

Signale von Methylgruppen und vier Dubletts von Methylengruppen mit geminalen Kopplungen von 13.2 und 13.7 Hz. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum wies vier Signale bei $\delta = -16.1, -15.1, -14.5$ und -13.2 auf, die im Vergleich zu denen von **1** zu höherem Feld verschoben waren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lagen die fünf Signale quartärer Kohlenstoffatome bei $\delta = 9.62, 19.7, 107.0, 132.1$ und 148.2 . Das Signal bei $\delta = 19.7$ ist wegen der Kopplung mit einem ^6Li -Zentrum ($I = 1$) zu einem Triplet ($J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 6.2$ Hz) und das bei $\delta = 9.62$ zu einem Quintett ($J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 2.3$ Hz) aufgespalten, was an der Kopplung mit zwei äquivalenten ^6Li -Zentren liegt. Daher ordnen wir das Triplet den Zentren C6 und C6* sowie das Quintett dem Zentrum C1 zu. Wie sich an den ^{13}C -NMR-Daten erkennen lässt, ist die negative Ladung zum größten Teil über die drei exocyclischen Kohlenstoffatome (C1, C6, C6*) des π -Elektronensystems von **2** delokalisiert. Die Signale dieser Kohlenstoffatome sind relativ zu denen von **1** deutlich zu höherem Feld verschoben und zwar um $\Delta\delta = 169.3$ für C1 und $\Delta\delta = 152.9$ für C6 und C6*.

Das ^6Li -NMR-Spektrum von **2** enthielt zwei Signale gleicher Intensität bei $\delta = -6.27$ und 2.47 . Beim Signal bei $\delta = -6.27$ resultiert die starke Verschiebung zu hohem Feld offensichtlich aus der starken Abschirmung durch den diamagnetischen Ringstrom, der durch das aromatische System aus sechs π -Elektronen bedingt wird. Daher ordnen wir dieses Signal den Zentren Li1 und Li1* zu, die sich „über“ bzw. „unter“ dem Zentrum des Fünfrings befinden.

Den spektroskopischen Daten zufolge behält **2** die im Kristall vorliegende Struktur in Lösung bei. Sowohl die Ergebnisse der röntgenographischen als auch die der NMR-spektroskopischen Untersuchungen weisen darauf hin, daß das Tetraanion von **2** eine stabile Struktur und eine abgeschlossene Elektronenschale hat und nicht nur durch die acht Siliciumatome, sondern auch durch das aromatische Cyclopentadienyl-Anion stabilisiert wird.

Experimentelles

1: Eine Mischung aus 201 mg (0.33 mmol) 3,3,5,5,8,8,10,10,13,13,15,15,18, 18,20,20-Hexadecamethyl-3,5,8,10,13,15,18,20-octasilacycloocta-1,6,11,16-tetrain und 93 mg (0.43 mmol) [(Me-Cp)Mn(CO)₃] in 30 mL THF wurde bei Siedetemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (500 W) 5 h durch einen Filter ($\lambda > 300$ nm) bestrahlt. Nach dem Entfernen des Mangankomplexes wurde die Reaktionslösung chromatographisch an Silicagel gereinigt, wobei schwach gelbe Kristalle von **1** in 17% Ausbeute erhalten wurden. Schmp. 229–230 °C; ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, TMS): $\delta = -0.28$ (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 13.4$ Hz, 2H, CH₂), -0.16 (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 13.4$ Hz, 2H, CH₂), 0.05 (s, 6H, CH₃), 0.05 (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 13.6$ Hz, 2H, CH₂), 0.18 (s, 6H, CH₃), 0.21 (s, 6H, CH₃), 0.23 (s, 6H, CH₃), 0.26 (s, 6H, CH₃), 0.29 (s, 6H, CH₃), 0.30 (s, 6H, CH₃), 0.31 (s, 6H, CH₃), 0.43 (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 13.6$ Hz, 2H, CH₂); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Chloroform}$, TMS): $\delta = 1.00, 1.13, 1.76, 2.54, 3.52, 3.69, 3.99, 4.77, 6.45, 12.0, 134.1, 135.7, 158.6, 172.6, 178.9$; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Chloroform}$, TMS): $\delta = -13.3, -10.2, -10.0, -9.1$.

