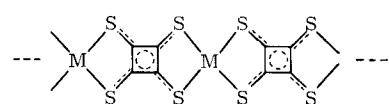


- [8] Die Konfiguration der Disaccharide (5a), (5b) und (6a)–(6f) wurde durch Vergleich mit authentischem Material [(6e), (6f)] und durch die chemische Verschiebung der Protonen der Isopropylidengruppe gesichert: K. H. Jung, P. Hermentin, Dissertation, Universität Stuttgart 1977 bzw. 1979; R. R. Schmidt, P. Hermentin, Chem. Ber., im Druck; K. H. Jung, R. R. Schmidt, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- [9] Wir nehmen an, daß sich bei der Deprotonierung des Anomerengemisches (1) schnell und bevorzugt das  $\beta$ -Anomer (2) oder das  $\alpha$ -Anomer (3) bildet.

## Übergangsmetall-Komplexe mit dem Dianion der Tetrathioquadratsäure als brückenbildendem Bischelat-Liganden<sup>\*\*</sup>

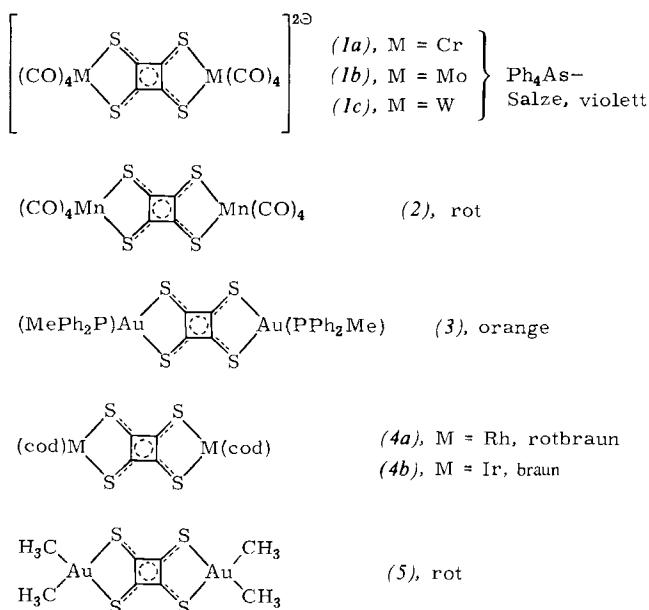
Von Franz Götzfried, Wolfgang Beck, Anton Lerv und Angelika Sebald<sup>\*</sup>

Organometallverbindungen mit Kettenstruktur interessieren als potentielle eindimensionale elektrische Leiter<sup>[1]</sup>. Zum Aufbau solcher *catena*-Komplexe erscheint das Tetrathioquadratsäuredianion  $C_4S_4^{2-}$ <sup>[2]</sup> als Ligand mit hoher Symmetrie ( $D_{4h}$ ) und leicht polarisierbaren S-Atomen besonders geeignet.



Anionische Thioliganden fungieren häufig als Brückenbildner<sup>[3]</sup>, und es ist bekannt, daß  $d^8$ -Metallionen wie  $Ni^{II}$  z. B. mit Ethylenethioliat<sup>[4]</sup> polymere Komplexe ergeben.

Während Quadratsäure<sup>[5a]</sup> und ihr Dianion  $C_4O_4^{2-}$ <sup>[5b]</sup> in Übergangsmetallkomplexen nicht als *O,O*-Chelatliganden auftreten<sup>[5c]</sup>, ist das Dianion der Dithioquadratsäure  $C_4O_2S_2^{2-}$  zur Bildung von *S,S*-Chelatkomplexen fähig<sup>[5d]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß das Dianion der Tetrathioquadratsäure mit Übergangsmetallen zahlreiche Verbindungen mit Bischelat-Struktur bildet.



[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. F. Götzfried, cand. chem. A. Sebald  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Dr. A. Lerv  
Institut für Tieftemperaturforschung  
Hochschule Garching, D-8046 Garching

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

So entstehen die sehr luftrömpfindlichen Verbindungen (1) durch Umsetzung von Hexacarbonyl-6A-metall mit dem Kaliumsalz  $C_4S_4K_2 \cdot H_2O$ <sup>[2]</sup> in Diglyme bei 120°C und anschließende Fällung mit  $Ph_4AsCl$ ; die Neutralkomplexe (2)–(5) werden aus den entsprechenden Halogenometallderivaten durch mehrständiges Röhren mit dem Thioliganden bei 20°C in Tetrahydrofuran (THF) erhalten.

