

umgewandelt wird. Bei einer Konzentration von 1 mmol/L beträgt die Halbwertszeit der Reaktion ca. 1 h; nach 2.5 h ist die Disproportionierung vollständig. Während der achtgliedrige Ring  $\text{Se}_3\text{S}_5$  schon früher isoliert worden ist<sup>[8]</sup>,

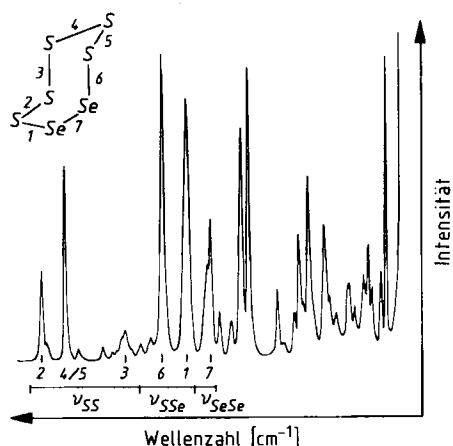
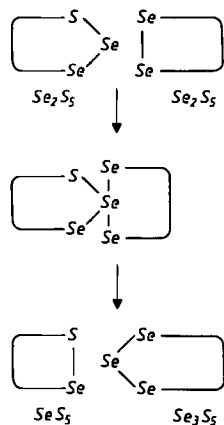


Abb. 1. Korrelation von Molekülstruktur und Raman-Spektrum ( $-110^\circ\text{C}$ ) von  $1,2\text{-Se}_2\text{S}_5$ . Die Bindungen 1–7 führen zu den Raman-Linien mit den entsprechenden Zahlen (4 und 5 sind die symmetrische bzw. asymmetrische SS-Valenzschwingung der Bindungen 4 und 5). Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 511, 505, 479, 459, 425, 393, 372, 357, 339, 304, 276, 271, 259, 242, 228, 219, 179, 155, 149, 136, 113, 98, 79, 72, 59, 52, 47, 34, 27 (für die stärksten Linien kursiv). Wegen der unterschiedlichen Größe der Atome S und Se liegen die Bindungen 2 und 7 – anders als bei  $\text{S}_7$  – wahrscheinlich nicht in einer Ebene, d. h. der Torsionswinkel an der Bindung 1 ist verschieden von Null.

konnten wir jetzt erstmals den sechsgliedrigen Ring  $\text{SeS}_5$  in kleinen Mengen (ca. 20 mg) gewinnen, und zwar durch Abkühlen ( $-78^\circ\text{C}$ ) einer Lösung, deren HPLC-Diagramm etwa gleich große Peaks für die drei in Gleichung (b) auftretenden Ringe ergab, und anschließendes Sortieren der Kristalle nach ihrer Form unter dem Mikroskop.  $\text{Se}_2\text{S}_5$  bleibt bei diesem Verfahren in Lösung,  $\text{Se}_3\text{S}_5$  kristallisiert in organefarbenen Nadeln, und  $\text{SeS}_5$  wurde in Form gelber quadratischer Kristalle erhalten – ähnlich  $\text{S}_6$  und  $\text{Se}_6$ , die beide in reiner kristalliner Form bekannt sind. Das Raman-Spektrum von  $\text{SeS}_5$  kann für einen sechsgliedrigen Ring mit zwei SeS-Bindungen gedeutet werden<sup>[9]</sup>. Die HPLC-Retentionszeiten der Verbindungen steigen erwartungsgemäß mit der Ringgröße an:  $\text{SeS}_5$  2.95,  $\text{Se}_2\text{S}_5$  3.4,  $\text{Se}_3\text{S}_5$  4.7 min (Totzeit 1.4 min; Elutionsmittel: Methanol/Cyclohexan 90/10 v/v).

Die Entstehung von  $\text{SeS}_5$  und  $1,2,3\text{-Se}_3\text{S}_5$  aus  $1,2\text{-Se}_2\text{S}_5$  kann mit dem in Schema 1 skizzierten Reaktionsmechanismus erklärt werden, bei dem ein spirocyclisches, mit  $\text{SeF}_4$



Schema 1.

strukturell verwandtes Zwischenprodukt postuliert wird, das durch eine orbitalsymmetrie-erlaubte Einschiebung eines Se-Atoms in die reaktionsfähige SeSe-Bindung eines zweiten Moleküls entstehen und dann zu  $\text{SeS}_5$  und  $\text{Se}_3\text{S}_5$  zerfallen kann.

