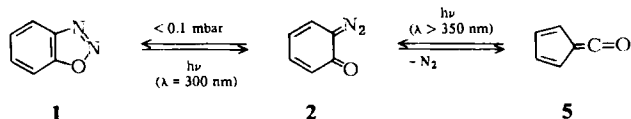


strahlung der so erhaltenen, farblosen Matrix bei 300 nm (Interferenzfilter, Halbwertsbreite 10 nm) nahmen die Intensitäten der Banden des Oxadiazols 1 ab, und die Banden des Diazocyclohexadienons 2 traten unter erneuter Gelbfärbung der Matrix wieder hervor. Demnach absorbiert 1 bei ca. 300 nm und reagiert unter Ringöffnung; bereits die Strahlung^[5] des Nernst-Stifts ($\lambda > 2300$ nm) lösten die Isomerisierung aus.



Diese Interpretation wird durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen in Lösung bestätigt. Abbildung 2 zeigt die UV/VIS-Spektren von 2 in Lösung (A: Methanol/*n*-Hexan (95:5); B: *n*-Hexan). Beide Spektren unterscheiden sich in Bandenlagen und -intensitäten so sehr, daß Solvatochromieeffekte als Ursache dieser Unterschiede auszuschließen sind. Dagegen sind die Spektren mit einem stark lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht

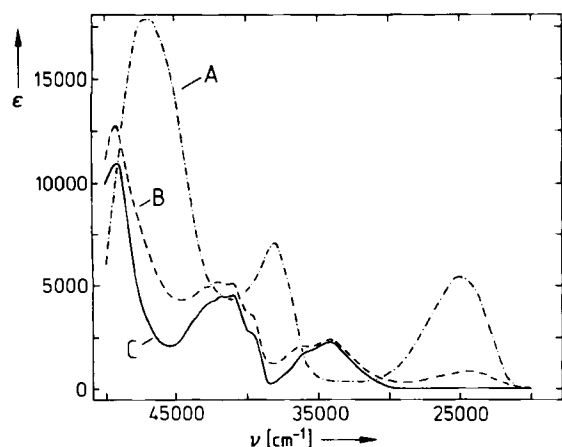


Abb. 2. UV/VIS-Spektren einer Lösung ($c = 5.83 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹) von 6-Diazo-2,4-cyclohexadienon 2 in Methanol/*n*-Hexan (95:5) und *n*-Hexan (A bzw. B). C: Aus A und B berechnetes Spektrum von 1,2,3-Benzoxadiazol 1.

zwischen 1 und 2 vereinbar, wobei im unpolaren *n*-Hexan überwiegend 1,2,3-Benzoxadiazol 1 und in Methanol fast ausschließlich das Diazochinon 2 vorliegt. Aus dem Intensitätsverhältnis der UV/VIS-Banden bei 400 nm errechnet sich eine Zusammensetzung von 84% 1 und 16% 2 in *n*-Hexan^[6]. Dieser Wert stimmt mit der PE-spektroskopisch ermittelten Zusammensetzung in der Gasphase (80–90% 1, 10–20% 2)^[3] überein. Das durch Spektrensubtraktion erhaltene UV/VIS-Spektrum von 1 ist ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt (C). Es weist Maxima bei $\lambda = 203$, 244 und 295 nm ($\epsilon = 11000$, 4500 bzw. 2200) auf und ist dem UV-Spektrum von 1,2,3-Benzothiadiazol [$\lambda_{\max}(n\text{-Hexan}) = 215$ ($\epsilon = 19000$), 256 (4700) und 310 nm (2300)] sehr ähnlich.

