

über das neuartige Anion  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  **1**, das mit zwölf Metallatomen in kubooktaedrischer Anordnung nicht nur der bisher größte Cu-S-Cluster, sondern als erster isolierter  $\text{Cu}^1\text{-S}$ -Komplex mit ausschließlich Monosulfido-Liganden auch wegen seiner geschlossenen Käfigstruktur besonders interessant ist.

$[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  bildet sich nach der Umsetzung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{EtS}^\ominus$  (dreifacher Überschuß) in Methanol, anschließender Kühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  und Zugabe von  $\text{Li}_2\text{S}$ . Bei langsamer Erwärmung entsteht in Gegenwart von  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  ein orangefarbiger, feinkristalliner Niederschlag von  $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$  **2**, das aus Dimethylformamid als weinrote Nadeln erhalten werden kann.

Die Kristalle von **2** enthalten neben den Kationen  $\text{Ph}_4\text{P}^\oplus$  diskrete Anionen  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  mit idealisierter  $O_h$ -Symmetrie, deren Schwerpunkte kristallographische Inversionszentren besetzen. Die Struktur des Tetraanions **1** ist in Abbildung 1 gezeigt. Der in sich geschlossene Metall-Schwefel-Cluster hat annähernd die Form eines Würfels, dessen Ecken mit Schwefelatomen und dessen Kantenmitten mit Kupferatomen besetzt sind. Somit liegt eine zum Aufbau der  $\text{Cu}_8\text{S}_{12}$ -Zentren der achternigen  $\text{Cu}^1$ -Dithiolenkomplexe inverse Struktur vor.

Das Metallgerüst des  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ -Clusters leitet sich von der kubisch-dichtesten Kugelpackung des elementaren Kupfers ab, und zwar stellt es als Kubooktaeder den Ausschnitt von zwölf Metallatomen um ein nicht besetztes Zentrum dar (vgl. Abb. 2). Die Cu-Cu-Abstände in **1** haben Werte zwischen 2.774(1) und 2.950(1) Å, wobei der Mittelwert (2.845 Å) um ca. 0.3 Å größer ist als der entsprechende Wert von Cu-Metall.

Die Cu-Atome sind aus den idealisierten Positionen auf den Kantenmitten des  $\text{S}_8$ -Würfels leicht in Richtung zum (unbesetzten) Zentrum verschoben; deshalb sind die S-Cu-S-Strukturelemente nicht linear, sondern weisen am Cu-Atom Winkel zwischen  $166.87(7)$  und  $170.89(7)^\circ$  mit Cu-S-Bindungslängen zwischen 2.156(2) und 2.179(2) Å (Mittelwert 2.163 Å) auf.

Die an **2** beobachtete verzerrt-lineare Schwefelkoordination ist auch in den hochkonzentrierten Verbindungen  $\text{KCuS}$  (Cu-S 2.155 Å) und  $\text{CsCu}_3\text{S}_2$  (Cu-S 2.166 Å)<sup>[8]</sup> ver-

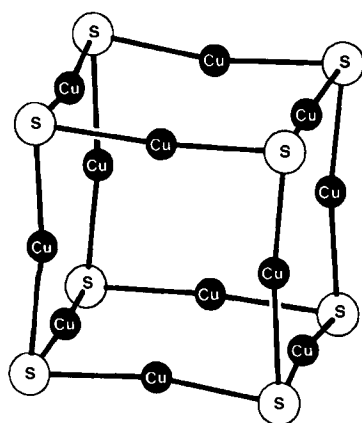


Abb. 1. Struktur des geschlossenen  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ -Clusters **1** im Kristall des Salzes **2** [monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 13.968(12)$ ,  $b = 25.710(23)$ ,  $c = 12.681(9)$  Å,  $\beta = 91.17(7)^\circ$ ,  $Z = 2$ ; Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scintillationszähler,  $2\theta$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ ,  $T = -130^\circ\text{C}$ , 7196 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4917 mit  $I > 1.96\sigma(I)$ ;  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.037$ ]. Abstandsbereiche: Cu...Cu 2.774(1) bis 2.950(1), Cu-S 2.156(2) bis 2.179(2) Å; Winkelbereiche: S-Cu-S  $166.87(7)$  bis  $170.89(7)^\circ$ ; Cu-S-Cu  $79.75(6)$  bis  $86.08(6)^\circ$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50753, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

