

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^I 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-

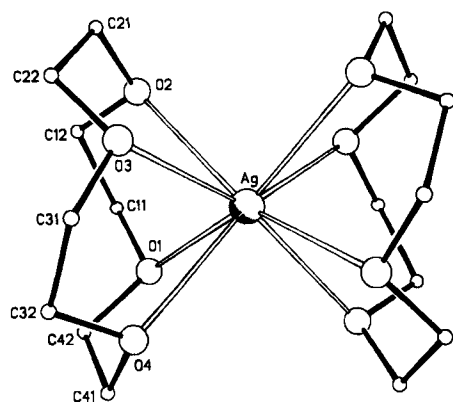


Abb. 1. Struktur des Kations von $[\text{Ag}([12]\text{Krone-4})_2][\text{AsF}_6]$ im Kristall. Raumgruppe $C2$, $a = 1047.1(3)$, $b = 1153.9(3)$, $c = 980.1(3)$ pm, $\beta = 91.83(3)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.070$ für 1854 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Silber- und Arsenatome liegen 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 ($[12]\text{Krone-4}$)^[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 $[12]\text{Krone-4}$ 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 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 SO_2 bleiben ein farblos 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, 1305 m, 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]Fenestran**

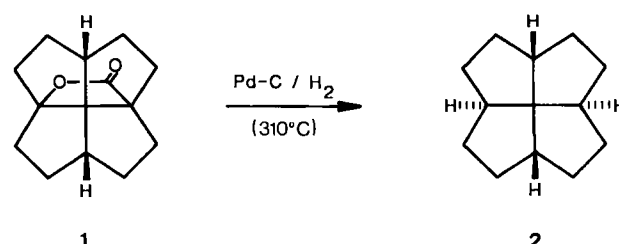
Von Marcel Luyten und Reinhart Keese*

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]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]Fenestrane^[8] haben nur das *c,c,c,c*- und das mit 762 kJ/mol extrem gespannte all-*trans*-Isomer^[1] 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 KapillargC 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. 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^{4,13}.0^{10,13}]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. 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.

- [5] A. Roesle, H. Camenzind, R. Keese, unveröffentlichte Resultate.
 [6] 1 wurde in einer Ampulle mit Pd-C im Überschuß unter Wasserstoff 4.5 h auf 310°C erhitzt. Das mit Dichlormethan herausgelöste Reaktionsgemisch bestand aus 90% 2 (Kp ca. 60°C/20 Torr) und 10% 1. In Abwesenheit von Wasserstoff ist 1 unter sonst gleichen Bedingungen weitgehend stabil.
 [7] ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95–2.25 (m); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 73.4 (s), 53.6 (d), 31.1 (t); GC-MS: m/z (Intensitäten [%]) = 176 (M⁺, 39), 148 (100), 133 (27), 120 (44), 119 (33), 105 (35), 91 (65), 79 (54), 41 (45); MS-Molmasse von C₁₃H₂₀: ber. 176.1565, gef. 176.1563. IR (CHCl₃): 2940, 2860, 1463, 1452, 1380 cm⁻¹.
 [8] [5.5.5.5]Fenestrane bestehen formal aus Subeinheiten von cis- und/oder trans-Bicyclo[3.3.0]octan [1].
 [9] W. F. Maier, W. Roth, I. Thies, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 808. Diese Untersuchungen wurden uns nach unseren ersten Experimenten bekannt.
 [10] Bedingungen: a) Carbowax 20 M, 20 m; b) SE 54, 20 m.

[Cu₅I₇]²⁻ – ein Isopolyanion mit cyclischer Flächenverknüpfung von CuI₄-Tetraedern**

Von Hans Hartl* und Farbod Mahdjour-Hassan-Abadi

Bei der Untersuchung von Iodocupraten(I) R_mCu_nI_p mit unterschiedlichen organischen Kationen R⁺ konnten wir eine Reihe ungewöhnlicher Polykationen nachweisen^[1a,b]. Mit Tetra-*n*-propylammonium als Kation erhielten wir jetzt neben einem zweikernigen, planaren Anion [Cu₂I₄]²⁻^[1c] und einem polymeren, kettenförmigen Anion ¹[Cu₃I₄]⁰^[1b] noch ein oligomeres Anion [Cu₅I₇]²⁻ mit faszinierender Struktur: Sieben I⁻-Ionen bilden eine pentagonale Bipyramide mit nur geringen Abweichungen von der Symmetrie C_{5h}; die fünf über gemeinsame Flächen verknüpften Iodid-Tetraeder der pentagonalen Bipyramide enthalten Cu^I-Ionen (vgl. Abb. 1). Nach R_m⁺[Cu₂I₃] (R = [(C₂H₅)₄N]⁺ oder [(CH₃)₂N=CH–N=CH–N(CH₃)₂]⁺)^[1a] und [(C₃H₇)₄N]⁺^[1b] mit der ungewöhnlichen Flächenverknüpfung von zwei bzw. drei CuI₄-Tetraedern ließ sich in [(C₃H₇)₄N]₂[Cu₅I₇] 1 ein Iodocuprat(I) mit fünf cyclisch kondensierten CuI₄-Tetraedern isolieren^[2].