In analoger Weise wandeln sich wahrscheinlich Schwefelhomocyclen beim Erhitzen in  $\text{CS}_2$ -Lösung auf  $130\text{--}155^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup> oder in der Schmelze<sup>[11]</sup> ineinander um; die entsprechende Umwandlung der Selenhomocyclen  $\text{Se}_8$ ,  $\text{Se}_7$  und  $\text{Se}_6$  läuft in Lösung schon bei  $20^\circ\text{C}$  rasch ab<sup>[12]</sup>, was mit der höheren Reaktionsfähigkeit (geringeren Bindungsenergie) der SeSe-Einfachbindung erklärt werden kann. Auch die Zersetzung, d. h. gegenseitige Umwandlung von Sulfanen  $\text{R-S}_n\text{-R}$  ( $\text{R} = \text{H}$ , Halogen, Organyl) unter Änderung der Kettenlänge  $n$ , verläuft wahrscheinlich über ein Sulfuran  $\text{SX}_4$  als reaktionsfähigem Zwischenprodukt<sup>[13]</sup>, so daß es sich bei dem hier vorgeschlagenen Mechanismus um einen wichtigen Reaktionstyp der Chalkogenchemie handelt.

Eingegangen am 22. Dezember 1983,  
ergänzt am 14. Februar 1984 [Z 667]

#### CAS-Registry-Nummern

$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ : 12116-82-4/ $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ : 10025-68-0/ $\text{Se}_2\text{S}_5$ : 89711-32-0/ $\text{SeS}_5$ : 17587-42-7.

- [1] Übersicht: R. Steudel, R. Laitinen, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 177.
- [2] a) M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632; b) R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1378.
- [3] a) Arbeitsvorschrift: Zu 4.1 g  $\text{Cp}_2\text{TiS}_5$  in 200 mL getrocknetem  $\text{CS}_2$  wird nach 15 min Rühren innerhalb von 1 min tropfenweise eine Lösung von 1 mL  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  in 50 mL  $\text{CS}_2$  gegeben. Das ausfallende  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (2.4 g) wird abfiltriert und das Filtrat auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt; innerhalb von 24 h kristallisieren 2.35 g  $\text{Se}_2\text{S}_5$  aus (61% Ausbeute), die dreimal aus  $\text{CS}_2$ /Pentan umkristallisiert werden. – b) Gitterkonstanten ( $-100^\circ\text{C}$ ):  $a = 1331.3$ ,  $b = 1227.7$ ,  $c = 434.2$  pm (orthorhombisch,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.98$  g/cm<sup>3</sup>; die Struktur ist fehlgeordnet). Für diese Daten danken wir Prof. Dr. J. Pickardt.
- [4] R. Laitinen, R. Steudel, *J. Mol. Struct.* 68 (1980) 19.
- [5] R. Steudel, F. Schuster, *J. Mol. Struct.* 44 (1978) 143.
- [6] R. Steudel, *Angew. Chem.* 87 (1975) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 655.
- [7] Zur HPLC von Selenosulfiden vgl. R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 719.
- [8] R. Laitinen, N. Rautenberg, J. Steidel, R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 116.
- [9] Raman-Spektrum von  $\text{SeS}_5$  bei  $-110^\circ\text{C}$  (Krypton-Laser; relative Intensitäten in Klammern): 470 (77), 464 (4), 459 (9), 419 (18), 378 (61), 361 (4), 335 (21), 290 (2), 267 (3), 246 (100), 197 (37), 191 (53), 161 (50), 148 (8), 95 (13), 82 (34), 72 (12), 55/51 (27)  $\text{cm}^{-1}$ . Für  $\text{SeS}_5$  und  $\text{Se}_2\text{S}_5$  liegen korrekte Elementaranalysen vor.
- [10] R. Steudel, R. Strauss, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1219.
- [11] R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 478 (1981) 156, 177.
- [12] R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1085.
- [13] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 149.