Eingegangen am 8. März 1984 [Z 750]

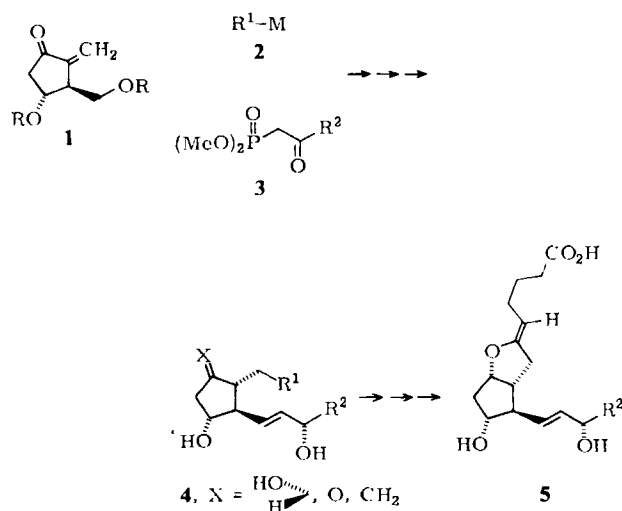
- [1] Übersicht: L. A. Kazitsyna, B. S. Kikot, A. V. Upadysheva, *Russ. Chem. Rev.* 35 (1966) 388.
[2] Vgl. auch: H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 89 (1977) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 835.
[3] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* 91 (1979) 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 692.

- [4] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; siehe dort [91].
[5] Die Isomerisierung ist ein echter photochemischer Prozeß; Aufwärmen der Matrix von 15 K auf 30 K beeinflusst das IR-Spektrum nicht.
[6] In CCl₄ ist 1 ebenfalls neben 2 UV-spektroskopisch ($\lambda_{\max} = 293$ nm) und IR-spektroskopisch ($\nu = 1482, 1461, 1338, 1290, 1256, 1000$ und 888 cm⁻¹, vgl. Tabelle 1) nachweisbar, jedoch nicht in CHCl₃.
[7] Vgl. auch: M. Torres, A. Clement, O. P. Strausz, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2271.

Asymmetrische Synthese eines neuen enantiomerenreinen Prostaglandin-Bausteins**

Von Hans-Joachim Gais*, Thomas Lied und Karl L. Lukas

Besondere biologische Wirkungen rücken Prostaglandine erneut in den Blickpunkt medizinischen^[1] und chemischen^[2] Interesses. Während 16,16-Dimethyl-Prostaglandin E₂ 4 ($X = O$, $R^1 = \text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{H}$ (Z), $R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$) eine Cytoprotektion des Gastrointestinaltraktes gegen aggressive Agentien bewirkt^[1a], ist Prostacyclin 5 ($R^2 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$) der stärkste endogene Inhibitor der Thrombocytenaggregation^[1b]. Uns gelang die asymmetrische Synthese des neuen, enantiomerenreinen Prostaglandin-Bausteins 1, der mit Alkyl-, Alkenyl-^[3a], Alkynyl-^[4] und Arylmetall-Verbindungen 2^[3b] sowie Phosphonaten 3^[2] in einer 1,4-Additions-Carbonyl-olefinierungs-Strategie die Anbindung unterschiedlicher Seitenketten R¹ und R² ermöglicht und damit einen allgemeinen, enantioselektiven Zugang zu den Prostaglandinen 4 und 5^[5] eröffnen sollte (Schema 1).



Schema 1.

Ausgangsverbindung für 1 ist der durch asymmetrische Synthese bequem zugängliche, enantiomerenreine Ketoester 6^[6]. Stereoselektive Reduktion von 6 mit NaBH₄ liefert den Hydroxyester 7a^[6] mit 91% Diastereoselektivität

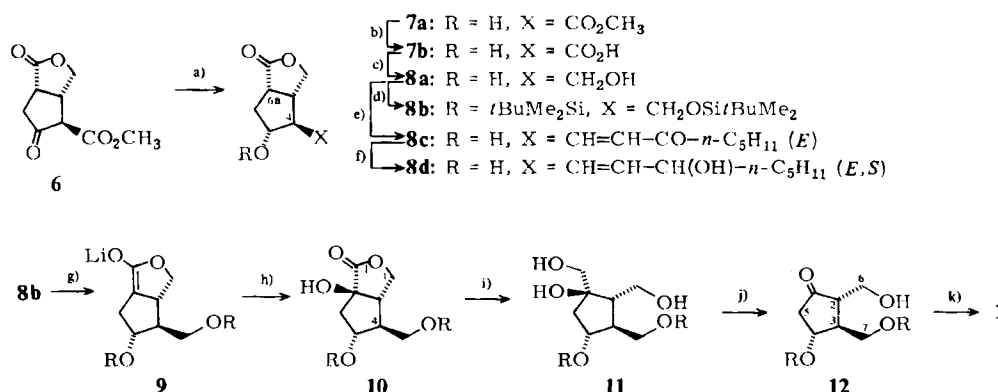
[*] Priv.-Doz. Dr. H.-J. Gais, Dr. T. Lied [+], Dr. K. L. Lukas [++]
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[+] Neue Adresse: Degussa AG, D-6450 Hanau

