet wird. Verallgemeinert heißt das, daß die relative Effektivität der Kaskadencyclisierung unter Carbonylierung hinsichtlich Produktausbeute und -verhältnis in der Reihe [6-5]->[5-6]->[5-5]->[6-6]-Kaskadenreaktion abnimmt.

Eingegangen am 14. Mai 1996 [Z9119]

Stichworte: Carbonylierungen · Cyclisierungen · Kaskadenreaktionen · Katalyse · Palladacylen

- [1] Acylpalladierung definieren wir als Addition einer Acylpalladiumgruppe an Alkene und Alkine.
- [2] Kaskadenartige, unter Ringschluß verlaufende Carbopalladierungen wurden nach der Art der Cyclisierung in mehrere Kategorien eingeteilt: a) E. Negishi, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *74*, 323; b) L. E. Overman, *ibid.* **1992**, *74*, 1813; c) neuere Übersichtsartikel: A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379; E. Negishi, C. Copéret, S. Ma, F. Liu, S.-Y. Liou, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365.
- [3] a) Richtungweisende Arbeiten: J. A. Miller, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6761; J. M. Tour, E. Negishi, *ibid.* **1985**, *107*, 8289; b) neuere Untersuchungen: E. Negishi, C. Copéret, S. Ma, T. Mita, T. Sugihara, J. M. Tour, *ibid.* **1996**, *118*, 5904; E. Negishi, S. Ma, J. Amanfu, C. Copéret, J. A. Miller, J. M. Tour, *ibid.* **1996**, *118*, 5919.
- [4] Die Copolymerisation von Alkenen und CO verläuft über eine Sequenz aus mehreren intermolekularen Acylpalladierungen ohne Ringschluß; a) richtungweisende Arbeiten: J. Tsuji, S. Hosaka, *J. Polym. Lett.* **1965**, *3*, 705; A. Sen, T. W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3520; b) neuere Übersichtsartikel: A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 303; E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.
- [5] Synthese von **1a**: Crotonsäureethylester wurde mit 2-Iodbenzylbromid zu Ethyl-2-(2-iodbenzyl)-3-butenoat alkyliert, das nach dem gleichen Verfahren mit MeI alkyliert wurde. Durch Reduktion der Estergruppe mit *iBu*₂AlH, anschließende Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat/Celite und Olefinierung mit CH₂=PPh₃ wurde **1a** erhalten. Zur α -Alkylierung von Estern siehe J. L. Herrmann, G. H. Kieczykowski, R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2433.
- [6] ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktgemisches.
- [7] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-84“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [8] Kristalle von **3** wurden durch Umkristallisation aus Methanol/Pentan erhalten; Lit. [7].
- [9] Beispiele für Kaskadencyclisierungen unter Knüpfung von fünf C-C-Bindungen: a) B. M. Trost, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 701; b) T. Sugihara, C. Copéret, Z. Owczarczyk, L. S. Harring, E. Negishi, *ibid.* **1994**, *116*, 7923.
- [10] Die Konfiguration von **4** wurde durch ¹H, ¹H-COSY-, ¹H-HMQC-, ¹H-HMBC- und NOESY-MMR-Experimente bestimmt und durch Kristallstrukturanalyse bestätigt [7]. Zu den NMR-Techniken siehe H. Günther, *NMR Spectroscopy. Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, 1995.
- [11] Die Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf die Größe der im Verlauf der Kaskadenreaktion gebildeten Ringe in der Reihenfolge ihrer Bildung.
- [12] Beispiele für die übergangsmetallvermittelte Synthese von *trans*-Bicyclo[3.3.0]octanen: a) C. J. Rousset, D. R. Swanson, F. Lamaty, E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5105; b) W. A. Nugent, D. F. Taber, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6435; c) E. Negishi, D. Choueiry, T. B. Nguyen, D. R. Swanson, N. Suzuki, T. Takahashi, *ibid.* **1994**, *116*, 9761.

