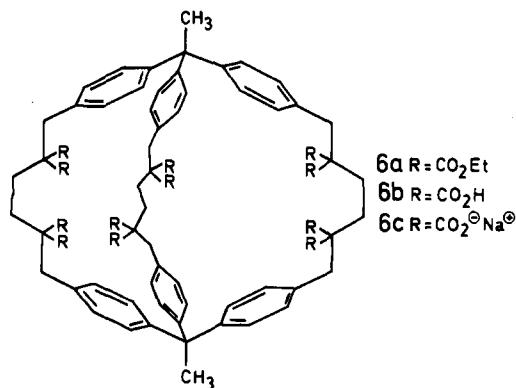


Gasts, dessen aromatische und aliphatische Protonen außer im üblichen Bereich stark hochfeldverschoben erscheinen ( $\Delta\delta(H_{\text{aromat.}}) = 0.5$ ,  $\Delta\delta(CH_3) = 0.6$  ppm). Auch Mesitylen wird in wässriger Lösung von **1c** eingeschlossen (Ultraschallbehandlung), wie analog gezeigt werden konnte ( $\delta = 6.2$  und  $1.8$ ;  $\Delta\delta(H_{\text{aromat.}}) = 0.6$  ppm,  $\Delta\delta(CH_3) = 0.5$  ppm).

Während also der Monoclyclus **2c** ungeladene Gastmoleküle nicht nennenswert bindet, führt die in **1c** mögliche allseitige Ummantelung zur eindeutigen Gasteinlagerung innerhalb des vorgeformten Wirthohlraums.

Wie die Herstellung der analogen Wirtverbindung **6a**<sup>[7]</sup> beweist (0.8% Ausbeute), die einen modifizierten Hohlraum enthält, bewährt sich die für **1a** gewählte Einstufen-Synthesestrategie auch mit anderen Bausteinen.



Der gefundene Unterschied in der Bindung kationischer, anionischer und ungeladener Gäste durch den bicyclischen Wirt **1c** verspricht Möglichkeiten zur Beeinflussung der Komplexierung in Hohlräumen durch pH-abhängige Ladungsträger an der Peripherie. Auch wegen der Relevanz zur Steuerung des Teilchendurchtritts durch Membranöffnungen<sup>[8]</sup> erscheinen uns die hier beschriebenen Wirtverbindungen im Sinne einer Gastselektierung von hoherem Interesse<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 18. Februar,  
veränderte Fassung am 14. März 1986 [Z 1672]

- [1] F. Vögtle, W. M. Müller, *J. Inclusion Phenom.* 2 (1984) 369; D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5544; F. Diederich, K. Dick, *ibid.* 106 (1984) 8024; J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *ibid.* 104 (1982) 5826; M. Dhaenens, L. Lacombe, J. M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1098; J. Rebek, Jr., B. Askew, N. Islam, M. Killoran, D. Nemeth, R. Wolak, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6736; H. Schrage, J. Franke, F. Vögtle, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 98 (1986) 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 336, zit. Lit.
- [2] F. Vögtle, T. Merz, H. Wirtz, *Angew. Chem.* 97 (1985) 226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 221. Inzwischen liegt eine Röntgen-Strukturanalyse von **2a** vor. Die Hohlräumabmessungen lassen die Aufnahme eines Benzolrings plausibel erscheinen.
- [3] **1a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  int.):  $\delta = 1.29$  (t, 36 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (s, 12 aliph. H), 3.24 (s, 12 benzyl. H), 4.25 (m, ABX,  $24\text{OCH}_2$ ), 6.78, 6.82, 7.08, 7.12 (AA'BB', 24 aromat. H), 7.26 (s, 6 aromat. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 171.4$ , 141.9, 139.7, 131.6, 129.3, 127.3, 124.8, 61.6, 58.1, 36.5, 25.2, 14.1. –  $\text{FAB-MS}$ :  $m/z$  1723 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>.
- [4] **1b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ -Standard):  $\delta = 1.65$  (s, 12 aliph. H), 3.15 (s, 12 benzyl. H), 6.9, 7.05 (AA'BB', 24 aromat. H), 7.3 (s, 6 aromat. H).
- [5] A. Caron, J. Guilhelm, C. Riche, C. Paschal, B. Alpha, J. M. Lehn, J. C. Rodriguez-Ubis, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1577.
- [6] Vgl. hierzu die offenkettigen Hexasäuren: a) F. M. Menger, M. Takeshita, J. F. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5939; b) S. Shinkai, S. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5315; Hochfeldverschiebungen wurden dort nicht beschrieben.
- [7] **6a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  int.):  $\delta = 1.25$  (t, 36 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.89 (s, 12 aliph. H), 2.05 (s, 6 H, Brückenkopf- $\text{CH}_3$ ), 3.33 (s, 12 benzyl. H), 4.22 (q,  $24\text{OCH}_2$ ), 7.24, 7.64 (24 aromat. H). –  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  1622.
- [8] Übersicht: D. W. Urry, *Top. Curr. Chem.* 128 (1985) 175.
- [9] Zum Teilchentransport mit oder gegen pH-Gefälle vgl. [8].

