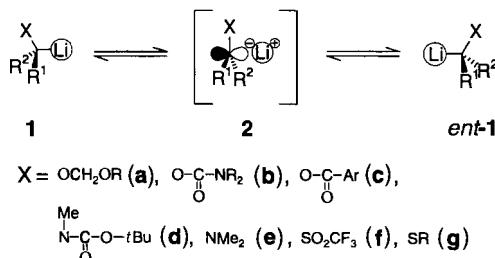


Herstellung und Reaktionen einer hoch enantiomerenangereicherten, ungewöhnlich konfigurationsstabilen α -Benzylthiolithiumverbindung**

Dieter Hoppe,* Bernd Kaiser, Oliver Stratmann und Roland Fröhlich

Professor Waldemar Adam zum 60. Geburtstag gewidmet

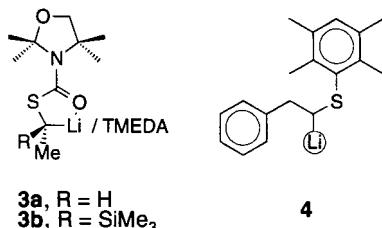
α -Heteroatomsubstituierte, enantiomerenangereicherte Alkyllithiumverbindungen **1** haben als chirale Carbanionenäquivalente einen wichtigen Platz in der enantioselektiven Synthese,^[1-4] denn sie werden durch elektrophile Reagentien stereospezifisch unter Retention ($R^1, R^2 = \text{Alkyl}, \text{H}$) – in der Benzylposition auch unter Inversion – substituiert.^[2n-p,3h] Eine für präparatives Arbeiten ausreichende Konfigurationsstabilität, die die Handhabung von **1** oder *ent*-**1** ohne deren Racemisierung ermöglicht, wurde bisher lediglich bei einigen α -Oxy-^[2j] oder α -Amino-substituierten^[3] Verbindungen (**1a** bis **1e**) sowie bei lithiierten Alkyltrifluormethylsulfonen^[4] (**1f**) festgestellt; dies gilt nur für Temperaturen unterhalb von -30°C (Schema 1). Hingegen sind α -Thio-substituierte



Schema 1. Inversion der Konfiguration von Alkyllithiumverbindungen **1**.

Alkyllithiumverbindungen **1g** bekanntermaßen konfigurationsstabil.^[5] Die einzige Ausnahme ist unseres Wissens das lithiierte *S*-(α -Trimethylsilylalkyl)thiocarbamat **3b**,^[6] das in schwach enantiomerenangereicherter Form in Diethylether bei -78°C innerhalb einiger Stunden nicht merklich racemisiert, während die nicht silylierte Verbindung **3a** unter diesen Bedingungen konfigurationsstabil ist (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin).^[7]

Aus Arbeiten von H. J. Reich et al.^[5a-e] und R. W. Hoffmann et al.^[5f-l] geht hervor, daß die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von **3a** und **3b** ein veränderter Racemisierungsmechanismus ist. Nicht die Bildung eines solvensgetrennten Ionenpaares oder die Inversion des carban-



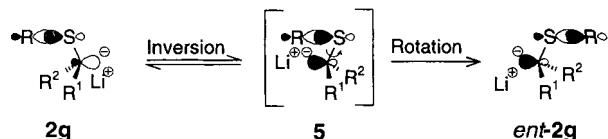
[*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dr. B. Kaiser, Dipl.-Chem. O. Stratmann, Dr. R. Fröhlich^[1]

Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-39772

[+] (Röntgenstrukturanalyse)

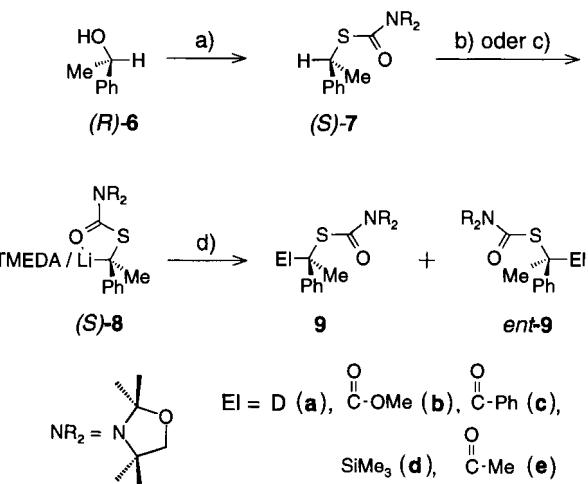
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

ionischen Zentrums, sondern die Torsion der hyperkonjugierten S-C-Bindung scheint geschwindigkeitsbestimmend zu sein (Schema 2). Wenn diese Hypothese zutrifft, sollten nicht nur sterisch anspruchsvolle Gruppen R am Schwefelatom (wie in **4**^[5k-l]), sondern auch eine Verzweigung am carbanionischen Zentrum die Barriere für die Racemisierung erhöhen.