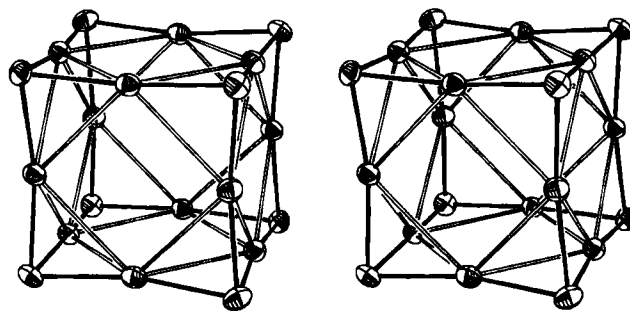


Abb. 2. Stereoskopische Projektion des geschlossenen  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ -Clusters **1** mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit,  $-130^\circ\text{C}$ ) und eingezeichnetem Metallkubooktaeder.

wirklicht. Sie ist bei den isolierten  $\text{Cu}^1\text{-S}$ -Clustern jedoch eher die Ausnahme, da hier in der Regel trigonal-planare oder tetraedrische Schwefelkoordinierungen auftreten. Weitere Beispiele für verzerrt-lineare  $\text{CuS}_2$ -Koordinierungen finden sich neben trigonalen  $\text{CuS}_2$ -Einheiten nur noch in den fünfkernigen Anionen  $[\text{Cu}_5(\text{S}t\text{Bu})_8]^\ominus$  und  $[\text{Cu}_5(\text{SPh})_7]^{2-}$ <sup>[9]</sup>. Die S-Atome in **1** sind über den Dreiecksflächen des Metall-Kubooktaeders zentriert und bilden  $\mu_3$ -S-Brücken mit Cu-S-Cu-Winkeln zwischen  $79.75(6)$  und  $86.08(6)^\circ$ . Obwohl  $(\mu_3\text{-S})\text{M}_3$ -Einheiten in der Übergangsmetall-Schwefel-Chemie als Grundelemente der  $[\text{M}_4\text{S}_4]$ -Cubanstruktur häufig beobachtet werden (vgl. z. B. <sup>[9]</sup>), ist  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  der erste Komplex, dessen Metallzentren ausschließlich von  $\mu_3$ -S-Liganden koordiniert sind. Das IR-Spektrum von **2** zeigt eine starke Cu-S-Valenzschwingungsbande bei  $382\text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 8. Dezember 1983 [Z 652]

- [1] K. Lerch in H. Sigel: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 13, Marcel Dekker, New York 1981, S. 299.
- [2] I. G. Dance, G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, *Polyhedron* 2 (1983) 1031, zit. Lit.
- [3] E. H. Griffith, G. W. Hunt, E. L. Amma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 432.
- [4] I. G. Dance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 68; *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 2195.
- [5] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 314.
- [6] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Abstr. Pap. 29th IUPAC Congr., Köln 1983*, S. 30.
- [7] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, unveröffentlicht.
- [8] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 711; C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 463 (1980) 65.
- [9] C. D. Garner in B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, S. 265.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur (8. März 1984): Kürzlich wurde der Dreikernkomplex  $[\text{Cu}_3(\text{S}_6)]^{3-}$  beschrieben: A. Müller, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta Lett.* 77 (1983) 187; mit  $[\text{Cu}_7(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4\text{Se}]^{2-}$  gelang uns inzwischen die Synthese des ersten Cu-S-Siebenkernkomplexes.

