

Bande sowie die Signalverdopplung im ^1H -NMR-Spektrum des Liganden, woraus auf eine unsymmetrische n,π -Koordination geschlossen wurde, nicht beobachten.

Arbeitsvorschrift

1.0 g (3.37 mmol) (1c) und 0.91 ml (1.33 g; 6.76 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden unter Argon in 100 ml entgastem Benzol in einer Tauchlampenapparatur (Glas oder Quarz) mit einer Hg-Hochdrucklampe 30 h belichtet. Alternativ können 1.0 g (1c) und 2.44 g (6.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 100 ml Benzol 48 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Die filtrierte Reaktionslösung wird eingedampft (Rückstand ca. 1.6 g) und unter Argon an entlüftetem Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol wird ein Gemisch aus (2c) und (3c) eluiert, danach mit Essigester ca. 450 mg (4c) (Fp aus Essigester 168–169°C). Die Fraktion mit (2c) und (3c) kann entweder im Autoklaven bei 50°C und 50 bar CO in reines (2c) umgewandelt werden (700–750 mg aus *n*-Hexan), oder die Lösung wird eingedampft, um das in *n*-Hexan leicht lösliche (2c) herauszuwaschen. Ausbeute an (3c) ca. 600 mg.

Bei der entsprechenden Umsetzung von (1a) kann das chromatographisch erhaltene Gemisch aus (2a) und (3a) durch Absublimieren von (2a) getrennt werden. (4a) wird aus *n*-Hexan umkristallisiert, Fp=113°C (im geschlossenen Rohr)^[6].

Eingegangen am 29. September 1977 [Z 860]

- [1] S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* 6, 20 (1967).
 [2] H. tom Dieck, A. Orlopp, *Angew. Chem.* 87, 246 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 251 (1975).
 [3] Vgl. M. A. DePaoli, H.-W. Frühauf, F.-W. Grevels, E. Koerner von Gustorf, W. Riemer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 136, 219 (1977).
 [4] H.-W. Frühauf, F.-W. Grevels, A. Landers, unveröffentlicht.
 [5] F.-W. Grevels, E. Koerner von Gustorf, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 547.
 [6] Alle erwähnten Verbindungen (2), (3) und (4) ergeben korrekte Elementaranalysen.

$[\text{Au}_2(\text{WS}_4)_2]^{2-}$, ein neuartiges anorganisches Ringsystem

Von Achim Müller, Horst Dornfeld, Gerald Henkel, Bernt Krebs und M. P. A. Vieggers^[*]

Während Thio-Heteroanionen, die als Zentralatom ein Übergangsmetall mit offener d-Schale enthalten, strukturell den Regeln klassischer Komplexchemie entsprechen^[1], findet man bei solchen, die nur Metallatome mit abgeschlossenen d-Schalen aufweisen, z. B. $[\text{Sn}_2(\text{WS}_4)_4]^{4-}$ ^[2], strukturell interessante und zum Teil unerwartete Koordinationsverhältnisse.

Durch Umsetzung von $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ mit WS_4^{2-} erhielten wir jetzt ein cyclisches Thio-Heteroanion, das als Salz $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Au}_2(\text{WS}_4)_2]$ (1) in dunkelroten Kristallen iso-

liert und durch Elementar- und Röntgenstrukturanalyse sowie ^{197}Au -Mößbauer- und Schwingungsspektren charakterisiert werden konnte.

Die Struktur der neuen Gold(I)-Verbindung wurde aus Einkristall-Diffraktometerdaten bestimmt ($R = 6.9\%$). (1) kristallisiert triklin (Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$) mit den Gitterkonstanten $a = 12.871(3)$, $b = 11.197(3)$, $c = 11.011(3)$ Å, $\alpha = 119.03(3)$, $\beta = 91.64(3)$, $\gamma = 108.85(3)^\circ$. Das dimere, zentrosymmetrische komplexe Anion $[\text{Au}_2(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ enthält zweizählige, weitgehend unverzerrte tetraedrische WS_4^{2-} -Liganden [mittlere WS-Bindungslängen: 2.136 Å (endständig), 2.243 Å (Brücke)]; SWS-Bindungswinkel: 105.6 bis 112.9(2)°. Die Au-Atome sind linear koordiniert [SAuS-Winkel: 167.2(2)°; experimentelle AuS-Bindungslängen zwischen 2.292(6) und 2.414(6) Å].

