

- D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, M. Paetow, H. Ahrens, J. Schwerdtfeger, P. Sommerfeld, J. Haller, W. Guarneri, S. Koleczewski, 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. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Synlett* **1994**, 410–412.
- [6] *iPr₂Zn* wurde durch Umsetzung von *iPrMgBr* mit *ZnBr₂* 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, HSCH₂CH₂NH₃⁺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 $^-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 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 [Cu₁₃Cl₁₃(SR)₆ · H₂O]_n (R = CH₂CH₂NH₃) mit einem zentrosymmetrischen Cu₁₂-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-

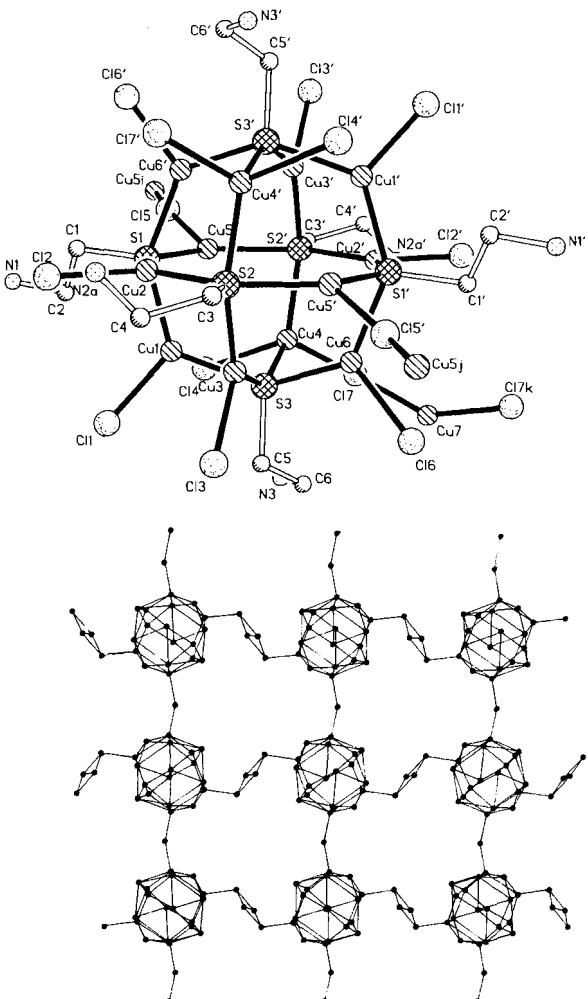


Abb. 1. Oben: Struktur der Grundeinheit Cu₁₃Cl₁₃(SR)₆ im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen und vom fehlgeordneten Paar N2a/N2b nur N2a abgebildet. In der Mitte des S₆-Käfigs liegt ein Inversionszentrum vor. Unten: Die Schichten der Cluster bilden Ebenen, die in einer Richtung über Cl5 (Cu5-Cl5-Cu5') und in der anderen über Cl7 via Cu7 (Cu4-Cl7-Cu7'-Cl7'-Cu4') verknüpft sind. Wassermoleküle, CH₂CH₂NH₃⁺-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, achtgliedrige [(CuCl)(μ_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.