### Chirale Elektronentransferverbindungen: Bi-naphtho[2,3-a]azulenchinon und Bi-naphtho[2,3-a]azulenhydrochinonderivate durch oxidative Kupplung\*\*

Von Johann Bindl, Georgios Pilidis und Jörg Daub\*

Acenazulendione wie das Naphthoazulenchinon **1** assoziieren bei der elektrochemischen Reduktion in aproti-

[\*] Prof. Dr. J. Daub, J. Bindl, Dr. G. Pilidis  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF unterstützt. Dr. T. Burgemeister danken wir für die NMR-Spektren und für Hinweise bei der Spektrendiskussion.

schem Medium<sup>[1]</sup>. Die Assoziation lichtempfindlicher Verbindungen spielt eine wichtige Rolle beim Elektronentransfer in chemischen und biologischen Systemen; daher sind mehrfachfunktionalisierte und chirale Verbindungen mit der Struktureinheit **1** von Interesse. Das Racemat eines Acenazulendions wurde bereits beschrieben<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über Synthese und stereochemische Eigenschaften von Bi-naphthoazulenchinon- und -hydrochinon-derivaten<sup>[3]</sup>.

Reduktion von **1** mit Natriumdithionit in alkalischem Medium und anschließende Alkylierung mit Dimethylsulfat, Methoxymethylchlorid bzw. (-)-3-Menthylloxymethylchlorid<sup>[4]</sup> ergibt in guten Ausbeuten die substituierten Azulene **2a**, **2b** bzw. **2c**<sup>[5]</sup>. Bei der oxidativen Kupplung von **2a** wird ausschließlich die Tetramethoxy-Verbindung **3a** gebildet. Die Oxidationen von **2b** und **2c** führen zu Produktgemischen (Tabelle 1).

**4c** liegt als Diastereomergemisch mit der Zusammensetzung 65:35 (*de*=30%) vor (durch Integration der OCH<sub>2</sub>-Absorptionen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestimmt). Die Verknüpfung bei der Oxidation von **2** findet in allen Fällen nur an C-11 statt<sup>[6]</sup>. Die Bildung von Produktgemischen bei der Oxidation von **2b** und **2c** macht die leichte oxidative Abspaltung der Acetal-Schutzgruppen deutlich, wobei der größere Menthylrest offensichtlich die Dimerisierung erschwert.

Bei der säurekatalysierten Abspaltung der Methoxymethyl-Gruppen in **3b** (Tetrahydrofuran, Isopropylalkohol,

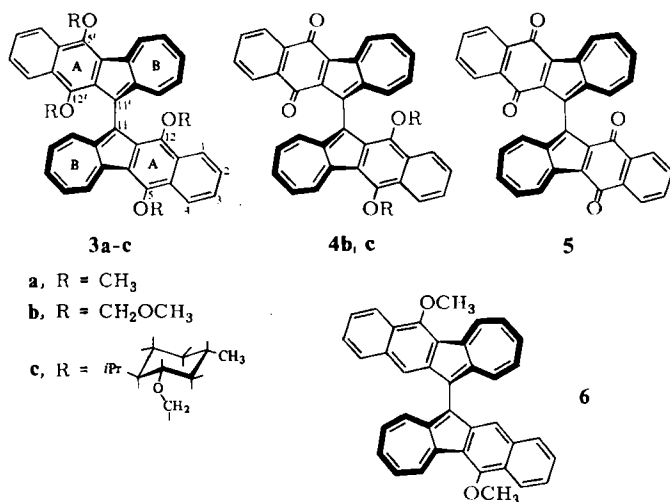
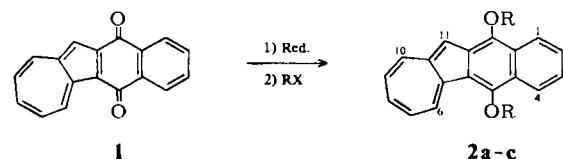


Tabelle 1. Produktzusammensetzung bei der Oxidation von **2a-c**. Die Verbindungen **1**, **3**, **4** und **5** wurden chromatographisch getrennt [5].

Edukt, Reaktionsbedingungen	Umsatz [%]	Ausbeute [%] [a]			
		1	3	4	5
<b>2a</b> , FeCl <sub>3</sub> in DMF [b], 20 h, RT	90	—	90	—	—
<b>2b</b> , PCC [b] in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40 min, 0°C	100	9	34	30	Spuren
<b>2c</b> , PCC [b] in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 4 h, RT	55	32	Spuren	14	Spuren

[a] Bezogen auf umgesetztes Edukt. [b] DMF = Dimethylformamid, PCC = Pyridiniumchlorochromat.