[++] Neue Adresse: Chemische Werke Huls AG, D-4370 Marl

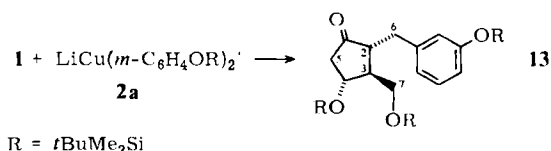
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. K. L. L. dankt der Professor-Dr.-Zerweck-Stiftung für ein Stipendium.

(*ds*) neben 4-*epi*-**7a** (96% Gesamtausbeute). Durch Umkristallisation wird **7a** (76%) leicht diastereomerenrein erhalten; 4-*epi*-**7a** kann mit NaOMe (MeOH, 0°C) zu **7a** isomerisiert werden. Präparativ noch einfacher ist die Umwandlung **6** → **7a** (71%) durch katalytische Hydrierung. Nach Verseifung von **7a** zur Carbonsäure **7b**^[7] (92%) und deren chemoselektiver Reduktion mit Boran-Tetrahydrofuran (BH₃·THF)^[8] erhält man das Diol **8a**^[7] (78%), das als Bisilylether **8b**^[7] (91%) geschützt wird (Schema 2). Die entscheidende Einführung einer Hydroxygruppe an C-6a von **8b** zum Hydroxylacton **10**^[7] (73%) gelingt durch Oxidation des durch Metallierung von **8b** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) erzeugten Enolats **9** mit dem Oxidiperoxymolybdän-Pyridin-Hexamethylphosphorsäuretriamid-Komplex (MoOPH)^[9a] oder mit O₂/P(OMe)₃^[9b]. Mit der Reduktion von **10** zum Triol **11**^[7] (92%) sind die Voraussetzungen für den die Synthese von **1** abschließenden Aufbau des Enon-Strukturelementes geschaffen. **11** wird mit NaIO₄ zum stabilen Hydroxyketon **12**^[7] (93%) oxidiert und dieses mit MeSO₂Cl (MsCl) und Triethylamin in das kristalline, enantiomerenreine Methylencyclopentanone **1**^[7] (89%) umgewandelt (Schema 2).



Schema 2. [a] NaBH₄, MeOH, -78°C oder H₂, PtO₂, Essigester, 25°C, 10⁵ Pa; [b] KOH, H₂O, Tetrahydrofuran (THF), 0°C; 2 N HCl; [c] BH₃·THF, THF, -10 → -25°C. [d] *t*BuMe₂SiCl, Dimethylformamid, Imidazol. [e] Me₂SO, (COCl)₂, NEt₃, CH₂Cl₂, -60 → -20°C; (MeO)₂P(O)-CH(Na)-CO-*n*-C₅H₁₁, 0°C, Dimethoxyethan. [f] Diisobutylaluminiumhydrid/2,6-Di-*tert*-butyl-4-methyl-phenol, Toluol, -78 → -40°C; 92% *ds*. [g] LDA, THF, -30°C. [h] MoOPH, -78 → 0°C oder O₂/P(OMe)₃, -78 → 0°C. [i] LiAlH₄, THF, 0°C. [j] NaIO₄, H₂O, THF, 0°C. [k] MsCl, Pyridin, -10°C; NEt₃, CH₂Cl₂, 0°C.

