

beobachtet. Die Regeln von Kaptein<sup>[5]</sup> lassen vermuten, daß **2** über ein Singulett-Diradikal **5a** cyclisiert, was mit früheren Ergebnissen für acyclische Endiine gut übereinstimmt<sup>[6]</sup>. Das Carbonat **7**, ein kristalliner Feststoff (Abb. 1B), interessierte uns, weil wir annahmen, daß der zweite Ring als „Sperrvorrichtung“ die Cycloaromatisierung verhindern würde. Tatsächlich erwies sich **7** bei 100 °C für mehrere Stunden als völlig stabil.

Das Dion **4** wurde in Gegenwart von 1,4-Cyclohexadien UV-Strahlung ausgesetzt, um das Sauerstoff- und Kohlenstoff-zentrierte „Mehrfachsprengkopf“-Tetradiradikal **10** als potentiell stark DNA-schädigende Spezies herzustellen. Es wurden jedoch keine Produkte gebildet, wie sie von **10** zu erwarten gewesen wären. Statt dessen wurden die neuen Dihydroperoxide **8** und **9** in 10 bzw. 22% Ausbeute isoliert. Dieselben Umwandlungen erfolgten auch, allerdings weniger sauber, bei der Thermolyse in Gegenwart von Wasserstoffatom-Donoren. Höchst faszinierend ist die Vorstellung, daß als Zwischenprodukt ein Dioxeten<sup>[7]</sup> auftreten könnte, welches vermutlich ein Äquivalent Ethendion<sup>[8]</sup>, eventuell in Form von zwei Kohlenmonoxid-Molekülen<sup>[9]</sup>, eliminierte.

Die Verbindungen **2** und **3** wirkten signifikant DNA-spaltend, wenn sie mit  $\Phi$ X174-DNA bei pH 8.5 und 50 °C inkubiert wurden (Abb. 2). Das Dion **4** schädigte die DNA unter



Abb. 2. Wechselwirkung von Überhelix-DNA mit den Endiinen **2–4**, **8** und **9**.  $\Phi$ X174-DNA wurde jeweils 48 h bei 50 °C mit dem Endiin in Pufferlösung (50 mM Tris-HCl, pH 8.5) inkubiert und dann elektrophoretisch analysiert (1 % Agarose-Gel, Färbung mit Ethidiumbromid). Spur 1: nur DNA; Spur 2: DNA + *cis*-Diol **3** (5000 µM); Spur 3: DNA + *trans*-Diol **2** (5000 µM); Spur 4: DNA + Dion **4** (5000 µM); Spur 5: DNA + *trans*-Endiin **8** (5000 µM); Spur 6: DNA + *cis*-Endiin **9** (5000 µM). I–III stehen für Form-I-, Form-II- bzw. Form-III-DNA.

den gleichen Bedingungen nur wenig, während die Hydroperoxide **8** und **9**, wie erwartet, stark DNA-spaltend wirkten. Aufgrund der Chemie dieser Systeme nehmen wir an, daß die zehngliedrigen cyclischen Endiine **2** und **3** durch Cyclisierung zu einem aromatischen Diradikal DNA-spaltend werden, die offenkettigen Endiine **8** und **9** jedoch vermutlich über einen vollkommen anderen Mechanismus wirken, der die Bildung von Sauerstoff-zentrierten Radikalen einschließt.

Wir beschrieben hier einen hochkonvergenten Zugang zu konjugierten cyclischen Endiinen, einige faszinierende stereochemische Effekte von starren, zehngliedrigen Ringsystemen, die Einführung neuer „Sperrvorrichtungen“ zur Stabilisierung labiler Endiine und die DNA-Spaltung durch eine Anzahl neuer Endiine.

Eingegangen am 19. März 1992 [Z 5250]

[1] Neuere Übersichten: K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387; M. D. Lee, G. A. Ellestad, F. B. Borders, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 235.