Die IR-, NMR- und Massenspektren sind in Einklang mit den zu erwartenden Strukturen:

(1a):  $\nu(CO) = 1985\text{ cm}^{-1}$ , 1887 s, 1861 vs, 1820 s  $\text{cm}^{-1}$ ; (1b):  $\nu(CO) = 1998\text{ m}$ , 1894 s, 1863 s, 1822 s  $\text{cm}^{-1}$ ; (1c):  $\nu(CO) = 1992\text{ m}$ , 1886 s, 1861 s, 1825 m  $\text{cm}^{-1}$  (in THF);  $^{13}C$ -NMR (in  $D_6$ -DMSO, int. TMS):  $\delta_{CO}, C_4S_4 = 171.27$  s, 176.85 (s), 179.21 (s); (2):  $\nu(CO) = 2093\text{ m}$ , 2023 s, 2002 s, 1956 s  $\text{cm}^{-1}$  (fest in Nujol); (3):  $^1H$ -NMR (in  $CDCl_3$ , int. TMS):  $\delta_{CH_3} = 2.17$  (d,  $J_{PH} = 10\text{ Hz}$ ); (5):  $^1H$ -NMR (in  $CDCl_3$ , int. TMS):  $\delta_{CH_3} = 1.17$  (s); MS (70 eV):  $m/e = 630$  ( $M^+$ ), korrektes Isotopenmuster

Die charakteristische intensive  $C\dots C\dots S$ -Valenzschwingung wird im Vergleich zum freien Liganden ( $\nu_{C\dots C\dots S} = 1235\text{ cm}^{-1}$ ) in den Komplexen (1)–(5) stets bei höheren Wellenzahlen (max.  $1305\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet; häufig erfolgt eine Aufspaltung der breiten Bande in mehrere intensive, scharfe Banden.

(5) läßt sich voltammetrisch<sup>[6]</sup> in zwei Stufen (bei  $-0.75$  und  $-1.52\text{ V}$ ) irreversibel reduzieren. Die Reduktion von Quadratsäurererivaten ist von besonderem Interesse, weil sie schließlich zu substituierten Cyclobutadienen führen muß! Das Dianion  $C_4S_4^{2-}$  kann im Gegensatz zu  $C_4O_4^{2-}$ <sup>[7]</sup> glatt in zwei Einelektronenschritten polarographisch<sup>[8]</sup> (Halbstufenpotentiale:  $-1.53\text{ V}$  und  $-1.79\text{ V}$ ) in wäßriger Lösung zum Tetraanion  $C_4S_4^{4-}$  reduziert werden.

Die Umsetzung wäßriger Lösungen von  $NiCl_2$  oder  $Na_2PdCl_4$  mit  $K_2C_4S_4$  liefert diamagnetische Produkte

$Ni_{25}(C_4S_4)_{26}K_2 \cdot xH_2O$  ( $x \approx 8$ ) (6), dunkelrot  
 $Pd_{10}(C_4S_4)_9Cl_4K_2 \cdot xH_2O$  (7), braunschwarz

Die Zusammensetzung dieser metallisch glänzenden Verbindungen ist in Einklang mit einer Kettenstruktur, wobei offenbar in (6) die Kettenenden durch Tetrathioquadratato-, in (7) durch Chloroliganden abgesättigt sind.  $K_2PtCl_4$  oder  $(PhCN)_2PtCl_2$  setzen sich mit  $K_2C_4S_4$  zu schwarzgrünen Komplexen (8) um, die Pt und  $C_4S_4$  im Verhältnis 1:1, jedoch zusätzlich noch – abhängig von den Reaktionsbedingungen – wechselnde Anteile K, O, Cl und H enthalten.

Im IR-Spektrum von (7) und (8) treten neben den Banden bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  schwache  $\nu(CO)$ -Absorptionen bei  $1720$  bzw.  $1740\text{ cm}^{-1}$  auf, die auf einen teilweisen Austausch von S gegen O zurückzuführen sind ( $\nu(Ni-S)$  von (6): 338, 267  $\text{cm}^{-1}$ ).

Die elektrische Leitfähigkeit der zu Tabletten gepreßten Pulver von (6)–(8) läßt sich gut mit entsprechenden Werten für neutrale oder anionische „Metall-Dithiolene“<sup>[1]</sup> vergleichen; der Pulverwiderstand zeigt die Temperaturabhängigkeit von Halbleitern.