Eine erste Demonstration des Synthesepotentials von **1** bietet die 1,4-Addition des Cuprats **2a**^[3b], die das enantiomerenreine Cyclopentanone-Derivat **13**^[7] (88%) ergibt (Schema 3). Ein Vergleich der relevanten ¹H-Kopplungskonstanten von **13** (*J*_{2,3} = 9.0, *J*_{2,5β} = 0.7 Hz) mit denen von **12** (*J*_{2,3} = 10.0, *J*_{2,5β} = 1.0 Hz) und PGE₂ (*J*_{8,12} = 11.6, *J*_{8,10β} = 1.2 Hz) beweist die 2α-Konfiguration. **13** ist ein interessanter Vorläufer für 4,5,6-Trinor-3,7-*inter*-phenylen-3-oxa-Prostaglandin E₁ **4** (X = O, R¹ = *m*-C₆H₄-OCH₂CO₂H)^[3b], die als selektive Bronchodilatoren zur Behandlung von Asthmaanfällen klinisch getestet werden^[10].



Schema 3.

Die stereoselektive Synthese von **8d**^[7] (Gesamtausbeute 70%) aus **8a** via **8c**^[7] zeigt das geplante Vorgehen bei der Anbindung von ω-Seitenketten an analoge Dirole, die

durch Addition von **2** an **1**, geeignete Transformation der Ring-Carbonylfunktion und Abspaltung der Schutzgruppen R erhalten werden^[11] (Schema 2).

Eingegangen am 9. März,
in veränderter Fassung am 24. April 1984 [Z 752]

- [1] a) S. Bergström, *Angew. Chem.* 95 (1983) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 858; b) J. R. Vane, *ibid.* 95 (1983) 782 bzw. 22 (1983) 741.
- [2] S. M. Roberts, F. Scheinmann: *New Synthetic Routes to Prostaglandins and Thromboxanes*, Academic Press, London 1982.
- [3] Prostaglandinsynthesen durch 1,4-Additionen von Alkenyl- und Arylcupraten an Methylencyclopentanone: a) G. Stork, M. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4745, 6260; b) D. R. Morton, J. L. Thompson, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2102.
- [4] 1,4-Additionen von Alkylmetallverbindungen an Enone: J. A. Sinclair, G. A. Molander, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 954; J. Schwartz, D. B. Carr, R. T. Hanson, F. M. Dayrit, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3053.
- [5] Synthese von **5** (R¹ = *n*-C₅H₁₁) aus **4** (X = $\text{H} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$), R¹ = C≡C-(CH₂)₃-CO₂R, R² = *n*-C₅H₁₁): M. Suzuki, A. Yanagisawa, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1187.
- [6] H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 96 (1984) 140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 142.