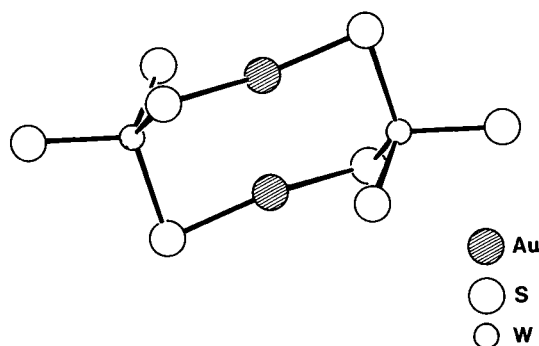


Abb. 1. Struktur des cyclischen Thio-Heteroanions $[\text{Au}_2(\text{WS}_4)_2]^{2-}$.

Das Heteroanion von (1) ist in der Kristallstruktur ungeordnet. Die Au-Atome verteilen sich über drei verschiedene Positionen, es lassen sich daher drei, um ca. 120° gedrehte Orientierungen identischer Ringe unterscheiden.

Obwohl das IR-Spektrum von (1) [$\nu(\text{WS})$ -Schwingungsfrequenzen bei 494 (m), 489 (m), 418 (m) sowie $\nu(\text{AuS})$ bei 329 (w) cm^{-1}] eine Koordination von WS_4^{2-} beweist und auch deutliche Unterschiede gegenüber den Spektren von Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle (wo das Metall als Zentralatom fungiert) zeigt, läßt sich die Struktur aus diesen Daten nicht ableiten. Wesentliche Informationen gibt das 77 keV- ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum^[3]: Quadrupol-Aufspaltung und chemische Verschiebung ($Q_S = 5.58$ mm/s, $IS = 0.86$ mm/s) sprechen für das Vorliegen einer linearen SAuS-Gruppe^[4], wobei von Au^I nur 6s- und 6p-Orbitale an der Bindung beteiligt sind und das π -Acceptorvermögen der Liganden (hier WS_4^{2-}) gegenüber Gold vernachlässigbar ist (im Unterschied zu Systemen mit nicht abgeschlossenen d-Schalen der Übergangsmetalle).

Arbeitsvorschrift

Zur wäßrigen Lösung (600 ml) von 0.1 g $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 0.24 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$ gibt man schnell eine frisch bereitete Lösung (20 ml H_2O) von 0.1 g $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$. Der ausfallende Niederschlag wird sofort abfiltriert und kurz in 0.7 ml Nitromethan aufgeschlämmt. Der Rückstand wird in Dimethylformamid (4 ml) gelöst. Nach Zugabe von 4 ml Ethanol scheiden sich langsam (ca. 15 h) rote Kristalle von (1) ab; Ausbeute 0.04 g (27%).

Eingegangen am 29. September 1977 [Z 862]

[*] Prof. Dr. A. Müller [+], Dipl.-Chem. H. Dornfeld
 Fakultät für Chemie der Universität
 Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld
 Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster
 Dr. M. P. A. Vieggers
 Research Institute for Materials, University
 Nijmegen (Niederlande)
 [+] Korrespondenzautor.