[2] Für die Planung und Synthese der ersten monocyklischen, zehngliedrigen Endiine, die DNA spalten, siehe K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4866; K. C. Nicolaou, Y. Ogawa, G. Zuccarello, H. Kataoka, *ibid.* **1988**, *110*, 7247.

[3] Für eine theoretische Diskussion des Einflusses von Substituenten an der Brücke zwischen den Endiinenden siehe: J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5267.

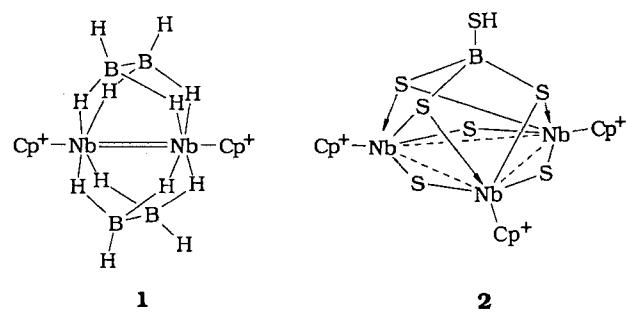
- [4] Der Dialdehyd **1** wurde auf zwei Wegen hergestellt – zum einen aus 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, zum anderen aus Acetessigsäuremethylester und (*Z*)-1,2-Dichlorethen.
- [5] R. Kaptein, *J. Chem. Soc.* **1971**, 732.
- [6] T. P. Lockhart, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4091.
- [7] Ein ähnliches Dioxetensystem wurde früher schon von Turro et al. postuliert: N. J. Turro, V. Ramamurthy, K.-C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6758.
- [8] Die Existenz von Ethendion ist strittig, siehe M. B. Rubin, A. Patyk, W. Sander, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6641; D. M. Birney, J. A. Berson, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1561; G. P. Raine, H. F. Schaefer III, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 194; zit. Lit.
- [9] Für Literatur über die Photochemie von  $\alpha$ -Diketonen siehe M. B. Rubin, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1969**, *13*, 251; G. E. Gream, J. C. Paice, C. C. R. Ramsay, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1671.

## Die Reaktion von $[\text{Cp}_2^+ \text{Nb}_2(\text{B}_2\text{H}_6)_2]$ ( $\text{Cp}^+ = \eta\text{-EtMe}_2\text{C}_5$ ) mit Schwefel: Stabilisierung des Tetrathioboratoliganden in neuartigen Sulfidoniobclustern

Von Henri Brunner, Günther Gehart, Bernd Nuber, Joachim Wachter\* und Manfred L. Ziegler†

Die Strukturchemie von binären Bor-Schwefel-Verbindungen zeichnet sich durch die Bildung von isolierten oder zu Ketten verknüpften Ringen aus, in denen Bor gewöhnlich die Koordinationszahl drei hat<sup>[1]</sup>. Relativ selten ist dagegen Koordinationszahl vier. Tetrathioborate mit eckenverknüpften  $\text{BS}_4$ -Tetraedern liegen in den Schichtstrukturen von Schwermetallthioboraten vor<sup>[1]</sup>. Monomere Verbindungen  $\text{M}[\text{H}_n\text{B}(\text{SH})_{4-n}]$  ( $n = 0$ –3) konnten dagegen nur spektroskopisch in Lösung in Form ihrer Alkalimetallsalze nachgewiesen werden, da sie leicht polymerisieren<sup>[2]</sup>. Als Liganden konnten Tetrathioborate in der Organometallchemie bisher noch nicht beobachtet werden. Wir berichten nunmehr erstmals über einen dreizähnigen, dreifach verbrückenden Tetrathioboratoliganden.