Polymer	Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C $\sigma [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$
(6)	$5 \cdot 10^{-4}$
(7)	$3 \cdot 10^{-7}$
(8)	$6 \cdot 10^{-7}$

Bei einer parallelen Anordnung der Ketten in (6)–(8) könnten Wechselwirkungen zwischen Metallatomen benachbarter Ketten auftreten, durch die eine Elektronendelokalisierung senkrecht zur Kettenrichtung möglich erscheint. Eine ähnliche Struktur wurde kürzlich für einen  $Ni^{II}$ -Tetrathionaphthalin-Komplex mit Halbleitereigenschaften vorgeschlagen<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 15. Februar 1979 [Z 216]

- [1] J. S. Miller, A. J. Epstein, Prog. Inorg. Chem. 20, 1 (1976).  
[2] R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel, G. Seitz, Chem. Ber. 109, 2208 (1976).  
[3] W. Hieber, M. Gscheidmeier, Chem. Ber. 99, 2312 (1966); E. Lindner, R. Grimmer, J. Organomet. Chem. 25, 493 (1970); H. Laufen, B. Meyn, K. G. Steinhäuser, D. Vogel, R. Kramolowsky, ibid. 112, C34 (1976); H. Weber, R. Mattes, Chem. Ber. 112, 95 (1979).  
[4] R. R. Schunaker, E. M. Engler, J. Am. Chem. Soc. 99, 5521 (1977); H. Poleschner, W. John, G. Kempe, E. Hoyer, E. Fanghänel, Z. Chem. 18, 345 (1978).  
[5] a) W. Beck, F. Götzfried, M. W. Chen, Chem. Ber. 111, 3719 (1978); b) M. Habenschuss, B. C. Gerstein, J. Chem. Phys. 61, 852 (1974); J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, Abstr. Pap. XVIII. Int. Conf. Coord. Chem., Prag 1978, S. 95; A. Weiß, E. Riegler, persönliche Mitteilung; c) vgl. dagegen R. West, H. J. Niu, J. Am. Chem. Soc. 85, 2589 (1963); G. J. Long, Inorg. Chem. 17, 2702 (1978); J. T. Wroblewski, D. B. Brown, ibid. 17, 2959 (1978); d) D. Coucouvanis, D. G. Holah, F. J. Hollander, ibid. 14, 2657 (1975).  
[6] PAR<sup>TM</sup> Model 170 Electrochemistry System;  $10^{-3}$  M Lösung von (5) in 0.1 M  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Pt-Blech als Arbeitselektrode, Referenzelektrode: Ag/AgCl in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Für die elektrochemischen Messungen danken wir Prof. H. Nöth und Dr. R. Schwerthöfer.  
[7] E. V. Patton, R. West, J. Phys. Chem. 77, 2652 (1973).  
[8]  $10^{-3}$  M Lösung von  $\text{Ca}_4\text{Si}_2$  in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ; Hg-Tropfelektrode, Referenzelektrode: Standard-Kalomelelektrode.  
[9] B. K. Teo, F. Wüdl, J. J. Hauser, A. Kruger, J. Am. Chem. Soc. 99, 4862 (1977).

## $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ , das erste Tetrasilicat<sup>[\*\*]</sup>

Von Martin Jansen und Hans-Lothar Keller<sup>[\*]</sup>

Bei einem Überblick über die bisher bekannten Silicatstrukturen fällt auf, daß der Übergang von Einfachketten ( $\infty \text{SiO}_3^{2-}$ ) zu Schichten ( $\infty \text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ) nicht lückenlos ist<sup>[1]</sup>. Ähnliches gilt auch für die Verknüpfung einzelner ( $\text{SiO}_4^{4-}$ )-Tetraeder zu kettenförmigen Anionen: Neben den häufig anzutreffenden Ortho- und Disilicaten findet man nur selten Trisilicate. Uns gelang jetzt erstmals die Synthese und Charakterisierung eines Tetrasilicates.

$\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$  wurde durch Umsetzung der binären Komponenten  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  (Tiefquarz) unter erhöhtem Sauerstoffdruck als homogenes zinnoberrotes, feuchtigkeitsunempfindliches Pulver erhalten [ $P(\text{O}_2) = 2 - 4.5$  kbar,  $T = 500 - 600^\circ\text{C}$ ,  $t = 1 - 3$  d]. Die nur geringfügig silberreicheren Nachbarphasen  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (I)<sup>[2]</sup> und  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (II)<sup>[3]</sup> waren im Produkt nicht nachweisbar. Kristallzüchtung gelang ausgehend von den binären Oxiden in Silbernitratschmelze nach einer früher beschriebenen Methode<sup>[4]</sup> unter Anwendung von ca. 4.5 kbar Sauerstoffdruck bei  $600^\circ\text{C}$ .

$\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ <sup>[5]</sup>. Im Tetrasilicatanion (Abb. 1) variieren die Abstände Si—O zwischen 158.9 und 168.3 pm, ihre Mittelwerte betragen

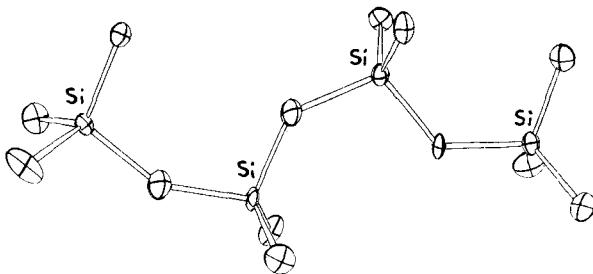


Abb. 1. Struktur des Anions  $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{4-}$  im Silbersalz.