#### Silber-katalysierte Bildung von Kronenethern: Synthese und Struktur von $[\text{Ag}(\text{12}[\text{Krone-4}])_2][\text{AsF}_6]^{**}$

Von Peter G. Jones\*, Thomas Gries, Hansjörg Grützmaier, Herbert W. Roesky, Jürgen Schimkowiak und George M. Sheldrick

Professor Werner Schultheis zum 80. Geburtstag gewidmet

Isolierbare Komplexe von  $\text{Ag}^+$  mit sauerstoffhaltigen Liganden sind selten<sup>[1]</sup>. Die Bildung von Kronenethern aus

[\*] Dr. P. G. Jones, T. Gries, H. Grützmaier, Prof. Dr. H. W. Roesky, J. Schimkowiak, Prof. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Ethylenoxid in Gegenwart von Kationen und Lewis-Säuren war zwar bekannt<sup>[2]</sup>, doch wurde kein kristalliner Silberkomplex beschrieben. Erst vor kurzem gelang es uns, durch Reaktion von  $(\text{CH}_2\text{O})_3$  mit  $\text{AgAsF}_6$  den kristallinen Komplex  $[(\text{CH}_2\text{O})_6\text{Ag}_2][\text{Ag}[\text{AsF}_6]_3]$  zu gewinnen; er enthält einen  $(\text{CH}_2\text{O})_6$ -Ring<sup>[3]</sup>.

Nun fanden wir, daß bei der Umsetzung von  $\text{AgAsF}_6$  in flüssigem Schwefeldioxid mit Ethylenoxid ein kristalliner Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Ag}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8][\text{AsF}_6]$  1 entsteht<sup>[4]</sup>. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) ergab einen sandwichartigen Aufbau mit  $\text{Ag}^I$  der Koordinationszahl 8. Die Koordinationsgeometrie am Silberatom entspricht der eines Würfels, bei dem zwei gegenüberliegende Flächen um ca.  $30^\circ$  verdreht sind. (Eine Drehung von  $45^\circ$  entspräche einem Archimedesschen Anti-

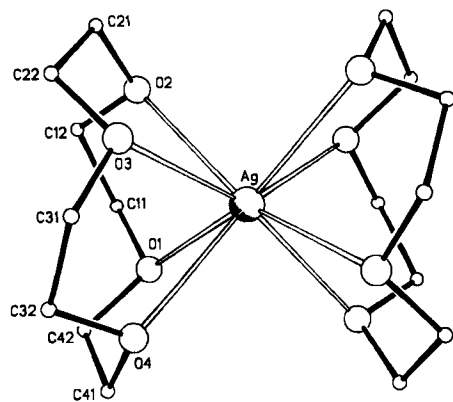


Abb. 1. Struktur des Kations von  $[\text{Ag}([12]\text{Krone-4})_2][\text{AsF}_6]$  im Kristall. Raumgruppe  $C_2$ ,  $a = 1047.1(3)$ ,  $b = 1153.9(3)$ ,  $c = 980.1(3)$  pm,  $\beta = 91.83(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.070$  für 1854 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ . Silber- und Arsenatome liegen auf zweizähligen Achsen  $0, y, \frac{1}{2}$  bzw.  $0, y, 0$ . Die mittlere Ag-O-Bindungslänge beträgt 257 pm. Die Strukturbestimmung wurde dadurch erschwert, daß die Lagen der Ag-, As- und F-Atome der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C_2/m$  entsprechen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50760, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

prisma.) Die Liganden sind zwei Moleküle 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan ( $[12]\text{Krone-4}$ )<sup>[5]</sup> mit nicht-kristallographischer  $C_4$ -Symmetrie (Torsionswinkel  $g^+g^+a$  für die O-C-C-O-Einheiten<sup>[6]</sup>). Diese Konformation ist schon für andere Sandwich-Komplexe von  $[12]\text{Krone-4}$  bekannt<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 27. Dezember 1983,  
in veränderter Fassung am 7. Februar 1984 [Z 674]

[1] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York 1980.

[2] J. Dale, K. Daasvatn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 295.

[3] H. W. Roesky, E. Peymann, J. Schimkowiak, M. Noltemeyer, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 981.

[4] Arbeitsvorschrift: 5.13 g Ethylenoxid und 30 mL  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel werden nacheinander in einen Schenkel einer Schlenkapparatur kondensiert, in welchem sich 1.73 g  $\text{AgAsF}_6$  befinden. Die Schlenkapparatur wird mit Teflonventilen geschlossen, so daß das Reaktionsgemisch unter Rühren und Lichtausschluß langsam auf Raumtemperatur erwärmt werden kann. *Vorsicht!* Die Apparatur steht unter Druck. Es muß im Abzug hinter einer Schutzglasscheibe gearbeitet werden. Nach 20 h Reaktionsdauer läßt man den Niederschlag absitzen und dekantiert die klare, farblose Lösung. Nach Abkondensieren von  $\text{SO}_2$  bleiben ein farblos kristalliner Festkörper und eine schwarze Flüssigkeit zurück. Die Flüssigkeit wird abpipettiert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und anschließend aus  $\text{SO}_2$  umkristallisiert. Ausbeute: 25% 1, Zers.-P.  $120^\circ\text{C}$ . Die Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus 1,4-Dioxan.