Als Edukt wurde der chemisch überraschend stabile Di-boranatokomplex **1** gewählt, dessen Synthese zwar vor bereits zehn Jahren, allerdings ohne Angabe von Details, erwähnt<sup>[3]</sup>, aber erst von uns in bezug auf Bildungsweise, Struktur und spektroskopische Eigenschaften systematisch untersucht wurde<sup>[4]</sup>. Charakteristisch für **1** sind zwei im freien Zustand nicht stabile  $\text{B}_2\text{H}_6$ -Dianionen, die als Brücken senkrecht zur (formalen) Nb-Nb-Doppelbindung angeordnet sind. Die Umsetzung von **1** mit Schwefel in Decan bei 170 °C liefert in Ausbeuten bis zu 26% den neutralen, diamagnetischen Komplex **2**. Die Siedetemperatur von *o*-Xylo-



[\*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, G. Gehart  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg  
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. M. L. Ziegler†  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

(144 °C) ist die tiefste Temperatur, bei der **2** noch gebildet wird, jedoch dominiert unter diesen Bedingungen die Herstellung von Komplex **3** (20–45 % Ausbeute), der sich von **2** durch ein zusätzliches S-Atom unterscheidet. Elementaranalysen und FD-Massenspektren legen für **2** und **3** die Stöchiometrie  $[Cp^+ Nb_3S_nBH]$  ( $n = 7, 8$ ) nahe. Die IR-Spektren enthalten schwache Absorptionen bei 2560 (**2**) oder 2550  $\text{cm}^{-1}$  (**3**);  $\nu_{\text{SH}}$ -Banden in einem ähnlichen Bereich liegen in Dorganoborsulfanen<sup>[15]</sup> vor. Interessante Einblicke in die unterschiedlichen Symmetrieverhältnisse von **2** und **3** gewähren die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Während in **2** alle  $Cp^+$ -Liganden äquivalent sind, sind sie in **3** in ein 2:1-Verhältnis aufgespalten. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **2** zeigt ein scharfes Signal bei  $\delta = 1.9$  ( $h_{1/2} = 20$  Hz)<sup>[16]</sup> und liegt damit in einem ähnlichen Bereich ( $\delta = -0.6$ ) wie für  $[\text{B}(\text{SH})_4]^-$  beobachtet<sup>[22]</sup>.

Eine Kristallstrukturanalyse konnte bisher nur von **2**<sup>[7]</sup> durchgeführt werden (Abb. 1). Demnach besteht das Mole-

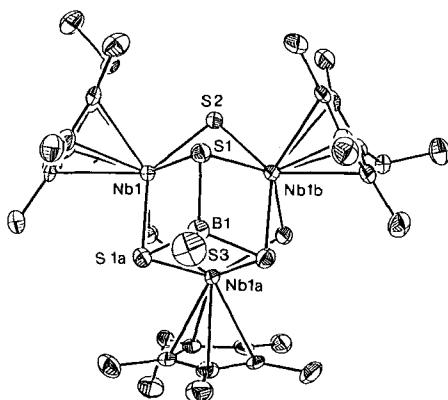


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Nb1-S1 2.554(4), Nb1-S2 2.396(4), Nb1-Nb1a 3.157(3), S1-B1 1.929(10), S3-B1 1.884(22); S1-Nb1-S1a 72.5(1), S1-Nb1-S2 80.7(1), Nb1-S1-Nb1b 76.5(1), Nb1-S2-Nb1b 82.7(1), Nb1-S1-B1 90.8(5), S1-B1-S1a 102.8(7), S1-B1-S3 115.5(6).

