

M = Co, Ni, Pd, Pt

Verbindungen mit  $S_3N^{\ominus}$  sind aber auch auf andere Weise zugänglich<sup>[2]</sup>. So stellten *Bojes* und *Chivers*<sup>[2b]</sup>  $S_3N^{\ominus}$  aus  $S_4N^{\ominus}$  her, das seinerseits aus  $S_7NH$  erhalten werden kann<sup>[3]</sup>.

Wie sich jetzt zeigte, lassen sich ausgehend von  $S_7NH$  in alkalischem Medium ohne Isolierung von Zwischenstufen Metallkomplexe mit dem Liganden  $S_3N^{\ominus}$  herstellen. Mit  $NiCl_2$  entsteht so überraschenderweise ein Dreikernkomplex  $[(S_3NNi)_3S_2]^{\ominus}$ , in dem drei  $>NiS_3N$ -Einheiten durch zwei Schwefelatome verbrückt werden. Dieses Anion konnte als beständiges, gut kristallisierendes Tetra-*n*-butylammoniumsalz isoliert werden<sup>[4]</sup>, von dem die Struktur röntgenographisch bestimmt wurde<sup>[5]</sup>.

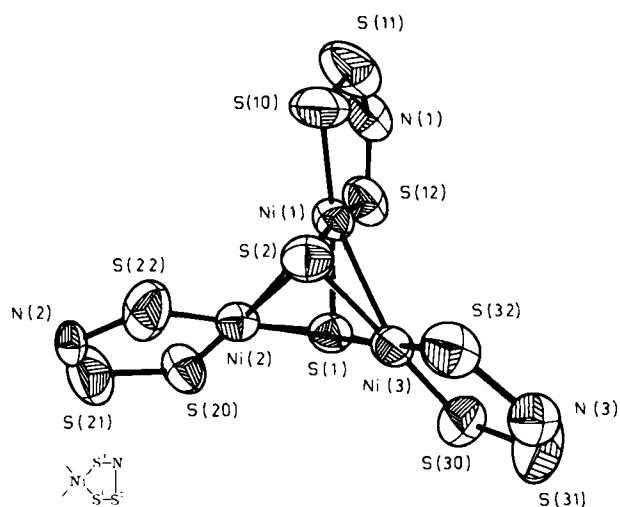


Fig. 1. Struktur des Komplexanions  $[(S_3NNi)_3S_2]^{\ominus}$  im Tetrabutylammoniumsalz. Mittlere Abstände [pm]: Ni—Ni 290.4(44), Ni— $\mu_2$ -S 220.1(3), Ni—S<sup>1</sup> 212.3(2), S<sup>1</sup>—S<sup>2</sup> 201.4(15), Ni—S<sup>3</sup> 212.0(0), S<sup>2</sup>—N 145.2(47), S<sup>3</sup>—N 175.3(13).

Das komplexe Anion hat keine dreizählige Symmetrie, sondern nur angenähert die Symmetrie  $C_3$  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. Haumaier, 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. Coddling, *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)  $S_7NH$ , 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  $S_7NH$  und Nebenprodukten mit 100 mL heißem Benzol extrahiert, dann mit  $2 \times 10$  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,  $F_p = 149^\circ C$ .  
[5] Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 978.3(3)$ ,  $b = 1847.3(5)$ ,  $c = 1919.3(2)$  pm,  $\beta = 103.69(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ . 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 Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## $[Ag_5I_6]^-$ , ein eindimensional unendliches Anion mit der Symmetrie $10_2$ mc

Von Karl Peters, Walter Ott und  
Hans Georg von Schnering\*

Professor Klaus Weissmehl 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<sup>[1,2]</sup>. Zum Teil liegt in diesen Verbindungen das Anion  $[\infty[Ag_2I_3]]^-$  vor, welches als Cäsiumsalz bereits aus wäßriger Lösung erhalten wurde<sup>[3,4]</sup>.

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

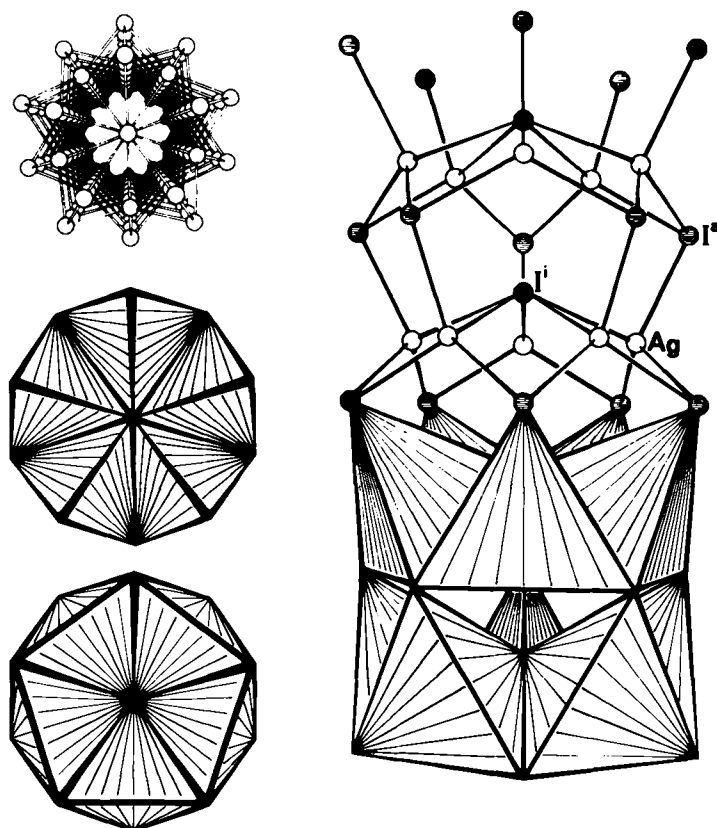


Fig. 1. Das polymere Anion  $[\infty[Ag_5I_6]]^-$ . Links (oben): Blick entlang der  $10_2$ -Schraubenachse, Reihenfolge der Atome von innen nach außen  $I^{\ominus}$ -Ag- $I^{\ominus}$ ; (mitte, unten): Unter- und Oberseite der fünf kondensierten  $AgI_4$ -Tetraeder. Rechts: Blick senkrecht auf die zehneckige Röhre.

\* Prof. Dr. H. G. von Schnering, 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  $10_3$  mc, was durch Cyclokonensation von je  $2 \times 5$   $\text{AgI}_4$ -Tetraedern zu deuten ist. Jeweils fünf  $\text{AgI}_4$ -Tetraeder besitzen im Zentrum der zehneckigen Röhren ein gemeinsames Iodatom, das man als das zusätzliche  $\text{I}^-$  ansehen kann:  $\frac{1}{5}[(\text{Ag}_{1/3}\text{I}_{1/5})_5]^{1-}$ . Die Intensitätsverteilung der Röntgenreflexe in den Projektionen längs der eindimensionalen Röhren läßt die Fourier-Transformierte einer zehnzähligen Struktureinheit erkennen.

Die beiden Verbindungen mit  $[\text{Ag}_5\text{I}_6]^-$  entstehen aus einer Suspension von  $\text{AgI}$  in dem basischen Lösungsmittel L ( $\text{L} = N,N$ -Diethylacetamid oder  $N$ -Methyl-2-pyrrolidinon) nach Zugabe von Iodwasserstoffsäure und Fällung mit Aceton als farblose Nadeln. Die Kristalle enthalten  $\text{HAg}_5\text{I}_6 \cdot 2\text{L}$ . Röntgen-Strukturanalysen ermöglichten 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 primitiv-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  $\text{I}^-$  im Zentrum der Röhre erinnert an lineare Iodketten in anderen Verbindungen<sup>[5,6]</sup>. 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: *Homocyclic 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\*\*

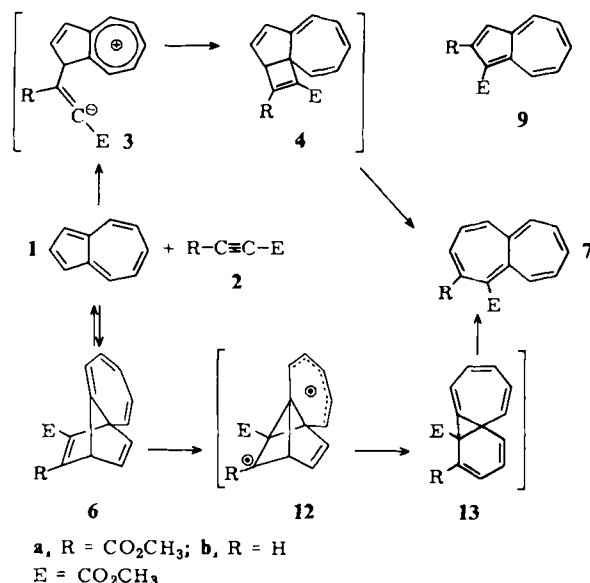
Von Frank-Gerrit Klärner\*, Barbara Dogan,  
Wolfgang R. Roth und Klaus Hafner

Professor William von E. Doering zum 65. Geburtstag  
gewidmet

Die Umsetzung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester **2a** mit Azulen **1** (siedendes Tetralin, 207,6 °C) führt zum Heptalendicarbonsäure-dimethylester **7a**<sup>[1]</sup>. 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

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  $[\text{D}_8]$ 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  $[\text{D}_8]$ Toluol, 60 °C, 30 h). Wird **6a** unter Druck (0,09 M in Toluol, 60 °C, 7 kbar, 30 h, Umsatz: ca.



51%) thermolysiert, so verschiebt sich das Verhältnis von Rückspaltung zu Umlagerung zugunsten der Bildung des Heptalendiester **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<sup>[7]</sup>. Augenscheinlich ist **6a** ein Intermediärprodukt auf dem Weg zum Heptalen-Derivat **7a**. Die Frage, ob die reversible Reaktion  $\text{1} + \text{2} \rightleftharpoons \text{6}$  über die dipolare Zwischenstufe **3** oder durch konzertierte  $[4+2]$ -Cycloaddition bzw. -Cycloreversion<sup>[8]</sup> erfolgt, bleibt offen. Der Druckeffekt ist hierfür wenig aussagekräftig. In beiden Fällen wird ein stark negatives Aktivierungsvolumen erwartet<sup>[9]</sup>. 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** → **7a** die Diradikal-Zwischenstufe **12a** nahe; diese wandelt sich in das Norcaradien **13a** um, das in einer Valenzisomerisierung leicht zu

[\*] 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.