

- D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, M. Pactow, H. Ahrens, J. Schwerdtfeger, P. Sommerfeld, J. Haller, W. Guarnieri, S. Kolczewski, T. Hense, I. Hoppe, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1479–1486; f) S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708–9710; g) S. Thayumanavan, S. Lee, C. Lui, P. Beak, *ibid.* **1994**, *116*, 9755–9756; h) N. Voyer, J. Roby, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6627–6630; i) R. W. Hoffmann, W. Klute, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 694–700.
- [3] a) R. Duddu, M. Eckhardt, M. Furlong, P. Knoess, S. Berger, P. Knochel, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2415–2432; b) S. Klein, I. Marek, J.-F. Normant, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2925–2926; c) S. Sakami, T. Houkawa, M. Asaoka, H. Takei, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1995**, 285–286; d) T. Houkawa, T. Ueda, S. Sakami, M. Asaoka, H. Takei, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1045–1048.
- [4] a) P. Knochel, R. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 2117–2188; b) P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393–403.
- [5] F. Langer, A. Devasagayaram, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Synlett* **1994**, 410–412.
- [6] iPr_2Zn wurde durch Umsetzung von $iPrMgBr$ mit $ZnBr_2$ und anschließender Destillation hergestellt: M. W. Rathke, H. Yu, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1732–1734.
- [7] Die Ausbeuten in den Tabellen 1 (47–61 %) und 2 (36–57 %) sind Gesamtausbeuten bezogen auf das jeweilige Olefin **4**. Es konnten neben den Verbindungen des Typs **6** und **8** oder **9** keine signifikanten Mengen an Nebenprodukten isoliert werden.
- [8] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390–2392.

Fünffach koordinierter Schwefel in einem polymeren Kupfer(I)-Thiolat-Komplex**

Richard V. Parish,* Zahra Salehi und Robin G. Pritchard

Metallkomplexe mit Thiolatliganden zeigen eine bemerkenswerte Vielfalt an Strukturen. Im Falle der Kupfer(I)-Komplexe reichen diese von einfachen Anionen mit zwei- und dreifach koordinierten Kupferatomen über Ringe und Käfigen bis zu komplizierten Clustern.^[1] Diese Verbindungen werden nicht zuletzt wegen ihrer Bedeutung als mögliche Modellverbindungen für natürliche, kupferhaltige Proteine untersucht. Bei Kupfer(I)-Verbindungen ergibt sich die Bandbreite der Strukturen aus dem Vermögen sowohl des Metalls als auch des Schwefelatoms zu unterschiedlicher Koordination. Das Kupfer(I)-Zentrum kann die Koordinationszahlen zwei, drei oder vier haben, das Schwefelatom der Thiolatliganden kann an ein, zwei oder drei Metallatome gebunden sein. Die häufigste Struktureinheit in Thiolatkomplexen ist ein dreifach koordiniertes Kupferatom, das an μ_2 -verbrückende Thiolatliganden gebunden ist. Trotz der großen Vielzahl bekannter Stöchiometrien und Strukturen ist das Verhältnis SR:Cu in Komplexen mit Monothiolatliganden niemals kleiner 1; μ_2 -verbrückende Thiolatliganden sind wesentlich häufiger als μ_3 -verbrückende, eine symmetrische μ_4 -Verbrückung ist nicht bekannt. Wir stellen hier eine neue Verbindung vor, bei der das Verhältnis SR:Cu kleiner 0.5 ist und in der das Schwefelatom des Thiolatliganden gleichzeitig vier äquivalente Metallatome verbrückt – Beispiel für einen neuen und reizvollen Strukturtyp.