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Inversion der Konfiguration von **2g**.

Vor diesem Hintergrund untersuchten wir die Lithiumverbindung (*S*)-**8**, bei der die Tendenz zur Bildung von getrennten Ionenpaaren gegenüber der von **3a** wegen der zusätzlichen Mesomeriestabilisierung des Anions erhöht sein sollte. Das Thiocarbamat (*S*)-**7**^[8] ($> 99\% ee$)^[9] wurde auf klassische Weise aus (*R*)-1-Phenylethanol^[10] (*R*)-**6** erhalten (Schema 3). Zur Deprotonierung^[11] wurde ein Gemisch von (*S*)-**7**



Schema 3. Synthese von (*S*)-**8**, **9** und *ent*-**9**. a) 1. Diisopropylazodicarboxylat (DIAD)/Ph₃P/MeCOSH (THF), 70%; 2. LiAlH₄ (Et₂O), 99%; 3. NaH/CICONR₂ h (THF), 92%; b) *sec*-BuLi/TMEDA (Et₂O, -78°C); c) *sec*-BuLi/TMEDA (Et₂O, $-78^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C} \rightarrow -78^\circ\text{C}$); d) EI.

und *sec*-Butyllithium/TMEDA in Diethylether 2 h bei -78°C gehalten und dann, zunächst bei dieser Temperatur, mit verschiedenen Elektrophilen versetzt (Variante A); man erhielt die Substitutionsprodukte (*S*)-**7** (Reprotonierung mit MeOH oder AcOH) sowie **9a** und *ent*-**9b** bis *ent*-**9e** mit ≥ 97 bis $\geq 99\% ee$ (Tabelle 1). Die absolute Konfiguration von *ent*-**9b** bis *ent*-**9d** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen unter anomaler Röntgendiffusion gesichert.^[12]

In weiteren Experimenten wurde die Lösung von (*S*)-**8** zehn Minuten zwischen -2 und 0°C gehalten, ehe sie nach erneutem Abkühlen auf -78°C mit dem Elektrophil versetzt wurde (Variante B). Bei den Produkten (*S*)-**7**, *ent*-**9b** und *ent*-**9e** wurde auch hier eine unverändert hohe Enantiomerenreicherung von $\geq 99\% ee$ festgestellt.^[13] Daraus kann man ableiten, daß selbst bei 0°C die Halbwertszeit der Racemisierung von **8** in der Größenordnung von vielen Stunden liegen muß.^[14] Eine hohe Präferenz für die Substitution unter

Tabelle 1. Lithierung und Substitution von (*S*)-7.

Elektrophil (ELX)	Vari- ante	Produkt [a]	Ausb. [%]	ee	[ga] _b [b]
HOMe	A	(<i>S</i>)-7	95	99	-127.2
HOMe	B	(<i>S</i>)-7	91	≥ 99	-128.6
HOAc	A	(<i>S</i>)-7	98	≥ 99	-133.5
DOMe	A	9a[c]	94	98	-129.1
MeO(CO)Cl	A	ent-9b	98	≥ 99	-24.6
MeO(CO)Cl	B	ent-9b	98	≥ 99	-25.5
CO ₂ [d]	A	ent-9b	90	99	-22.5
Ph(CO)Cl	A	ent-9c	82	99	+116.5
Me ₃ SiCl	A	ent-9d	93	≥ 97	-90.7
Me(CO)Cl	A	ent-9e	95	≥ 99	-22.5
Me(CO)Cl	B	ent-9e	98	≥ 99	-21.8
AcOAc	A	9e	75	57	+12.3

[a] Alle Produkte wurden analysenrein erhalten ($\text{C} \pm 0.4\%$, $\text{H} \pm 0.3\%$, $\text{N} \pm 0.3\%$). [b] $T = 20$ bis 27°C , $c = 1.06$ bis $1.93 \text{ g/(100 mL)}^{-1}$ in CH_2Cl_2 . [c] Deuterierungsgrad 86 %. [d] Ohne Entsäuerung, nachträgliche Veresterung der Carbonsäure mit Diazomethan.