2: 51 mg (0.083 mmol) Kristalle von **1** und 30 mg (4.3 mmol) Lithium wurden zusammen mit einem Magnetrührer in ein Schlenk-Rohr gegeben. Nach Evakuieren wurden 3 mL wasser- und sauerstofffreies THF einkondensiert und die Mischung anschließend bei Raumtemperatur gerührt, wobei innerhalb einer Stunde eine orangefarbene Lösung des Tetraanions von **2** entstand. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde entgastes Hexan einkondensiert. Nach Entfernen von Lithium wurde die Lösung gekühlt, und orangefarbene Kristalle von **2** konnten quantitativ erhalten werden. ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS): $\delta = -0.72$ (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 13.7$ Hz, 2H, CH₂), -0.20 (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 13.7$ Hz, 2H, CH₂), 0.05 (s, 6H, CH₃), 0.08 (s, 6H, CH₃), 0.12 (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 13.2$ Hz, 2H, CH₂), 0.29 (s, 6H, CH₃), 0.34 (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 13.2$ Hz, 2H, CH₂), 0.54 (s, 6H, CH₃), 0.56 (s, 6H, CH₃), 0.61 (s, 6H, CH₃), 0.62 (s, 6H, CH₃), 0.63 (s, 6H, CH₃), 1.32 (m, 16H, THF), 3.56 (m, 16H, THF); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS): $\delta = 5.37, 5.67$ (CH₃ × 2), $6.65, 6.90, 6.96, 7.37, 7.53, 9.20, 9.62$ (quint, $J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 2.3$ Hz), $11.6, 19.7$ (t, $J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 6.2$ Hz), 25.4 (THF), 68.9 (THF), $107.0, 132.1, 148.2$; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS): $\delta = -16.1, -15.1, -14.5, -13.2$; $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, LiCl in MeOH als externer Standard): $\delta = -6.27, 2.47$.

Eingegangen am 22. Mai 1997 [Z 10467]

Stichwörter: Carbanionen · Cyclopentadiene · Lithium · Reduktionen · Silicium

- [1] Übersichtsartikel: a) K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 603; b) M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *14*, 99; c) A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer, *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, **1995**.
- [2] O. Zhou, J. E. Fischer, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith III, D. E. Cox, *Nature* **1991**, *351*, 462.
- [3] R. Tycko, G. Dabbagh, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, A. P. Ramirez, J. C. Tully, *Science* **1991**, *253*, 884.
- [4] a) A. Ayalon, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1636; b) A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065; c) M. Baumgarten, L. Gherghel, M. Wagner, A. Weitz, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6254.
- [5] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 631.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{28}H_{56}Si_8$, $M_r = 617.43$; $a = 16.194(7)$, $b = 11.963(3)$, $c = 19.581(2)$ Å, $\beta = 97.94(2)$ °, $V = 3757(2)$ cm³, monoklin, $P2_1/a$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.091$ g cm⁻³. Der abschließende R -Wert war 0.0799 ($R_w = 0.0914$) für 6229 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_c)$. Der zentrale Fünfring nimmt die Briefumschlag-Konformation mit einem Winkel von 36.2° ein, der durch die Ebenen C3-C2-C1-C5 und C3-C4-C5 aufgespannt wird (siehe Abb. 1). Die inneren Winkel des Fünfrings liegen zwischen 101.4 und 109.3° (Durchschnittswert 105.2°).
- [7] Ein Einkristall von **2** mit den Abmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.20$ mm³ wurde zur Datensammlung in eine Glaskapillare eingebracht, die dann abgeschmolzen wurde. Die Datensammlung wurde bei 13 °C auf einem Rigaku-Denki-AFC-5R-Diffraktometer mit rotierender Anode (40 kV, 180 mA) unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter $CuK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54718$ Å) durchgeführt. Es wurden 4962 Reflexe im Winkelbereich $3^\circ < 2\theta < 120^\circ$ gesammelt. Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{44}H_{88}Li_4O_4Si_8$, $M_r = 933.62$; $a = 22.94(1)$, $b = 12.257(4)$, $c = 20.164(7)$, $\beta = 106.49(3)$ °, $V = 5435(3)$ Å³, monoklin, $C2/c$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.141$ g cm⁻³. Die abschließenden R -Werte waren $R = 0.0574$ und $R_w = 0.0650$ für 3546 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-175“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/3 360 33; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

