

- [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<sup>-3</sup> M Lösung von (5) in 0.1 M (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Pt-Blech als Arbeitselektrode, Referenzelektrode: Ag/AgCl in CH<sub>3</sub>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<sup>-3</sup> M Lösung von C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>K<sub>2</sub> in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O; Hg-Tropfelektrode. Referenzelektrode: Standard-Kalomelelektrode.  
 [9] B. K. Teo, F. Wudl, J. J. Hauser, A. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4862 (1977).

## Ag<sub>10</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, das erste Tetrasilicat<sup>[\*\*]</sup>

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

Bei einem Überblick über die bisher bekannten Silicat-Strukturen fällt auf, daß der Übergang von Einfachketten ( $\infty$  SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) zu Schichten ( $\infty$  Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>) nicht lückenlos ist<sup>[1]</sup>. Ähnliches gilt auch für die Verknüpfung einzelner (SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>)-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.

Ag<sub>10</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub> wurde durch Umsetzung der binären Komponenten Ag<sub>2</sub>O und SiO<sub>2</sub> (Tiefquarz) unter erhöhtem Sauerstoffdruck als homogenes zinnoberrotes, feuchtigkeitsunempfindliches Pulver erhalten [*P*(O<sub>2</sub>) = 2–4.5 kbar, *T* = 500–600°C, *t* = 1–3 d]. Die nur geringfügig silberreicheren Nachbarphasen Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(I)<sup>[2]</sup> und Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(II)<sup>[3]</sup> waren im Produkt nicht nachweisbar. Kristallzüchtung gelang ausgehend von den binären Oxiden in Silbernitrat-Schmelze nach einer früher beschriebenen Methode<sup>[4]</sup> unter Anwendung von ca. 4.5 kbar Sauerstoffdruck bei 600°C.

Ag<sub>10</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub> kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*1<sup>[5]</sup>. Im Tetrasilicatanion (Abb. 1) variieren die Abstände Si—O zwischen 158.9 und 168.3 pm, ihre Mittelwerte betragen

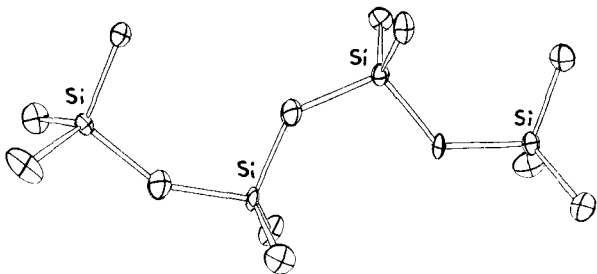


Abb. 1. Struktur des Anions Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>4-</sup> im Silbersalz.

[\*] 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]

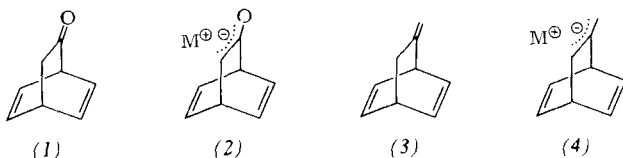
- [1] F. Liebau in K. H. Wedepohl: *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/3, 14A1. Springer-Verlag, Berlin 1972; L. G. Mallinson, J. L. Hutchison, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 910; vgl. auch *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 26, 293 (1978).  
 [2] M. Jansen, *Acta Crystallogr.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

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

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<sup>[1]</sup>. 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<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 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.