Inversion der Konfiguration stellten wir bereits bei dem **8** entsprechenden Benzylcarbamat fest (O statt S in **8**).^[2n-p] Lediglich Elektrophile, die zur Assoziation mit dem Lithiumkation neigen (z.B. Protonensäuren oder Säureanhidride, siehe Beispiel **9e**, Tabelle 1), reagieren suprafacial unter Retention. Durch das Zusammenspiel der effizienten kinetischen Acidifizierung durch einen *S*-Carbamoylrest in der optisch aktiven Vorstufe **7** und der Hinderung der Torsion der benachbarten C-S-Bindung im Ionenpaar wurde ein erster, vermutlich verallgemeinerbarer Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten α -Thiocarbonanionen verwirklicht.

Experimentelles

Variante A: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 174 mg (1.50 mmol) TMEDA und 293 mg (1.00 mmol) (*S*)-7 in 10.0 mL Diethylether wurden unter Röhren 1.25 mmol *sec*-Butyllithium (ca. 1.3 M in Isopentan/Cyclohexan, salzfrei) tropfenweise hinzugegeben. Nach 2 h Röhren bei -78°C injizierte man das Elektrophil und rührte das Gemisch noch 2 bis 5 h bei -78°C . Zur Aufarbeitung wurde die kalte Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 10 mL Diethylether und 10 mL 2 N HCl gegossen und dreimal mit 10 mL Diethylether extrahiert. Das Rohprodukt wurde nach dem Trocknen und Entsäubern der vereinigten organischen Extrakte mit $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3$ an Kieselgel chromatographisch gereinigt.

Variante B: Nach der Metallierung und 1 h Röhren bei -78°C wurde die Reaktionsmischung im Verlauf von 2 bis 5 min unter vollständiger Auflösung des zuvor gebildeten, gelben Niederschlags im Eisswasserbad auf -2°C bis 0°C (Innenthermometer) erwärmt, 10 min bei dieser Temperatur gehalten und im Trockeneis/Aceton-Bad im Verlauf von ca. 10 min wieder auf -78°C abgekühlt, bevor sie wie oben angegeben behandelt wurde.

Eingegangen am 25. Juni 1997 [Z10598]

Stichwörter: Carbanionen • Chiralität • Ionenpaare • Konfigurationsumkehr • Lithium

[1] Übersichten: a) V. Aggarwal, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 185–187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 175–177; b) P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 552–560; c) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376–2410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282–2316.

[2] Beispiele für die Herstellung enantiomerenangereicherter, konfigurationsstabilisierter, nicht mesomeriestabilisierter α -Oxycarbonanionenäquivalente: a) W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201–1202; b) P.-C.-M. Chan, J. M. Chong, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5584–5586; c) J. A. Marshall, W. Y. Gung, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1043–1052; d) D. S. Matteson, P. B. Tripathy, A. Sarkar, K. M. Sadhu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4399–4402; e) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457–1459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1424–1425; f) K. Tomooka, T. Igarashi, T. Nakai, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5927–5932; g) L. Colombo, M. Di Giacomo, G. Brusotti, G. Delogu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2063–2066; h) M. Hoffmann, H. Kessler, *ibid.* **1995**, *36*, 6067–6070; i) S. D. Rychnovsky,

Chem. Rev. **1995**, *95*, 2021–2040; k) N. S. Mani, C. A. Townsend, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 636–640. Resonanzstabilisierte α -Oxycarbonanionenäquivalente: l) O. Zschage, J.-R. Schwark, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 336–337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 296–298; m) O. Zschage, J.-R. Schwark, T. Krämer, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8377–8388; n) D. Hoppe, A. Carstens, T. Krämer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1455–1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422–1424; o) A. Carstens, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6097–6108; p) C. Derwing, D. Hoppe, *Synthesis* **1996**, 149–154; q) F. Hammerschmidt, A. Hanninger, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1069–1077.