14kernige Heterodimetall-Molybdän(Wolfram)/Kupfer/Schwefel-Cluster $[(nBu)_4N]_4[M_4Cu_{10}S_{16}O_2E] \cdot H_2O$ ($M = Mo$, $E = O$; $M = W$, $E = 1/2 O + 1/2 S$)**

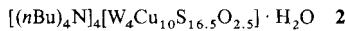
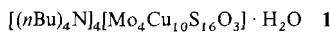
Jun Guo, Xiantao Wu,* Wenjian Zhang, Tianlu Sheng, Qun Huang, Ping Lin, Quanming Wang und Jiaxi Lu

Die Synthese- und Strukturchemie von Heterometall-Mo(W)/Cu(Ag)/S-Clustern hat sich rasch entwickelt.^[1] Vor kurzem stellte man fest, daß bestimmte Cluster starke nichtlineare optische (NLO) Eigenschaften aufweisen,^[2] was zur Synthese neuer Strukturtypen motivierte. Viele Mo(W)/Cu(Ag)/S-Komplexe wurden von uns synthetisiert, wobei als Reak-

[*] Prof. X.-T. Wu, J. Guo, W.-J. Zhang, T.-L. Sheng, Q. Huang, P. Lin, Q.-M. Wang, J.-X. Lu
State Key Laboratory of Structural Chemistry
Fujian Institute of Research on Structure of Matter
Chinese Academy of Sciences
Fuzhou, Fujian 350002 (China)
Telefax: Int. + 591/371 49 46
E-mail: wxt@ms.fjirsm.ac.cn

[**] Diese Arbeit wurde durch Stipendien vom State Key Laboratory of Structure Chemistry, vom Fujian Institute of Research on Structure of Matter, von der Chinese Academy of Sciences, von den National Science Foundations of China und von den Provincial Science Foundations of Fujian gefördert.

tanten Thiometallate wie die quadratischen Cluster $[Et_4N]_4[M_4Cu_4S_{12}O_4]$, ($M = Mo, W$),^[3] die zwölfkernigen Cluster $[M_4Cu_4S_{12}O_4(Cutmen)_4]$,^[3] ($Cutmen = Tetramethylethylendiamin$), die 20kernigen Cluster $[Et_4N]_4[M_8Cu_{12}S_{28}O_4] \cdot DMF$,^[4] ($DMF = N,N$ -Dimethylformamid) der geradkettige, polymere Cluster $[WS_4Ag \cdot NH_3C(CH_2OH) \cdot 2DMF]_n$,^[5] der doppelketige, polymere Cluster $[WS_4Ag \cdot NH_3C(CH_2OH) \cdot H_2O]_n$,^[5] und die achtkernigen, quadratischen, cyclischen Cluster $[W_4S_{16}Ag_5 \cdot M(DMSO)_8]_n$, ($M = Nd$ und La , $DMSO = Dimethylsulfoxid$),^[6] verwendet wurden. Der bicubanartige Cluster $[Cu_6S_6W_2(SCMe_3)_2(O)_2(PPh_3)_4]$ [7], bei dem je eine Würfelecke fehlt, ist ein Strukturmodell für das aktive Zentrum der Nitrogenase.^[8] So kann auch die Untersuchung der Struktureigenschaften der $Mo(W)/Cu(Ag)/S$ -Cluster zum Verständnis des Strukturmodells des aktiven Zentrums der Nitrogenase dienen. Kürzlich wurde von uns ein Syntheseweg entwickelt, bei dem Schwefelliganden unter Selbstorganisation in die Systeme $[MS_nO_{4-n}]^{2-}/Cu^+$ ($n = 3, 4$) eingebaut wurden. Damit wurden die zwei neuen 14kernigen Cluster **1** und **2** erhalten. Im folgenden werden die Synthesen und Strukturen dieser beiden Komplexverbindungen beschrieben.



Alle Synthesen wurden bei Raumtemperatur an Luft durchgeführt.^[9] Die Komplexverbindung **1** wurde durch mehrstündige Umsetzung von K_2MoS_3O , $CuBr$ und $(nBu)_4NBr$ (1:2:1.5) in DMF und anschließender Zugabe einer wäßrigen Li_2S -Lösung im Überschuß erhalten. Die Komplexverbindung **2** wurde auf ähnliche Weise wie die Komplexverbindung **1** hergestellt, außer daß $(NH_4)_2WS_3O$ anstelle von K_2MoS_3O eingesetzt wurde. In der Reaktion spielen die S^{2-} -Ionen eine wichtige Rolle, indem sie die Liganden der $M/Cu/S$ -Verbindungen die eine geringe Affinität zu Kupfer(i) aufweisen, ersetzen. Das Zusammenfügen kleinerer Cluster zu größeren bietet einen attraktiven Zugang zu größeren Clustern.

Die zwei Titelverbindungen sind isomorph und kristallisieren in der orthorhomischen Raumgruppe $Pna\bar{2}_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.^[10, 11] Daher wird hier nur die Struktur von **1** beschrieben. Abbildung 1 zeigt das Anion von **1** in

ORTEP-Darstellung. Das Anion von **1** hat angenehrt eine Punktgruppensymmetrie m mit einer Spiegelebene durch $S3$, $O1$, $Mo1$, $Cu3$, $S16$, $Cu8$, $S10$, $S13$, $Mo4$ (mittlere Abweichung 0.0073 Å). Der Aufbau des Anions lässt sich wie folgt beschreiben: Es ist zusammengesetzt aus einem cubanartigen Cu_3MoS_3O -Fragment, dem eine Würfecke fehlt, einem trigonal-prismatischen Cu_3MoS_4 -Fragment und zwei Cu_2MoOS_3 -Fragmenten vom Schmetterlingsstyp, die über zwei μ_3 -S-Atome und ein μ_4 -S-Atom verbrückt sind. Die „obere“ Teilstruktur Cu_3MoS_3O und die „untere“ Teilstruktur Cu_3MoS_4 sind über drei S^{2-} -Ionen verbrückt ($S14$, $S15$ und $S16$), was einige Gemeinsamkeiten zu den Struktureigenschaften des aktiven Mo/Fe/S-Zentrums der Nitrogenase aufweist,^[8] dessen Untereinheiten M'_3MoS_3 und M'_4S_3 ($M' = Fe$) über drei S^{2-} -Ionen verbrückt sind. Die beiden flankierenden Cu_2MS_3O -Gruppen ($M = Mo, W$), die durch Schwefelatome verknüpft sind, stabilisieren das Zentralgerüst (Abb. 2). Abgesehen von den beiden

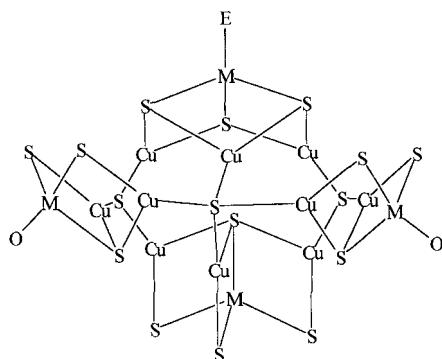


Abb. 2. Gerüst der Anionen von **1** und **2** ($M = Mo, E = O; M = W, E = 1/2 O + 1/2 S$).

flankierenden Cu_2MS_3O -Gruppen bilden die übrigen sechs Cu-Atome ein zentrales trigonales Prisma aus Metallatomen, das von zwei M-Atomen überdacht ist. Dieses Metall-Verknüpfungsmuster der $Cu_6M_2S_{10}$ -Zentraleinheit ähnelt dem Strukturmodell des aktiven Mo/Fe/S-Zentrums der Nitrogenase. Wir hatten zunächst erwartet, daß sich das Schwefelatom $S10$ außerhalb der Zentraleinheit befindet, tatsächlich befindet es sich aber innerhalb der Zentraleinheit. Dies weist darauf hin, daß die hier vorliegende μ_4 -S-Konfiguration stabiler ist. Eine andere Komplexverbindung, $[Et_4N]_2[(\mu_6-S)Cu_6S_6(S_2)_6Mo_6O_6]$, mit einem μ_6 -S-Atom innerhalb des zentralen Metallgerüsts, wurde ebenfalls von uns beschrieben.^[12] Falls S^{2-} -Ionen vorliegen, könnten die sechs Fe-Atome des aktiven Mo/Fe/S-Zentrums der Nitrogenase an ein μ_6 -S-Atom koordiniert sein.

Das ungewöhnliche Metallgerüst des Anions $[M_4Cu_{10}S_{16}O_2E]^{4-}$ ($M = Mo, E = O; M = W, E = 1/2 O + 1/2 S$) enthält Metallatome in üblichen trigonal-planaren (Cu) und tetraedrischen Koordinationsumgebungen (Mo, W). Die Cu-Cu-Abstände (2.725(2)–2.953(2) Å) im Anion von **1** sind länger als 2.56 Å; nach Ahlrichs et al. ist diese Wechselwirkung am besten als Dispersionswechselwirkung der d^{10} -Systeme anzusehen.^[13] Da die Mo-, Cu- und S-Atome des Anions von **1** mehrere unterschiedliche Koordinationsumgebungen aufweisen, sind ihre Abstände und Winkel verschieden. Entsprechend den Mo-Cu-Abständen in den Cu_2MoS_3O -Fragmenten haben die Cu_3MoS_3E -Fragmente ($E = O$ oder S) Mo-Cu-Abstände von 2.660(2)–2.677(2) Å und 2.682(2)–2.713(2) Å. Die Abstände $S14$ –Cu und $S15$ –Cu reichen von 2.202(4) bis 2.214(4) Å, während die anderen S-Cu-Abstände

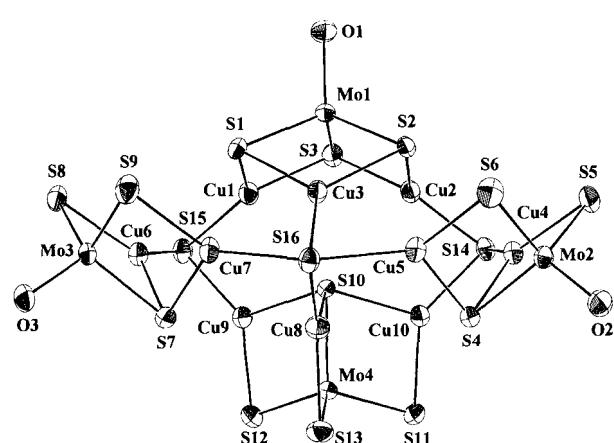


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Anions von **1** im Kristall (Schwungellsipsoide mit 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Bereich): Mo-Cu 2.660(2)–2.713(2), Cu-Cu 2.725(2)–2.953(2), Mo-O 1.697(9)–1.783(10), Mo-S 2.206(4)–2.278(3), Cu-S 2.202(4)–2.316(3), S-Mo-E ($E = S, O$) 106.90(11)–112.5(3), Cu-Mo-Cu 82.31(5)–94.04(6), Mo-Cu-Cu 122.03(7)–137.72(8), Mo-S-Cu 71.48(10)–75.10(12).

zwischen 2.218(4) und 2.316(3) Å liegen. Abgesehen vom Cu-Mo₄-Cu-Winkel (87.66(6)–94.04(6)°) liegen die anderen Cu-Mo-Cu-Winkel zwischen 82.31(5) und 83.80(6)°. Die S_M-Cu-S_M- und S_M-Cu-S_b-Winkel betragen 103.69(7)–107.20(13)° bzw. 119.30(13)–136.03(15)°, (S_b = S14, S15, S16; S_M steht für die Schwefelatome von MoS₃O²⁻ und MoS₄²⁻). Dies steht in Einklang mit den Strukturparametern von [Cu₆S₆W₂(SCMe₃)₂(O)₂(PPPh₃)₄].^[7]

Die beiden Titelverbindungen kristallisieren in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe. Die Untersuchung ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften ist daher von Interesse.

Experimentelles

1: Eine Lösung von K₂MoS₃O (1.145 g, 4 mmol), CuBr (1.147 g, 8 mmol) und (nBu)₄NBr (1.934 g, 6 mmol) in DMF (9 mL) wurde 12 h gerührt. Anschließend wurde eine Li₂S-Lösung (0.45 g, 10 mmol) in 1.5 mL Wasser und 3 mL DMF zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 min gerührt, dann wurde der dunkle Niederschlag durch Filtration entfernt und 3 mL iPrOH zugegeben. Nachdem das violette Filtrat 1 d bei Raumtemperatur stehengelassen wurde, erhielt man 0.90 g dunkle Kristalle von 1.

2: Ein Verfahren, das dem für die Synthese der Komplexverbindung 1 gleicht, wurde eingesetzt, wobei (NH₄)₂WS₃O (1.329 g, 4 mmol) anstelle von K₂MoS₃O verwendet wurde. Stehenlassen des roten Filtrats für 3 d bei Raumtemperatur ergab 0.85 g rote Kristalle von 2. Kristalle von 2 können auch erhalten werden, wenn man Diethylether über die Gasphase 4 d lang in das Filtrat eindiffundieren lässt.

Eingegangen am 22. Mai,
veränderte Fassung am 23. Juni 1997 [Z 10309]

Stichwörter: Cluster · Kupfer · Molybdän · Schwefel · Wolfram

- [1] a) A. Müller, E. Diemann, R. Josters, H. Bogge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 934; b) X.-T. Wu, P.-C. Chen, S.-W. Du, N.-Y. Zhu, J.-X. Lu, *J. Clust. Sci.* **1994**, *5*, 265.
- [2] a) S. Shi, W. Ji, S.-H. Tang, J. P. Lang, X.-Q. Xin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3615; b) X.-T. Wu, Q.-M. Wang, S. Shi, *Polyhedron* **1997**, *16*, 945.
- [3] Q. Huang, X.-T. Wu, Q.-M. Wang, T.-L. Sheng, J.-X. Lu, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 893.
- [4] Q. Huang, X.-T. Wu, T.-L. Sheng, Q.-M. Wang, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3405.
- [5] Q. Huang, X.-T. Wu, T.-L. Sheng, Q.-M. Wang, *Inorg. Chem.* **1995**, *27*, 4931.
- [6] Q. Huang, X.-T. Wu, Q.-M. Wang, T.-L. Sheng, J.-X. Lu, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 985–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 868.
- [7] S.-W. Du, N.-Y. Zhu, P.-C. Chen, X.-T. Wu, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1085.
- [8] a) J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677; b) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, *260*, 792; c) J. T. Bolin, N. Campobasso, S. W. Muchmore et al. in *Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems* (Hrsg.: E. I. Stiefel, D. Ccoucouvanis, W. E. Newton), American Chemical Society, Washington, DC, **1993**, S. 186–195.
- [9] Die Komplexe 1 und 2 sind löslich in DMF und wenig löslich in CH₃CN. Elementaranalyse für 1: gef. C 29.80, H 5.92, N 2.11, Br 0; ber. C 29.93, H 5.73, N 2.18, Br 0. Elementaranalyse für 2: gef. C 26.50, H 5.23, N 1.94, Br 0; ber. C 26.26, H 5.03, N 1.91, Br 0. IR(KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = Mo-O, 894.8(vs); Mo-S 509.1(w), 462.8(s), 453.2(s) für 1; W-O, 914(s); W-S 495.6(m), 453.2(s), 426.2(m) für 2. UV/Vis (in DMF): λ [nm] = 268, 325 (sh), 416, 536(sh) für 1; 278, 330(sh), 440(sh) für 2.
- [10] Kristallstrukturdaten für 1: [(nBu)₄N]₄[Mo₄Cu₁₀S₁₆O₃] · H₂O (1), $M = 2567.97$, orthorhombisch, Kristalldimensionen: $0.32 \times 0.32 \times 0.40$ mm; Raumgruppe *Pna*2₁, $a = 26.6097(5)$, $b = 19.1527(3)$, $c = 21.3711(3)$ Å, $V = 10891.7(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.566$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $F(000) = 5216$. Die Rohdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Siemens SMART-CCD-Flächendiffraktometer gesammelt. 13184 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ von 15291 unabhängigen Reflexen wurden zur Lösung der Struktur mit dem Programm SHELXTL verwendet [14]. Die Atome des Anions und der Stickstoffatome des Kations wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet (C-H-Bindung bei 0.96 Å fixiert), den Wasserstoffatomen wurden isotrope Temperaturparameter zugewiesen und bis zum abschließenden Verfeinerungscyclus (kleinste Fehlerquadrate) auf den benachbarten Kohlenstoffatomen „reitend“ verfeinert. Der abschließende Verfeinerungscyclus (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate) konvergierte mit $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.0560$ und $R_w = \{\sum w[(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum w(F_o^2)^2\}^{0.5} = 0.1393$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0527 \times P)^2 + 49.5023 P]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ [11].
- [11] Kristallstrukturdaten für 2: [(nBu)₄N]₄[W₄Cu₁₀S₁₆.₅O_{2.5}] · H₂O, $M = 2927.64$, orthorhombisch. Kristalldimension: $0.20 \times 0.22 \times 0.40$ mm; Raumgruppe *Pna*2₁, $a = 26.6045(4)$, $b = 19.1580(3)$, $c = 21.3875(3)$ Å, $V = 10901.0(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.784$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $F(000) =$