Gibt man festes CuCl zu einer wässrigen Lösung von Cysteaminhydrochlorid, $HSCH_2CH_2NH_3^+ Cl^-$, so zeigen Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messungen, daß für jedes Mol Cu^I -Ionen ein Mol H^+ -Ionen frei wird, aber keine zusätzlichen Cl^- -

Ionen in Lösung gehen. Diese Befunde sind in Einklang mit denen früherer pH-Wert-Messungen, und sie zeigen, daß das Zwitterion $^-SCH_2CH_2NH_3^+$ als neutraler Ligand fungiert und einen 1:1-Komplex bildet.^[2] Läßt man Lösungen mit einem Metall/Ligand-Verhältnis von ungefähr 1:4 stehen (pH-Wert etwa 1.9),^[3] so scheiden sich langsam farblose, nadelförmige Kristalle ab, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Die Kristallstrukturanalyse^[4] ergab einen polymeren Komplex der Zusammensetzung $[Cu_{13}Cl_{13}(SR)_6 \cdot H_2O]_n$ ($R = CH_2CH_2NH_3$) mit einem zentrosymmetrischen Cu_{12} -Kuboktaeder als Grundeinheit. Die Schwefelatome der Thiolatliganden bilden ein Oktaeder, wobei die organischen Reste nach außen zeigen; jede Kante ist mit einer CuCl-Einheit verbrückt (Abb. 1, oben). So ergeben sich drei zu-

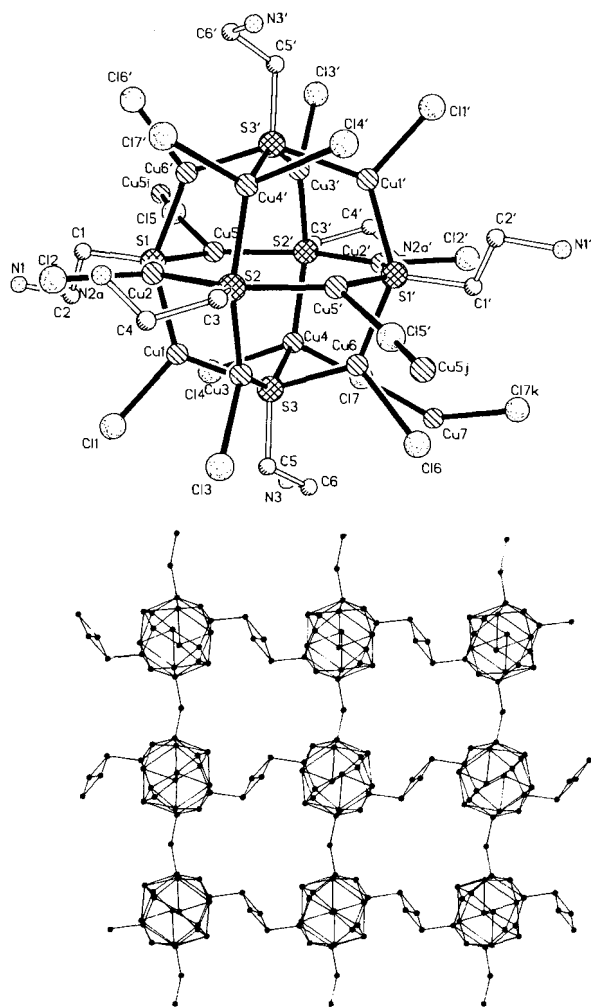


Abb. 1. Oben: Struktur der Grundeinheit $Cu_{13}Cl_{13}(SR)_6$ im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen und vom fehlgeordneten Paar N2a/N2b nur N2a abgebildet. In der Mitte des S_6 -Käfigs liegt ein Inversionszentrum vor. Unten: Die Schichten der Cluster bilden Ebenen, die in der einen Richtung über Cl5 ($Cu5-Cl5-Cu5'$) und in der anderen über Cl7 via Cu7 ($Cu4-Cl7-Cu7-Cl7'-Cu4'$) verknüpft sind. Wassermoleküle, $CH_2CH_2NH_3^+$ -Ionen und die an die Cluster gebundenen Chloratome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die verbrückenden Cu7-Atome sind auf den zwei gezeigten Positionen fehlgeordnet; Symmetrieverknüpfung über ein Inversionszentrum.

einander senkrechte, planare, achteckige $[(CuCl)(\mu_2-SR)]_4$ -Ringe, die sich in den Schwefelatomen schneiden und der Verbindung eine „kardanringartige“, sphärische Gestalt geben (Abb. 2a).

