

Verbindungen mit S_4N^{\ominus} sind aber auch auf andere Weise zugänglich^[2]. So stellten Bojes und Chivers^[2b] S_3N^{\ominus} aus S_4N^{\ominus} her, das seinerseits aus S_2NH erhalten werden kann^[3].

Wie sich jetzt zeigte, lassen sich ausgehend von S_2NH in alkalischem Medium ohne Isolierung von Zwischenstufen Metallkomplexe mit dem Liganden S_2N^{\ominus} herstellen. Mit $NiCl_2$ entsteht so überraschenderweise ein Dreikernkomplex $[(S_2NNi)_3S_2]^{\ominus}$, in dem drei $>NiS_3N$ -Einheiten durch zwei Schwefelatome verbrückt werden. Dieses Anion konnte als beständiges, gut kristallisierendes Tetra-n-butylammoniumsalz isoliert werden^[4], von dem die Struktur röntgenographisch bestimmt wurde^[5].

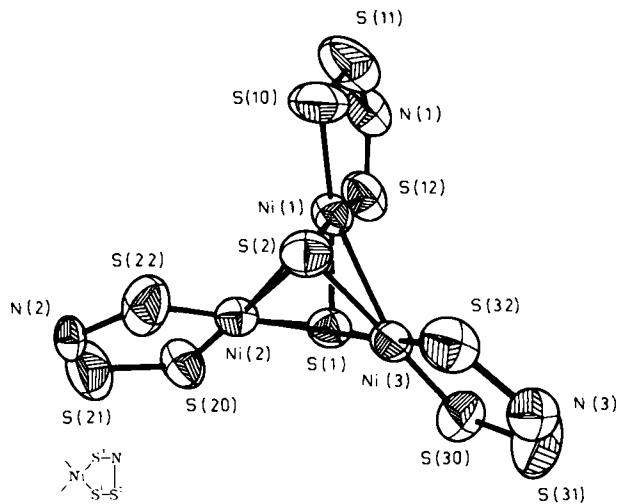


Fig. 1. Struktur des Komplexanions $[(S_2NNi)_3S_2]^{\ominus}$ im Tetrabutylammoniumsalz. Mittlere Abstände [pm]: Ni—Ni 290.4(44), Ni— μ -S 220.1(3), Ni—S¹ 212.3(2), S¹—S² 201.4(15), Ni—S³ 212.0(0), S²—N 145.2(47), S³—N 175.3(13).

Das komplexe Anion hat keine dreizählige Symmetrie, sondern nur angenähert die Symmetrie C_s mit S(1), S(2), S(10), S(11), S(12) und N(1) auf der Spiegelebene. Die fast planaren Chelatliganden sind senkrecht zur Ebene durch die drei Ni-Atome angeordnet, wobei sich von den drei N-Atomen zwei oberhalb, das dritte (N(1)) unterhalb dieser Ebene befinden.

Eingegangen am 20. November 1981,
in geänderter Fassung am 22. Juni 1982 [Z 183]

- [1] J. Weiss, *Top. Curr. Chem.* 5 (1966) 635, zit. Lit.; D. H. Haworth, G. Y. Lin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 1838; U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 276.
- [2] a) M. Herberhold, L. Haunmaier, W. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* 49 (1981) 21; b) J. Bojes, T. Chivers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1023; c) J. Bojes, T. Chivers, P. W. Codding, *ibid.* 1981, 1171.
- [3] T. Chivers, I. Drummond, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 734; *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1222.
- [4] Arbeitsvorschrift: 1 g (4.2 mmol) S_2NH , 0.75 g (3.2 mmol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ und 0.4 g (7.2 mmol) KOH werden in 100 mL Methanol 2 h gerührt. Die abfiltrierte braunrote Lösung wird eingedampft, der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem S_2NH und Nebenprodukten mit 100 mL heißen Benzol extrahiert, dann mit 2 × 10 mL Aceton das Hauptprodukt gelöst, filtriert und eingedampft. Man löst in möglichst wenig Methanol

und fällt mit einer gesättigten Lösung von $[nBu_4N]Br$ das Tetrabutylammoniumsalz aus. Zur Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert: dünne, schwarze, im Durchlicht rötlich scheinende Blättchen, $F_p = 149$ °C.

- [5] Monoklin, P_{2}/c , $a = 978.3(3)$, $b = 1847.3(5)$, $c = 1919.3(2)$ pm, $\beta = 103.69(2)$ °, $Z = 4$. Messung auf Syntex R3, 2803 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$; R_w (anisotrop, H-Atome isotrop) = 4.2%. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50225, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

$[Ag_5I_6]^-$, ein eindimensional unendliches Anion mit der Symmetrie $10_5 mc$

Von Karl Peters, Walter Ott und
Hans Georg von Schnerring*

Professor Klaus Weissmel zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Synthese komplexer Silberiodide mit großen organischen Kationen in organischen Basen konnten wir polymere Anionen $[Ag_nI_{n+1}]^-$ nachweisen. Wie Strukturuntersuchungen ergaben, sind darin AgI_4 -Tetraeder zu eindimensional unendlichen Polyanionen kondensiert^[1, 2]. Zum Teil liegt in diesen Verbindungen das Anion $[Ag_2I_3]^-$ vor, welches als Caesiumsalz bereits aus wässriger Lösung erhalten wurde^[3, 4].

Überraschend und in seiner Topologie faszinierend ist aber das jetzt in zwei Verbindungen erstmals nachgewiesene Polyanion $[Ag_5I_6]^-$ (Fig. 1). Dieses Anion hat die

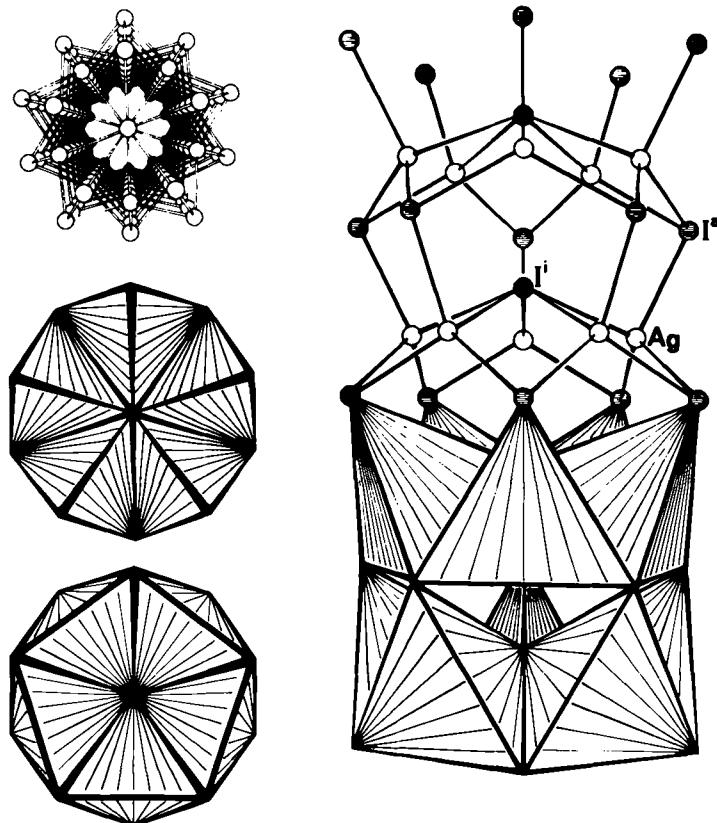


Fig. 1. Das polymere Anion $[Ag_5I_6]^-$. Links (oben): Blick entlang der 10_5 -Schraubenachse, Reihenfolge der Atome von innen nach außen $I^{\bullet}-Ag-I^{\bullet}$; (mitte, unten): Unter- und Oberseite der fünf kondensierten AgI_4 -Tetraeder. Rechts: Blick senkrecht auf die zehnseitige Röhre.

- [*] Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
- Dr. W. Ott
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz (Österreich)

Symmetrie der Balkengruppe 10, mc, was durch Cyclokonensation von je 2×5 AgI_4 -Tetraedern zu deuten ist. Je-weils fünf AgI_4 -Tetraeder besitzen im Zentrum der zehneckigen Röhren ein gemeinsames Iodatom, das man als das zusätzliche I^{1-} ansehen kann: $[(\text{AgI}_{3/3}\text{I}_{1/5})_5]^{1-}$. Die Intensitätsverteilung der Röntgenreflexe in den Projektionen längs der eindimensionalen Röhren lässt die Fourier-Transformierte einer zehnzähligen Struktureinheit erkennen.

Die beiden Verbindungen mit $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^-$ entstehen aus einer Suspension von AgI in dem basischen Lösungsmittel L ($L = N,N$ -Diethylacetamid oder N -Methyl-2-pyrrolidon) nach Zugabe von Iodwasserstoffsäure und Fällung mit Aceton als farblose Nadeln. Die Kristalle enthalten $\text{HAg}_3\text{I}_6 \cdot 2L$. Röntgen-Strukturanalysen ermöglichen keine Entscheidung über die Lage des Protons. Die zehneckigen Säulen der Anionen sind parallel zur Nadelachse angeordnet und bilden in beiderlei Kristallen das Raster einer primiv-quadratischen Stabpackung, in deren Lücken sich die (teilweise protonierten) organischen Basen L befinden.

Die Bindungslängen $\text{Ag}-\text{I}$ des polymeren Anions sind in beiden Verbindungen nur wenig verschieden; sie betragen zum zentralen I-Atom im Mittel 297.3 pm und zu den peripheren I-Atomen im Mittel 284.2 pm.

Die Struktur dieses röhrenförmigen polymeren Anions ist ein gutes Beispiel für das Zustandekommen einer in 3D-Raumgruppen unerlaubten Symmetrie durch die Reduktion der Dimensionalität. Die Anordnung der I^- im Zentrum der Röhre erinnert an lineare Iodketten in anderen Verbindungen^[5,6]. Sie bieten sich für Modifikationen – zum Beispiel durch Redox-Reaktionen – an.

Eingegangen am 5. Mai 1982 [Z 33]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1479–1490

- [1] C. Brink, N. F. Binnendijk, J. van de Linde, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 176.
- [2] K. Peters, W. Ott, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [3] H. L. Wells, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 5 (1894) 306.
- [4] J. E. Marsch, W. C. Rhymes, *J. Chem. Soc.* 103 (1913) 782.
- [5] K. F. Tebbe in A. L. Rheingold: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, Kap. 24.
- [6] A. Rabenau, W. Stoeger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 627; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 599.

Cycloadditionen des Azulens unter hohem Druck**

Von Frank-Gerrit Klärner*, Barbara Dogan,
Wolfgang R. Roth und Klaus Hafner
Professor William von E. Doering zum 65. Geburtstag
gewidmet

Die Umsetzung von Acetyldicarbonsäure-dimethylester **2a** mit Azulen **1** (siedendes Tetralin, 207.6 °C) führt zum Heptalendicarbonsäure-dimethylester **7a**^[1]. Es wurde vermutet, daß dabei die Zwischenstufen **3a** und **4a** auftreten. Wir haben jetzt festgestellt, daß hoher Druck (7 kbar) nicht nur reaktionsbeschleunigend wirkt, sondern auch die Isolierung einer Zwischenstufe ermöglicht, aus der das

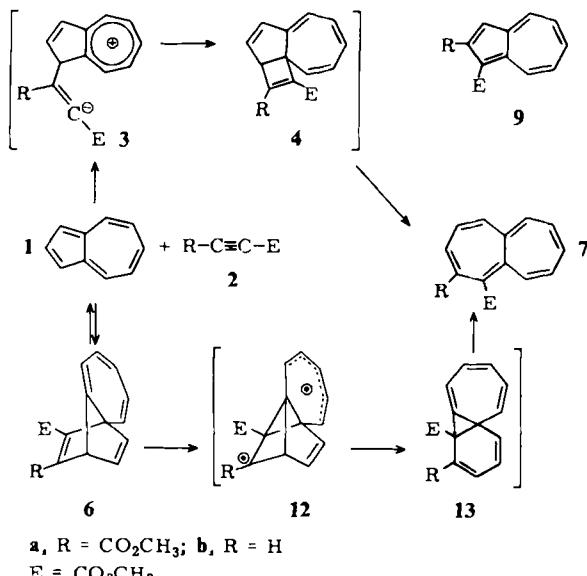
[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, B. Dogan, Prof. Dr. W. R. Roth
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt

[**] Organische Reaktionen unter hohem Druck, I. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Heptalen-Derivat **7a** entsteht. Die Resultate erfordern es, einen neuen Mechanismus zu postulieren. Bei 7 kbar findet die Addition von **2a** an **1** schon bei 50 °C statt, einer Temperatur, bei der unter Normaldruck noch keine Reaktion zu beobachten ist. Nach 67 h wurden neben 11.7% **7a** und ca. 1% **9a** 39.4% des neuen Adduktes **6a** isoliert (Ausb. bezogen auf umgesetztes **1**; Umsatz: 19%).

Die Thermolyse von **6a** (0.09 M in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 60 °C, 1 bar, 30 h, Umsatz: ca. 55%) führt unter Rückspaltung zu **1** und **2a** sowie zum Heptalendiester **7a** ($1 : 7a = 4.5$). Durch Kontrollversuche wurde sichergestellt, daß unter diesen Bedingungen noch keine Addition von **2a** an **1** stattfindet (jeweils 0.09 M in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 60 °C, 30 h). Wird **6a** unter Druck (0.09 M in Toluol, 60 °C, 7 kbar, 30 h, Umsatz: ca.



a, R = CO_2CH_3 ; **b**, R = H
E = CO_2CH_3

51%) thermolysiert, so verschiebt sich das Verhältnis von Rückspaltung zu Umlagerung zugunsten der Bildung des Heptalendiesters **7a** ($1 : 7a = 1.0$), allerdings wird dann auch schon die Addition von **2a** an **1** beobachtet (jeweils 0.09 M in Toluol, 60 °C, 7 kbar, 30 h, Ausb.: 13% **6a**, 4% **7a**).

Bei 7 kbar und 70 °C reagiert **1** auch mit **2b**: Sehr langsam und in mäßiger Ausbeute (ca. 1% nach 66 h) entsteht das Addukt **6b**; Ausbeute und Umsatz lassen sich durch Temperaturerhöhung nicht steigern. Bei 150 °C erhält man vielmehr den 1-Azulenester **9b**, der aus **6b** durch Abspaltung von Acetylen entsteht. Die Thermolyse von **6b** bei 80 °C führt sowohl bei 7 kbar als auch 1 bar (126 h, Umsatz jeweils 70–80%) nur zu **1** und **2b**. Der 1-Heptalenester **7b** wird in keinem Fall gebildet.

Diese Ergebnisse lassen sich kaum mit dem ursprünglich postulierten Reaktionsablauf vereinbaren. Die Zwischenstufe **4a** wird auch bei 60 °C nicht beobachtet^[7]. Augenscheinlich ist **6a** ein Intermediärprodukt auf dem Weg zum Heptalen-Derivat **7a**. Die Frage, ob die reversible Reaktion **1 + 2 \rightleftharpoons 6** über die dipolare Zwischenstufe **3** oder durch konzertierte [4+2]-Cycloaddition bzw. -Cycloreversion^[8] erfolgt, bleibt offen. Der Druckeffekt ist hierfür wenig aussagekräftig. In beiden Fällen wird ein stark negatives Aktivierungsvolumen erwartet^[9]. Da jedoch die Reaktion von **6a** bei 80 °C um den Faktor 22 schneller als die von **6b** ist, nehmen wir an, daß eine konzertierte Diels-Alder-Reaktion abläuft.

Das unterschiedliche thermische Verhalten von **6a** und **6b** legt für die Umlagerung **6a \rightarrow 7a** die Diradikal-Zwischenstufe **12a** nahe; diese wandelt sich in das Norcaradien **13a** um, das in einer Valenzisomerisierung leicht zu