

Über den Mechanismus der Photoreaktion **4**→**5** ist nichts bekannt. Soweit wir wissen, ist **5** das erste Orthoamid-Derivat der Oxalsäure mit dem Substitutionsmuster eines Hexaaminoethans.

Arbeitsvorschriften

4: 88 g (0.2 mol) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-ditosyl-*o*-phenylendiamin [3] werden in 80 mL konz. H₂SO₄ + 8 mL H₂O 5 h im Wasserbad erhitzt und dann in 300 mL Eiswasser gegossen [4]. Diese Lösung läßt man unter N₂ in 1 L NaOH (6 M) fließen und destilliert mit lichtgeschützter Vorlage unter N₂ das freie Amin mit Wasserdampf über. Wenn ca. 3 L Flüssigkeit übergegangen sind, gibt man unter kräftigem Rühren 19.2 g einer 30proz. wäßrigen Lösung von Glyoxal (0.1 mol) in die Amin-Wasser-Emulsion, die 48 h weiter gerührt wird. Man erhält nach Absaugen, Waschen mit H₂O und Trocknen 19 g (65%) Rohprodukt (Fp = 160–164°C) und nach dreimaligem Umkristallisieren aus 2-Propanol (1 g/50 mL) unter N₂ 14.3 g farblose Kristalle von **4**, Fp = 167–169°C. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.98 (s, 12 H, CH₃), 4.28 (s, 2 H, CH), 6.5–6.85 (m, 8 H, arom.). UV (C₆H₁₂): λ_{max}/nm (log ε) = 312 (4.11), 257 (4.14), 227 (4.81). Korrekte Elementaranalyse.

5: Im Rayonet-Reaktor wird eine Lösung von 1 g **4** in 1.3 L Cyclohexan p.a. unter N₂ 48 h lang mit 16 Lampen (λ = 254 nm) belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand chromatographisch aufgetrennt (Al₂O₃, Cyclohexan/Diisopropylether 3/1). Neben 520 mg nicht umgesetztem **4** erhält man nach Umkristallisieren aus Ethanol 53 mg (11%) farblose Kristalle von **5**, Fp = 272–273°C. MS: *m/z* 426 (*M*⁺). ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.7 (s, 18 H, CH₃), 6.5–6.85 (m, 12 H, arom.). UV (C₆H₁₂): λ_{max}/nm (log ε) = 316 (4.38), 310 (4.34), 250 (4.33, sh), 227 (4.99). Fluoreszenz: λ_{max} = 347 nm (Halbwertsbreite 50 nm). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 17. Oktober 1988 [Z 3012]

CAS-Registry-Nummern:

4: 13784-23-1 / **5**: 118894-97-6 / *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-ditosyl-*o*-phenylendiamin: 29627-62-1 / Glyoxal: 107-22-2.

[1] E. Tauer, K. H. Grellmann, E. Kaufmann, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3316.

[2] **5**·0.5 C₂H₅OH: kubisch, Raumgruppe Pa $\bar{3}$, *a* = 1677.6(5) pm, *V* = 4.7213 nm³, *Z* = 8, ρ_{ber} = 1.299 g cm⁻³, μ = 0.08 mm⁻¹ (MoKα); 6934 gemessene Intensitäten bis 2θ = 45°; 968 symmetrieeunabhängige Reflexe mit *F* > 3σ(*F*) zur Strukturlösung (SHELXS-86) und Verfeinerung (SHELX-76) eingesetzt; Nichtwasserstoffatome anisotrop und Wasserstoffatome als Reitermodell; *R* = 0.090, *wR* = 0.092, *w*⁻¹ = σ² + 0.0008 *F*². Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53369, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[3] Synthese nach H. Stetter, *Chem. Ber.* 86 (1953) 161.

[4] Hydrolyse nach G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.* 1955, 3308.