kül aus einem gleichseitigen  $\text{Nb}_3$ -Dreieck, dessen Kanten von den Ecken eines  $\text{BS}_4$ -Tetraeders überspannt werden. Die Sulfidoliganden verbrücken die Nb-Nb-Kanten an der „Unterseite“ des Moleküls. Der von  $\text{B}(\text{SH})_4^-$  abgeleitete, dreifach metallsubstituierte Ligand ist über normale Nb-S-Abstände an die  $\text{Nb}_3$ -Einheit gebunden (im Mittel 2.554(4)  $\text{\AA}$ ). Dagegen sind die Nb-S-Abstände zu den  $S^{2-}$ -Brücken ca. 0.16  $\text{\AA}$  kürzer, auch kürzer als die bisher in Cyclopentadienylsulfidoniobkomplexen gefundenen Werte<sup>[8]</sup>. Während die mittleren B-S-Abstände vergleichbar zu den in  $\text{BS}_4$ -Tetraedern ermittelten Werten sind, weichen die Winkel an B1 um  $\pm 6^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Lokalisierung des Protons an S3 ist wegen einer Fehlordnung um die dreizähliges Achse durch B1-S3 nicht möglich. Auffällig ist die Organisation der Moleküle in der säulenförmigen Elementarzelle ( $c$  hat knapp 100  $\text{\AA}$ !) zu Schichten, die aus gegenüberliegenden  $\text{BS}_4$ -Tetraedern so aufgebaut sind, daß sich die B1-S3-Vektoren parallel zur dreizähliges Achse ordnen und sich sämtliche S3-Atome in einer Ebene befinden. In angrenzender Schicht der S3-Atome sind fehlgeordnete Solvensmoleküle ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) (Abb. 2). Die kürzesten intermolekularen Kontakte zwischen Nicht-H-Atomen der einzelnen Moleküle liegen nicht unter 4.0  $\text{\AA}$ .

Besonderes Merkmal von **2** ist der dreizähliges Tetrathioboratoligand, der als 12e-Donor wirkt. Addiert man hierzu die insgesamt 30e der Cyclopentadienyl- und Sulfidoliganden und die 2e des  $\text{Nb}_3^{13+}$ -Kerns, so erhält man für **2** insgesamt 44 Valenzelektronen. Damit ist **2** isoelektronisch

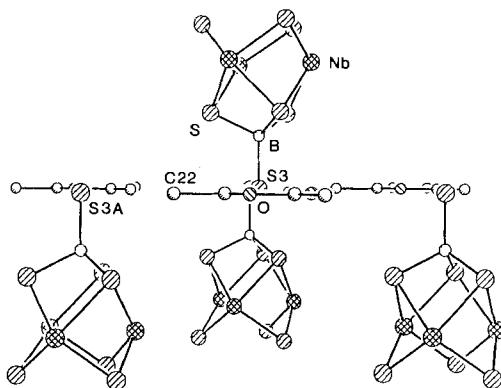


Abb. 2. Ausschnitt aus der Elementarzelle von **2** mit Blick senkrecht auf die trigonale Achse. Es sind symmetrierelevante gegenüberliegende Moleküle ohne die  $Cp^+$ -Liganden abgebildet; die fehlgeordneten Ethermoleküle sind in der Seitenansicht dargestellt. Ausgewählte Abstände: S3...S3A 6.98, S...C22 4.02, S3...C22 4.67  $\text{\AA}$ .

zu  $[\text{Cp}_3^*\text{Nb}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-O}_3)]^+$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ )<sup>[9]</sup>, was sich vor allem auf die Nb-Nb-Bindungen auswirkt: Aus an  $[\text{Cp}_3^*\text{Re}_3(\mu\text{-O})_6]^{2+}$ <sup>[10]</sup> durchgeföhrten MO-Rechnungen<sup>[11]</sup> wurde abgeleitet, daß das energetisch niedrigste Clusterorbital ( $1a_1$ -Symmetrie) stark bindenden Charakter haben und über den Nb-Dreiring delokalisiert sein soll. Die Besetzung mit den beiden Elektronen des  $\text{Nb}_3^{13+}$ -Kerns führt zur Bildung von gleichberechtigten M-M-Bindungen der formalen Bindungsordnung 2/3. Diese findet ihren Ausdruck in Nb-Nb-Abständen von 3.157(3)  $\text{\AA}$  im Grenzbereich bindend/nichtbindender Wechselwirkungen<sup>[9, 12]</sup>.

Fraglich ist die Struktur von **3**. Legt man das Gerüst von **2** zugrunde, so muß das achte S-Atom so angeordnet sein, daß nur mehr zwei  $Cp^+$ -Liganden äquivalent sind. Denkbar wären dann, wie in mehrkernigen Cyclopentadienylsulfidoniobkomplexen,  $\mu_3$ -S- oder  $S_2$ -Liganden in all ihrer Koordinationsvielfalt<sup>[8]</sup>. Versuche, **2** und **3** durch gezielte S-Abspaltung bzw. S-Zufuhr ineinander umzuwandeln, waren bislang erfolglos.

