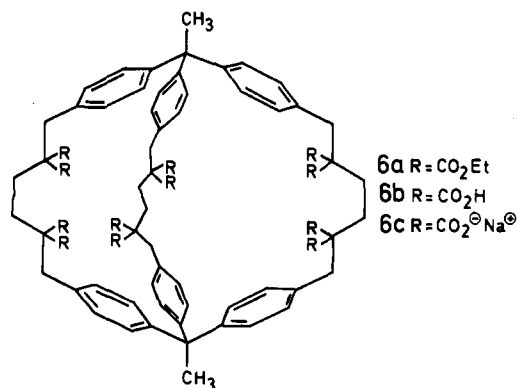


Gäste, dessen aromatische und aliphatische Protonen außer im üblichen Bereich stark hochfeldverschoben erscheinen ( $\Delta\delta(\text{H}_{\text{aromat.}})=0.5$ ,  $\Delta\delta(\text{CH}_3)=0.6$  ppm). Auch Mesitylen wird in wäßriger Lösung von **1c** eingeschlossen (Ultraschallbehandlung), wie analog gezeigt werden konnte ( $\delta=6.2$  und  $1.8$ ;  $\Delta\delta(\text{H}_{\text{aromat.}})=0.6$  ppm,  $\Delta\delta(\text{CH}_3)=0.5$  ppm).

Während also der Monocyclus **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 hohem 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 Hohlraumabmessungen lassen die Aufnahme eines Benzolrings plausibel erscheinen.
- [3] **1a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS int.):  $\delta=1.29$  (t, 36 H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 12 aliph. H), 3.24 (s, 12 benzyl. H), 4.25 (m, ABX, 24OCH<sub>2</sub>), 6.78, 6.82, 7.08, 7.12 (AA'BB', 24 arom. H), 7.26 (s, 6 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta=171.4$ , 141.9, 139.7, 131.6, 129.3, 127.3, 124.8, 61.6, 58.1, 36.5, 25.2, 14.1. – FAB-MS:  $m/z$  1723 [M+H]<sup>+</sup>.
- [4] **1b**: <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O-Standard):  $\delta=1.65$  (s, 12 aliph. H), 3.15 (s, 12 benzyl. H), 6.9, 7.05 (AA'BB', 24 arom. H), 7.3 (s, 6 arom. H).
- [5] A. Caron, J. Guilhem, C. Riche, C. Pascalot, 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**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS int.):  $\delta=1.25$  (t, 36 H, CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 12 aliph. H), 2.05 (s, 6 H, Brückenkopf-CH<sub>3</sub>), 3.33 (s, 12 benzyl. H), 4.22 (q, 24OCH<sub>2</sub>), 7.24, 7.64 (24 arom. H). – 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].

## [Cu<sub>36</sub>I<sub>56</sub>]<sup>20-</sup> – ein neuartiges Polyanion in der Verbindung (pyH)<sub>2</sub>[Cu<sub>3</sub>I<sub>5</sub>]<sup>\*\*</sup>

Von Hans Hartl\* und Joachim Fuchs

Professor Georg Manecke zum 70. Geburtstag gewidmet

In Iodocupraten(I) [Cu<sub>m</sub>I<sub>n</sub>]<sup>(n-m)-</sup> finden sich trigonalplanar und tetraedisch koordinierte Cu-Atome, wobei CuI<sub>3</sub>-Einheiten über gemeinsame Kanten, CuI<sub>4</sub>-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 [CuI<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> oder den zweikernigen Ionen [Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> und [Cu<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> über höher kondensierte Einheiten wie [Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [Cu<sub>4</sub>I<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>, [Cu<sub>5</sub>I<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>, [Cu<sub>6</sub>I<sub>11</sub>]<sup>5-</sup> oder [Cu<sub>8</sub>I<sub>13</sub>]<sup>5-</sup> bis zu hochpolymeren Anionen wie  $\infty$ [CuI<sub>2</sub>]<sup>1-</sup>,  $\infty$ [Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>1-</sup>,  $\infty$ [Cu<sub>3</sub>I<sub>5</sub>]<sup>1-</sup> oder  $\infty$ [Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>2-</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 (pyH)<sub>2</sub>[Cu<sub>3</sub>I<sub>5</sub>] ergab, daß sie als (pyH)<sub>24</sub>[(Cu<sub>36</sub>I<sub>56</sub>)I<sub>4</sub>] formuliert werden muß<sup>[3]</sup>. Neben isolierten I<sup>-</sup>-Ionen auf den Punktlagen 8b und 24d der kubischen Raumgruppe *Fm*3c liegen in der Elementarzelle acht Iodocuprat(I)-Ionen [Cu<sub>36</sub>I<sub>56</sub>]<sup>20-</sup> vor (Abb. 1). In ihnen

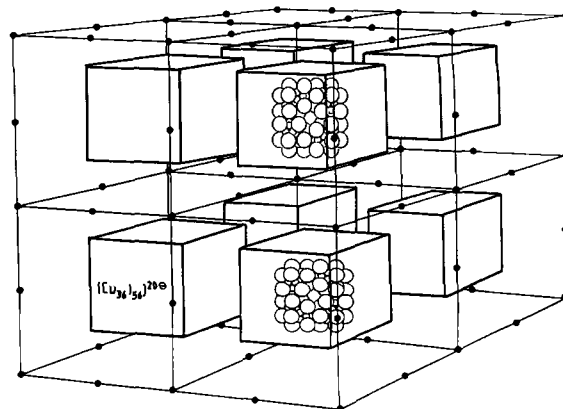


Abb. 1. Struktur und Anordnung des Anions [Cu<sub>36</sub>I<sub>56</sub>]<sup>20-</sup> im Kristall.

sind 36 CuI<sub>4</sub>-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 dichtesten Kugelpackung aufgefaßt werden (Abb. 2a); acht allseitig flächenzentrierte Würfel sind zu einem größeren Würfel zusammengefaßt, bei dem die I-Atome in den Flächenmitten 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  
Fabeckstraße 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  $I^{\ominus}$  einen van-der-Waals-Radius von 2.2 Å an, so ergibt sich für den Hohlraum im Zentrum des Anions ein Durchmesser von ungefähr 7 Å. Die Löcher in den Flächenmitten haben einen Durchmesser von etwa 1.5 Å und sind damit für den Durchtritt von Gastmolekülen oder Kationen in den Hohlraum des Würfels zu klein; die Verbindung kristallisiert lösungsmittelfrei.

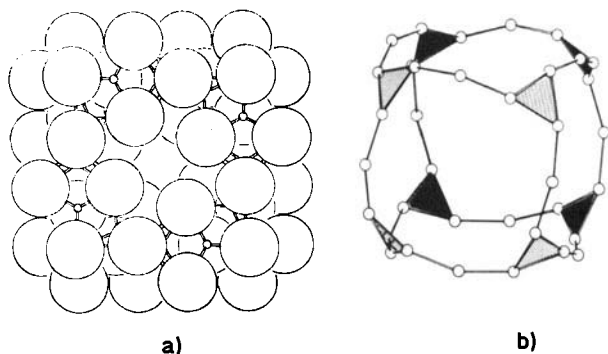


Abb. 2. a) Blick entlang einer Achse senkrecht zu einer Würfelfläche auf das Anion  $[Cu_{36}I_{56}]^{200-}$ ; große Kreise: I; kleine Kreise: Cu; Abstände [pm]: Cu-I 264.9(5)–270.8(5), Cu...Cu 278.9(5)–285.4(7); Winkel [°]: I-Cu-I 103.6(2)–113.7(1). b) Cu-Teilstruktur des Anions  $[Cu_{36}I_{56}]^{200-}$  (Würfel mit oktaedrischem Habitus). Schraffierte Dreiecke: Vorderseite; schwarze Dreiecke: Rückseite.

Das mit Benzol isostere Pyridinium-Ion  $C_5H_6N^{\oplus}$  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 0.019 0.11 bzw. 0.022 0.23 angeordnet und bilden zusammen mit den 32  $I^{\ominus}$ -Ionen eine anpassungsfähige Matrix für die acht  $[Cu_{36}I_{56}]^{200-}$ -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]

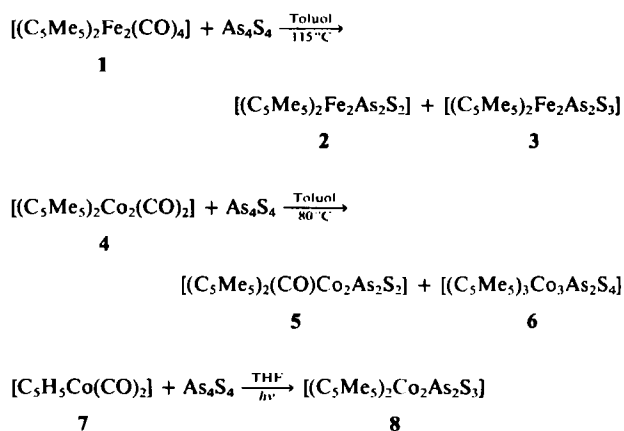
- [1] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. A. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 37.  
[2] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1032, zit. Lit.; G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. K. P. Yuen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2329; N. P. Rath, E. M. Holt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 665; S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 39 (1985) 181.  
[3]  $Fm\bar{3}c$ ,  $a = 3825.2(8)$  pm,  $\rho_{\text{ber}} = 2.69$  g·cm<sup>-3</sup>,  $Z = 96$ :  $[(pyH)_2(Cu_1I_1)]$ ,  $\mu = 94.9$  cm<sup>-1</sup> (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 $As_4S_4$ : Stabilisierung eines $As_2S_3$ -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  $AsS_3$ <sup>[1]</sup>,  $AsS$ <sup>[2]</sup> und  $As_2S$ -Liganden<sup>[3]</sup> erhalten werden; Käfigmoleküle als Liganden fehlen aber bisher, während sie im Phosphor/Schwefel-System bekannt sind ( $P_4S_3$ <sup>[4]</sup>). 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  $As_4S_4$  mit  $[(C_5Me_5)_2Fe_2(CO)_4]$  1 in siedendem Toluol gewinnen. Dagegen bildet  $[(C_5Me_5)_2Co_2(CO)_2](Co=Co)$  4 mit  $As_4S_4$  in Toluol (80°C) den carbonylhaltigen Komplex 5 und den schwarzbraunen Cluster 6.



Die photochemischen Umsetzungen von 1 und 7 mit  $As_4S_4$  in Tetrahydrofuran (THF) ergeben 3 bzw. den violettbraunen Komplex 8<sup>[5]</sup>. Die Zusammensetzung der diamagnetischen Komplexe 2, 3, 5, 6 und 8 ist durch Feld-desorptions-Massenspektren sowie für 2, 6 und 8 durch vollständige Elementaranalysen gesichert. Die Reaktion von  $[(C_5Me_5)_2W_2(CO)_4](W \equiv W)$  mit  $As_4S_4$  liefert dagegen lediglich die bereits bekannten, ausschließlich S-haltigen Komplexe  $[(C_5Me_5)_2W_2(\mu-S)_2S_2]$  und  $[(C_5Me_5)_2W_2(\mu-S)_2S_2]$ <sup>[6]</sup>. 2, 3 und 5 gemeinsam dürfte ein side-on gebundener  $As_2$ -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  $AsS$ -Liganden.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von 8<sup>[8]</sup> ergab, daß in diesem Komplex ein neuartiger  $As_2S_3$ -Ligand als 4e-Donor mit zwei durch ein S-Atom überbrückten *cis*-ständigen,  $\eta^2$ -gebundenen  $AsS$ -Einheiten vorliegt. Man erhält so einen „Korb“ mit einer  $C_2$ -Achse durch S(2) und den Mittelpunkt des  $Co_2S_2$ -Vierecks. Die Struktur unterscheidet sich von den Schwefel-Arsen-Ketten des  $As_2S_3$ -Schichtgitters hauptsächlich durch die von den beiden  $C_5Me_5Co$ -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