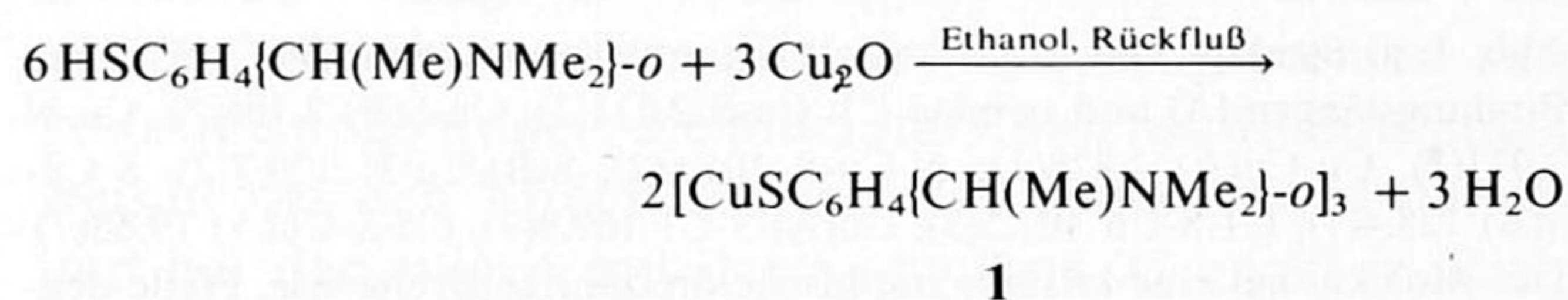
Ein neuartiges, trimeres, chirales Kupfer(I)-thiophenolat mit intramolekularer Koordination**

Von D. Martin Knotter, Gerard van Koten*, Hendrik L. van Maanen, David M. Grove und Anthony L. Spek

Bis heute sind erst wenige Strukturen von Kupfer(I)-thiophenolaten aufgeklärt worden; keine dieser Verbindungen enthielt potentiell chelatbildende Gruppen am Thiophenolatring^[1]. Wir berichten hier über Synthese und

Strukturaufklärung sowie die ungewöhnlichen Eigenschaften des Kupfer(I)-Komplexes **1**, dessen Thiophenolatliganden in *o*-Stellung jeweils mit einer 1-(Dimethylamino)ethylgruppe substituiert sind. Es war zu erwarten, daß durch intramolekulare Chelatbildung der chiralen CH(Me)NMe₂-Gruppe ein sechsgliedriger Metallacyclus entsteht; somit könnte der Komplex neue und interessante Eigenschaften aufweisen.

Enantiomerenreines 2-[(*R*)-1-(Dimethylamino)ethyl]thiophenol reagiert mit Cu₂O im Molverhältnis 2 : 1 in Ethanol in hoher Ausbeute zum Kupfer(I)-thiophenolat **1**.



Verbindung **1** ist ein gelber, luftempfindlicher Feststoff, der sich in den gängigen organischen Solventien löst. Nach kryoskopischen Befunden ist **1** trimer. Beim Umkristallisieren aus THF erhält man das kristalline Solvat **1**·THF, das bei 148°C unzersetzt schmilzt.

Der Komplex **1** wurde IR-, UV/VIS- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Im IR-Spektrum fehlt die SH-Bande des freien Thiols bei 2600 cm⁻¹. Im UV/VIS-Spektrum zeigt festes **1** ein Absorptionsmaximum bei 400 nm; **1**·THF weist ein Emissionsmaximum bei 556 nm auf. Die Kristalle zeigen Tribolumineszenz: Bei mechanischer Beanspruchung sind sogar bei hellem Tageslicht grüne Blitze sichtbar.

Das 200.13-MHz-¹H- und das 50.32-MHz-¹³C-NMR-Spektrum von solvensfreiem **1** in [D₈]Toluol sind temperaturabhängig. Bei 358 K zeigt das ¹H-NMR-Spektrum die Signale eines einzigen Thiophenolatliganden; aus den chemischen Verschiebungen geht hervor, daß die Aminogruppe nicht koordiniert ist^[2]. Bei tieferer Temperatur dagegen (233 K) sieht man vier Ligandenmuster im Intensitätsverhältnis 9 : 2 : 2 : 2, die von zwei trimeren Spezies im Verhältnis 3 : 2 herrühren. Die Hauptkomponente (Intensität 9) ist symmetrisch, die andere Komponente ist unsymmetrisch mit drei getrennten Ligandenmustern im Verhältnis 2 : 2 : 2. Die Anzahl der Methylsignale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum bei 233 K zeigt, daß in beiden Spezies die Stickstoffatome an Kupfer koordiniert sind.

Zum besseren Verständnis der Verhältnisse in Lösung bestimmten wir die Struktur von **1** an einem Kristall^[3], der aus einer THF-Lösung erhalten wurde (Abb. 1a).