[3] Beispiele für α -Amino-substituierte Carbanionenäquivalente: a) S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708–9710; b) R. E. Gawley, Q. Zhang, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6077–6088; c) A. F. Burchat, J. M. Chong, S. B. Park, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 51–54; d) W. H. Pearson, A. C. Lindbeck, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2622–2636; e) T. R. Elworthy, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6089–6096; f) M. E. Kopach, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6764–6765; g) I. Coldham, R. Hufton, D. J. Snowden, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5322–5323; h) G. A. Weisenburger, P. Beak, *ibid.* **1996**, *118*, 12218–12219.

[4] a) H.-J. Gais, G. Hellmann, H. Günther, F. Lopez, H. J. Lindner, S. Braun, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1061–1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1025–1027; b) G. Raabe, H.-J. Gais, J. Fleischhauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4622–4630.

[5] a) H. J. Reich, M. D. Bowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8994–8995; b) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1489–1491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1469–1471; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7041–7042; d) H. J. Reich, K. J. Kulicke, *ibid.* **1995**, *117*, 6621–6622; e) *ibid.* **1996**, *118*, 273–274; f) R. W. Hoffmann, T. Rühl, J. Harbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, *725*–730; g) R. W. Hoffmann, M. Julius, F. Chemla, T. Ruhland, G. Frenzen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6049–6060; h) H. Ahlbrecht, J. Harbach, R. W. Hoffmann, T. Ruhland, *Liebigs Ann.* **1995**, *211*–216; i) R. W. Hoffmann, M. Klute, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 694–700; k) R. K. Dress, T. Rölle, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 673–677; l) R. W. Hoffmann, R. K. Dress, T. Ruhland, A. Wenzel, *ibid.* **1995**, *128*, 861–870; m) K. Brickmann, F. Hamblöch, E. Spolaore, R. Brückner, *ibid.* **1994**, *127*, 1949–1957.

[6] B. Kaiser, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 344–346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 323–325; b) siehe auch: T. Shinozuka, Y. Kikori, M. Asaoka, H. Takei, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 119–120.

[7] Zur Herstellung einer bei -78°C konfigurationsstabilen α -(Phenylselanylalkyl)magnesium-Verbindung durch kinetische Racematspaltung siehe: W. Klute, M. Krüger, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 633–638.

[8] (*S*)-7: Schmp.: 96°C ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ –1.64 (m, 12 H), 1.70 (d, 3 H), 3.72 (s, 2 H), 4.79 (q, 1 H), 7.20–7.40 (m, 5 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.0$ (CH_3), 24.8 (CH_3), 25.8 (CH_3), 44.0 (C), 60.9 (C), 76.7 (CH_2), 97.3 (C), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 129.0 (CH), 143.0 (C), 163.2 (C); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1610 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $[\alpha]_D^{25} = -133.1$ ($c = 1.22$, CH_2Cl_2 , $> 99\%$ ee); nach Zusatz von 40 Mol-% (+)-Eu(hfc), spaltete das tiefdriftverschobene Singulett der CH_2 -Gruppe des Oxazolidinrestes im 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum um $\Delta\delta = 0.03$ auf.

[9] Alle Experimente wurden auch mit dem racemischen Edukt *rac*-7 durchgeführt. Die Enantiomerenüberschüsse wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (300 MHz) durch Zusatz von 11 bis 56 Mol-% (+)-Eu(hfc)₃ oder (+)-Pr(hfc)₃ in 0.8 mL CDCl_3 bestimmt und mit den entsprechenden Spektren der Racemate verglichen. Da in der Regel bei den Proben der hoch enantiomerenangereicherten Verbindungen in den Shiftexperimenten nur das Signal eines Enantiomers auftrat, wurden die angegebenen Enantiomerenüberschüsse und Nachweisgrenzen durch Beimischung der racemischen Verbindungen bestätigt.

[10] Herstellung von (*R*)-6 durch enzymatische Hydrolyse des racemischen Acetats mit der Lipase Sambre II: K. Laumen, D. Breithoff, M. P. Schneider, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1459–1461.

[11] Deprotonierung von Monothiocarbamaten: a) *S*-Alkyl: P. Beak, P. D. Becker, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3855–3861; b) *S*-1-Alkenyl: D. Hoppe, L. Beckmann, R. Follmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 305–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 303–304.

