

- [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] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.95\text{--}2.25$ (m); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 73.4$ (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 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$: ber. 176.1565, gef. 176.1563. IR (CHCl_3): 2940, 2860, 1463, 1452, 1380 cm^{-1} .
[8] [5.5.5.5]Fenestranne 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.

$[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$ – ein Isopolyanion mit cyclischer Flächenverknüpfung von CuI_4 -Tetraedern**

Von Hans Hartl* und Farbod Mahdjour-Hassan-Abadi

Bei der Untersuchung von Iodocupraten(I) $\text{R}_m\text{Cu}_n\text{I}_p$ mit unterschiedlichen organischen Kationen R^{\oplus} konnten wir eine Reihe ungewöhnlicher Polyanionen nachweisen^[1a,b]. Mit Tetra-*n*-propylammonium als Kation erhielten wir jetzt neben einem zweikernigen, planaren Anion $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ ^[1c] und einem polymeren, kettenförmigen Anion $[\text{Cu}_3\text{I}_4]^{2-}$ ^[1b] noch ein oligomeres Anion $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$ 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 $\text{R}^1[\text{Cu}_2\text{I}_3]$ ($\text{R} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^{\oplus}$ oder $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{\oplus}$)^[1a] und $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^{\oplus}[\text{Cu}_3\text{I}_4]^{1b}$ mit der ungewöhnlichen Flächenverknüpfung von zwei bzw. drei CuI_4 -Tetraedern ließ sich in $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2[\text{Cu}_5\text{I}_7]$ 1 ein Iodocuprat(I) mit fünf cyclisch kondensierten CuI_4 -Tetraedern isolieren^[2].

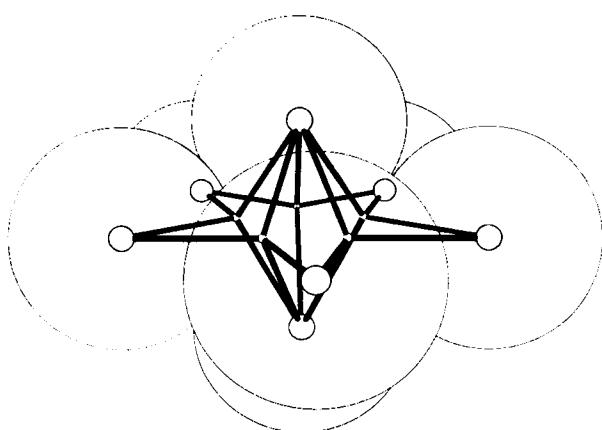


Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$ im Kristall von 1 (idealisiert).

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

aber auch bei einem Halogenocuprat(I), $[\text{pyH}]_2[\text{Cu}_5\text{Br}_7]$, 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 Besetzungs faktoren auf eine größere Anzahl von Tetraederlücken verteilt. $[\text{pyH}]_2[\text{Cu}_5\text{Br}_7]$ 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_5 -Tetraeder, da diese Anordnung zu außerordentlich kurzen Abständen $d_{\text{Cu}-\text{Cu}} = 0.41 \times \text{Tetraederkantenlänge} \approx 185 \text{ pm}$ ^[5] führen würde; sie weichen deshalb in Richtung einer Tetraederfläche oberhalb oder unterhalb der I_5 -Ringebene aus. Die Temperaturfaktoren der Cu-Atome zeigten ungewöhnlich große Koeffizienten für die Richtung senkrecht zur Ebene des I_5 -Ringes; diese Anisotropie verschwand bei Verfeinerung der Cu-Positionen als Splitatatomlagen. Innerhalb jedes CuI_4 -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 I_5 -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 I_5 -Ringes 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).

