

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 Se_3S_5 schon früher isoliert worden ist^[8],

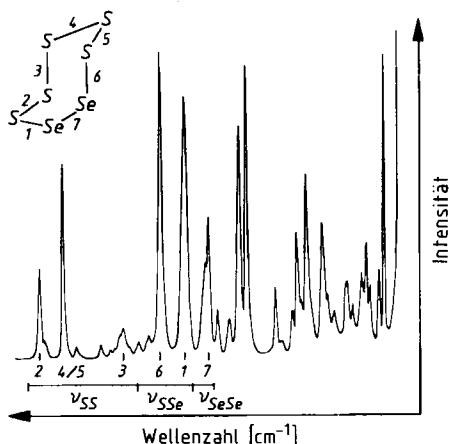
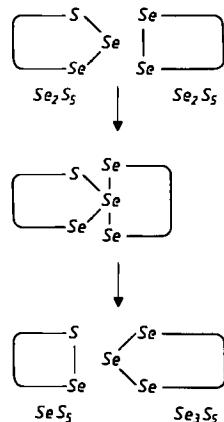


Abb. 1. Korrelation von Molekülstruktur und Raman-Spektrum (-110°C) von 1,2- Se_2S_5 . Die Bindungen 1–7 führen zu den Raman-Linien mit den entsprechenden Zahlen (4 und 5 sind die symmetrische bzw. asymmetrische SS-Valenzschwingung der Bindungen 4 und 5). Wellenzahl [cm^{-1}]: 511, 505, 479, 459, 425, 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 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 Se_3S_5 in kleinen Mengen (ca. 20 mg) gewinnen, und zwar durch Abkühlen (-78°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. Se_2S_5 bleibt bei diesem Verfahren in Lösung, Se_3S_5 kristallisiert in organefarbenen Nadeln, und SeS_5 wurde in Form gelber quadratischer Kristalle erhalten – ähnlich S_6 und Se_6 , die beide in reiner kristalliner Form bekannt sind. Das Raman-Spektrum von SeS_5 kann für einen sechsgliedrigen Ring mit zwei SeS -Bindungen gedeutet werden^[9]. Die HPLC-Retentionszeiten der Verbindungen steigen erwartungsgemäß mit der Ringgröße an: SeS_5 2.95, Se_2S_5 3.4, Se_3S_5 4.7 min (Totzeit 1.4 min; Elutionsmittel: Methanol/Cyclohexan 90/10 v/v).

Die Entstehung von SeS_5 und 1,2,3- Se_3S_5 aus 1,2- Se_2S_5 kann mit dem in Schema 1 skizzierten Reaktionsmechanismus erklärt werden, bei dem ein spirocyclisches, mit 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 SeS_5 und Se_3S_5 zerfallen kann.

In analoger Weise wandeln sich wahrscheinlich Schwefelhomocyclen beim Erhitzen in CS_2 -Lösung auf $130\text{--}155^\circ\text{C}$ ^[10] oder in der Schmelze^[11] ineinander um; die entsprechende Umwandlung der Selenhomocyclen Se_8 , Se_7 und Se_6 läuft in Lösung schon bei 20°C rasch ab^[12], was mit der höheren Reaktionsfähigkeit (geringeren Bindungsenergie) der SeSe -Einfachbindung erklärt werden kann. Auch die Zersetzung, d. h. gegenseitige Umwandlung von Sulfanen $\text{R}-\text{S}_n-\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}$, Halogen, Organyl) unter Änderung der Kettenlänge n , verläuft wahrscheinlich über ein Sulfuran SX_4 als reaktionsfähigem Zwischenprodukt^[13], 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

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$: 12116-82-4/ Se_2Cl_2 : 10025-68-0/ Se_2S_5 : 89711-32-0/ 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 Cp_2TiS_5 in 200 mL getrocknetem CS_2 wird nach 15 min Rühren innerhalb von 1 min tropfenweise eine Lösung von 1 mL Se_2Cl_2 in 50 mL CS_2 gegeben. Das ausfallende Cp_2TiCl_2 (2.4 g) wird abfiltriert und das Filtrat auf -78°C gekühlt; innerhalb von 24 h kristallisieren 2.35 g Se_2S_5 aus (61% Ausbeute), die dreimal aus CS_2 /Pentan umkristallisiert werden. – b) Gitterkonstanten (-100°C): $a = 1331.3$, $b = 1227.7$, $c = 434.2$ pm (orthorhombisch, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.98$ g/cm³; 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 Selensulfiden 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 SeS_5 bei -110°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) cm⁻¹. Für SeS_5 und Se_2S_5 liegen korrekte Elementaranalysen vor.
- [10] R. Steudel, R. Strauss, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1219.
- [11] R. Steudel, H.-J. Mäusele, *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 $[\text{Ag}(12\text{-Krone-4})_2][\text{AsF}_6]^{**}$

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

Professor Werner Schultheis zum 80. Geburtstag gewidmet

Isolierbare Komplexe von Ag^+ mit sauerstoffhaltigen Liganden sind selten^[1]. Die Bildung von Kronenethern aus

[*] Dr. P. G. Jones, T. Gries, H. Grützmacher, 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^[2], doch wurde kein kristalliner Silberkomplex beschrieben. Erst vor kurzem gelang es uns, durch Reaktion von $(\text{CH}_2\text{O})_3$ mit 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^[3].