- [1] Vgl. E. Diemann, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* 10, 79 (1973); A. Müller, S. Sarkar, *Angew. Chem.* 89, 748 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 705 (1977); zit. Lit.
 [2] A. Müller, I. Paulat-Bösch, B. Krebs, H. Dornfeld, *Angew. Chem.* 88, 691 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 633 (1976); allgemeine

Übersicht über Strukturen von Verbindungen mit Metall-Schwefel-Metall-Gruppen: H. Vahrenkamp, *ibid.* 87, 363 (1975) bzw. 14, 322 (1975).

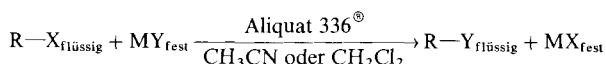
- [3] Das Spektrum wurde mit einer ^{197}Pt -Quelle (aus ^{196}Pt durch Einfang thermischer Neutronen erhalten) bei 4.2 K, normaler Transmissionsgeometrie und integrierender Zähltechnik aufgenommen (Geschwindigkeitsmessung mit einem Michelson-Interferometer). Vgl. M. P. A. Vieggers, J. M. Trooster, *Nucl. Instrum. Methods* 118, 257 (1974).
- [4] Vgl. P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, M. M. Muir, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1434; M. P. A. Vieggers, Thesis, University Nijmegen 1976.

Quartäre Ammoniumsalze als Katalysatoren bei nucleophilen Substitutionsreaktionen im Fest-Flüssig-Zweiphasensystem

Von Andrzej Jończyk, Maria Ludwikow und Mieczysław Makosza^[*]

Makrocyclische Polyether (Kronenether) bilden stabile Komplexe mit Alkalimetall-Kationen und machen so viele anorganische Salze in mäßig polaren Solventien löslich^[1,2]; die Anionen werden dabei nur schwach solvatisiert und zeigen hohe Reaktivität („nackte Anionen“)^[3]. Praktisch genügen 5–10 Molprozent Kronenether, um – durch kontinuierlichen Transfer der Anionen vom Festkörper in die Lösung – vollständige Umsetzung mit einem Substrat herbeizuführen^[1–3]. In Analogie zu Flüssig-Flüssig-Reaktionen mit Phasentransfer-Katalyse (PTC)^[4] sollten sich hierzu auch die viel billigeren Tetraalkylammonium(TAA)-Salze eignen.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen^[5] haben wir jetzt gefunden, daß lipophile TAA-Salze tatsächlich die Reaktionen anorganischer Salze im Fest-Flüssig-System zu katalysieren vermögen^[6]:



RX	MY	Solvens	t [a] [h]	Umsatz [b] [%]
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NaOAc	CH ₃ CN	4.5 [c]	100 [d]
C ₄ H ₉ OSO ₂ CH ₃	NaOAc	CH ₃ CN	5.0	61
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	KSCN	CH ₃ CN	1.5	100 [e]
C ₄ H ₉ Br	KSCN	CH ₃ CN	2.0	98 [e]
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	KF	CH ₃ CN	25.0	30
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	KBr	CH ₃ CN	5.0	39
C ₄ H ₉ OSO ₂ CH ₃	KNO ₂	CH ₂ Cl ₂	30.0	32
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NaCN	CH ₃ CN	10.0	88

[a] Reaktionszeit nicht optimiert. [b] Bestimmt durch GLC-Analyse. [c] Nach 1 h betrug der Umsatz 81 %. [d] Ohne Katalysator wurde ein Umsatz von ca. 10 % gefunden. [e] Mit und ohne Katalysator gleicher Umsatz.

Wird die Lösung eines Alkylhalogenids oder -methansulfonats in Acetonitril oder Dichlormethan mit einem getrockneten und pulverisierten Natrium- oder Kaliumsalz (Tabelle) im Überschuß und mit 1–3 Molprozent Aliquat 336[®] (Handelsname des technischen, nicht ganz einheitlichen Methyltrioctylammoniumchlorids) unter Rühren zum Rückfluß erwärmt, so findet nucleophile Substitution statt. Die Daten in der Tabelle bestätigen die Katalysatorwirkung der quartären Ammoniumverbindung. Daß diese nicht ganz an den Effekt von Kronenethern im gleichen System heranreicht, erklären wir mit unterschiedlichen Strukturen der Ionenpaare in Lösung (Kation-Anion-Wechselwirkung). Im Einzelfall sollte sich die Produktausbeute durch Wahl des passenden Katalysators