## $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20\ominus}$ – ein neuartiges Polyanion in der Verbindung $(\text{pyH})_2[\text{Cu}_3\text{I}_5]^{**}$

Von Hans Hartl\* und Joachim Fuchs

Professor Georg Mancke zum 70. Geburtstag gewidmet

In Iodocupraten(I)  $[\text{Cu}_m\text{I}_n]^{(n-m)\ominus}$  finden sich trigonal-planar und tetraedrisch koordinierte Cu-Atome, wobei  $\text{CuI}_3$ -Einheiten über gemeinsame Kanten,  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen (!) zu höher kondensierten Iodocuprat(I)-Ionen verknüpft sein können. Dies führt zu einer überraschenden Vielfalt in der Strukturchemie der Iodocuprate(I); die Beispiele reichen von niedermolekularen Einheiten wie  $[\text{CuI}_3]^{2\ominus}$ <sup>[11]</sup> oder den zweikernigen Ionen  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2\ominus}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3\ominus}$  und  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4\ominus}$  über höher kondensierte Einheiten wie  $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2\ominus}$ ,  $[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{4\ominus}$ ,  $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2\ominus}$ ,  $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5\ominus}$  oder  $[\text{Cu}_8\text{I}_{13}]^{5\ominus}$  bis zu hochpolymeren Anionen wie  $[\text{Cu}]^{\ominus}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^{\ominus}$ ,  $[\text{Cu}_3\text{I}_4]^{\ominus}$  oder  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^{\ominus}$ <sup>[12]</sup>. Eine solche Vielfalt wird bei anderen Iodometallaten nicht angetroffen. Struktur und Kondensationsgrad der Iodocuprate(I) werden dabei von Größe, Form und Ladungsverteilung der beteiligten Kationen bestimmt.

Im System Pyridiniumiodid/CuI konnte jetzt das bisher größte Iodocuprat(I)-Ion mit Inselstruktur isoliert werden. Die Strukturaufklärung einer Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{pyH})_2[\text{Cu}_3\text{I}_5]$  ergab, daß sie als  $(\text{pyH})_{24}([\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20\ominus})$  formuliert werden muß<sup>[3]</sup>. Neben isolierten  $\text{I}^{\ominus}$ -Ionen auf den Punktlagen 8b und 24d der kubischen Raumgruppe *Fm3c* liegen in der Elementarzelle acht Iodocuprat(I)-Ionen  $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20\ominus}$  vor (Abb. 1). In ihnen

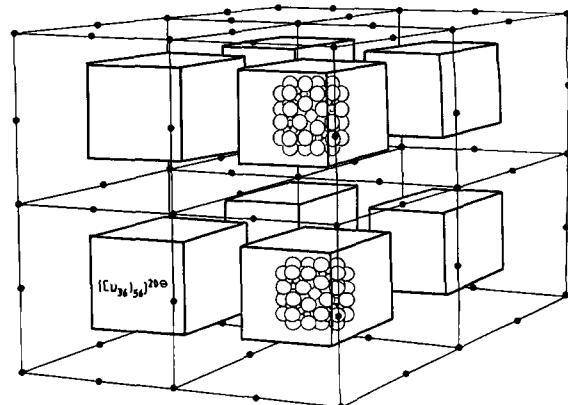


Abb. 1. Struktur und Anordnung des Anions  $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20\ominus}$  im Kristall.

sind 36  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder über jeweils drei bzw. zwei gemeinsame Kanten zu einer Einheit mit der äußerst seltenen Eigensymmetrie 432 (=O) verknüpft. Die 56 I-Atome des Anions können idealisiert als Ausschnitt einer kubisch dichten Kugelpackung aufgefaßt werden (Abb. 2a); acht allseitig flächenzentrierte Würfel sind zu einem größeren Würfel zusammengefaßt, bei dem die I-Atome in den Flächenmitteln und im Zentrum fehlen. Die Cu-Atome besetzen 36 Tetraederlücken des Iodteilgitters so, daß 24 Cu-Atome die Ecken eines Würfels mit oktaedrischem Habitus