[Cu₄Mn₄(SiC₃H₇)₁₂S]²⁻, ein neuartiger achtkerniger Heterodimetallkomplex aus einem Metallwürfel mit eingeschlossenem μ_4 -Sulfidion und kantenverbrückenden Thiolatoliganden**

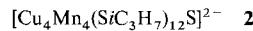
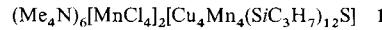
Hans-Oscar Stephan, Mercouri G. Kanatzidis und Gerald Henkel*

Professor Peter Sartori zum 65. Geburtstag gewidmet

Thiolatokomplexe der Übergangsmetalle werden schon seit etwa 25 Jahren intensiv untersucht^[1]. Unter den vielen bekannten sind allerdings überraschend wenige, die verschiedene Metallatome enthalten^[2–4]. Derartige Komplexe sollten jedoch hinsichtlich ihrer strukturellen und chemischen Eigenschaften und wegen spezifischer Reaktivitätsmuster, die sich aus der Kombination unterschiedlicher Metallatome ergeben, ganz besonders interessant sein.

Bei Synthesen von Dimetallthiolaten haben wir unterschiedliche Reaktionen homometallischer Thiolatokomplexe mit Verbindungen anderer Metalle wie einfachen Metallhalogeniden als Heterometallquellen untersucht. Die Strategie zum Aufbau höherkerniger Komplexe durch gezielte Umsetzung ein- und zweikerniger Metallthiolate mit Metallhalogeniden hat sich bereits bei der Synthese von Homometallkomplexen wie [Fe₄(SPh)₆Cl₄]²⁻^[5] und [Mn₄(SiC₃H₇)₆Cl₄]²⁻^[6] sowie der gemischten Indium-Kupfer-Komplexe [Cu₆In₃(SEt)₁₆]⁻^[3a] und [(PPh₃)₂CuIn(SEt)₄]^[3b] bewährt.

Wir berichten nun über Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften des neuartigen, achtkernigen Anions **2**, das sich bei der Umsetzung von (Me₄N)₂[Mn₂(SiC₃H₇)₆]^[6] mit zwei Äquivalenten CuCl in Acetonitril bei Raumtemperatur bildet und als Doppelsalz **1** isoliert werden kann. Verbindung **1** kann



auch nach Reaktion der Komponenten im Verhältnis 1:2.5 (Mn²⁺:Cu-Verbindung) unter solvothermalen Bedingungen bei 80 °C erhalten werden. In beiden Fällen entsteht ein gelbes, mikrokristallines Nebenprodukt, das bisher noch nicht identifiziert werden konnte^[7].

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt^[8], enthalten Kristalle von **1** neben [MnCl₄]²⁻-Ionen überraschenderweise auch das achtkernige Anion **2**, dessen Struktur in Abbildung 1 zu sehen ist. Dieses enthält einen verzerrten Cu₄Mn₄-Würfel (mittlere Kantenlänge 3.092 Å), der sich aus zwei ineinander gestellten, unterschiedlich großen Cu₄- und Mn₄-Tetraedern zusammensetzt. Das Zentrum des Würfels wird von einem μ_4 -S-Atom eingenommen, das an die Manganatome im Abstand von 2.475 Å (Mittelwert) gebunden ist.

Wegen der etwas größeren Kantenlänge im Cu₄-Tetraeder sind die Cu-S-Abstände im Mittel 2.853 Å lang und deshalb

* Prof. Dr. G. Henkel, Dr. H.-O. Stephan
Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
Telefax: Int. + 203/3792110
E-mail: biohenkel@uni-duisburg.de

Prof. Dr. M. G. Kanatzidis
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H.-O. S. dankt der DFG für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Prof. Cowen für seine Hilfe bei den magnetischen Messungen und viele hilfreiche Diskussionen.