Nun fanden wir, daß bei der Umsetzung von 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^[4]. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) ergab einen sandwichartigen Aufbau mit Ag^+ der Koordinationszahl 8. Die Koordinationsgeometrie am Silberatom entspricht der eines Würfels, bei dem zwei gegenüberliegende Flächen um ca. 30° verdreht sind. (Eine Drehung von 45° entspräche einem Archimedesschen Anti-

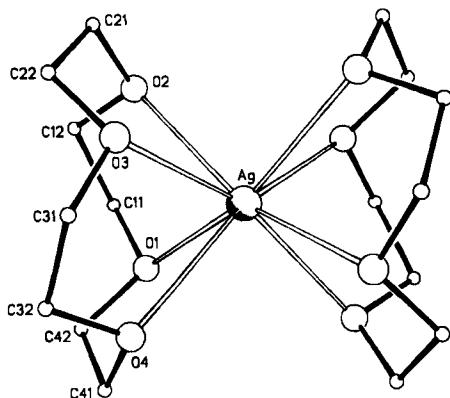


Abb. 1. Struktur des Kations von $[\text{Ag}([\text{12}] \text{Krone-4})_2][\text{AsF}_6]$ im Kristall. Raumgruppe C2, $a = 1047.1(3)$, $b = 1153.9(3)$, $c = 980.1(3)$ pm, $\beta = 91.83(3)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.070$ für 1854 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Silber- und Arsenatome 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 C2/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]Krone-4)^[5] mit nicht-kristallographischer C_4 -Symmetrie (Torsionswinkel g^+g^+a für die O-C-C-O-Einheiten^[6]). Diese Konformation ist schon für andere Sandwich-Komplexe von [12]Krone-4 bekannt^[6].

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 SO_2 als Lösungsmittel werden nacheinander in einen Schenkel einer Schlenkapparatur kondensiert, in welchem sich 1.73 g AgAsF_6 befinden. Die Schlenkapparatur wird mit Teflonventilen geschlossen, so daß das Reaktionsgemisch unter Röhren 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 Abdampfen von SO_2 bleiben ein farbloser kristalliner Festkörper und eine schwarze Flüssigkeit zurück. Die Flüssigkeit wird abpipettiert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und anschließend aus SO_2 umkristallisiert. Ausbeute: 25% 1, Zers.-P. 120°C. Die Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus 1,4-Dioxan.

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

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

all-cis-[5.5.5.5]Fenestran**

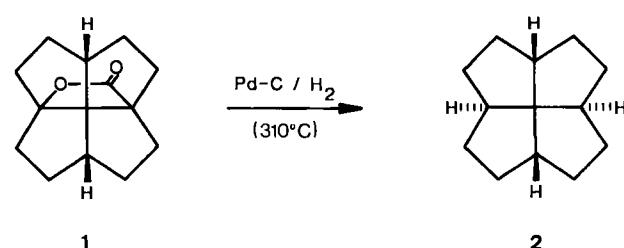
Von *Marcel Luyten* und *Reinhart Keese**

Dr. Ulrich Weiss zum 75. Geburtstag gewidmet

Fenestrane sind aus bindungstheoretischen Gründen von Interesse^[1]. Durch reduktive Decarboxylierung des pentacyclischen Lactons 1^[2] ließ sich jetzt erstmals der gesättigte Kohlenwasserstoff 2, all-cis-[5.5.5.5]Fenestran^[3], gewinnen^[4].

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 γ -Hydroxycarbonsäure oder einem entsprechenden Derivat hätten führen können, wegen der hohen Bildungstendenz des Lactonringes in ähnlichen Fällen auszuschließen^[5].

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



Die Struktur von 2 wird durch spektroskopische Daten gestützt^[7]. Die Konfiguration von 2 ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Von den sechs stereoisomeren [5.5.5.5]Fenestranten^[8] haben nur das *c,c,c,c*- und das mit 762 kJ/mol extrem gespannte *all-trans*-Isomer^[11] eine Symmetrie, die mit den drei ^{13}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^[9], kann angenommen werden, daß sich allenfalls gebildetes *all-trans*-Isomer in das *all-cis*-Isomer 2 umwandeln würde. Weil im Kapillar-GC des Rohproduktes^[10] 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^[8] 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. Pfenniger, A. Roesle, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 326.

[3] Nach der IUPAC-Nomenklatur ist [5.5.5.5]Fenestran als Tetracyclo[5.5.1.0^{4,13}.0^{10,12}]tridecan zu bezeichnen.

[4] a) [4.5.5.5]Fenestran: W. G. Dauben, D. M. Walker, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 711; b) [5.5.5.5]Fenestran-2,6,8,12-tetra-on: R. Mitschka, 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.