[*] Prof. Dr. M. Makosza, Dr. A. Jończyk, Dipl.-Chem. M. Ludwikow
Institute of Organic Chemistry and Technology,
Technical University (Politechnika)
Koszykowa 75, PL-00-662 Warszawa 10 (Polen)

und Optimierung der Reaktionsbedingungen noch stark verbessern lassen.

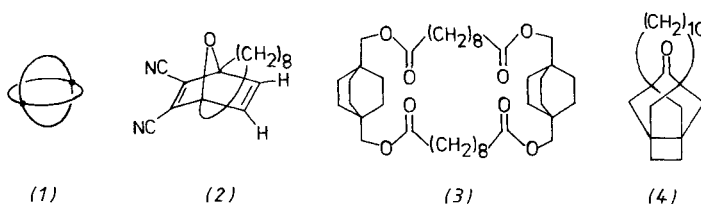
Eingegangen am 8. September 1977 [Z 848]

- [1] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 16 (1972).
- [2] G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168.
- [3] C. L. Liotta, H. P. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2250 (1974).
- [4] a) C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 195 (1971); b) vgl. auch E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* 89, 521 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 493 (1977).
- [5] C. M. Starks, R. M. Owens, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3613 (1973).
- [6] In der Patentliteratur findet man Hinweise auf durch Tetraalkylammonium-chloride katalysierte Synthesen von Isocyanaten aus Alkylhalogeniden im Zweiphasensystem Fest-Flüssig, vgl. z. B. Y. Nadachi, M. Kogura, *Jpn. Pat.* 7595289 (1975); *Chem. Abstr.* 84, 164852 (1976).

Triptycenophane – Synthese via „doppelt nichtbenzyli-sche Sulfonypyrolyse“^[1]

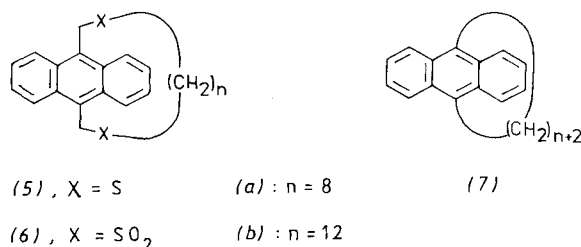
Von Fritz Vögtle und Philippe Koo Tze Mew^[*]

Das als „Paddlan“^[2] bezeichnete tricyclische Molekülgerüst (1) ist zwar oft angestrebt, jedoch erst in wenigen Einzelfällen (2), (3), (4) angenähert worden^[2a–c].



Wir beschreiben neuartige Synthesewege zu bisher unbekannten, in 9,10-Stellung mit einer Alkankette überbrückten Triptycen-Kohlenwasserstoffen (9), verwandten Diels-Alder-Addukten (10) sowie deren Stereochemie.

Synthesen: Ausgehend von den nach Verdünnungsprinzip-Methoden erhältlichen Dithia(9,10)anthracenophanen (5) und den daraus durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure dargestellten Bissulfonen (6) führt die Diels-Alder-Addition mit Benzyn in 5 % Gesamtausbeute zu den Triptycenophanderivaten (8) (vgl. Tabelle 1).



Erstaunlicherweise ergibt die „doppelt nichtbenzyli-sche Sulfonypyrolyse“^[3] – unter Rekombination der aliphatischen Brücke mit den am Brückenkopf befindlichen Methylengruppen – den Kohlenwasserstoff (9b) vom Typ des [(n+2).2.2.2]Paddlans, wenn auch mit geringer Ausbeute^[4] (vgl. Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. P. Koo Tze Mew
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn