

- [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 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ in CH_2Cl_2 ; Pt-Blech als Arbeitselektrode, Referenzelektrode: Ag/AgCl in CH_3CN . 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 Ca_4Si_2 in 0.1 M NaClO_4 in H_2O ; 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^[**]

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

Bei einem Überblick über die bisher bekannten Silicatstrukturen fällt auf, daß der Übergang von Einfachketten (∞SiO_3^{2-}) zu Schichten ($\infty \text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$) nicht lückenlos ist^[1]. Ähnliches gilt auch für die Verknüpfung einzelner (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 Ag_2O und 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)^[2] und $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (II)^[3] waren im Produkt nicht nachweisbar. Kristallzüchtung gelang ausgehend von den binären Oxiden in Silbernitratschmelze nach einer früher beschriebenen Methode^[4] unter Anwendung von ca. 4.5 kbar Sauerstoffdruck bei 600°C .

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

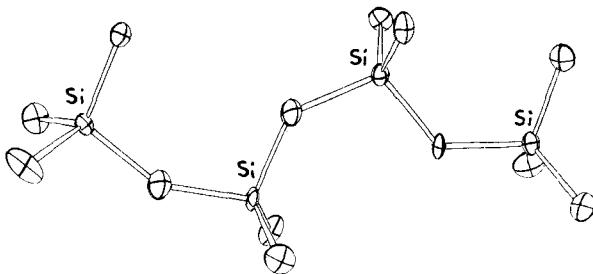


Abb. 1. Struktur des Anions $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{4-}$ im Silbersalz.

[*] 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]

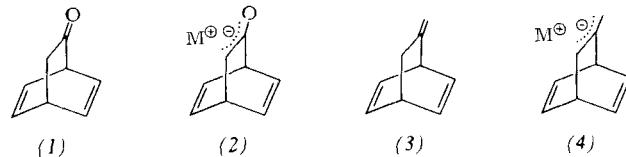
- [1] F. Liebau in K. H. Wedepohl: Handbook of Geochemistry, Vol. II/3, 14A1. Springer-Verlag, Berlin 1972; L. G. Mallinson, J. L. Hutchison, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 910; vgl. auch Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 293 (1978).
[2] M. Jansen, Acta Crystallogr. B33, 3584 (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^[**]

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

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^[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 Dihydrophthaläure 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 entsprechen^[6]). (6) zerfällt oberhalb von 80°C in Benzol und Acrylsäureester.

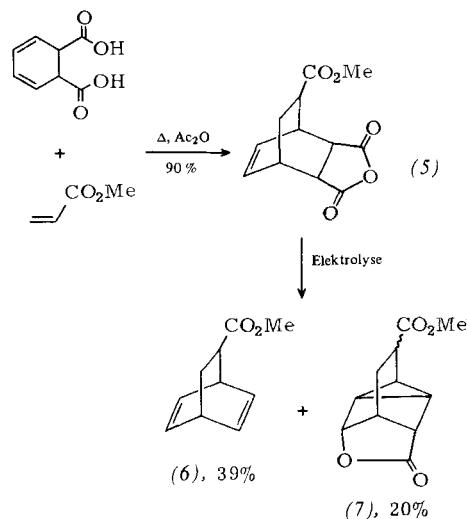
Mit Lithium-tetrahydridoaluminat läßt sich (6) zum Alkohol (8) reduzieren, der ohne Reinigung mit Toluolsulfonylchlorid das Tosylat (9) ergibt (chromatographische Aufarbeitung; Kieselgel, Chloroform). Die Umwandlung von (9) in (3), eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, gelingt

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

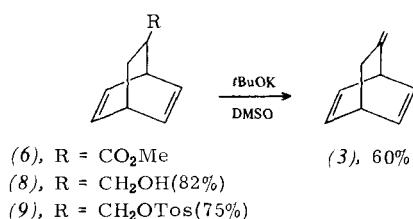
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der BASF danken wir für die Dihydrophthaläure.

mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur.

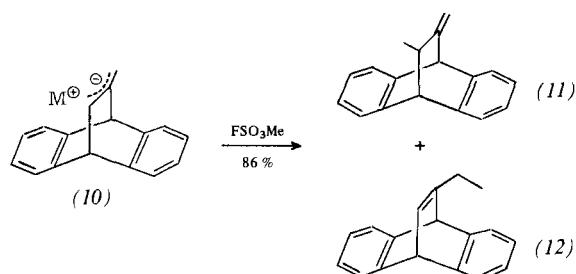
(3) ist schwer zu deprotonieren. Zumindest teilweise erhält man (4) mit *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butanolat^[7]; die weitere Umsetzung mit Fluoroschwefelsäuremethylester liefert ein



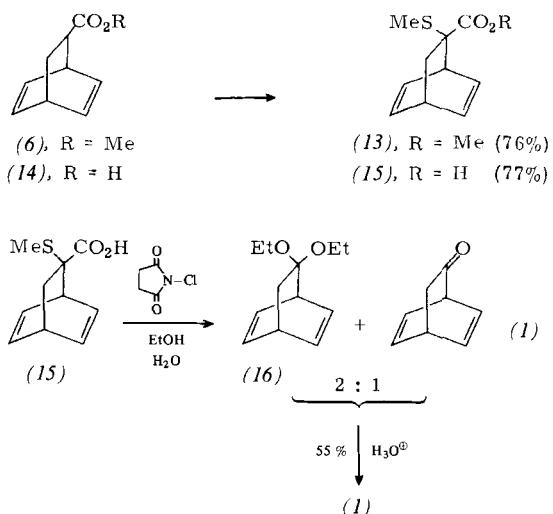
Produktgemisch, das außer (3) und einer noch nicht identifizierten Verbindung 7-Methyl-8-methylen-bicyclo[2.2.2]octadien enthält. Übersichtlicher sind die Verhältnisse beim Dibenzoderivat^[8] von (3). Hier entsteht mit *n*-Butyllithium/Kalium-



tert-butanolat in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C quantitativ das tiefrote Salz (10), das mit Fluoroschwefelsäuremethylester zu einem 9:1-Gemisch von (11) und (12) reagiert. Die Alkylierung von (4) und (10) verläuft also ähnlich wie die von (2) und verwandten Salzen.



Durch Sulfenylierung^[9] von (6) mit 1. Lithiumdiisopropylamid in THF/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bei -78°C und 2. Dimethyldisulfan gelangt man zum Methylthio-derivat (13) (Chromatographie an Kieselgel; Ether). Beim Versuch der Destillation (Badtemperatur bis 120°C) zerfällt (13) in Benzol und α -Methylthio-acrylsäuremethylester. Da sich (13) schwer verseifen lässt, ist es für die Herstellung von (15) zweckmäßig, zunächst aus (6) die Carbonsäure (14) zu gewinnen (1. 2 N NaOH; 2. 2 N HCl, 81 % Ausbeute). (14) zerfällt schon bei Raumtemperatur in einigen Tagen unter Retro-Diels-Alder-Reaktion. Das Dilithiumsalz von (14) lässt sich glatt zu (15) sulfenylieren (1. 2 LiN(iPr)₂ in THF/HMPT bei 0°C , 2. MeSSMe). Die oxidative Decarboxylierung^[9] von (15) führt zu einem Gemisch aus (16) und



(1). Saure Hydrolyse ergibt schließlich Barrelenon (1). – Physikalische Daten einiger Verbindungen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (3), (5), (7), (9), (13), (14).

- (3): $\text{Kp} = 50\text{--}60^{\circ}\text{C}/18 \text{ mbar}$ (Kugelrohr)
- (5): $\text{Fp} = 121^{\circ}\text{C}$ (aus Chloroform-Ligroin)
- (6): Farbloses, wohlriechendes Öl, $\text{Kp} = 52^{\circ}\text{C}/10^{-2} \text{ mbar}$; IR (Film): 1735, 1538 cm^{-1} ; $^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.67$ (mc, 2H), 2.55 (mc, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.70 (mc, 1H), 4.00 (mc, 1H), 6.40 (mc, 4H)
- (7): $\text{Fp} = 74\text{--}85^{\circ}\text{C}$ (aus Ether); IR (KBr): 1780, 1735 cm^{-1} ; $^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43\text{--}3.13$ (m, 8H), 3.73 (s, 3H), 4.80 (m, 1H)
- (9): $\text{Fp} = 46^{\circ}\text{C}$ (aus Hexan); IR (KBr): 1603 cm^{-1}
- (13): $\text{Fp} = 48^{\circ}\text{C}$ (aus Pentan); IR (KBr): 1720, 1625, 1590 cm^{-1} ; $^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (dd, $J_1 = 13 \text{ Hz}$, $J_2 = 2.5 \text{ Hz}$; 1H), 2.13 (s, 3H), 2.40 (dd, $J_1 = 13 \text{ Hz}$, $J_2 = 3 \text{ Hz}$; 1H), 3.73 (s, 3H), 3.73 (mc, 1H), 4.17 (mc, 1H), 6.43 (mc, 4H)
- (14): $\text{Fp} = 53^{\circ}\text{C}$ (aus Pentan); IR (KBr): 1702 cm^{-1} ; $^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.70$ (mc, 2H), 2.57 (mc, 1H), 3.67 (mc, 1H), 4.00 (mc, 1H), 6.43 (mc, 4H), 10.90 (mc, 1H)

Eingegangen am 12. Februar 1979 [Z 219]

- [1] R. Gompper, K.-H. Etzbach, Angew. Chem. 90, 630 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 603 (1978).
- [2] R. Gompper, H.-U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 321 (1976).
- [3] D. Bryce-Smith, B. E. Foulger, A. Gilbert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 664.
- [4] Holl. Pat.-Anm. 6409347 (1965), BASF; Chem. Abstr. 63, P 11389 d (1965).
- [5] P. Radlick, R. Klem, S. Spurlock, J. J. Sims, E. E. van Tamelen, T. Whitesides, Tetrahedron Lett. 1968, 5117.
- [6] L. H. Zaldow, D. R. Brannon, J. Chem. Soc. Suppl. I 1964, 5497.
- [7] J. Hartmann, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 59, 453 (1976).
- [8] a) P. F. Hudrik, A. M. Hudrik, Chung-Nan Wan, J. Org. Chem. 40, 1116 (1975); b) S. J. Cristol, G. O. Mayo, ibid. 34, 2363 (1969).
- [9] B. M. Trost, Chem. Rev. 78, 363 (1978).

Synthese der antigenen Determinante der Blutgruppen-substanz B: Das Tetrasaccharid vom Typ 2^[**]

Von Marie-Louise Milat und Pierre Sinay^[*]

Der von unserer Arbeitsgruppe eingeführte „Imidat-Weg“^[1] hat kürzlich u. a. eine mit hoher Ausbeute verlaufende Synthese

[*] Prof. Dr. P. Sinay, M.-L. Milat
Laboratoire de Biochimie Structurale, E.R.A. 739
U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées
F-45045 Orléans Cedex (Frankreich)

[**] Synthese von Blutgruppensubstanzen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: [2].