

Signale von Methylgruppen und vier Dubletts von Methylen-  
gruppen mit geminalen Kopplungen von 13.2 und 13.7 Hz. Das  $^{29}\text{Si}$ -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  $^{13}\text{C}$ -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  $^6\text{Li}$ -Zentrum ( $I = 1$ ) zu einem Triplett ( $J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 6.2$  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  $^6\text{Li}$ -Zentren liegt. Daher ordnen wir das Triplett den Zentren C6 und C6\* sowie das Quintett dem Zentrum C1 zu. Wie sich an den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten erkennen läßt, ist die negative Ladung zum größten Teil über die drei exocyclischen Kohlenstoffatome (C1, C6, C6\*) des  $\pi$ -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  $^6\text{Li}$ -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  $\pi$ -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-octasilacycloicosa-1,6,11,16-tetraen und 93 mg (0.43 mmol)  $[(\text{Me-Cp})\text{Mn}(\text{CO})_5]$  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;  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , TMS):  $\delta = -0.28$  (d,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $-0.16$  (d,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.05$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.05$  (d,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.18$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.21$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.23$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.26$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.29$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.30$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.31$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.43$  (d,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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 sauerstoffreies 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 entgast Hexan einkondensiert. Nach Entfernen von Lithium wurde die Lösung gekühlt, und orangefarbene Kristalle von **2** konnten quantitativ erhalten werden.  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , TMS):  $\delta = -0.72$  (d,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $-0.20$  (d,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.05$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.08$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.12$  (d,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.29$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.34$  (d,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.54$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.56$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.61$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.62$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.63$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.32$  (m, 16H, THF),  $3.56$  (m, 16H, THF);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , TMS):  $\delta = 5.37$ ,  $5.67$  ( $\text{CH}_3 \times 2$ ),  $6.65$ ,  $6.90$ ,  $6.96$ ,  $7.37$ ,  $7.53$ ,  $9.20$ ,  $9.62$  (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

- 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**.
- 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.
- R. Tycko, G. Dabbagh, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, A. P. Ramirez, J. C. Tully, *Science* **1991**, *253*, 884.
- 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.
- H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 631.
- Kristallstrukturanalyse von **1**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{Si}_8$ ,  $M_r = 617.43$ ;  $a = 16.194(7)$ ,  $b = 11.963(3)$ ,  $c = 19.581(2)$  Å,  $\beta = 97.94(2)^\circ$ ,  $V = 3757(2)$  cm<sup>3</sup>, monoklin,  $P2_1/a$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.091$  g cm<sup>-3</sup>. Der abschließende  $R$ -Wert war  $0.0799$  ( $R_w = 0.0914$ ) für 6229 Reflexe mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ . Der zentrale Fünfring nimmt die Briefumschlag-Konformation mit einem Winkel von  $36.2^\circ$  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  $109.3^\circ$  (Durchschnittswert  $105.2^\circ$ ).
- Ein Einkristall von **2** mit den Abmessungen  $0.20 \times 0.20 \times 0.20$  mm<sup>3</sup> wurde zur Datensammlung in eine Glaskapillare eingebracht, die dann abgeschmolzen wurde. Die Datensammlung wurde bei  $13^\circ\text{C}$  auf einem Rigaku-Denki-AFC-5R-Diffraktometer mit rotierender Anode (40 kV, 180 mA) unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å) durchgeführt. Es wurden 4962 Reflexe im Winkelbereich  $3^\circ < 2\theta < 120^\circ$  gesammelt. Kristallstrukturanalyse von **2**:  $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{Li}_4\text{O}_4\text{Si}_8$ ,  $M_r = 933.62$ ;  $a = 22.94(1)$ ,  $b = 12.257(4)$ ,  $c = 20.164(7)$ ,  $\beta = 106.49(3)^\circ$ ,  $V = 5435(3)$  Å<sup>3</sup>, monoklin,  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.141$  g cm<sup>-3</sup>. 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 Strukturaktoren) 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. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

## 14kernige Heterodimetall-Molybdän(Wolfram)/Kupfer/Schwefel-Cluster $[(n\text{Bu})_4\text{N}]_4[\text{M}_4\text{Cu}_{10}\text{S}_{16}\text{O}_2\text{E}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{Mo}$ , $\text{E} = \text{O}$ ; $\text{M} = \text{W}$ , $\text{E} = 1/2 \text{O} + 1/2 \text{S}$ )\*\*