### Experimentelles

Die violette Lösung aus 391 mg (0.72 mmol) **1** und 372 mg (1.45 mmol) **S<sub>8</sub>** in 50 mL Decan wird 15 h refluxiert, wobei sich die Farbe bereits nach 1 h nach rotbraun ändert. Nach dem Abdestillieren des Decans nimmt man den Rückstand in Toluol auf und filtrierte die Suspension über  $\text{SiO}_2$ . Das rote Filtrat wird nunmehr an  $\text{SiO}_2$  (Säule 30 x 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol/Pentan 3:1 eluiert man der Reihe nach geringe Mengen einer noch unbekannten Verbindung, **3** (15 % Ausbeute) und **2** (18–26 %). Umkristallisieren erfolgt aus  $\text{Et}_2\text{O}$  (**2**) oder  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$  10:1 (**3**) und liefert analysenreine Substanzen (korrekte C,H,S-Analysen). **2**:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.6$  Hz, 9 H;  $\text{CH}_3$ ), 2.11 (s, 36 H;  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (q,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.6$  Hz, 6 H;  $\text{CH}_2$ ); FD-MS (Toluol)  $m/z$  962.6 ( $M^{+}$ ); **3**:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.6$  Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.6$  Hz, 6 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.09 (s, 12 H;  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, 12 H;  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 6 H;  $\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 6 H;  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (q,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.58 (q,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.6$  Hz, 2 H;  $\text{CH}_2$ ); FD-MS (Toluol):  $m/z$  994.1 ( $M^{+}$ ).

Eingegangen am 2. Dezember 1991 [Z 5046]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 141903-35-7; **2**, 141928-15-6; **2** ·  $\text{Et}_2\text{O}$ , 141928-16-7; **3**, 141928-17-8.

- [1] B. Krebs, *Angew. Chem.* 1983, 95, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 113.
- [2] H. Binder, H. Loos, K. Dermentzis, H. Borrman, A. Simon, *Chem. Ber.* 1991, 124, 427; K. Wolfer, Dissertation, Universität Stuttgart, 1985.
- [3] J. E. Bercaw in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Band 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, 1982, S. 765, zitiert als persönliche Mitteilung; V. C. Gibson, J. E. Bercaw, W. J. Burton, Jr., R. D. Sanner, *Organometallics* 1986, 5, 972.

- [4] H. Brunner, G. Gehart, W. Meier, J. Wachter, B. Wrackmeyer, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [5] H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 181; W. Siebert, E. Gast, F. Riegel, M. Schmidt, *ibid.* **1975**, *90*, 13.
- [6] Wir danken Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, für die Durchführung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messung.
- [7] **2** kristallisiert in Form dunkleroter, sehr kleiner Oktaeder und enthält ein halbes Molekül Ether pro Formeleinheit. Die Auslösungen  $-h + k + l = 3n$  für  $(h, k, l)$  und  $l = 6n$  für  $(001)$  und die Anzahl der zu erwartenden Formeleinheiten führten zur rhomboedrischen Raumgruppe  $\overline{R\bar{3}c}$  ( $D\bar{3}d/6$ ). Die Gitterkonstanten sind auf der Basis von 18 Reflexen ( $4.0 < 2\theta < 23^\circ$ ) verfeinert zu  $a = 12.08(1)$ ,  $c = 99.77(6)$  Å,  $\gamma = 120^\circ$ ;  $V = 12608.5$  Å $^3$ ,  $Z = 12$ . Syntex-R3-Diffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ ),  $3.0 < 2\theta < 46.0^\circ$ ; 4223 gemessene Reflexe, davon 1359 mit  $I > 2.5\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt. Patterson- und Fouriermethoden, anisotrope Verfeinerung bis  $R = 0.062$ ,  $R_w = 0.047$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56281, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C7.
- [9] F. Bottomley, S. Karslioglu, *Organometallics* **1992**, *11*, 326.
- [10] W. A. Herrmann, R. Serrano, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 50.
- [11] P. Hofmann, N. Rösch, H. R. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4470.
- [12] F. Bottomley, P. N. Keizer, P. S. White, K. F. Preston, *Organometallics* **1990**, *9*, 1916; M. D. Curtis, J. Real, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3176.