[7] **1**: Fp = 18–20°C, [α]_D²⁰ = -10.1 (*c* = 2.75, CH₂Cl₂), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 (H-5α, ddd, *J*_{5α,5β} = 18.0, *J*_{4,5α} = 4.5, *J*_{3,5α} = 0.7 Hz), 2.66 (H-5β, dd, *J*_{4,5β} = 6.0), 2.85 (H-3, bs), 3.71 (H-7, dd, *J*_{7,7} = 10.0, *J*_{3,7} = 5.0), 3.76 (H-7, dd, *J*_{3,7} = 5.0), 4.36 (H-4, dt, *J*_{3,4} = 4.0), 5.41 (H-6-*anti*, dd, *J*_{6,3} = 2.5, *J*_{6,6} = 1.0), 6.12 (H-6-*syn*, dd, *J*_{6,3} = 2.5). - **7b**: Fp = 147–151°C, [α]_D²⁰ = +61.6 (2.87, MeOH). - **8a**: Fp = 101–102°C, [α]_D²⁰ = +63.2 (1.07, MeOH). - **8b**: Fp = 59–60°C, [α]_D²¹ = +16.6 (0.56, Essigester), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.04 (H-4, sept., *J*_{4,7} = 7.0, *J*_{4,7} = 6.7, *J*_{4,3α} = 3.5, *J*_{4,5} = 3.5), 2.06 (H-6β, dt, *J*_{6β,6α} = 13.5, *J*_{6β,6α} = 3.0, *J*_{6β,5} = 3.5), 2.18 (H-6α, ddd, *J*_{6α,6β} = 9.5, *J*_{6α,5} = 4.5), 2.65 (H-3α, tt, *J*_{3α,6α} = 9.0, *J*_{3α,3α} = 9.0, *J*_{3α,3β} = 3.5), 2.95 (H-6α, td), 3.43 (H-7, dd, *J*_{7,7} = 10.0, *J*_{4,7} = 7.0), 3.50 (H-7, dd, *J*_{4,7} = 6.7), 4.15 (H-5, dt), 4.24 (H-3β, dd, *J*_{3β,3α} = 9.0), 4.48 (H-3α, t). - **8c**: Fp = 76–78°C, [α]_D¹⁸ = +63.8 (0.84, Essigester). - **8d**: [α]_D²⁰ = +56.1 (1.10, Essigester). - **10**: Fp = 117–119°C, [α]_D¹⁹ = +28.1 (1.07, Essigester), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.07 (H-4, sept., *J*_{3α,4} = 3.4, *J*_{4,5} = 3.2, *J*_{4,7} = 7.5, *J*_{4,7} = 6.5), 2.19 (H-6β, dd, *J*_{6β,6α} = 14.2, *J*_{5,6β} = 4.9), 2.26 (H-6α, dd, *J*_{5,6α} = 4.0), 2.57 (H-3α, dt, *J*_{3α,3α} = 9.0, *J*_{3α,3β} = 4.5), 3.58 (H-7, m, *J*_{7,7} = 10.5, *J*_{4,7} = 7.5, *J*_{4,7} = 6.5), 4.21 (H-3β, dd, *J*_{3β,3α} = 9.0), 4.57 (H-3α, t), 4.30 (H-5, quart.). - **11**: Fp = 92°C, [α]_D¹⁸ = -31.5 (0.22, CH₂Cl₂). - **12**: Fp = 39–40°C, [α]_D¹⁸ = -82.7 (0.54, CH₂Cl₂), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.17 (H-3, sym. m, *J*_{2,3} = 10.0, *J*_{3,4} = 7.0, *J*_{3,7} = 5.5, *J*_{3,7} = 3.5), 2.22 (H-5α, dd, *J*_{5α,5β} = 18.0, *J*_{4,5α} = 7.5), 2.31 (H-2, quint., *J*_{2,6} = 5.0, *J*_{2,6} = 5.0, *J*_{2,5β} = 1.0), 2.68 (H-5β, ddd, *J*_{4,5β} = 7.0), 3.32 (OH, t, *J* = 5.0), 3.73 (H-7, dd, *J*_{7,7} = 10.0, *J*_{3,7} = 5.5), 3.81 (H-6, t), 3.86 (H-7, dd, *J*_{3,7} = 3.5), 4.21 (H-4, quart.). - **13**: [α]_D¹⁸ = -55.1 (0.16, *n*-Hexan), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (H-3, sym. m, *J*_{2,3} = 9.0, *J*_{3,4} = 6.6, *J*_{3,7} = 3.7, *J*_{3,7} = 3.0), 2.08 (H-5α, dd, *J*_{5α,5β} = 18.0, *J*_{4,5α} = 6.6), 2.42 (H-2, sym. m, *J*_{2,6} = 7.5, *J*_{2,6} = 5.2, *J*_{2,5β} = 0.7), 2.60 (H-5β, ddd, *J*_{4,5β} = 6.6), 2.80 (H-6, dd, *J*_{6,6} = 13.5, *J*_{2,6} = 7.5), 2.93 (H-6, dd, *J*_{2,6} = 5.2), 3.31 (H-7, dd, *J*_{7,7} = 10.5, *J*_{3,7} = 3.7), 3.65 (H-7, dd, *J*_{3,7} = 3.0), 4.29 (H-4, quart.). - ¹H-NMR-Spek-

tren sind auszugsweise wiedergegeben. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und wurden durch ^1H -NMR- und IR-Spektren – zum Teil auch durch ^{13}C -NMR-Spektren – charakterisiert.