[*] Dr. R. V. Parish, Z. Salehi, Dr. R. G. Pritchard
Department of Chemistry, UMIST
P.O. Box 88, GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +161/200-4521
E-mail: R.V.Parish@UMIST.AC.UK

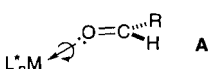
[**] Diese Arbeit wurde von der Islamischen Republik Iran durch ein Forschungsstipendium gefördert.

- [6] R. K. Chadha, R. Kumar, D. G. Tuck, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1121; E. Block, M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1263; A. L. Rheingold, S. Munavalli, D. I. Rossman, C. P. Ferguson, *ibid.* **1994**, *33*, 1723; I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, D. C. Craig, M. L. Scudder, *ibid.* **1989**, *28*, 1853; M. Baumgartner, H. Schmalke, E. Dubler, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1155; T. Okamura, N. Ueyama, A. Nakamura, E. W. Ainscough, A. M. Brodie, J. M. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1658.
- [7] G. W. Adamson, N. A. Bell, H. M. M. Shearer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 462.

Festlegung der Konformation von Lewis-Säure-Base-Komplexen: kristallographischer Beweis gleichzeitiger σ - und π -Koordination einer Carbonylgruppe an eine Lewis-Säure mit zweiwertigem Bor**

Michael C. Amendola, Kenneth E. Stockman, Diego A. Hoic, William M. Davis und Gregory C. Fu*

Lewis-Säuren sind außerordentlich vielseitige Katalysatoren,^[1] und die Entwicklung *chiraler* Lewis-Säure-Katalysatoren wurde stark vorangetrieben.^[2, 3] Die Konformation in der Nähe der dativen Bindung zwischen Substrat und Lewis-Säure festzu-



legen ist eines der wichtigen Probleme beim Design eines wirksamen Katalysators (vgl. A).^[4, 5] Mit einer Reihe von Strategien gelang es, die Rotation um die Achse Metallzentrum-Carbonylsauerstoffatom einzuschränken, beispielsweise durch eine Zwei-Zentren-Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysator.^[6, 7]

Wir gehen dieses Konformationsproblem mit Lewis-Säuren an, welche sowohl ein unbesetztes σ - als auch ein unbesetztes π -Orbital haben (Abb. 1). Diese unbesetzten Orbitale können

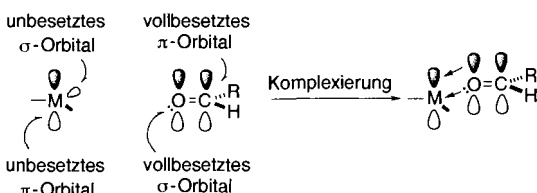
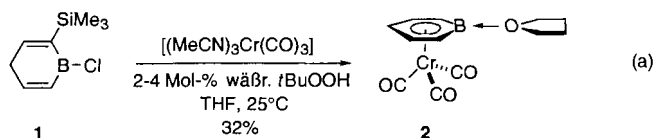
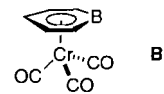


Abb. 1. Gleichzeitige σ - und π -Domierung einer Carbonylgruppe an eine divalente Lewis-Säure.

gleichzeitig von einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs und vom π -Elektronensystem der Carbonylgruppe Elektronendichte aufnehmen.^[8] Das besondere daran ist die π -Wechselwirkung, welche den Donor-Acceptor-Komplex organisiert und

zugleich das Substrat bezüglich nucleophiler Addition aktiviert.^[9] Wir stellen hier Strukturdaten vor,^[10] welche nahelegen, daß eine π -Wechselwirkung wie die in Abbildung 1 gezeigte tatsächlich die Konformation eines Komplexes zwischen einer Carbonylverbindung und einer Lewis-Säure festlegen kann.