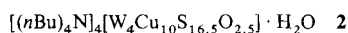
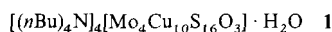
Jun Guo, Xintao Wu,\* Wenjian Zhang, Tianlu Sheng, Qun Huang, Ping Lin, Quanming Wang und Jiaxi Lu

Die Synthese- und Strukturchemie von Heterometall-Mo(W)/Cu(Ag)/S-Clustern hat sich rasch entwickelt.<sup>[1]</sup> Vor kurzem stellte man fest, daß bestimmte Cluster starke nicht-lineare optische (NLO) Eigenschaften aufweisen,<sup>[2]</sup> 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. + 591/3714946  
E-mail: wxt@ms.fjirm.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  $[\text{Et}_4\text{N}]_4\text{[M}_4\text{Cu}_4\text{S}_{12}\text{O}_4]$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ),<sup>[3]</sup> die zwölfkernigen Cluster  $[\text{M}_4\text{Cu}_4\text{S}_{12}\text{O}_4(\text{Cutmen})_4]$ ,<sup>[3]</sup> ( $\text{tmen} = \text{Tetramethylethylendi-amin}$ ), die 20kernigen Cluster  $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{M}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{28}\text{O}_4] \cdot \text{DMF}$ ,<sup>[4]</sup> ( $\text{DMF} = N,N\text{-Dimethylformamid}$ ) der geradkettige, polymere Cluster  $[\text{WS}_4\text{Ag} \cdot \text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot 2\text{DMF}]_n$ ,<sup>[5]</sup> der doppelkettige, polymere Cluster  $[\text{WS}_4\text{Ag} \cdot \text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ ,<sup>[5]</sup> und die achtkernigen, quadratischen, cyclischen Cluster  $[\text{W}_4\text{S}_{16}\text{Ag}_5 \cdot \text{M}(\text{DMSO})_8]_n$ , ( $\text{M} = \text{Nd}$  und  $\text{La}$ ,  $\text{DMSO} = \text{Dimethylsulfoxid}$ )<sup>[6]</sup> verwendet wurden. Der bicubanartige Cluster  $[\text{Cu}_6\text{S}_6\text{W}_2(\text{SCMe}_3)_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]$  [7], bei dem je eine Würfecke fehlt, ist ein Strukturmodell für das aktive Zentrum der Nitrogenase.<sup>[8]</sup> So kann auch die Untersuchung der Struktureigenschaften der  $\text{Mo}(\text{W})/\text{Cu}(\text{Ag})/\text{S}$ -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  $[\text{MS}_4\text{O}_{4-n}]^{2-}/\text{Cu}^+$  ( $n = 3, 4$ ) 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.<sup>[9]</sup> Die Komplexverbindung **1** wurde durch mehrstündige Umsetzung von  $\text{K}_2\text{MoS}_3\text{O}$ ,  $\text{CuBr}$  und  $(n\text{Bu})_4\text{NBr}$  (1:2:1.5) in DMF und anschließender Zugabe einer wäßrigen  $\text{Li}_2\text{S}$ -Lösung im Überschuß erhalten. Die Komplexverbindung **2** wurde auf ähnliche Weise wie die Komplexverbindung **1** hergestellt, außer daß  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_3\text{O}$  anstelle von  $\text{K}_2\text{MoS}_3\text{O}$  eingesetzt wurde. In der Reaktion spielen die  $\text{S}^{2-}$ -Ionen eine wichtige Rolle, indem sie die Liganden der  $\text{M}/\text{Cu}/\text{S}$ -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 orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle.<sup>[10, 11]</sup> Daher wird hier nur die Struktur von **1** beschrieben. Abbildung 1 zeigt das Anion von **1** in

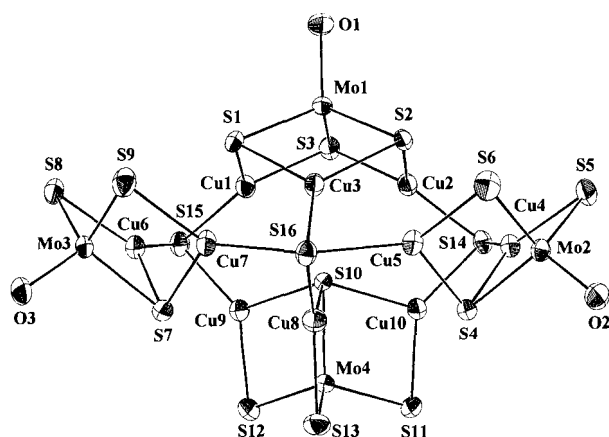


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Anions von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Bereich): Mo-Cu 2.660(2)–2.713(2), Cu-Cu 2.725(2)–2.953(2), Mo-O 1.697(9)–1.783(10), Mo-S 2.206(4)–2.278(3), Cu-S 2.202(4)–2.316(3), S-Mo-E ( $\text{E} = \text{S}, \text{O}$ ) 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).