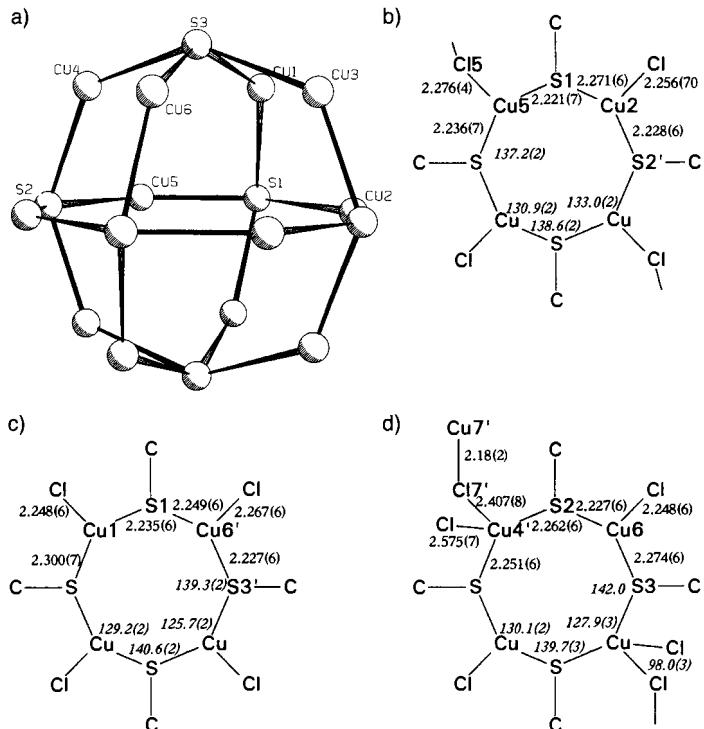


Abb. 2. a) Schematische Darstellungen des Cu-S-Gerüsts. a) Die aus drei Ringen bestehende sphärische Struktur. b)–d) Die einzelnen $[SCuCl]_4$ -Ringe mit wichtigen Bindungslängen und Winkeln (kursiv). Mittlere Abweichung der Atome aus der Ringebene: b) 0.023 Å, c) 0.025 Å, d) 0.116 Å. Diederwinkel: b), c) 94.16°, b), d) 90.11°, c), d) 91.41°.

Die Cluster $[Cu_{12}Cl_{12}(SR)_6]$ sind unter Bildung zweidimensionaler Schichten über in beiden Richtungen unterschiedliche Bindungen verknüpft (Abb. 1, unten). Parallel zur *c*-Achse verbrücken Chloridliganden (Cl_{15}) direkt zwei Kupferatome verschiedener Cluster (Cu_5 , Cu_5j).^[5] Senkrecht dazu in Richtung *a*-Achse wird über eine $CuCl_2$ -Einheit ($Cl_7Cu_7Cl_7k$) verknüpft, deren Chloridionen auch an die Kupferatome Cu_4 und Cu_4' des Clusters koordiniert sind. Auf diese Weise ist Cu_4 vierfach koordiniert und näherungsweise tetraedrisch umgeben, während die restlichen Kupferatome des Clusters exakt planar umgeben und dreifach koordiniert sind. Cu_7 ist wegen der Wechselwirkung mit den Cl_{2} -Atomen benachbarter Schichten [2.78(1) Å] nicht linear koordiniert ($Cl-Cu-Cl$ 144°).

Die Cu-S-Bindungen sind etwa gleich lang (2.221–2.300 Å, Durchschnitt 2.248 Å) und liegen im üblichen Bereich für Cu^+ -SR-Bindungen mit dreifach koordiniertem Kupfer.^{[1], [6]} Die beiden Bindungen zum vierfach koordinierten Cu_4 sind nur wenig länger (Durchschnitt 2.256 Å). Die Cu_4 -Cl-Bindungen (2.407, 2.575 Å) sind verglichen mit denen der anderen Kupferatome (Durchschnitt 2.249 Å) signifikant verlängert. Die Wassermoleküle sind nicht an Kupferatome koordiniert, sondern bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit NH_3^+ -Ionen.