[\*] Prof. Dr. H. Hartl, Prof. Dr. J. Fuchs  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Freien Universität  
Fabrikstraße 34/36, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Synthese und Strukturuntersuchung von Iodocupraten(I), 7. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 6. Mitteilung: [2].

besetzen, d. h. Positionen, die entstehen, wenn die Ecken eines Würfels abgeschnitten werden. Die 12 restlichen Cu-Atome liegen auf den Kantenmitten dieses Würfels; Flächen- und Würfelmitte sind unbesetzt (Abb. 2b). Nimmt man für  $\text{I}^{\text{e}}$  einen van-der-Waals-Radius von  $2.2 \text{ \AA}$  an, so ergibt sich für den Hohlraum im Zentrum des Anions ein Durchmesser von ungefähr  $7 \text{ \AA}$ . Die Löcher in den Flächenmitten haben einen Durchmesser von etwa  $1.5 \text{ \AA}$  und sind damit für den Durchtritt von Gastmolekülen oder Kationen in den Hohlraum des Würfels zu klein; die Verbindung kristallisiert lösungsmittelfrei.

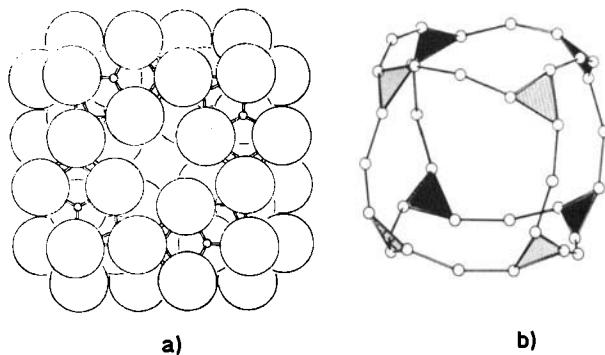


Abb. 2. a) Blick entlang einer Achse senkrecht zu einer Würfelfläche auf das Anion  $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{20^-}$ ; große Kreise: I; kleine Kreise: Cu; Abstände [pm]: Cu-I 264.9(5)–270.8(5), Cu–Cu 278.9(5)–285.4(7); Winkel [ $^\circ$ ]: I-Cu-I 103.6(2)–113.7(1). b) Cu-Teilstruktur des Anions  $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{20^-}$  (Würfel mit oktaedrischem Habitus). Schraffierte Dreiecke: Vorderseite; schwarze Dreiecke: Rückseite.

Das mit Benzol isostere Pyridinium-Ion  $C_5H_6N^+$  täuscht wegen der Fehlordnung der NH-Positionen häufig eine hohe Eigensymmetrie vor, die zu ungewöhnlichen Kristallstrukturen mit ebenfalls hoher Symmetrie führt<sup>[4]</sup>. Im vorliegenden Fall sind die 192 Pyridiniumringe der Elementarzelle um ihre Schwerpunkte in 0 0.19 0.11 bzw. 0 0.22 0.23 angeordnet und bilden zusammen mit den 32  $I^0$ -Ionen eine anpassungsfähige Matrix für die acht  $[Cu_{16}I_{56}]^{200}$ -Ionen.

## Arbeitsvorschrift

1.38 g (6.7 mmol) Pyridiniumiodid werden mit 1.9 g (10 mmol) CuI in 150 mL Aceton unter Rückfluß 2-3 h erhitzt und anschließend heiß filtriert. Durch langsames Abkühlen und Zutropfen von wasserfreiem Ether oder Chloroform (1-2 Tropfen/min) werden gelb-braune würfelförmige Kristalle ausgefällt.

**Eingegangen am 18. Februar,  
veränderte Fassung am 14. März 1986 [Z 1673]**

- [1] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. A. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 37.

[2] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1032, zit. Lit.; G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. K. P. Yuen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2329; N. P. Rath, E. M. Holt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 665; S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 39 (1985) 181.

[3] *Fm3c*,  $a = 3825.2(8)$  pm,  $\rho_{\text{ber}} = 2.69$  g · cm $^{-3}$ ,  $Z = 96$ ,  $[(\text{pyH})_2(\text{Cu}, \text{I})_4]$ ,  $\mu = 94.9$  cm $^{-1}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ). 1197 unabhängige Reflexe, 651 mit  $I > 2\sigma(I)$ , wurden zur Strukturaufklärung mit Patterson- und Fourier-Methoden [5] verwendet.  $R = 0.058$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51893, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] Beispiele: S. Geller, *Science* 176 (1972) 1016; S. Geller, P. M. Skarstad, S. A. Wilber, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 332; L. Y. Y. Chan, S. Geller, P. C. Skarstad, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 85.