ORTEP-Darstellung. Das Anion von **1** hat angenähert 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  $\text{Cu}_3\text{MoS}_3\text{O}$ -Fragment, dem eine Würfecke fehlt, einem trigonal-prismatischen  $\text{Cu}_3\text{MoS}_4$ -Fragment und zwei  $\text{Cu}_2\text{MoOS}_3$ -Fragmenten vom Schmetterlingstyp, die über zwei  $\mu_3$ -S-Atome und ein  $\mu_4$ -S-Atom verbrückt sind. Die „obere“ Teilstruktur  $\text{Cu}_3\text{MoS}_3\text{O}$  und die „untere“ Teilstruktur  $\text{Cu}_3\text{MoS}_4$  sind über drei  $\text{S}^{2-}$ -Ionen verbrückt (S14, S15 und S16), was einige Gemeinsamkeiten zu den Struktureigenschaften des aktiven  $\text{Mo}/\text{Fe}/\text{S}$ -Zentrums der Nitrogenase aufweist,<sup>[8]</sup> dessen Untereinheiten  $\text{M}'_3\text{MoS}_3$  und  $\text{M}'_4\text{S}_3$  ( $\text{M}' = \text{Fe}$ ) über drei  $\text{S}^{2-}$ -Ionen verbrückt sind. Die beiden flankierenden  $\text{Cu}_2\text{MS}_3\text{O}$ -Gruppen ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), die durch Schwefelatome verknüpft sind, stabilisieren das Zentralgerüst (Abb. 2). Abgesehen von den beiden

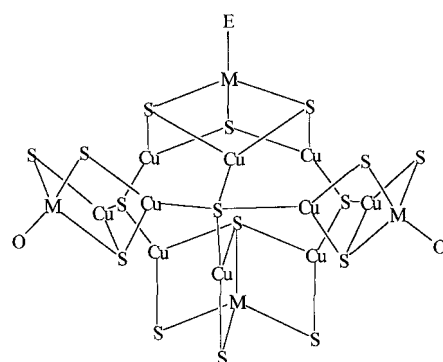


Abb. 2. Gerüst der Anionen von **1** und **2** ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{E} = \text{O}$ ;  $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{E} = 1/2 \text{O} + 1/2 \text{S}$ ).

flankierenden  $\text{Cu}_2\text{MS}_3\text{O}$ -Gruppen bilden die übrigen sechs Cu-Atome ein zentrales trigonales Prisma aus Metallatomen, das von zwei M-Atomen überdacht ist. Dieses Metall-Verknüpfungsmuster der  $\text{Cu}_6\text{M}_2\text{S}_{10}$ -Zentraleinheit ähnelt dem Strukturmodell des aktiven  $\text{Mo}/\text{Fe}/\text{S}$ -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  $\mu_4$ -S-Konfiguration stabiler ist. Eine andere Komplexverbindung,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\mu_6\text{-S})\text{Cu}_6\text{S}_6(\text{S}_2)_6\text{Mo}_6\text{O}_6]$ , mit einem  $\mu_6$ -S-Atom innerhalb des zentralen Metallgerüsts, wurde ebenfalls von uns beschrieben.<sup>[12]</sup> Falls  $\text{S}^{2-}$ -Ionen vorliegen, könnten die sechs Fe-Atome des aktiven  $\text{Mo}/\text{Fe}/\text{S}$ -Zentrums der Nitrogenase an ein  $\mu_6$ -S-Atom koordiniert sein.

Das ungewöhnliche Metallgerüst des Anions  $[\text{M}_4\text{Cu}_{10}\text{S}_{16}\text{O}_2\text{E}]^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{E} = \text{O}$ ;  $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{E} = 1/2 \text{O} + 1/2 \text{S}$ ) 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.<sup>[13]</sup> 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  $\text{Cu}_2\text{MoS}_3\text{O}$ -Fragmenten haben die  $\text{Cu}_3\text{MoS}_3\text{E}$ -Fragmente ( $\text{E} = \text{O}$  oder  $\text{S}$ ) 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

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  $MoS_3O^{2-}$  und  $MoS_4^{2-}$ ). Dies steht in Einklang mit den Strukturparametern von  $[Cu_6S_6W_2(SCMe_3)_2(O)_2(PPh_3)_4]^{[7]}$ .