Die Einheitszelle von **1** enthält zwei unabhängige trimere Moleküle und zwei fehlgeordnete THF-Moleküle. Jedes trimere Molekül hat einen zentralen sechsgliedrigen Cu₃S₃-Ring aus alternierenden Kupfer- und Schwefelatomen in Sessel-Konformation mit C₃-Symmetrie. Bei allen Thiophenolatliganden ist die Aminogruppe über das Stickstoffatom an ein benachbartes Kupferatom koordiniert; somit erreichen die Kupferatome trigonale (2S,1N) und die Schwefelatome tetraedrische Koordination (2Cu,1C_{aryl}, ein einsames Elektronenpaar). Die S-Arylgruppen sind äquatorial an den Cu₃S₃-Ring gebunden. Alle Chelatringe sind gleich. Die Kupfer-Schwefel- und die Kupfer-Kupfer-Abstände sind typisch für verbrückte Kupferverbindungen^[4]. Der Cu-N-Abstand ist kurz, aber noch im erwarteten Bereich.

Aus der C₃-Symmetrie und der äquatorialen Anordnung der Arylgruppen ergibt sich eine interessante Konsequenz: Der Cu₃S₃-Ring hat eine „offene“ S₃-Seite und eine Cu₃-Seite mit Cu···Cu-Abständen von 2.828(1) Å, die durch die organischen Gruppen abgeschirmt ist (Abb. 1b). Das

[*] Prof. Dr. G. van Koten, Drs. D. M. Knotter, H. L. van Maanen, Dr. D. M. Grove
Laboratory of Organic Chemistry,
Department of Metal-Mediated Synthesis, University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

Dr. A. L. Spek
Laboratory for Crystal and Structural Chemistry, University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise (A. L. S.) von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) und der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) gefördert.