[12] a) Röntgenstrukturanalyse von *ent*-9b ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{S}$), $M_r = 351.45$, $0.5 \times 0.35 \times 0.25 \text{ mm}^3$, $a = 6.225(1)$, $b = 12.754(1)$, $c = 23.029(1) \text{ \AA}$, $V = 1828.4(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.277 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 17.49 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 223 \text{ K}$, $\omega/2\theta$ -Scans, 2220 gemessene Reflexe ($+h$, $-h$, $-k$, $-l$), $\sin\theta/\lambda = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$, 2220 unabhängige und 2172 beobachtete Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, 224 verfeinerte Parameter, $R = 0.043$, $wR^2 = 0.121$, max. Restelektronendichte 0.57 (−0.27) $e \text{ \AA}^{-3}$, Flack-Parameter $-0.03(3)$, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert. b) Röntgenstrukturanalyse von *ent*-9c ($\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$), $M_r = 397.52$, $0.6 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$, $a = 9.931(1)$, $c = 18.842(2) \text{ \AA}$, $V = 1609.3(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.231 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 15.17 \text{ cm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur via φ -Scan-Daten ($0.895 \leq C \leq 0.999$), $Z = 3$, trigonal, Raumgruppe $P3_1$ (Nr. 144), $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 223 \text{ K}$, $\omega/2\theta$ -Scans, 6770 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $-l$), $\sin\theta/\lambda = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$, 2263 unabhängige und 2188 beobachtete Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, 259 verfeinerte Parameter, $R = 0.041$,

$wR^2 = 0.107$, max. Restelektronendichte 0.34 (-0.25) $e\text{\AA}^{-3}$, Flack-Parameter $0.02(2)$, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert. c) Röntgenstrukturanalyse von **ent-9d** ($\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{SSi}$), $M_r = 365.60$, $0.70 \times 0.50 \times 0.20 \text{ mm}^3$, $a = 11.501(2)$, $b = 7.914(2)$, $c = 11.599(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.21(2)$, $V = 1045.9(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{theor}} = 1.161 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 19.98 \text{ cm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur via φ -Scan-Daten ($0.831 \leq C \leq 0.999$), $Z = 2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 223 \text{ K}$, $\omega/2\theta$ -Scans, 4574 gemessene Reflexe ($\pm h, -k, \pm l$), $\sin \theta/\lambda = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$, 2294 unabhängige und 1964 beobachtete Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, 225 verfeinerte Parameter, $R = 0.065$, $wR^2 = 0.147$, max. Restelektronendichte 0.60 (-0.44) $e\text{\AA}^{-3}$, Flack-Parameter $\sim 0.01(3)$, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert. d) Alle Datensätze wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen. Folgende Programme wurden verwendet: MolEN zur Datenreduktion, SHELLS-86 zur Strukturlösung, SHELLXL-93 zur Strukturverfeinerung. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100446“ 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. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [13] Die Reproduzierung dieser Ergebnisse erfordert salzfrees sec-Butyllithium und hochreines, vor allem disulfidfreies 7; anderenfalls sind die Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse vermindernt.
- [14] Ein Experiment, bei dem das Ionenpaar (*S*)-**8** 1 h auf -2°C bis 0°C erwärmt wurde, lieferte nach dem Abfangen mit Chlorameisensäuremethylester das Produkt **ent-9b** in 58proz. Ausbeute mit 73% ee. Längere Reaktionszeiten bei 0°C sind nicht sinnvoll, da starke Zersetzung eintritt.

Darstellung und Struktur von $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]^{**}$

Silke Behrens, Marco Bettenhausen,
Andreas Eichhöfer und Dieter Fenske*

Die Herstellung von Nanoclustern und Kolloiden von II-VI-Verbindungen ist aufgrund ihrer großen abhängigen optischen und elektronischen Eigenschaften von Interesse. Wenn der Durchmesser der Teilchen den excitonischen Bohr-Radius des Materials unterschreitet, werden Größenquantisierungseffekte und ein im Vergleich zum Festkörper vergrößerter Bandabstand beobachtet.^[1,2,3] Physikalische Messungen an Clustermolekülen definierter Größe können daher zu einer exakten Interpretation der beobachteten Effekte beitragen. Dance und Mitarbeiter konnten bereits eine Reihe von Cadmiumchalkogenid-Clustern synthetisieren.^[4] Vor kurzem gelang uns durch Umsetzung von $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit PhSeSiMe_3 unter Halogensilan-Abspaltung die Synthese des größten in seiner Struktur gesicherten Cadmiumselenid-Clusters $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$.^[5] Diese Verbindung ist isostrukturell zu den von Herron und Weller charakterisierten Schwefel-Derivaten.^[6,7] Weitere Untersuchungen unter Anwendung dieses Syntheseprinzips führten nun zur Synthese und zur kristallstrukturanalytischen Charakterisierung der Cluster $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$ (**1**) und $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]$ (**2**) (Abb. 1, Abb. 2).^[8]

