

- [5] A. Roesler, 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 Polyanionen nachweisen^[1a, b]. Mit Tetra-n-propylammonium als Kation erhielten wir jetzt neben einem zweikernigen, planaren Anion [Cu₂I₄]^{2⊖[1a]} und einem polymeren, kettenförmigen Anion ∞ [Cu₃I₄]^{⊖[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][⊕][Cu₃I₄]^[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].

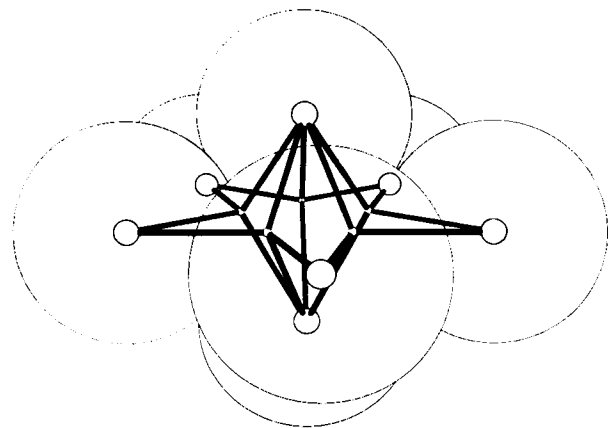


Abb. 1. Struktur des Anions [Cu₅I₇]^{2⊖} im Kristall von 1 (idealisiert).

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]₂ ∞ [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_{Cu–Cu} = 0.41 × Tetraederkantenlänge ≈ 185 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 Splitatome. 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).

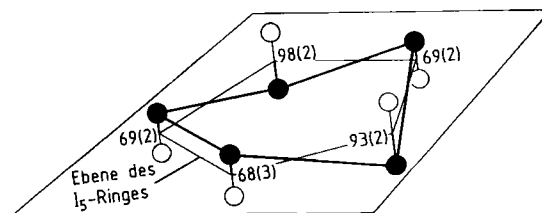


Abb. 2. Verteilung der Cu-Atome des Anions [Cu₅I₇]^{2⊖} auf die zehn möglichen Splitatome [6]. Die Splitatome liegen ober- oder unterhalb der I₅-Ringebene. Die Zahlenwerte geben den Abstand zwischen den beiden möglichen Cu-Positionen innerhalb der zugehörigen I-Tetraeder an; die alternativen Anordnungen – 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 ∞ [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(Ag[⊕]) > r(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.

- [2] Arbeitsvorschrift: 2 g (6.4 mmol) $[\text{Pr}_4\text{N}]\text{I}$, 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 $[\text{Pr}_4\text{N}][\text{Cu}_3\text{I}_4]$ aus (Fp = 210–211°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 $[\text{Pr}_4\text{N}][\text{Cu}_5\text{I}_6]$ (Fp = 207–210°C) vom Hauptprodukt $[\text{Pr}_4\text{N}][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (Fp = 168–169°C) abgetrennt werden.
- [3] a) J. Coetzer, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 622; b) K. Peters, W. Ott, H. G. von Schnering, *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, $P2_1/c$, $a = 1223.0(5)$, $b = 1254.3(5)$, $c = 3303.1(9)$ pm, $\beta = 115.04(5)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.29$ g cm^{-3} ; $R = 0.065$, $R_w = 0.061$ ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 1.5418$ Å, 6798 Reflexe, davon 4536 mit $I > 2\sigma(I)$, Absorptions- und Extinktionskorrektur, $\mu = 405$ 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.

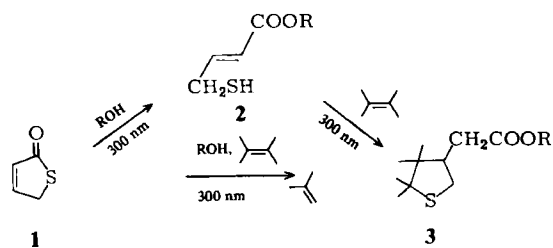
Synthese von Tetrahydro-3-thienyllessigsäureestern durch konsekutive lichtinduzierte Reaktionen**