Der interessanteste Aspekt dieser Struktur ist die einzigartige Vierfachverbrückung durch die Thiolatschwefelatome: Jedes Atom gehört zwei achtgliedrigen Ringen an und ist an vier äquivalenten Kupfer(I)-Zentren und an ein Kohlenstoffatom gebunden. Unseres Wissens nach gibt es nur eine weitere bekannte Verbindung, die ein an vier Metallatome gebundenes Thiolatschwefelatom aufweist: *tert*-Butylthiolato(methyl)zink.^[7] Diese Verbindung liegt als Pentamer vor und hat eine verzerrte Cubanstruktur, in der ein Schwefelatom Kontakte zu vier Zinkatomen aufweist. Die Zn-S-Bindungen des Würfels (mit vierfach koordiniertem Zinkatom) sind mit durchschnittlich

2.435 Å sogar länger als die hier betrachteten Cu4-S-Bindungen, während diejenigen in der SZn_4 -Einheit sehr lang und nicht äquivalent sind (zwei Bindungen mit 2.514(8) Å und zwei Bindungen mit 2.982(8) Å). Dies repräsentiert eindeutig ein Bindungssystem, daß von dem hier diskutierten Bindungssystem vollständig verschieden ist.

Offensichtlich liegt bei der Bindung des Thiolatschwefelatoms an vier äquivalente Kupferatome Elektronenmangel vor, da RS^- außer dem für C-S-Bindung aufgewendeten Elektronenpaar nur drei freie Elektronenpaare hat. Die einzelnen Schwefelatome und die Kupferatome sind hinreichend voneinander entfernt, so daß der Cluster mit quadratisch-pyramidalen $CSCu_4$ -Einheiten, deren Kupferatome nicht miteinander wechselwirken, beschrieben werden kann. Diese Struktur begünstigt die Bindung, da zwei der Kupferatome mit dem p_x - und die beiden anderen mit dem p_y -Orbital des Schwefels (C-S-Richtung als *z*-Achse gesetzt) wechselwirken können. Alle vier Kupferatome können mit einem nach innen gerichteten sp_z -Hybrid wechselwirken. Auf diese Weise ist es möglich, mit den vier verfügbaren Elektronenpaaren bindende Molekülorbitale zu füllen (Abb. 3), wobei das nächsthöhere Orbital nichtbindend

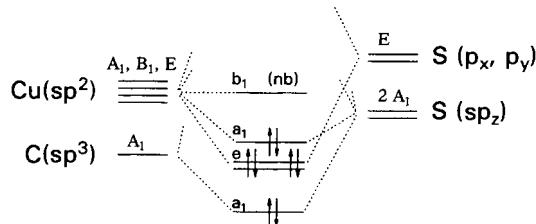


Abb. 3. Schematisches Molekülorbitaldiagramm der $CSCu_4$ -Einheit. Symmetriesymbole entsprechen idealisierter C_{4v} -Symmetrie.

(oder, je nach Ausmaß der Überlappung der Kupferorbitale, schwach antibindend) ist. Die Einbeziehung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals könnte das b_1 -Orbital leicht stabilisieren; dies würde aber keine zusätzlichen Elektronen in bindenden Molekülorbitalen liefern. Die Bindungslängen weisen darauf hin, daß dieses Sechs-Zentren-Acht-Elektronen-System starke Bindungen aufweist.

Ein eingegangen am 25. Juli 1996 [Z 9379]

Stichworte: Cluster · Käfigverbindungen · Kupfer · S-Liganden

[1] I. G. Dance, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1037.

[2] V. Vorisch, P. Kroneck, P. Hemmerick, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2821.

[3] Typische Bedingungen: Zu $HSCH_2CH_2NH_3Cl$ (20 mmol) in Wasser (350 mL) wurde unter Rühren portionsweise $CuCl$ (5 mmol) gegeben. Bei zehntägigem Stehen an Luft bildeten sich eine große Zahl farbloser Kristalle.

