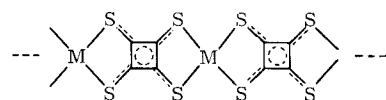


- [8] Die Konfiguration der Disaccharide (5a), (5b) und (6a)–(6f) wurde durch Vergleich mit authentischem Material [(6e), (6f)] und durch die chemische Verschiebung der Protonen der Isopropylidengruppe gesichert: K. H. Jung, P. Hermentin, Dissertation, Universität Stuttgart 1977 bzw. 1979; R. R. Schmidt, 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 β -Anomer (2) oder das α -Anomer (3) bildet.

Übergangsmetall-Komplexe mit dem Dianion der Tetrathioquadratsäure als brückenbildendem Bischelat-Liganden^[**]

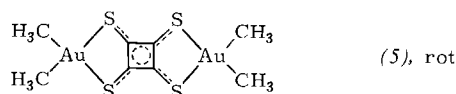
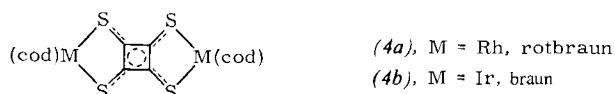
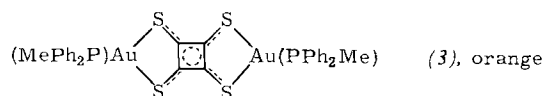
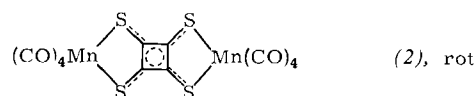
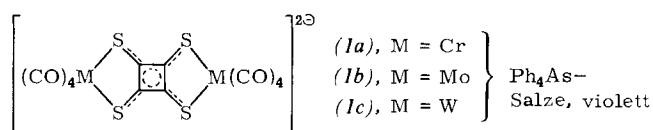
Von Franz Götzfried, Wolfgang Beck, Anton Lerf und Angelika Sebald^[*]

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



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

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



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

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

(1a): $\nu(CO)=1985$ m, 1887 s, 1861 vs, 1820 s cm^{-1} ; (1b): $\nu(CO)=1998$ m, 1894 s, 1863 s, 1822 s cm^{-1} ; (1c): $\nu(CO)=1992$ m, 1886 s, 1861 s, 1825 s cm^{-1} (in THF); ^{13}C -NMR (in D_6 -DMSO, int. TMS): δCO , $C_4S_4=171.27$ (s), 176.85 (s), 179.21 (s); (2): $\nu(CO)=2093$ m, 2023 s, 2002 s, 1956 s cm^{-1} (fest in Nujol); (3): 1H -NMR (in $CDCl_3$, int. TMS): $\delta CH_3=2.17$ (d, $J_{PH}=10$ 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 $C \cdots C \cdots S$ -Valenzschwingung wird im Vergleich zum freien Liganden ($\nu_{C \cdots C \cdots S}=1235$ cm^{-1}) in den Komplexen (1)–(5) stets bei höheren Wellenzahlen (max. 1305 cm^{-1}) beobachtet; häufig erfolgt eine Aufspaltung der breiten Bande in mehrere intensive, scharfe Banden.

(5) läßt sich voltammetrisch^[6] in zwei Stufen (bei -0.75 und -1.52 V) irreversibel reduzieren. Die Reduktion von Quadratsäurederivaten ist von besonderem Interesse, weil sie schließlich zu substituierten Cyclobutadienen führen muß! Das Dianion $C_4S_4^{2-}$ kann im Gegensatz zu $C_4O_4^{2-}$ ^[7] glatt in zwei Einelektronenschritten polarographisch^[8] (Halbstufenpotentiale: -1.53 V und -1.79 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

$Ni_{25}(C_4S_4)_{26}K_2 \cdot x H_2O$ ($x \approx 8$) (6), dunkelrot
 $Pd_{10}(C_4S_4)_9Cl_4K_2 \cdot x H_2O$ (7), braunschwarz

Die Zusammensetzung dieser metallisch glänzenden Verbindungen ist in Einklang mit einer Kettenstruktur, wobei offenbar in (6) die Kettenenden durch Tetrathioquadrato-, 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 cm^{-1} schwache $\nu(CO)$ -Absorptionen bei 1720 bzw. 1740 cm^{-1} auf, die auf einen teilweisen Austausch von S gegen O zurückzuführen sind ($\nu(Ni-S)$ von (6): 338, 267 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“^[11] vergleichen; der Pulverwiderstand zeigt die Temperaturabhängigkeit von Halbleitern.

Polymer	Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C σ [$\Omega^{-1} cm^{-1}$]
(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^[9].