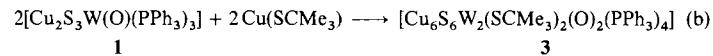
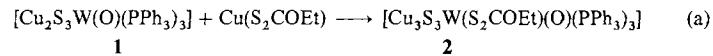
## Synthese eines cuban- und eines bicubanartigen Wolfram-Kupfer-Schwefel-Clusters aus dem schmetterlingsartigen Cluster $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{W}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>\*\*</sup>

Von Shaowu Du, Nianyong Zhu, Pengcheng Chen und Xintao Wu\*

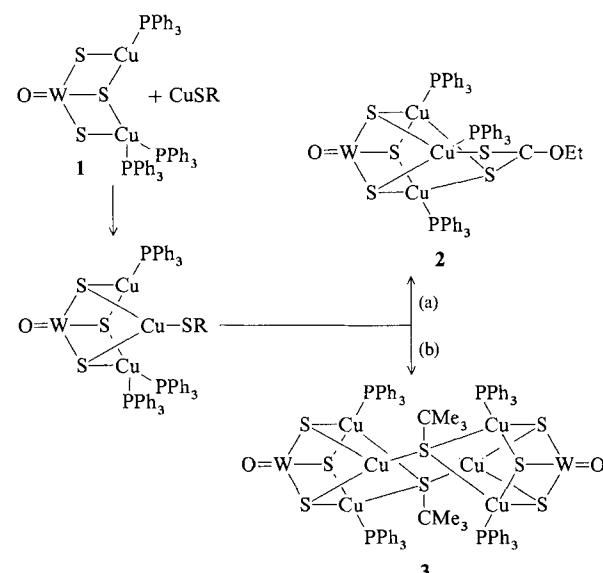
Die Tetrathiometallate  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  und  $[\text{WS}_4]^{2-}$ , die sich als nützliche und vielseitige Reagentien erwiesen haben<sup>[1]</sup>, spielen in der Bioanorganischen Chemie eine Schlüsselrolle<sup>[2, 3]</sup>. Da cuban- und bicubanartige Cluster  $\{\text{MoFe}_3\text{S}_4\}$ <sup>[4]</sup>,  $\{\text{NiFe}_3\text{S}_4\}$ <sup>[5]</sup> und  $\{\text{VFe}_3\text{S}_4\}$ <sup>[6]</sup> bzw.  $\{\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8\}$ <sup>[7]</sup> als Modelle für die aktiven Zentren einiger Enzyme dienen können, wurde ihnen in neuerer Zeit große Aufmerksamkeit gewidmet. Das Anion  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  wurde als der wirkungsvollste Antagonist des Kupfer-Metabolismus postuliert<sup>[3]</sup>. Die Komplexe von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  und  $[\text{WS}_4]^{2-}$  mit  $\text{Cu}^1$  wurden bereits Anfang der achtziger Jahre intensiv erforscht<sup>[1, 8]</sup>. Durch die Synthese von Clustern des Typs  $[\text{M}_3\text{CuS}_4]^{5+}$ <sup>[9]</sup> (aus den Clustern  $[\text{M}_3\text{S}_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}_4(\text{H}_2\text{O})]$ <sup>[1, 2]</sup>),  $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{S}_4]^{4+}$ <sup>[10]</sup> (aus den Komplexen  $[\text{M}_2\text{S}_4\text{-(SCH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{)}_2]^{2-}$ <sup>[13]</sup>) und  $[\text{MCu}_3\text{S}_3\text{X}]^{11+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) wurde inzwischen die Reihe von Mo-Cu-S- und W-Cu-S-Clustern mit cubanartiger Struktur vervollständigt. Wir berichten nun über den Einsatz des Heterometallclusters vom Schmetterlingstyp  $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{W}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$  **1**<sup>[14]</sup> in der gezielten Synthese von W-Cu-S-Clustern. Wegen der freien Elektronenpaare der Sulfidobrücke ist **1** gegenüber Komplexen mit freien Koordinationsstellen oder leicht substituierbaren Liganden sehr reaktiv.