[4] Kristalldaten: Abmessungen 0.35 × 0.20 × 0.15 mm; monoklin, C_2/c (Nr. 15), $a = 21.567(3)$, $b = 11.632(4)$, $c = 20.496(5)$ Å, $\beta = 114.9(2)$ °, $V = 4664(4)$ Å³; $\mu_{per} = 6.857$ mm⁻¹; $2\theta_{max} = 49.90$ °; $M_{O_K} = (\lambda = 0.71069$ Å); $\omega/2\theta$ -Scan; $T = 293$ K; 4450 gemessene Reflexe (4317 unabhängige Reflexe), 1429 Reflexe verwendet ($\sigma > 3\sigma(I)$); Lorentz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskorrektur (Transmission 0.81–1.0); Direkte Methoden, SHELX86; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F ; TEXSAN, 235 Parameter, Wasserstoffatome auf errechneten Positionen miteinbezogen; $R = 0.053$ und $Rw = 0.062$; Restelektronendichte 1.34, -1.13 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-139“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

[5] Symmetriecode der Strukturbilder: $: -x, -y, -z$; $i: -x, y, -z - 1/2$; $j: x, -y, 1/2 + z$; $k: -x, 1 - y, -z$.

- [6] R. K. Chadha, R. Kumar, D. G. Tuck, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1121; E. Block, M. Geron, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1263; A. L. Rheinbold, 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. Schmalle, 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 festzulegen 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

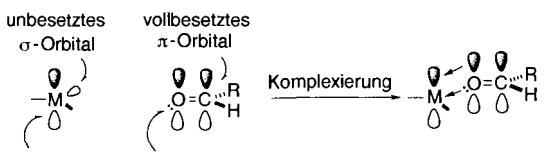


Abb. 1. Gleichzeitige σ - und π -Domierung einer Carbonylgruppe an eine divalente Lewis-Säure.

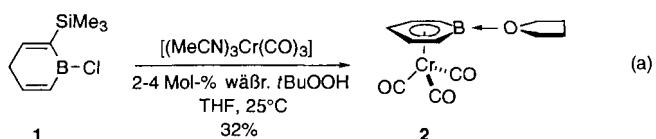
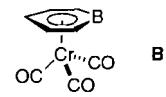
gleichzeitig von einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs und vom π -Elektronensystem der Carbonylgruppe Elektronendichte aufnehmen.^[8] Das besondere daran ist die π -Wechselwirkung, welche den Donor-Acceptor-Komplex organisiert und

[*] 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.

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 ($\not \sim \text{B}-\text{O}_4-\text{C}_4 + \not \sim \text{B}-\text{O}_4-\text{C}_7 + \not \sim \text{C}_4-\text{O}_4-\text{C}_7 = 356^\circ$; Abb. 2 oben und Tabelle 1).^[16] Die B-O-Bindungslänge von **2** ist mit 1.467 Å auffällig kürzer

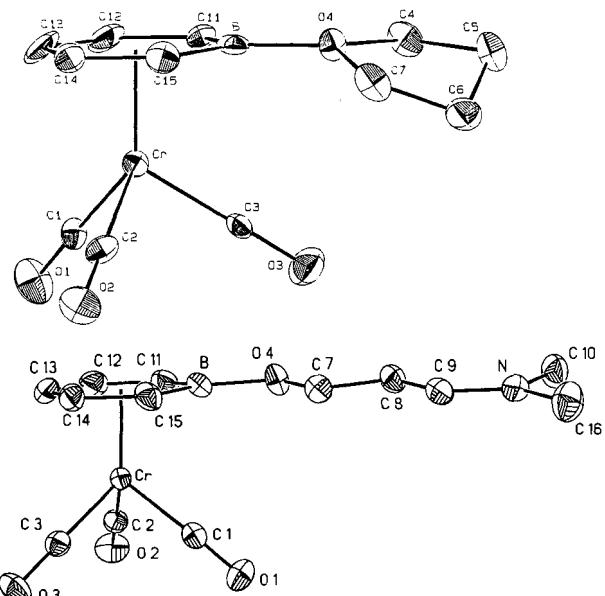


Abb. 2. Strukturen von **2** (oben) und **3** (unten) im Kristall, ORTEP-Darstellung. Ellipsoide (für 35% Wahrscheinlichkeit).

als die B-O-Bindungslänge 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.