[\*] Dr. habil. M. Jansen  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

Dr. H.-L. Keller  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

161.6 pm für terminale und 165.0 pm für Brückenbindungen; die drei Winkel Si—O—Si betragen 146.5, 137.7 und 128.4°.

Das anscheinend bevorzugte Auftreten bestimmter Arten von Silicatanionen könnte darauf zurückzuführen sein, daß es sich bei der Mehrzahl der bekannten Strukturen um natürlich vorkommende Mineralien handelt, bei deren Entstehung das Angebot an Gegenkationen durch die geochemische Selektion begrenzt war. Es ist daher nicht auszuschließen, daß auf synthetischem Wege – wie im Falle des hier beschriebenen Silbersilicates – weitere ungewöhnliche Silicate erhalten werden können.

Eingegangen am 19. Februar 1979 [Z 217]

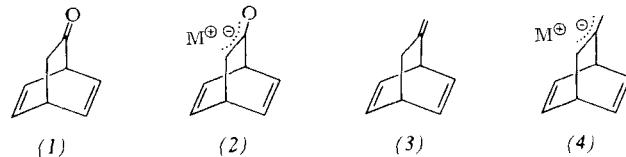
- [1] F. Liebau in K. H. Wedepohl: Handbook of Geochemistry, Vol. II/3, 14A1. Springer-Verlag, Berlin 1972; L. G. Mallinson, J. L. Hutchison, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 910; vgl. auch Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 293 (1978).  
[2] M. Jansen, Acta Crystallogr. B33, 3584 (1977).  
[3] M. Jansen, Habilitationsschrift, Universität Gießen 1978.  
[4] H.-L. Keller, Dissertation, Universität Gießen 1973.  
[5]  $a = 1135.6$ ,  $b = 913.1$ ,  $c = 803.8$  pm,  $\alpha = 100.32$ ,  $\beta = 98.62$ ,  $\gamma = 112.83^\circ$ ;  $Z = 2$ . 2296 beobachtete Intensitäten (Diffraktometerdaten); Strukturaufklärung mit Patterson- und Fourier-Methoden, „full matrix“-LSQ;  $R = 0.049$ .

## Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-carbonsäure und 7-Methylen-bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien<sup>[\*\*]</sup>

Von Rudolf Gompper und Karl-Heinz Etzbach<sup>[\*]</sup>

Professor Hellmut Bredereck zum 75. Geburtstag gewidmet

Aus dem O/C-Produktverhältnis bei der Alkylierung der Alkalimetallsalze von Bicyclo[2.2.2]octanon-Derivaten, z. B. denen von Barrelenon (1), kann man auf einen antiaromatischen Effekt z. B. im Anion von (2) schließen<sup>[1]</sup>. Man darf erwarten, daß in den Anionen von (2) und (4) ähnliche elektronische Verhältnisse vorliegen (vgl. <sup>[2]</sup>). 7-Methylen-bi-



cyclo[2.2.2]octadien (3), das potentielle Ausgangsmaterial für (4), ist in „sehr geringer Ausbeute“ beim Belichten einer Lösung von Allen in Benzol neben anderen Produkten erhalten worden<sup>[3]</sup>. Die für die Synthese von Barrelenon (1) entwickelten Methoden<sup>[1]</sup> sollten die Herstellung von (3) im präparativen Maßstab ermöglichen und darüber hinaus allgemein 7-substituierte Bicyclo[2.2.2]octadiene zugänglich machen.

Durch Diels-Alder-Reaktion erhält man aus Dihydrophthaläure und Acrylsäuremethylester (vgl. <sup>[4]</sup>) das Anhydrid (5) und daraus durch Elektrolyse (10 mmol-Ansatz: 180 ml Pyridin, 30 ml Wasser, 5 ml Triethylamin; vgl. <sup>[1,5]</sup>) Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-carbonsäuremethylester (6) neben dem tetracyclischen Lacton (7) (Strukturvorschlag entsprechen<sup>[6]</sup>). (6) zerfällt oberhalb von  $80^\circ\text{C}$  in Benzol und Acrylsäureester.

Mit Lithium-tetrahydridoaluminat läßt sich (6) zum Alkohol (8) reduzieren, der ohne Reinigung mit Toluolsulfonylchlorid das Tosylat (9) ergibt (chromatographische Aufarbeitung; Kieselgel, Chloroform). Die Umwandlung von (9) in (3), eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, gelingt

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. K.-H. Etzbach  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der BASF danken wir für die Dihydrophthaläure.