Durch die Umsetzung äquimolarer Mengen von **1** und  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{COEt})$  konnte der cubanartige Cluster **2** erhalten wer-

den [Gl. (a)], und äquimolare Mengen von **1** und  $\text{Cu}(\text{SCMe}_3)$  lieferten den bicubanartigen Cluster **3** [Gl. (b)]. Beide Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>[15]</sup>.



Vorschläge für den Reaktionsablauf sind in Schema 1 zusammengefaßt. Vermutlich werden, abhängig vom eingesetz-



Schema 1. Möglicher Ablauf der Reaktionen (a) und (b).  $\text{R} = \text{CMe}_3, \text{C}(\text{S})\text{OEt}$ .

ten Thiolat, zwei unterschiedliche Wege beschritten: Ein einzähniger Thiolatoligand führt zur Dimerisierung des Eduktes und ergibt einen bicubanartigen Cluster; ein zweizähniger Dithiolatoligand bewirkt die Bildung eines cubanartigen Clusters. Diese Folgerungen wurden anschließend beispielweise durch die Synthese der Cluster  $[\text{Cu}_3\text{S}_3\text{W}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{Cu}_6\text{S}_6\text{W}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]$  und  $[\text{Cu}_6\text{S}_6\text{W}_2(\text{SCH}_2\text{CHMe}_2)_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]$  bestätigt.

Die Verbindung **2** kristallisiert in der Raumgruppe  $\overline{P\bar{1}}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Abbildung 1 zeigt eines der beiden unabhängigen Moleküle. Die Struktur ähnelt der des Clusters  $[\text{Cu}_3\text{S}_3\text{W}(\text{Cl})(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[11b]</sup>, nur daß das Chlorid-Ion durch den dreifach verbrückenden, zweizähnigen Dithiocarbonatoliganden  $\text{EtOCS}_2^-$  ersetzt ist. Desse Koordinationsweise ist ungewöhnlich<sup>[16]</sup>. Sie ist für Thiocarbamate des Typs  $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})\text{S}^-$  bekannt, z.B. in  $[\text{M}(\text{Pr}_2\text{mtc})_6]$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{[17a]}, \text{Ag}^{[17b]}$ ;  $\text{Pr}_2\text{mtc} = N,N\text{-Di-propylmonothiocarbamat}$ ), war jedoch bisher für Dithiocarbonate(1-) als Liganden nicht beschrieben worden<sup>[16]</sup>.

**3** kristallisiert in der Raumgruppe  $\overline{P\bar{1}}$  mit einem Molekül pro Elementarzelle (Abb. 2). Das kristallographische Inversionszentrum stimmt mit dem Inversionszentrum des Moleküls überein. Das Molekül besteht aus zwei cubanartigen  $[\text{Cu}_3\text{S}_3\text{W}(\text{SCMe}_3)(\text{O})(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten, die durch zwei dreifach verbrückende  $\text{SCMe}_3$ -Gruppen verknüpft sind. Diese Art der  $\mu_3$ -Koordination von  $\text{Me}_3\text{CS}^-$  ist in Organo-

[\*] Prof. X.-T. Wu, S.-W. Du, N.-Y. Zhu, P.-C. Chen  
Fuzhou Laboratory of Structural Chemistry  
Fujian Institute of Research on Structure of Matter  
Chinese Academy of Sciences  
Fuzhou, Fujian 350002 (China)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Structural Chemistry Research Laboratory des Fujian Institute of Research on Structure of Matter, der Chinese Academy of Sciences und der National Science Foundation of China gefördert.