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

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von  $K_2MoS_3O$  (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  $Li_2S$ -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  $i$ -PrOH 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  $(NH_4)_2WS_3O$  (1.329 g, 4 mmol) anstelle von  $K_2MoS_3O$  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 10 309]

**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. C. Coucouvanis, 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  $CH_3CN$ . 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):  $\lambda [nm] = 268, 325 (sh), 416, 536 (sh)$  für **1**; 278, 330(sh), 440(sh) für **2**.
- [10] Kristallstrukturdaten für **1**:  $[(nBu)_4N]_4[Mo_4Cu_{10}S_{16}O_3] \cdot H_2O$  (**1**),  $M = 2567.97$ , orthorhombisch, Kristalldimensionen:  $0.32 \times 0.32 \times 0.40$  mm; Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 26.6097(5)$ ,  $b = 19.1527(3)$ ,  $c = 21.3711(3)$  Å,  $V = 10891.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.566$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(Mo_{K\alpha}) = 0.71073$  Å,  $F(000) = 5216$ . Die Rohdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Siemens SMART-CCD-Flächendiffraktometer gesammelt. 13 184 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  von 15 291 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 Verfeinerungszyklus (kleinste Fehlerquadrate) auf den benachbarten Kohlenstoffatomen „reitend“ verfeinert. Der abschließende Verfeinerungszyklus (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**:  $[(nBu)_4N]_4[W_4Cu_{10}S_{16.5}O_{2.5}] \cdot H_2O$ ,  $M = 2927.64$ , orthorhombisch, Kristalldimension:  $0.20 \times 0.22 \times 0.40$  mm; Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 26.6045(4)$ ,  $b = 19.1580(3)$ ,  $c = 21.3875(3)$  Å,  $V = 10901.0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.784$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(Mo_{K\alpha}) = 0.71073$  Å,  $F(000) =$

5744. Die Rohdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Siemens SMART-CCD-Flächendiffraktometer gesammelt. 8926 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  von 13 949 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 Verfeinerungszyklus (kleinste Fehlerquadrate) auf den benachbarten Kohlenstoffatomen „reitend“ verfeinert. Der abschließende Verfeinerungszyklus (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate) konvergierte mit  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.0821$  und  $R_w = \{\sum w[(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum w[(F_o^2)^2]\}^{0.5} = 0.1536$ ,  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0330 \times P)^2 + 237.8371 P]^{-1}$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407 125 (**1**), CSD-407 149 (**2**) angefordert werden.

- [12] X.-T. Wu, B. Wang, Y.-F. Zheng, J.-X. Lu, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)* **1988**, 71, 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 Reagentien: 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 Halogenphosphans  $R_{3-n}P(Hal)_n$  mit einem Carbanionäquivalent  $M^+R^-$  oder durch Umsetzen eines Alkalimetallphosphids  $(R_{3-n}P)^-M_n^+$  ( $M = Li, Na, K$ ) mit einem Carbokationäquivalent  $R^1-Z$  ( $Z =$  Abgangsgruppe) hergestellt.<sup>[1]</sup> Kupferreagentien erwiesen sich als wertvoll für die selektive Knüpfung von C-X Bindungen ( $X = C, Si, Sn, S, Se, Te$ ),<sup>[2]</sup> wie auch wir durch die Synthese von Tris(telluro)carbenium-Ionen in Salzen wie  $[(R^1Te)_3C]^+[CuBr_2]^-$  aus  $[(bpy)CuTeR]$  ( $bpy = 2,2'$ -Bipyridin) und  $CBr_4$  zeigen konnten.<sup>[3]</sup> Wir haben diese Untersuchungen auf die Reaktion von Komplexen von Kupferphosphiden und -arsaniden mit Organohalogenverbindungen R-Hal ausgedehnt, über die unseres Wissens noch nicht berichtet wurde.

Nach Caulton et al.<sup>[4]</sup> entstehen aus tetramerem Kupfer(I)-tert-butoxid **1** und den Diphenylelementhydriden **2–4** die zum Teil neuen Kupferpnictogenide **5**<sup>[5]</sup>–**7** als unlösliche, rotbraune Koordinationspolymere mit unbekannten Strukturen (Schema 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  
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632.1090  
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.