Eingegangen am 15. Februar 1979 [Z 216]

[*] 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. Lerf
Institut für Tieftemperaturforschung
Hochschulgelände, D-8046 Garching

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

- [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] PARTM Model 170 Electrochemistry System; 10⁻³ M Lösung von (5) in 0.1 M (n-C₄H₉)₄N⁺ClO₄⁻ in CH₂Cl₂; Pt-Blech als Arbeitselektrode, Referenzelektrode: Ag/AgCl in CH₃CN. 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 C₄S₄K₂ in 0.1 M NaClO₄ in H₂O; Hg-Tropfelektrode. Referenzelektrode: Standard-Kalomelektrode.
 [9] B. K. Teo, F. Wudl, J. J. Hauser, A. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4862 (1977).

Ag₁₀Si₄O₁₃, das erste Tetrasilicat^[**]

Von Martin Jansen und Hans-Lothar Keller^[*]

Bei einem Überblick über die bisher bekannten Silicat-Strukturen fällt auf, daß der Übergang von Einfachketten (∞ SiO₃²⁻) zu Schichten (∞ Si₂O₅²⁻) nicht lückenlos ist^[1]. Ähnliches gilt auch für die Verknüpfung einzelner (SiO₄⁴⁻)-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.

Ag₁₀Si₄O₁₃ wurde durch Umsetzung der binären Komponenten Ag₂O und SiO₂ (Tiefquarz) unter erhöhtem Sauerstoffdruck als homogenes zinnoberrotes, feuchtigkeitsunempfindliches Pulver erhalten [*P*(O₂) = 2–4.5 kbar, *T* = 500–600°C, *t* = 1–3 d]. Die nur geringfügig silberreicheren Nachbarphasen Ag₆Si₂O₇(I)^[2] und Ag₆Si₂O₇(II)^[3] waren im Produkt nicht nachweisbar. Kristallzüchtung gelang ausgehend von den binären Oxiden in Silbernitrat-Schmelze nach einer früher beschriebenen Methode^[4] unter Anwendung von ca. 4.5 kbar Sauerstoffdruck bei 600°C.

Ag₁₀Si₄O₁₃ kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*1^[5]. Im Tetrasilicatanion (Abb. 1) variieren die Abstände Si—O zwischen 158.9 und 168.3 pm, ihre Mittelwerte betragen

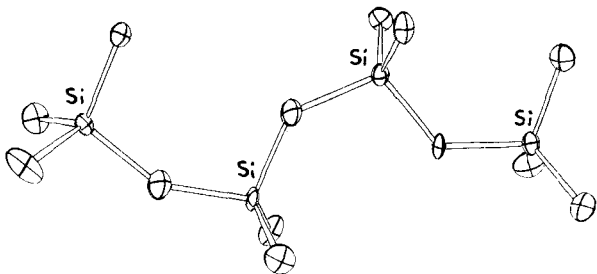


Abb. 1. Struktur des Anions Si₄O₁₃⁴⁻ im Silbersalz.

[*] 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]

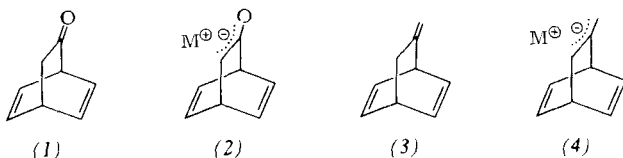
- [1] F. Liebau in K. H. Wedepohl: *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/3, 14A1. Springer-Verlag, Berlin 1972; L. G. Mallinson, J. L. Hutchison, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 910; vgl. auch *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 26, 293 (1978).
 [2] M. Jansen, *Acta Crystallogr. B* 33, 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, *z* = 100.32, *β* = 98.62°, *γ* = 112.83°; *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^[**]

Von Rudolf Gompper und Karl-Heinz Etzbach^[*]

Professor Hellmut Brederbeck 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^[1]. Man darf erwarten, daß in den Anionen von (2) und (4) ähnliche elektronische Verhältnisse vorliegen (vgl. [2]). 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^[3]. Die für die Synthese von Barrelenon (1) entwickelten Methoden^[1] 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 Dihydrophthalsäure und Acrylsäuremethylester (vgl. [4]) das Anhydrid (5) und daraus durch Elektrolyse (10 mmol-Ansatz: 180 ml Pyridin, 30 ml Wasser, 5 ml Triethylamin; vgl. [1, 5]) Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-carbonsäuremethylester (6) neben dem tetracyclischen Lacton (7) (Strukturvorschlag entsprechend [6]). (6) zerfällt oberhalb von 80°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 Dihydrophthalsäure.