- [8] N. M. Yoon, C. S. Pak, H. C. Brown, S. Krishnamurthy, T. P. Stocky, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2786.
 [9] a) E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 188; b) E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6908.
 [10] N. A. Nelson, R. C. Kelly, R. A. Johnson, *Chem. Eng. News* 60 (1982) Nr. 33, S. 30.
 [11] Vgl. dazu: I. Tömösközi, L. Gruber, G. Kovacs, I. Szekely, V. Simonidesz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4639; S. Iguchi, H. Nakai, M. Hayashi, H. Yamamoto, K. Maruoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 3033.

$[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$ – ein Polyanion mit trigonal-prismatischer Anordnung von sechs Metallatomen**

Von Farbod Mahdjour-Hassan-Abadi, Hans Hartl* und Joachim Fuchs

Durch Umsetzung von Cu mit I_2 in Gegenwart organischer Iodide RI in polaren organischen Lösungsmitteln konnten wir eine Reihe von Verbindungen mit ungewöhnlichen Iodocuprat(1)-Ionen herstellen^[1]. Mit $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ als Gegenion gelang es kürzlich, neben $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Cu}_2\text{I}_3]^{1-}$ auch eine monoklin und eine hexagonal kristallisierende Verbindung der Bruttozusammensetzung $[\text{Et}_4\text{N}]\text{CuI}_2$ zu isolieren^[2]. Die Schwingungsspektren lassen in der monoklinen Phase die planare zweikernige Einheit $\text{Cu}_2\text{I}_4^{2-} = [\text{Cu}(\mu\text{-I})_2\text{Cu}]^{2-}$ erwarten, die schon in Verbindungen mit $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$, $[\text{Pr}_4\text{N}]^+$ oder $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ gefunden wur-

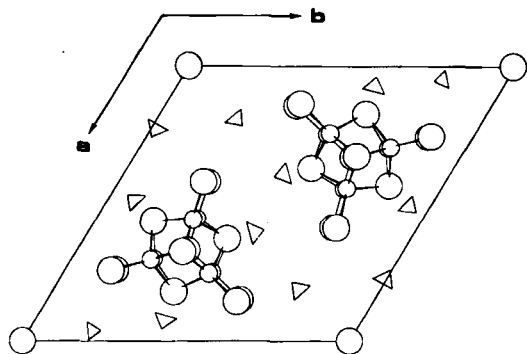


Abb. 1. Kristallstruktur von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Cu}_6\text{I}_{11}]\text{I}$, Blickrichtung $[001]$: I: große Kreise, Cu: kleine Kreise, Et_4N : Dreiecke. Hexagonal, $\text{P}6_3/\text{m}$ (Nr. 176), $a = 1947.4(2)$, $b = 1212.9(3)$ pm, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.24$ g cm^{-3} ; $R = 0.046$, $R_w = 0.051$ ($\text{MoK}\alpha$, Zr-Filter, 2723 Reflexe, davon 2153 mit $I > 2\sigma(I)$, Absorptions- und Extinktionskorrektur, $\mu = 63.6$ cm^{-1} , anisotrope Temperaturfaktoren für Cu, I, C, N; 127 verfeinerte Parameter, H-Atomlagen nicht verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50871, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

de^[3]. Die hexagonale Phase, aus deren Schmelze beim Erstarren die monokline Phase entsteht, entspricht – wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt – der Formel

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

[**] Synthese und Strukturuntersuchung von Iodocupraten(1), 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [1c].

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cu}_6\text{I}_{11}]\text{I}$; im Kristall liegen also isolierte Anionen $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$ und I^- im Verhältnis 1:1 vor (Abb. 1). Das Polyanion $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$ mit der Symmetrie $\frac{3}{2} 2 \text{ m}$ (D_{3h}) besteht aus einem trigonalen Prisma von sechs Cu-Atomen, an dessen fünf Flächen und sechs Ecken insgesamt elf I-Atome gebunden sind (Abb. 2). Die Cu-Atome erreichen dadurch Tetraederkoordination, und die sechs CuI_4 -Tetraeder sind über jeweils drei gemeinsame Kanten zum Di- μ_3 -iodo-tri- μ_4 -iodo-hexakis(iodocuprat(1)) $[\text{Cu}_{1/1/1}\text{I}_{1/3}\text{I}_{2/4}\text{I}_6]^{5-} = \text{Cu}_6\text{I}_{11}^{5-}$ kondensiert.