Das $[(\eta^6\text{-Borabenzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Gerüst (Formel B) schien gut geeignet für unsere ersten Untersuchungen, da das zweiwertige Boratom jeweils ein unbesetztes σ -symmetrisches Orbital und ein unbesetztes, energetisch relativ niedrig liegendes, π -Orbital hat, das π^* -Orbital des aromatischen Rings.^[11, 12] Durch Komplexieren von Borabenzol mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$, einer stark elektronenziehenden Gruppe, sollte die Energie des π^* -Orbitals von $[(\eta^6\text{-Borabenzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ deutlich geringer sein als die des entsprechenden Orbitals von Borabenzol.^[13] Die Umsetzung des Boracyclus 1^[14] mit $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ in THF liefert luft- und feuchtigkeitsempfindliches $[(\eta^6\text{-Borabenzol-THF})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ 2 [Gl. (a)].^[15] Die Röntgenstrukturanalyse von 2 zeigt, daß das an das Bor-



atom gebundene THF-Sauerstoffatom eine schwach verzerrte trigonal-planare Umgebung hat ($\angle \text{B-O4-C4} + \angle \text{B-O4-C7} + \angle \text{C4-O4-C7} = 356^\circ$; Abb. 2 oben und Tabelle 1).^[16] Die B-O-Bindungs-länge von 2 ist mit 1.467 Å auffällig kürzer

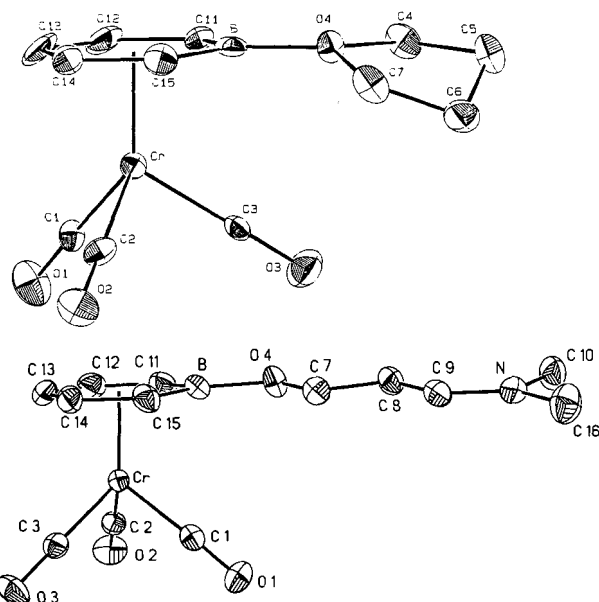


Abb. 2. Strukturen von 2 (oben) und 3 (unten) im Kristall, ORTEP-Darstellung, Ellipsoide (für 35% Wahrscheinlichkeit).

als die B-O-Bindungs-länge in allen anderen auf Bor basierenden THF-Komplexen (1.51–1.59 Å).^[17, 18] Die Struktur ist in Einklang mit einer Domierung von einem vollbesetzten Sauerstoff- π -Orbital in ein unbesetztes Borabenzol- π -Orbital.

[*] Prof. Dr. G. C. Fu, M. C. Amendola, Dr. K. E. Stockman, D. A. Hoic, Dr. W. M. Davis
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/258-7500
E-mail: gcf@mit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der American Cancer Society, der Camille and Henry Dreyfus Foundation, der National Science Foundation (Young Investigator Award, mit Geldern von DuPont, Merck, Pfizer, Pharmacia & Upjohn, Procter & Gamble und Rohm & Haas) sowie der Research Corporation gefördert. Dank auch den Stiftern des Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, für eine teilweise Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken Deborah Gardner und Jeanne Owens für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der HMQC-NMR-Daten.