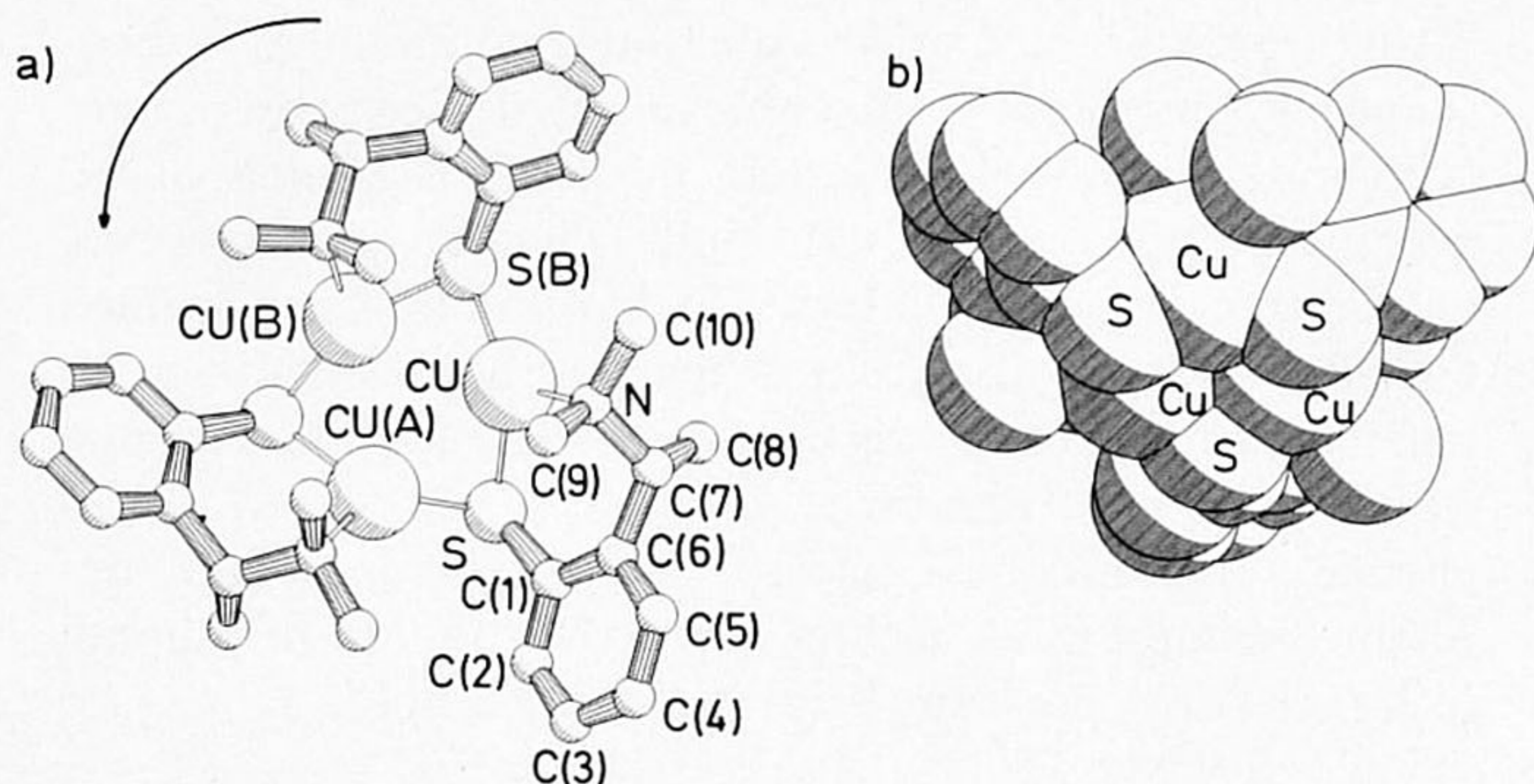


Abb. 1. a) Struktur von **1** im Kristall (ohne fehlgeordnetes THF). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu-S 2.231(2), Cu-S(B) 2.186(2), Cu-N 2.077(7), Cu-Cu(A) 2.828(1); N-Cu-S 101.6(2), S(B)-Cu-N 129.3(2), S-Cu-S(B) 128.4(1), C1-S-Cu 107.5(3), Cu(A)-S-C1 109.9(3), Cu-S-Cu(A) 79.63(7). Das Molekül hat eine kristallographische dreizählige Drehachse. Pfeile deuten die linksgängige Anordnung der „Chelat-Arme“ an. b) Kalottenmodell von **1** mit Blick auf die „offene“ S₃-Seite.

Molekül ist chiral. Die CH(Me)NMe₂-Gruppe des Liganden bildet eine linksgängige Schraube, in der die C-Methylgruppe axial zum Arylring angeordnet ist^[5]. Eine „rechtsgängige Schraube“ als Gegenstück konnten wir NMR-spektroskopisch nicht entdecken. Vermutlich ist diese Konformation – mit äquatorialer C-Methylgruppe – sterisch ungünstig.

Die Struktur von **1** im Kristall, in der alle Liganden äquivalent sind, scheint der Hauptkomponente in Lösung bei tiefer Temperatur zu entsprechen. Die unsymmetrische Verbindung, die mit der Hauptkomponente bei höherer Temperatur im Gleichgewicht steht, ist höchstwahrscheinlich ebenfalls trimer. Wir nehmen an, daß durch Inversion der Konfiguration an einem Schwefelatom die entsprechende Phenylgruppe in eine axiale Position relativ zum Cu₃S₃-Ring gerät. Diese Diastereomerisierung, die man ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet, verläuft wahrscheinlich intramolekular, denn weder die kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse noch das bei tiefen Temperaturen ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnis sind konzentrationsabhängig. Bei Thioethern^[6] ist die postulierte S-Inversion bekannt, bei d¹⁰-Metallthiolaten jedoch neu. Die vorgeschlagene unsymmetrische Struktur weist Analogien zu [B₃(SR)₃]^[7] auf.

Verbindung **1** ist das erste charakterisierte Metallthiophenolat mit einer chelatbildenden Gruppe in *ortho*-Position. Dank dieser Gruppe konnte sich ein neutraler, trimerer, isolierbarer Kupfer(1)-thiophenolat-Komplex bilden – dies ist beachtlich, da neutrale Spezies dieses Typs selten sind und Trimere bisher unbekannt waren^[1]. Weil die Positionen der Schwefel- und Stickstoffatome relativ zueinander fixiert sind, könnte man **1** als chiralen dreizähligen Schwefelliganden verwenden; achirale Analoga sind z. B. Thio-[9]kronen-3-Verbindungen^[8]. Weiterhin prüfen wir, ob sich **1** als chirales Templat zur Synthese von Cupraten höherer Ordnung eignet^[9].

Arbeitsvorschrift

1: Eine Mischung von 4.38 g (30.6 mmol) Cu₂O und 7.73 g (42.6 mmol) 2-[(*R*)-1-(Dimethylamino)ethyl]thiophenol in 100 mL Ethanol wurde in einer N₂-Atmosphäre 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte überschüssiges Cu₂O ab und dampfte das Filtrat im Vakuum ein. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wurde wie folgt umkristallisiert: In einem 3-L-Dewargefäß, das zunächst mit 68°C warmen Wasser gefüllt war, ließ man eine gesättigte THF-Lösung des Feststoffs während zwei Tagen von 68 auf 14°C abkühlen. Man erhielt 8.03 g (78%) **1**·THF als schwachgelbe Nadeln vom Fp = 148°C. Solvensfreies **1** entstand durch Auflösen der Kristalle des Solvats in Pentan und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum.