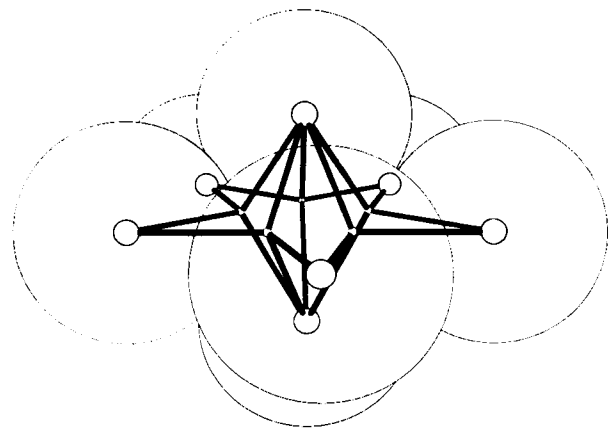


Abb. 1. Struktur des Anions [Cu₅I₇]²⁻ im Kristall von 1 (idealisiert).

Eine pentagonale Bipyramide kann als Ausschnitt eines zentrierten Ikosaeders betrachtet werden und ist ein Bauelement, das im System AgI/I⁻ häufiger auftritt^[3], das

[*] Prof. Dr. H. Hartl, Dipl.-Chem. F. Mahdjour-Hassan-Abadi
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Freien Universität
 Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[**] Synthese und Strukturuntersuchung von Iodocupraten(I), 4. Mitteilung.
 – 3. Mitteilung: [1b].

aber auch bei einem Halogenocuprat(I), [pyH]₂[Cu₅Br₇], schon vorgefunden wurde^[4]. Allerdings liegen in dieser Verbindung die pentagonalen Bipyramiden aus Br⁻-Ionen nicht isoliert vor, sondern sind über Kanten dreidimensional miteinander verknüpft, wodurch zusätzliche Tetraederlücken gebildet werden; die Cu^I-Ionen sind statistisch mit unterschiedlichen Besetzungsfaktoren auf eine größere Anzahl von Tetraederlücken verteilt. [pyH]₂³[Cu₅Br₇] ist ein fester Ionenleiter. Hingegen sind in 1 für die fünf Cu^I-Ionen nur fünf Tetraederlücken vorhanden. Die Cu-Atome befinden sich nicht genau in den Zentren der I-Tetraeder, da diese Anordnung zu außerordentlich kurzen Abständen $d_{\text{Cu–Cu}} = 0.41 \times \text{Tetraederkantenlänge} \approx 185 \text{ pm}$ ^[5] führen würde; sie weichen deshalb in Richtung einer Tetraederfläche oberhalb oder unterhalb der I₅-Ringebene aus. Die Temperaturfaktoren der Cu-Atome zeigten ungewöhnlich große Koeffizienten für die Richtung senkrecht zur Ebene des I₅-Ringes; diese Anisotropie verschwand bei Verfeinerung der Cu-Positionen als Splitatomlagen. Innerhalb jedes CuI₄-Tetraeders ist die alternative Besetzung von zwei kristallographisch unabhängigen Positionen möglich. In drei Tetraedern haben diese beiden möglichen Lagen einen Abstand von ca. 68 pm, in den zwei restlichen Tetraedern einen Abstand von ca. 96 pm (Abb. 2). Eine alternierende Verteilung der Cu^I-Ionen auf Positionen oberhalb oder unterhalb des I₅-Ringes ist wegen der Ringgröße nicht möglich; die in Abbildung 2 gezeigte Anordnung ergibt plausible Cu–Cu-Abstände (Mittelwert 258 pm). Jedes Cu-Atom weist drei kurze und einen längeren Cu–I-Abstand auf. Die Abstände der Cu-Atome zu den Atomen des I₅-Rings variieren zwischen 251(2) und 257(2) pm (Mittelwert 253 pm), die zu den I-Atomen an den Pyramidenspitzen zwischen 264(2) und 277(2) pm (Mittelwert 270 pm) bzw. zwischen 314(2) und 342(2) pm (Mittelwert 325 pm). Die intramolekularen I–I-Abstände zwischen den Pyramidenspitzen sind mit 416.7(2) pm deutlich kürzer als die übrigen mit 435.8–459.3(2) pm (Mittelwert 445 pm).

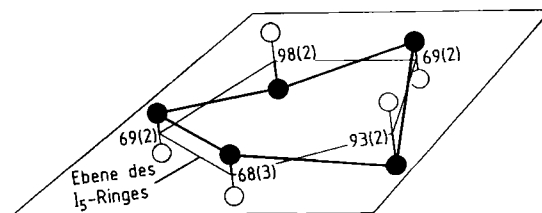


Abb. 2. Verteilung der Cu-Atome des Anions [Cu₅I₇]²⁻ auf die zehn möglichen Splitatomlagen [6]. Die Splitatome liegen ober- oder unterhalb der I₅-Ringebene. Die Zahlenwerte geben den Abstand zwischen den beiden möglichen Cu-Positionen innerhalb der zugehörigen I-Tetraeder an; die alternativen Anordnungen – schwarze Kugeln bzw. weiße Kugeln – ermöglichen Cu...Cu-Kontaktabstände von 257–263 pm (Mittelwert 259 pm) bzw. 247–262 pm (Mittelwert 257 pm).

Eine ringförmige Verknüpfung von fünf MX₄-Tetraedern in einer Ebene liegt auch in Verbindungen mit dem Anion ¹[Ag₅I₆]⁻ vor^[3a,b]; die Tetraeder sind aber hier über gemeinsame Kanten verbunden, und die Ringe zusätzlich über gemeinsame Tetraederecken zu säulenartigen Gebilden verknüpft. Eine Flächenverknüpfung von AgI₄-Tetraedern in Analogie zu [Cu₅I₇]²⁻ ist aus sterischen Gründen^[5] ($r(\text{Ag}^+) > r(\text{Cu}^+)$) nicht zu erwarten.

Eingegangen am 28. Dezember 1983 [Z 675]

[1] a) H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* 93 (1981) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 772; b) *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 149; c) unveröffentlicht.