[5] Hauptabsorptionsbanden im IR-Spektrum von 1 (KBr/Nujol): 1365 m, 1350 s, 1305 m, 1293 m, 1250 m, 1238 sh, 1135 s, 1095 s, 1021 s, 915 s, 845 s, 698 s, 550 w, 398 s  $\text{cm}^{-1}$ . 1 fluoresziert im Bereich des Raman-Spektrums.

[6] J. Dale, *Isr. J. Chem.* 20 (1980) 3, zit. Lit.

## all-cis-[5.5.5]Fenestran\*\*

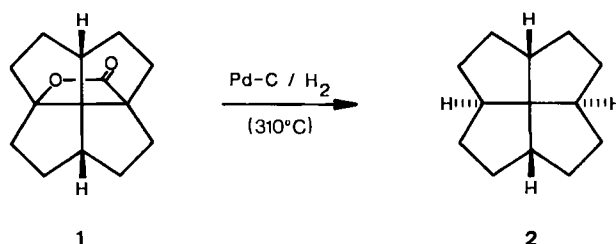
Von Marcel Luyten und Reinhart Keese\*

Dr. Ulrich Weiss zum 75. Geburtstag gewidmet

Fenestrane sind aus bindungstheoretischen Gründen von Interesse<sup>[1]</sup>. Durch reduktive Decarboxylierung des pentacyclischen Lactons 1<sup>[2]</sup> ließ sich jetzt erstmals der gesättigte Kohlenwasserstoff 2, all-cis-[5.5.5]Fenestran<sup>[3]</sup>, gewinnen<sup>[4]</sup>.

Wegen der spezifischen Strukturmerkmale und der sterischen Hinderung war kaum zu erwarten, daß die Umsetzung von 1 zu 2 durch typische mehrstufige Verfahren zur Decarboxylierung von Lactonen möglich wäre. Insbesondere waren ringöffnende Reaktionen von 1, die zu einer  $\gamma$ -Hydroxycarbonsäure oder einem entsprechenden Derivat hätten führen können, wegen der hohen Bildungstendenz des Lactonringes in ähnlichen Fällen auszuschließen<sup>[5]</sup>.

Wir fanden nun, daß 1 in Gegenwart von Pd unter Wasserstoff direkt zu 2 reduktiv decarboxyliert werden kann<sup>[6]</sup>.



Die Struktur von 2 wird durch spektroskopische Daten gestützt<sup>[7]</sup>. Die Konfiguration von 2 ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Von den sechs stereoisomeren [5.5.5]Fenestrane<sup>[8]</sup> haben nur das *c,c,c,c*- und das mit 762 kJ/mol extrem gespannte all-*trans*-Isomer<sup>[1]</sup> eine Symmetrie, die mit den drei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen der Multiplizität s, d und t vereinbar ist. Da bei der Decarboxylierung von 1 in Gegenwart von Deuterium mit einem umfangreichen H/D-Austausch zu rechnen ist<sup>[9]</sup>, kann angenommen werden, daß sich allenfalls gebildetes all-*trans*-Isomer in das all-*cis*-Isomer 2 umwandeln würde. Weil im KapillargC des Rohproduktes<sup>[10]</sup> neben 1 und Lösungsmittel nur ein Signal auftritt, folgern wir, daß ausschließlich 2, das stabilste Isomer, entstand.

Der durch Pd katalysierten Decarboxylierung von Carbonsäuren und reduktiven Decarboxylierung von Lactonen<sup>[8]</sup> wie dem überbrückten Fenestran 1 kommt allgemeine Bedeutung zu.

Eingegangen am 27. Dezember 1983,  
ergänzt am 9. März 1984 [Z 672]

CAS-Registry-Nummern:

1: 69 641-99-2 / 2: 67 490-05-5.

[1] R. Keese, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 844.

[2] R. Keese, A. Pfenninger, A. Roesle, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 326.

[3] Nach der IUPAC-Nomenklatur ist [5.5.5]Fenestran als Tetracyclo[5.5.1.0<sup>4,13</sup>.0<sup>10,13</sup>]tridecan zu bezeichnen.

[4] a) [4.5.5]Fenestran: W. G. Dauben, D. M. Walker, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 711; b) [5.5.5]Fenestran-2,6,8,12-tetra-on: R. Mitschke, J. M. Cook, U. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3973.

[\*] Prof. Dr. R. Keese, M. Luyten  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.421-0.82) unterstützt.