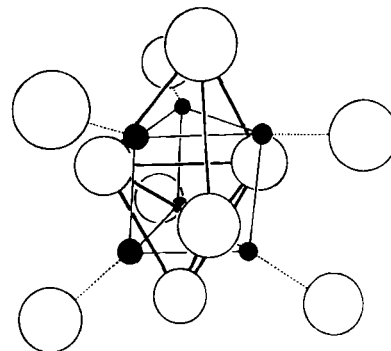


Abb. 2. Struktur des Anions $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$. Die schwach bzw. stark durchgezogene Verbindungslinien markieren das trigonale Cu_6 -Prisma bzw. die trigonale I_3 -Bipyramide. Wichtigste Abstände: Cu–I 256.7(3), Cu– $\mu_3\text{I}$ 270.7(2), Cu– $\mu_4\text{I}$ 273.1(2) oder 274.9(2), Cu–Cu 296.1(3) (Prismenkante) bzw. 341.1(5) pm (Dreiecksseite).

Eine trigonal-prismatische Anordnung von sechs Metallatomen ohne Besetzung der Polyederlücke mit einem weiteren Atom^[4] ist selten^[5]; in Kupferverbindungen sind Cu_6 -Oktaeder die Regel^[6]. Die trigonal-prismatische Anordnung in $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$ ist nicht auf bindende Cu–Cu-Wechselwirkungen zurückzuführen, strukturbestimmend ist vielmehr die dichte Packung der I-Atome. Fünf I-Atome bilden eine trigonale Bipyramide, über deren sechs Dreiecksflächen sechs CuI_4 -Tetraeder aufgebaut sind. Die beiden Tetraederlücken der trigonalen I_3 -Bipyramide bleiben dabei unbesetzt. Die Abstände Cu–Cu sind mit 296.1(3) und 341.1(5) pm deutlich länger als z. B. im Anion $[\text{Cu}_2\text{I}_7]^{2-}$ ^[1c]. Das zusätzliche einfache Anion I^- ist durch die Kationen Et_4N^+ vom Anion $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$ getrennt.

Eingegangen am 22. März 1984 [Z 772]

- [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) *Angew. Chem.* 96 (1984) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 378.
 [2] Arbeitsvorschrift: 2.57 g (0.01 mol) Tetraethylammoniumiodid und 2.54 g (0.04 mol) Kupferpulver werden in 100 mL Aceton erhitzt. Nach Zugabe von 2.54 g (0.01 mol) Iod wird das Gemisch bis zur schwachen Gelbfärbung erhitzt (N_2 -Strom) und heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen nach einigen Tagen weiße, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cu}_2\text{I}_3$ aus, $\text{Fp} = 175\text{--}178^\circ\text{C}$. Bei langsamem Zutropfen von Ether scheiden sich aus dem Filtrat weiße, nadelförmige Kristalle von $[\text{Et}_4\text{N}]\text{CuI}_2\text{-A}$ (monoklin) ab, $\text{Fp} = 122\text{--}124^\circ\text{C}$. Durch Fällung mit Benzol aus dem kalten Filtrat (ca. 5°C) werden weiße, nadelförmige Kristalle von $[\text{Et}_4\text{N}]\text{CuI}_2\text{-B}$ (hexagonal) gebildet, $\text{Fp} = 122\text{--}124^\circ\text{C}$. Fällung mit Benzol bei Raumtemperatur ergibt eine Mischung von A und B.
 [3] a) F. Mahdjour-Hassan-Abadi, H. Hartl, unveröffentlicht; b) M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* A 36 (1982) 751.
 [4] Vgl. z. B. V. G. Albano, M. Sansoni, P. Chini, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 651.
 [5] Vgl. S. C. Crichtlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5715.
 [6] H. Dietrich, W. Storck, G. Manecke, *Makromol. Chem.* 182 (1981) 2371.