HCl) und anschließenden Oxidation mit Luftsauerstoff wird ebenfalls zunächst das Dion **4b** erhalten. Bei längerer Reaktionsdauer entsteht ausschließlich das äußerst empfindliche Bisdion **5**<sup>[5]</sup>.

Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3a** und **3b** weisen auf die ausgeprägten intramolekularen Wechselwirkungen hin: Im 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3a** sind bei -70°C sämtliche Signale und bei +30°C noch die der Ringprotonen stark verbreitert. Normale Linienbreiten treten erst oberhalb +60°C auf (Abb. 1). Die 5,5'-Bismethoxyverbindung

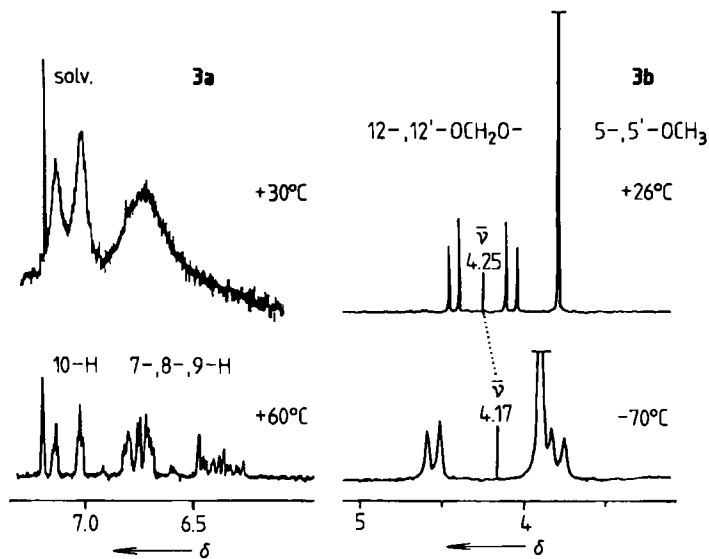
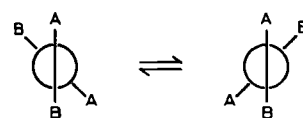


Abb. 1. Ausschnitte der 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (in CDCl<sub>3</sub>) von **3a** und **3b** bei verschiedenen Temperaturen. **3b**:  $\nu_A = 4.08$ ,  $\nu_B = 4.42$ ,  $J_{AB} = 5.7$  Hz.

**6** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bis -80°C keine vergleichbare Linienverbreiterung<sup>[7]</sup>. In **3b** geben die Protonen von zwei der vier Methylengruppen bis zur obersten Meßtemperatur von 152°C ein AB-Spektrum (Abb. 1). Wir weisen diese Banden den „inneren“, an C-12 und C-12' gebundenen Methoxymethylgruppen zu. Bei **4b** wird Gleiches beobachtet. Zudem sind die chemischen Verschiebungen  $\nu_A$  und  $\nu_B$  von **3b** temperaturabhängig.

Die spektralen Daten von **3a** und **3b** sind ein Beweis für die hohe „Racemisierungsschwelle“, die stabile Enantiomere erwarten läßt<sup>[8]</sup>; wegen der extrem schlechten Löslichkeit gelang die Racemattrennung noch nicht. Die DNMR-Spektren von **3a** und **6** weisen auf eine zusätzliche Einschränkung der Rotation um die C(12)-O und C(12')-O-Bindung hin. Die „verdillte“ Anordnung der beiden Azulenchinonhälften in **5** (siehe Schema 1) kann aus den Elektronenspektren abgeleitet werden: Neben ei-



Schema 1. Atropisomerie der chiralen Binaphthoazulene. Definition für A, B siehe 3.

ner schwachen bathochromen Verschiebung der beiden langwelligen Absorptionsbanden in **5** im Vergleich zu **1** wird über den gesamten Meßbereich etwa eine Verdoppelung der Extinktionskoeffizienten gefunden (Abb. 2).

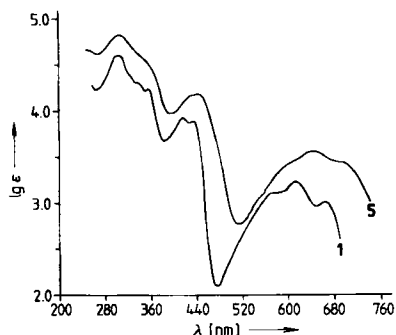


Abb. 2. Elektronenspektren von 1 und 5.

Eingegangen am 28. November 1983,  
in veränderter Fassung am 3. Februar 1984 [Z 634]

- [1] M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 198.
- [2] J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2408.
- [3] J. Bindl, J. Daub, teilweise vorgetragen beim 29. IUPAC-Kongreß, Köln 1983.
- [4] K. A. Andrianov, A. A. Mamedov, L. M. Volkova, E. I. Klabunovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1969, 2305; *Chem. Abstr.* 72 (1970) 43 888 z.
- [5] **2a**: Schwarze Nadeln; Fp = 148–149°C; IR (KBr): 1610, 1570 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.02 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.08 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.17–6.87 (m, 3H, H-7, 8, 9), 7.18 (s, 1H, H-11), 7.26–7.67 (m, 3H), 8.26–8.42 (m, 3H).—**2b**: Blaugrünes Öl; IR (Film): 1610, 1600, 1575 cm<sup>-1</sup>.—**2c**: Blaugrüner Feststoff; Fp = 57–59°C; IR (Film): 1610, 1565 cm<sup>-1</sup>.—**3a**: Schwarze Kristalle; Fp = 297–298°C; IR (KBr): 1610, 1590, 1570 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 60°C): δ = 3.26 (s, 6H, 12-OCH<sub>3</sub>, 12'-OCH<sub>3</sub>), 4.22 (s, 6H, 5-OCH<sub>3</sub>, 5'-OCH<sub>3</sub>).—**3b**: Schwarze Kristalle; Fp = 187.5–188.5°C; IR (KBr): 1610, 1595, 1575 cm<sup>-1</sup>.—**4b**: Schwarze Nadeln; Fp = 254–256°C; IR (KBr): 1655, 1630, 1585, 1570 cm<sup>-1</sup>.—**4c**: Moosgrüner Feststoff; Fp = 70–72°C; IR (KBr): 1660, 1630, 1590, 1570 cm<sup>-1</sup>.—**5**: Grünbraune Kristalle; Fp > 300°C; IR (KBr): 1660, 1635, 1590, 1575 cm<sup>-1</sup>.
- [6] Synthesen fünfringverknüpfter Biazulene: R. Hagen, E. Heilbronner, P. A. Straub, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 45; M. Pailer, H. Lobenwein, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 1558; T. Morita, K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 1144.
- [7] **6** [Schwarze Kristalle; Fp = 259–261°C; IR (KBr): 1610, 1595, 1570 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.27 (s, 6H, 5-OCH<sub>3</sub>, 5'-OCH<sub>3</sub>), 7.69 (s, 2H, H-12, 12')] wurde aus **1** durch Reduktion mit HI/HOAc, Alkylierung mit Me<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>/NaOH und anschließende oxidative Kupplung (FeCl<sub>3</sub>/DMF) synthetisiert.
- [8] Vgl. auch A. Tajiri, M. Fukuda, M. Hatano, T. Morita, K. Takase, *Angew. Chem.* 95 (1983) 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 870; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1283.

#### 4H-1,4-Oxazocin, ein planar-diatropes 10π-Dihetero[8]annulen?\*

Von Bernhard Zipperer, Dieter Hunkler, Hans Fritz,  
Grety Rihs und Horst Prinzbach\*

In der Chemie der π-Elektronen-reichen Heteroannulene<sup>[1]</sup>, wie z. B. der mit dem 10π-Cyclooctatetraen-Dianion **1** iso-π-elektronischen 1,4-Diheterocine **2**, ist die Analyse des Heteroatomeinflusses auf die Moleküleigenschaften noch immer ein aktuelles Thema<sup>[2]</sup>. Für das 1,4-Dihydro-1,4-diazocin **3** wurde folgender Zusammenhang zwischen N-Substitution und Molekülbau nachgewiesen: **3** ist planar mit einem delokalisierten 10-Elektronen-System für