5744. Die Rohdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Siemens SMART-CCD-Flächendiffraktometer gesammelt. 8926 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ von 13949 unabhängigen Reflexen wurden zur Lösung der Struktur mit dem Programm SHELXTL verwendet [14]. Die Atome des Anions und der Stickstoffatome des Kations wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet (C-H-Bindung bei 0.96 Å fixiert), den Wasserstoffatomen wurden isotrope Temperaturparameter zugewiesen und bis zum abschließenden Verfeinerungscyclus (kleinste Fehlerquadrate) auf den benachbarten Kohlenstoffatomen „reitend“ verfeinert. Der abschließende Verfeinerungscyclus (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate) konvergierte mit $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.0821$ und $R_w = \{\sum w[(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum w(F_o^2)^2\}^{0.5} = 0.1532$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0330 \times P)^2 + 237.8371 P]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407125 (1), CSD-407149 (2) angefordert werden.

[12] X.-T. Wu, B. Wang, Y.-F. Zheng, J.-X. Lu, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)* **1988**, *7*, 47.

[13] S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 746.

[14] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5. Siemens Analytical X-Ray Instrumentation Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Kupferpnictogenide als selektive Reagenzien: ein neuer Zugang zu funktionalisierten Phosphanen und Arsanen**

Christian Meyer, Hansjörg Grützmacher* und Hans Pritzkow

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Viele katalytisch wirksame Übergangsmetallkomplexe tragen Phosphanliganden, und die wachsenden Anforderungen an die Reaktivität und Selektivität dieser Katalysatorkomplexe erfordern zunehmend die Synthese spezieller Liganden. Phosphane werden vorwiegend durch Reaktion eines Halogenophosphans $R_{3-n}P(\text{Hal})_n$ mit einem Carbanionäquivalent M^+R^- oder durch Umsetzen eines Alkalimetallphosphids ($R_{3-n}P$)⁻ M_n^+ ($M = \text{Li, Na, K}$) mit einem Carbokationäquivalent R^1-Z ($Z = \text{Abgangsgruppe}$) hergestellt.^[1] Kupferreagentien erwiesen sich als wertvoll für die selektive Knüpfung von C-X Bindungen ($X = \text{C, Si, Sn, S, Se, Te}$),^[2] wie auch wir durch die Synthese von Tris(telluro)carbenium-Ionen in Salzen wie $[(\text{RTe})_3\text{C}]^+[\text{CuBr}_2]^-$ aus $[(\text{bpy})\text{CuTeR}]$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) und CBr_4 zeigen konnten.^[3] Wir haben diese Untersuchungen auf die Reaktion von Komplexen von Kupferphosphiden und -arsanen mit Organohalogenvverbindungen R-Hal ausgedehnt, über die unseres Wissens noch nicht berichtet wurde.

Nach Caulton et al.^[4] entstehen aus tetramerem Kupfer(I)-*tert*-butoxid 1 und den Diphenylelementhydriden 2–4 die zum Teil neuen Kupferpnictogenide 5^[5]–7 als unlösliche, rotbraune Koordinationspolymere mit unbekannten Strukturen (Schemma 1).

In Gegenwart der Stickstoffheterocyclen bpy 8, Phenanthrolin 9 (phen) und Neocuproin 10 (neocup) werden tieffarbene

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dipl.-Chem. C. Meyer
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/6321090
E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

Dr. H. Pritzkow
Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg

[**] Wir danken Prof. K. Caulton und Prof. S. R. Gilbertson für anregende Diskussionen und den Gutachtern für kritische Anmerkungen.