Eingegangen am 19. Oktober 1988 [Z 3016]

- [1] J. R. Nicholson, I. L. Abrahams, W. Clegg, C. D. Garner, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1092, zit. Lit.
- [2] **1**: ¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₅CD₃, 358 K): δ = 7.53 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 6.5–6.9 (m; 3 H, H_{ar}), 3.10 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 2.02 (s, 6 H; N(CH₃)₂), 1.35 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃). ¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₅-CD₃, 223 K); C₃-Konformer: δ = 7.62 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 6.80 (dd, 1 H; *m*-H_{ar}), 2.57 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 1.86 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃); C₁-Konformer: δ = 8.04 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 7.63 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 7.49 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 6.76 (dd, 1 H; *m*-H_{ar}), 6.87 (dd, 1 H; *m*-H_{ar}), 6.65 (dd, 1 H; *m*-H_{ar}), 4.48 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 0.63 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃), 2.63 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 1.76 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃), 2.50 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 0.72 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃). Unabhängig von der Symmetrie des Gesamtmoleküls und unter der Voraussetzung, daß die Cu¹-N-Koordination in der NMR-Zeitskala stabil ist, sind die NMe-Gruppen wegen der Chiralität des benzylichen C-Atoms diastereotop [10].
- [3] **1**: Raumgruppe P6₃, *a* = 13.743(1), *c* = 11.248(1) Å, *V* = 1839.8(3) Å³, 100 K, *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.451 g cm⁻³, μ = 19.8 cm⁻¹; Enraf-Nonius-CAD4 (MoKα, Zr-Filter); 1448 Reflexe mit *I* ≥ 2.5σ(*I*) wurden benutzt. Die Struktur wurde mit Standard-Patterson- und Fourier-Methoden (SHELX-76) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis *R* = 0.054, *R*_w = 0.067 [*w* = 1/σ²(*F*); 140 Parameter] verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Literaturzitats angefordert werden.
- [4] I. G. Dance, M. L. Scudder, L. J. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2547.
- [5] G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6593.
- [6] a) K. G. Orrell, V. Šik, C. H. Brubaker, B. McCulloch, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) 267; b) E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orrell, A. W. G. Platt, V. Šik, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 345.
- [7] S. Pollitz, F. Zettler, D. Forst, H. Hess, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 897.
- [8] H. J. Küppers, A. Neves, C. Pomp, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2400; M. T. Ashby, D. L. Lichtenberger, *ibid.* 24 (1985) 636.
- [9] Nach vorläufigen Untersuchungen kann der neuartige Komplex MeLi·**1** die Methylgruppe in einer 1,4-Addition auf Chalcon PhCH=CHC(O)Ph (30% *ee*) übertragen. Als erstes Beispiel einer gemischten Organo-thiolato-kupfer-Verbindung aus [CuC≡C-*t*Bu]_n und [Cu₃(SC₆H₄{CH₂NMe₂-*o*)}₃] wurde [Cu₆(SC₆H₄{CH₂NMe₂-*o*)}₄(C≡C-*t*Bu)₂] kürzlich charakterisiert.
- [10] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, W. M. G. F. Pontenagel, J. Kroon, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5021.

(*t*BuSiP)₄ – das erste Silaphosphacuban**

Von Marianne Baudler*, Guido Scholz, Karl-Friedrich Tebbe und Magda Fehér

Phosphor-Silicium-Heterocyclen mit unterschiedlichen Ringgerüsten sind bereits in größerer Zahl bekannt^[1,2]. Ein Silaphosphan mit Cuban-Struktur ist jedoch noch nicht beschrieben worden. Wir haben jetzt mit *closo*-Tetrakis(*tert*-butylsilylphosphan) **1** das erste Silaphosphacuban gefunden und berichten hier über die unerwartete Bildung und bemerkenswerte Molekülgeometrie dieser Verbindung.

Nach der erfolgreichen Synthese mehrerer Organotris-(phosphino)silane RSi(PH₂)₃ (R = Me, Et, *i*Pr, Ph)^[3] zeigte sich, daß die Phosphinierung des Trichlorsilans **2** mit LiAl(PH₂)₄^[4] (1,2-Dimethoxyethan (DME), –40°C) nicht zur *tert*-Butylverbindung **3**, sondern zu **4**, **5**^[5], PH₃ und geringen Anteilen nicht näher charakterisierter Verbindun-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, G. Scholz, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dr. M. Fehér Institut für Anorganische Chemie der Universität Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 192. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 191. Mitteilung: M. Baudler, C. Block, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.