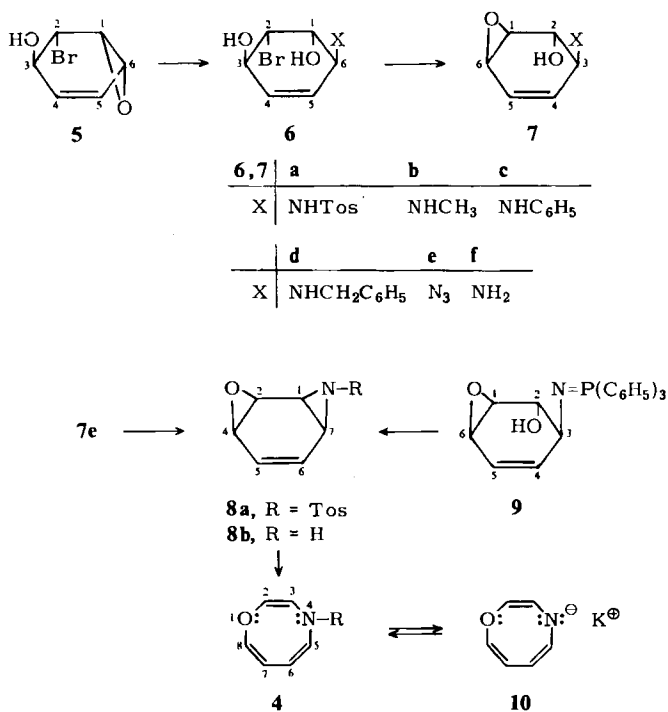
[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, B. Zipperer, Dr. D. Hunkler  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg  
Prof. Dr. H. Fritz, G. Rihs  
Ciba-Geigy AG, CH-4051 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

R = H (Donor) und getwistet mit einem lokalisierten 10-Elektronen-System für R = SO<sub>2</sub>R (Acceptor)<sup>[3,4]</sup>. Wir zeigen hier, daß auch im 4H-1,4-Oxazocin-Gerüst **4** mit dem zur n-Elektronendelokalisierung weniger bereiten O-Atom im Ring<sup>[2]</sup> ein derartiger Zusammenhang zwischen N-Substitution und Molekülstruktur besteht.



Für das kürzlich beschriebene N-Tosyl-1,4-oxazocin **4a**<sup>[5]</sup> bestätigt die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1 oben)<sup>[6]</sup> die aufgrund der NMR-Daten erwartete nichtplanare, sehr unregelmäßige und auch um die C=C-Bindungen erheblich verdrehte Konformation. Donorsubstituierte Derivate und die Stammverbindung **4b** wurden zuerst über die für **4a** ausgearbeitete Route (**5** → **6** → **7** → **8** → **4**) angestrebt. **5** addiert in der Tat N-Nucleophile wie Methylamin, Anilin, Benzylamin und Natriumazid (Methanol, ZnSO<sub>4</sub>, Raum-



	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>		<b>g</b>
R		Tos		H		D		CH <sub>3</sub>
	<b>h</b>		<b>i</b>		<b>j</b>			
R		CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN		CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	<b>k</b>		<b>l</b>		<b>m</b>			
R		CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

temp., 1–2 d) – ohne Nebenreaktionen, z. B. durch S<sub>N</sub>2'-Substitution – an der allylischen Epoxidposition zu den Konduit-Derivaten **6b–6e** (80–95%, J<sub>1,2</sub> = 2–2.5, J<sub>2,3</sub> = 5.5–6.5, J<sub>6,1</sub> = 4.5–5.5 Hz, durchweg hoher 1e,2a,3a,6e-Anteil)<sup>[7]</sup>. Bei der Umsetzung von **6b–6d** mit Basen wie Diazabicycloundecen (DBU) und Kalium-tert-butylalkoholat in Tetrahydrofuran (THF) oder Natriummethanolat in Methanol (–30 bis +50°C)<sup>[5]</sup> wird indes unter verschiedenen Bedingungen bei jeweils raschem Umsatz nur Polymerisation beobachtet.

Komplikationen traten auch beim Versuch auf, das cis-Oxa,aza-bis-σ-homobenzol **8b** (und **4b**) aus dem in