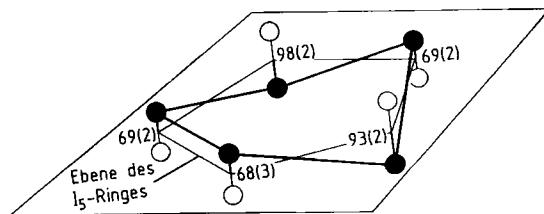


Abb. 2. Verteilung der Cu-Atome des Anions $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$ auf die zehn möglichen Splitatatomlagen [6]. Die Splitatome liegen ober- oder unterhalb der I_5 -Ringebene. Die Zahlenwerte geben den Abstand zwischen den beiden möglichen Cu-Positionen innerhalb der zugehörigen I_5 -Tetraeder 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 MX_4 -Tetraedern in einer Ebene liegt auch in Verbindungen mit dem Anion $[\text{Ag}_5\text{I}_6]^{2-}$ 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 AgI_4 -Tetraedern in Analogie zu $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$ ist aus sterischen Gründen^[5] ($r(\text{Ag}^{\oplus}) > r(\text{Cu}^{\oplus})$) nicht zu erwarten.

Eingegangen am 28. Dezember 1983 [Z 675]

[*] 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].

[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.

- [2] Arbeitsvorschrift: 2 g (6.4 mmol) $[\text{Pr}_4\text{N}]$, 1.62 g (6.4 mmol) I_2 und 1.59 g (25 mmol) Cu-Pulver werden in 70 mL wasserfreiem Aceton unter Rückfluß bis zur schwachen Gelbfärbung der Lösung erhitzt. Nach Heißfiltration und Kühlung (ca. 2 d, ca. 5 °C) fallen gelblich-weiße Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Pr}_4\text{N}][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ aus ($\text{Fp}=210-211^\circ\text{C}$). Nach erneuter Filtration und Zugabe von Ether können aus dem entstehenden Niederschlag (weiße Kristalle) mit der Schwebemethode (Diiodmethan/Toluol-Gemisch entsprechender Dichte) geringe Anteile nadelförmiger Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Pr}_4\text{N}]_2[\text{Cu}_5\text{I}_7]$ ($\text{Fp}=207-210^\circ\text{C}$) vom Hauptprodukt $[\text{Pr}_4\text{N}][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ ($\text{Fp}=168-169^\circ\text{C}$) abgetrennt werden.
- [3] a) J. Coetzter, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 622; b) K. Peters, W. Ott, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem. 94* (1982) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 697; c) S. Geller, P. M. Skarstad, S. A. Wilber, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 332.
- [4] L. Y. Y. Chan, S. Geller, P. M. Skarstad, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 85.
- [5] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975, S. 158.
- [6] Monokline Kristalle, P_{2_1}/c , $a=1223.0(5)$, $b=1254.3(5)$, $c=3303.1(9)$ pm, $\beta=115.04(5)^\circ$, $Z=4$, $\rho_{\text{ber.}}=2.29 \text{ g cm}^{-3}$, $R=0.065$, $R_w=0.061$ ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 6798 Reflexe, davon 4536 mit $I>2\sigma(I)$, Absorptions- und Extinktionskorrektur, $\mu=405 \text{ cm}^{-1}$, anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, 390 verfeinerte Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50777, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

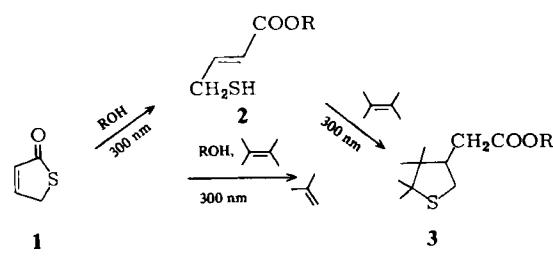
Synthese von Tetrahydro-3-thienylessigsäureestern durch konsekutive lichtinduzierte Reaktionen**

Von Elke Anklam und Paul Margaretha*

Lichtanregung von fünfgliedrigen cyclischen α,β -ungeättigten Carbonylverbindungen, z. B. 2-Cyclopenten-1-onen^[1], 2(5H)- und 3(2H)-Furanonen^[2,3], führt üblicherweise zur Bildung von tricyclischen Dimeren. Daneben werden in Lösungsmitteln wie 2-Propanol oder Cyclohexan auch Photoreduktionsprodukte erhalten^[4]. Die [2+2]Photocycloaddition von solchen Enonen an Olefine ist eine der präparativ nützlichsten photochemischen Reaktionen^[5].