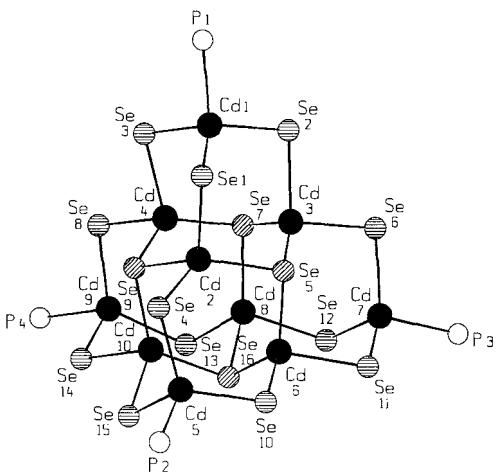


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die Phenylringe der SePh^- -Liganden (Se1, Se2, Se3, Se4, Se6, Se8, Se10, Se11, Se12, Se13, Se14 und Se15 (○)) sind nicht abgebildet. Se5, Se7, Se9 und Se16 (●) tragen keine Phenylgruppe.

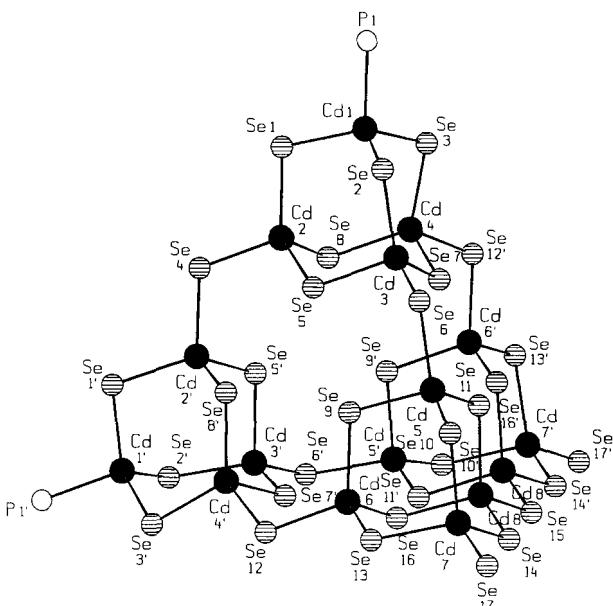
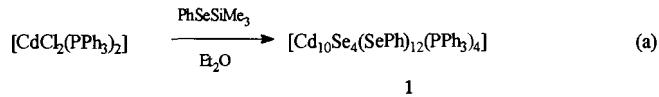


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall [12]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Phenylgruppen verzichtet.

1 entsteht bei der Umsetzung von $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit PhSeSiMe_3 (in Diethylether) in Form farbloser Kristalle [Gl. (a)].



1 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Kern des Clusters wird aus vier miteinander verbundenen adamantanologen Käfigen gebildet. Er stellt damit einen Ausschnitt aus der Sphalerit-Struktur dar, die auch im CdSe auftritt.^[9] Der $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_{16}\text{P}_4]$ -Clusterkern bildet ein Tetraeder mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von etwa 1.3 nm. Die Cd-Atome sind verzerrt tetraedrisch von den Se-Atomen der $\mu_2\text{-SePh}^-$ (Se1, Se2, Se3, Se4, Se6, Se8, Se10, Se11, Se12, Se13, Se14 und Se15)- und der $\mu_3\text{-Se}^{2-}$ (Se5, Se7, Se9 und

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. S. Behrens,
Dipl.-Chem. M. Bettenhausen, Dr. A. Eichhöfer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/661921
E-mail: behrens@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde innerhalb des SFB195 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMFT) unterstützt.