Von Elke Anklam und Paul Margaretha*

Lichtanregung von fünfgliedrigen cyclischen α,β -unge-sättigten 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 ($\lambda = 300$ 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-Mercaptocrotonsäureester **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-buten führt zur wiederum selektiven Bildung der 4,4,5,5-Tetramethyltetrahydro-3-thienyllessigsäureester **3**^[7]. Dabei handelt es sich um eine photochemische Folge-



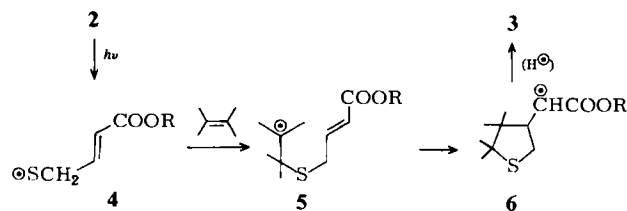
R = CH_3 , C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$

[*] 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-Methylpro-pen 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-methylpentansäure-ester **11**. Alkylthio-Radikale addieren sich an Olefine in *anti*-Markownikoff-Orientierung^[8]. Die Tatsache, daß ausschließlich **8** (und **11**), nicht aber die entsprechenden Regioisomere, z. B. **9**, gebildet werden, spricht für ein inter-

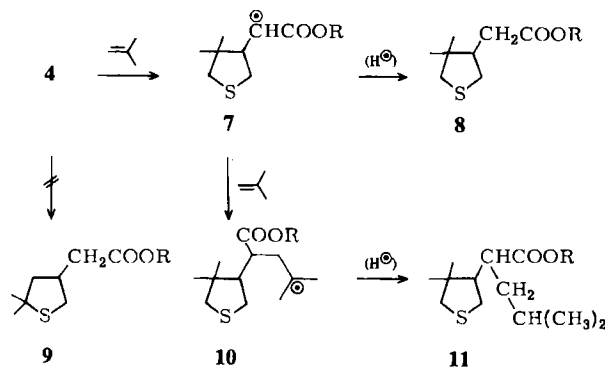
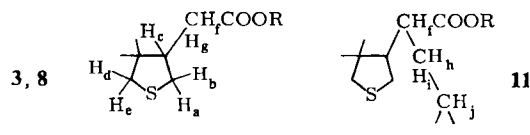


Tabelle 1. 400 MHz-¹H-NMR-Daten der Verbindungen **2**, **3**, **8** und **11** (R = CH_3) in C_6D_6 ; δ -Werte, J in Hz.



2: 6.90 (d x t, $J = 15.2, 7.2, 7.2$), 5.77 (d x t, $J = 15.2, 1.5, 1.5$), 2.70 (m, $J = 8.2, 7.2, 1.5, 2\text{H}$), 1.15 (t, $J = 8.2, \text{SH}$)

3: H_a : 3.16 (d x d, $J = 10.0, 7.0$), H_b : 2.40 (d x d, $J = 11.0, 10.0$), H_c : 2.57 (m, $J = 11.0, 10.4, 7.0, 3.8$), H_d : 2.22 (d x d, $J = 15.2, 3.8$), H_e : 1.97 (d x d, $J = 15.2, 10.4$)

8: H_a : 3.16 (d x d, $J = 10.6, 6.8$), H_b : 2.50 (d x d, $J = 10.6, 9.8$), H_c : 2.10 (m, $J = 11.0, 9.8, 6.8, 3.8$), H_d : 2.46 (d, $J = 10.2$), H_e : 2.27 (d, $J = 10.2$), H_f : 2.16 (d x d, $J = 15.6, 3.8$), H_g : 1.85 (d x d, $J = 15.6, 11.0$)

11: H_a : 2.85 (d x d, $J = 10.4, 7.0$), H_b : 2.36 (d x d, $J = 11.2, 10.4$), H_c : 1.98 (d x d x d, $J = 11.2, 9.6, 7.0$), H_d : 2.67 (d, $J = 10.5$), H_e : 2.30 (d, $J = 10.5$), H_f : 2.42 (d x d x d, $J = 12.2, 9.6, 3.8$), H_g : 1.58 (d x d x d, $J = 12.8, 12.2, 3.4$), H_i : 0.97 (d x d x d, $J = 12.8, 10.4, 3.8$), H_j : 1.42 (m, $J = 10.4, 3.4$ und 6×6.4)