Das aus Thiophen leicht zugängliche^[6] 2(5H)-Thiophenon 1 verhält sich völlig anders. Bei Bestrahlung ($\lambda=300 \text{ nm}$) von 1 in Benzol oder Cyclohexan, allein oder in Gegenwart von Olefinen, lassen sich auch nach längerer Zeit keine Produkte nachweisen. Hingegen werden bei Bestrahlung von 1 in Alkoholen die 4-Mercaptocrotonssäureester 2^[7] selektiv und in guten Ausbeuten gebildet. Die Tatsache, daß die Bildung von 2 aus 1 durch Zugabe von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien nicht verlangsamt wird, legt eine Reaktion aus dem S_1 -Zustand von 1 nahe.

Bestrahlung von 1 in Alkoholen *in Gegenwart* von 2,3-Dimethyl-2-butene führt zur wiederum selektiven Bildung der 4,4,5,5-Tetramethyltetrahydro-3-thienylessigsäureester 3^[7]. Dabei handelt es sich um eine photochemische Folge-

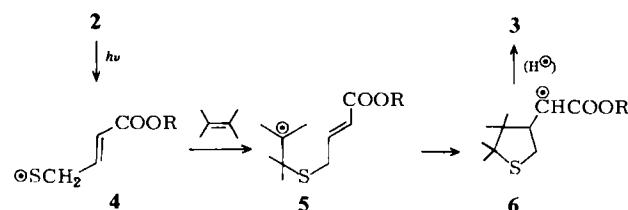


[*] Prof. Dr. P. Margaretha, E. Anklam
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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

reaktion, da Verbindung 3 auch durch Bestrahlung von 2 in Gegenwart des Olefins entsteht.

Bei der Reaktion $1^* + \text{ROH} \rightarrow 2$ handelt es sich um eine Photosolvolyse (im Dunkeln findet keine Ringöffnung statt). Die auf diese Weise bequem zugänglichen Ester 2 sind interessante Zwischenstufen für Synthesen. Die Bildung von 3 aus 2 kann wie folgt ablaufen: Entstehung des Alkylthio-Radikals 4 durch entweder Homolyse der SH-Bindung im angeregten Thiol^[8] oder durch H-Abstraktion durch den Carbonylsauerstoff der Estergruppe; stufenweise [3+2]Cycloaddition^[9] von 4 und Olefin über 5 zum Radikal 6; Reaktion von 6 z. B. mit 2 zum Endprodukt 3 – in diesem Fall unter Neubildung von 4.



Dieser Mechanismus wird durch Ergebnisse der Bestrahlung von 1 (und 2) in Gegenwart von 2-Methylpropen gestützt. In diesem Fall bilden sich die zu 3 analogen Produkte 8; bei großem Überschuß an Olefin entstehen auch die 2-(Tetrahydro-3-thienyl)-4-methylpentansäureester 11. Alkylthio-Radikale addieren sich an Olefine in *anti*-Markownikoff-Orientierung^[8]. Die Tatsache, daß ausschließlich 8 (und 11), nicht aber die entsprechenden Regiosomere, z. B. 9, gebildet werden, spricht für ein inter-

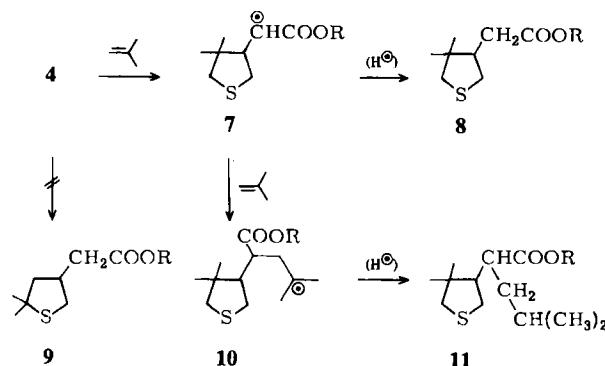


Tabelle 1. 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 2, 3, 8 und 11 ($\text{R}=\text{CH}_3$) in C_6D_6 : δ -Werte, J in Hz.