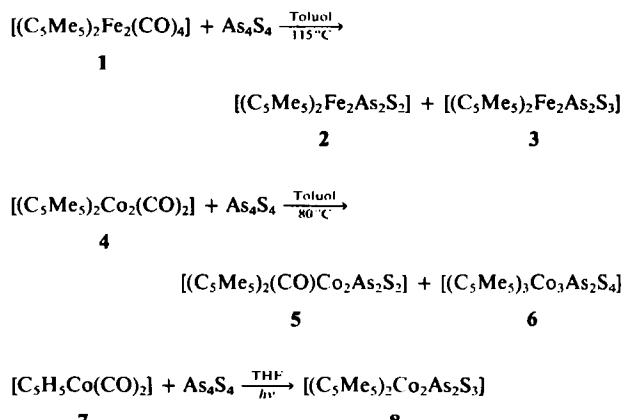
[5] P. Luger, J. Fuchs, *Acta Crystallogr. Sect. A*, im Druck.

## **Komplexinduzierter Abbau von $\text{As}_4\text{S}_4$ : Stabilisierung eines $\text{As}_2\text{S}_3$ -Liganden**

Von *Henri Brunner, Heike Kauermann, Bernd Nuber, Joachim Wachter\* und Manfred L. Ziegler*

Eine Fundgrube für neue Liganden in Übergangsmetallkomplexen ist das System Arsen/Schwefel. Aus  $As_4S_3$  und  $As_4S_4$  konnten Verbindungen mit  $AsS_3^{[1]}$ ,  $AsS^{[2]}$  und  $As_2S$ -Liganden<sup>[3]</sup> erhalten werden; Käfigmoleküle als Liganden fehlen aber bisher, während sie im Phosphor/Schwefel-System bekannt sind ( $P_2S_3^{[4]}$ ). Bei der Suche nach Komplexen mit  $AsS$ -Käfigmolekülen als Liganden setzten wir 1, 4 und 7 mit  $As_4S_4$  um. Von den Produkten 2, 3, 5, 6 und 8 enthält 8 einen  $As_2S_3$ -Liganden als bisher größtes Bruchstück des  $As_4S_4$ -Käfigs.

Die Komplexe **2** (grün) und **3** (rotviolett) lassen sich durch Umsetzung von  $\text{As}_4\text{S}_4$  mit  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$  **1** in siedendem Toluol gewinnen. Dagegen bildet  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2(\text{CO})_2](\text{Co}=\text{Co})$  **4** mit  $\text{As}_4\text{S}_4$  in Toluol (80°C) den carbonylhaltigen Komplex **5** und den schwarzbraunen Cluster **6**.



Die photochemischen Umsetzungen von **1** und **7** mit  $\text{As}_4\text{S}_4$  in Tetrahydrofuran (THF) ergeben **3** bzw. den violettblauen Komplex **8<sup>[5]</sup>**. Die Zusammensetzung der diamagnetischen Komplexe **2**, **3**, **5**, **6** und **8** ist durch Felddesorptions-Massenspektren sowie für **2**, **6** und **8** durch vollständige Elementaranalysen gesichert. Die Reaktion von  $[(\text{C}_5\text{Me}_3)_2\text{W}_2(\text{CO})_4](W \equiv W)$  mit  $\text{As}_4\text{S}_4$  liefert dagegen lediglich die bereits bekannten, ausschließlich S-haltigen Komplexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_3)_2\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)\text{S}_2]$  und  $[(\text{C}_5\text{Me}_3)_2\text{W}_2(\mu\text{-S}_2\text{S}_2)]^{[6]}$ . **2**, **3** und **5** gemeinsam dürfte ein side-on gebundener  $\text{As}_2$ -Ligand als Vierelektronendonator<sup>[7]</sup> sein, der zusammen mit den zum Ausgleich der Elektronenbilanz erforderlichen Schwefelliganden zur Stabilisierung niedriger Metall-Oxidationsstufen geeigneter erscheint als gemischte  $\text{AsS}$ -Liganden.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von 8<sup>[8]</sup> ergab, daß in diesem Komplex ein neuartiger  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Ligand als 4e-Donor mit zwei durch ein S-Atom überbrückten *cis*-ständigen,  $\eta^2$ -gebundenen  $\text{AsS}$ -Einheiten vorliegt. Man erhält so einen „Korb“ mit einer  $\text{C}_2$ -Achse durch S(2) und den Mittelpunkt des  $\text{Co}_2\text{S}_2$ -Vierecks. Die Struktur unterscheidet sich von den Schwefel-Arsen-Ketten des  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichtgitters hauptsächlich durch die von den beiden  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}$ -Einhei-

[\*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, Dr. H. Kauermann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg