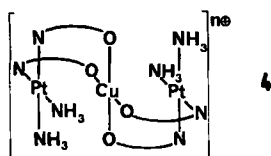


Sauerstoffatome des heterocyclischen Liganden (siehe 4). In 1 und 2 jedoch werden keine diskreten Einheiten aus einigen wenigen Zentren gebildet^[6], sondern die beschriebene polymere Struktur.



Magnetische und spektroskopische Messungen^[7] ergaben keine starke Kopplung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen der Kupfer(II)-Zentren. Es gibt Anzeichen für eine schwache Cu-Cu-Wechselwirkung in 1, da die g_z -Bande im ESR-Spektrum keine nennenswerte Cu-Hyperfein-Aufspaltung zeigt. Darin unterscheidet sich das Spektrum von dem der Verbindung 2 (Abb. 3). Es wurde jedoch keine „Halbfeldlinie“ ($\Delta M_s = 2$) registriert, die für stark koppelnde zweikernige Cu^{II}-Systeme oft beobachtet wird^[8]. Der Abstand zwischen nächsten Kupfer-Zentren liegt sowohl in 1 als auch in 2 bei $> 8 \text{ \AA}$, so daß eine direkte Cu-Cu-Wechselwirkung unwahrscheinlich ist. Daß die magnetische Auflösung in 1 schlechter ist als in 2, könnte auf eine schwache Wechselwirkung zurückzuführen sein, die über Cu-Nitrat-Hg-Nitrat-Cu stattfindet (Abb. 2). Beide Spektren zeigen Rhombizität, die aber im Spektrum von 1 deutlich besser aufgelöst ist.

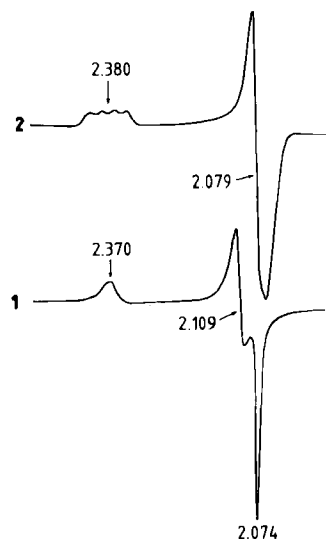


Abb. 3. Q-Banden ($\approx 34 \text{ GHz}$)-ESR-Spektren polykristalliner Proben von 1 und 2.

In den IR-Spektren von 1 und 2 treten die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der brückenbildenden 2-Pyrrolidone bei viel niedrigeren Wellenzahlen auf als entsprechende Banden von Komplexen, in denen diese Liganden einzähnig koordiniert sind^[9]. Dieser Befund könnte für die Identifizierung verwandter Verbindungen nützlich sein, die einer Röntgenstrukturanalyse nicht zugänglich sind.

In Anbetracht der ziemlich locker gebundenen Gegenionen in diesen Strukturen dürften sich analoge Systeme herstellen lassen, die möglicherweise als Anionenaustauscher wirken. Es sei erwähnt, daß das bei der Synthese von 1 und 2 verwendete Acetat in beiden Fällen nicht eingebaut wird.

Arbeitsvorschrift

2 mmol Quecksilber(II)-acetat, 8 mmol 2-Pyrrolidon und 2 mmol wasserhaltiges Kupfer(II)-nitrat oder -perchlorat werden 3 d in 120 mL Methanol unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungen werden auf ca. 20 mL eingedunstet, filtriert und bei Raumtemperatur stehengelassen. Nachdem weiteres Solvens verdampft ist, scheiden sich blaßblaue, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle ab; 1: Ausbeute 49%; 2: Ausbeute 56%. 1 und 2 geben zufriedenstellende Elementaranalysen.

Eingegangen am 14. April,
ergänzte Fassung am 8. Juli 1987 [Z 2205]

- [1] 1: monoklin, $a = 20.998(7)$, $b = 12.680(4)$, $c = 9.971(3) \text{ \AA}$, $\beta = 117.53(2)^\circ$, $V = 2354 \text{ \AA}^3$, $C2/c$, $Z = 4$, $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 263 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.61 \text{ g cm}^{-3}$. 2: monoklin, $a = 9.558(2)$, $b = 12.862(2)$, $c = 10.334(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.28(2)^\circ$, $V = 1250 \text{ \AA}^3$, $P2_1/c$, $Z = 2$, $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 269 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.61 \text{ g cm}^{-3}$. Nicolet-R3m-Diffraktometer, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Beide Strukturen wurden nach der Schweratommethode gelöst, absorptionskorrigiert und anisotrop für 1457 bzw. 1304 unabhängige Reflexe [$\theta < 58^\circ$ (1), 58° (2), $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$] verfeinert bis $R = 0.036$ ($R_w = 0.038$) bzw. $R = 0.050$ ($R_w = 0.050$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien) unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [2] 1: Hg-N 2.021(7) und 2.027(6) Å; 2: Hg-N 2.02(1) und 2.03(1) Å.
- [3] Die Hg...O-Kontakte in 1 gehen aus Abb. 2 hervor: Hg...O3 2.77, Hg...O5 2.88 Å. Der Abstand zwischen Hg und O5 ist nur wenig größer (2.98 Å). 2: Hg...O3 2.75 Å. Die einzigen anderen Hg...O-Kontakte bestehen zum Chlorat-Sauerstoffatom O5 (3.07 Å) und zum Pyrrolidon-Sauerstoffatom O1 (3.07 Å). Interessanterweise verringern diese schwachen Wechselwirkungen die Linearität der N-Hg-N-Einheiten nicht wesentlich ($178.0(4)^\circ$ in 1, $178.2(5)^\circ$ in 2).
- [4] Der kürzeste Abstand zwischen den Schichten ist in 1 (Abb. 1) der zwischen dem Nitrat-Sauerstoffatom O3 in der einen und dem Pyrrolidon-Kohlenstoffatom C9 in der nächsten Schicht (3.53 Å). In 2 ist es der Abstand zwischen dem Perchlorat-Sauerstoffatom O4 und dem Pyrrolidon-Kohlenstoffatom C4 (3.34 Å).
- [5] D. M. L. Goodgame, M. A. Hitchman, B. Lippert, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2191, zit. Lit.
- [6] Vierkernige Platinkomplexe von 2-Pyrrolidon mit Platin in mehreren Oxidationsstufen sind bekannt: K. Matsumoto, *Chem. Lett.* 1984, 2061, zit. Lit.
- [7] Die bei Raumtemperatur nach der Gouy-Methode bestimmten magnetischen Momente zeigen keine Besonderheiten: 1: 2.01; 2: 1.83. Elektronenspektren (Beckman-DK2-Spektrometer): 1: $\lambda = 8700 \text{ sh}$, 10800 sh , 12500 cm^{-1} ; 2: $\lambda = 8400$, 11000 sh , 13000 cm^{-1} . ESR-Spektren (polykristalline Proben bei Raumtemperatur, Bruker-ER200-Spektrometer, bei der Frequenz der Q-Bande, ca. 34 GHz): 1: $g_x, g_y = 2.074, 2.109$, $g_z = 2.370$; 2: $g_x, g_y = 2.079$, $g_z = 2.380$ ($a = 128 \text{ Gauß}$).
- [8] Beispiel: D. M. L. Goodgame, Y. Nishida, R. E. P. Winpenny, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 344.
- [9] $\nu(\text{C}=\text{O})$ für 1: 1580 cm^{-1} ; für 2: 1575 cm^{-1} ; zum Vergleich: für den freien Liganden 1691 cm^{-1} und für typische einzähnige Metallkomplexe $1638\text{--}1649 \text{ cm}^{-1}$ (S. K. Madan, W. V. Miller, K.-W. Kuo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3855).

Pentacyclo[11.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}]hexadecan ([4.5]Coronan)**

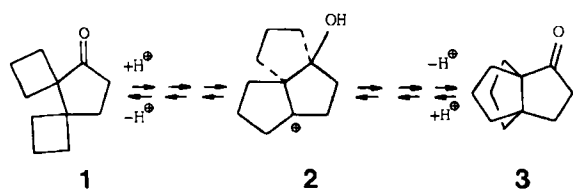
Von Lutz Fitjer* und Ulrike Quabeck

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

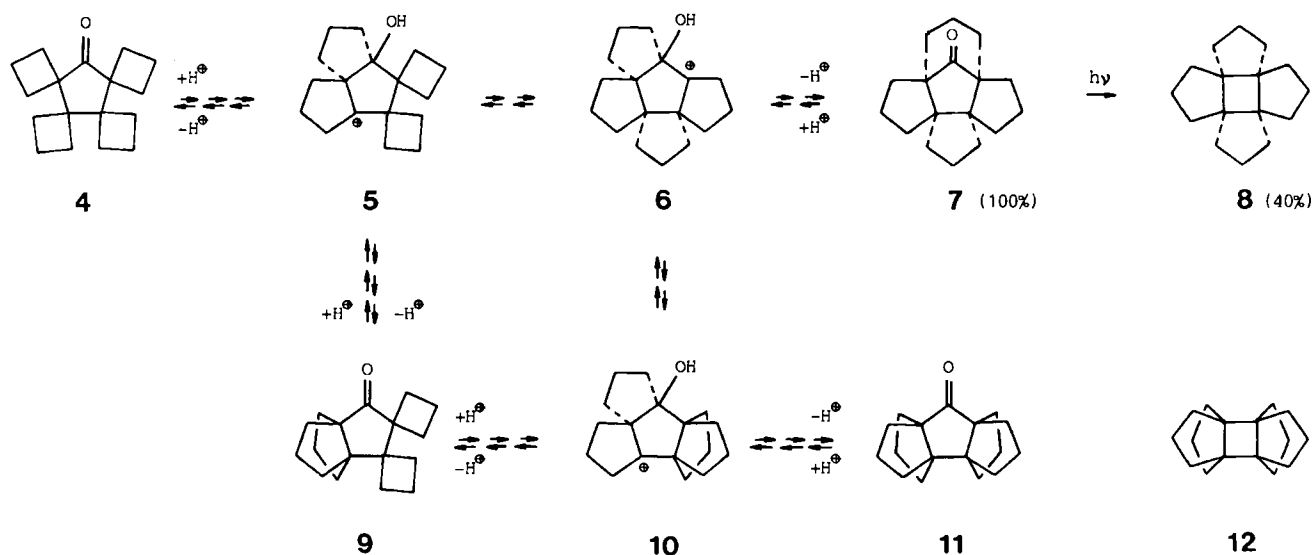
Wie kürzlich gefunden^[1], bildet das Dispiroketon 1 bei Einwirkung wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol unter vierfacher 1,2-Verschiebung das Propellanon 3. Die Umlagerung verläuft über das β -Hydroxycarbenium-Ion 2 und ist quantitativ.

[*] Prof. Dr. L. Fitjer, Dipl.-Chem. U. Quabeck
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Polyspirane, 13. Mitteilung, Umlagerungskaskaden, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 12. bzw. 7. Mitteilung: [3].



Es interessierte nun, ob das bisher unbekannte Tetraspiroketon **4** unter vergleichbaren Bedingungen in das mit **3** verwandte Bispropellanon **11** (**4** → **5** → **6**(**9**) → **10** → **11**)



oder aber in das überbrückte pentacyclische Keton **7** übergehen würde (**4** → **5** → **6** → **7**). Beide Ketone schienen einer photochemischen Decarbonylierung und damit einer Umwandlung in die neuen pentacyclischen Kohlenwasserstoffe **12**^[2] bzw. **8** ([4.5]Coronan)^[3] zugänglich zu sein. Kraftfeldrechnungen^[4] wiesen **8** ($\Delta H_f^\circ = -3.2$ kcal/mol) gegenüber **12** ($\Delta H_f^\circ = -0.8$ kcal/mol) als geringfügig begünstigt aus; bezüglich der Umlagerung von **4** ($\Delta H_f^\circ = 25.8$ kcal/mol) in **7** ($\Delta H_f^\circ = -53.1$ kcal/mol) und/oder **11** ($\Delta H_f^\circ = -53.5$ kcal/mol) ergab sich jedoch keine signifikante Präferenz. Da auch die kinetischen Randbedingungen einer Umlagerung von **4** nur schwer abschätzbar erschienen, haben wir eine experimentelle Klärung gesucht.

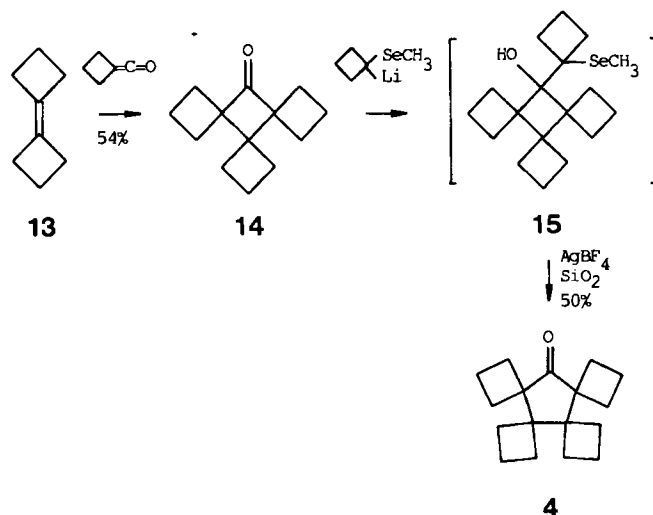
Die Synthese des Tetraspiroktons **4** gelang durch Cycloaddition von in situ erzeugtem Carbonylcyclobutan (Trimethylenketen)^[5] an Bi(cyclobutyliden) **13**^[6] und nachfolgende Ringerweiterung des Trispiroktons **14** über das β -Hydroxyselenid **15**^[7].

Zur Cycloaddition erhitzte man eine Lösung von 0.15 mol Triethylamin in 100 mL Bi(cyclobutyliden) **13**^[6] mit 0.10 mol Cyclobutancarbonsäurechlorid 5 h auf 120°C und isolierte **14** (Kp=76°C/0.6 Torr; Ausb. 54%)^[8] nach Waschen mit 2N Salzsäure und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung durch Destillation. Unverbrauchtes **13** (Kp=145–148°C)^[6] ließ sich als Vorlauf zurückgewinnen. Zur Homologisierung^[9] tropfte man zu einer aus 30 mmol 1,1-Bis(methylseleno)cyclobutan^[10] bereiteten Lösung von 1-Lithio-1-(methylseleno)cyclobutan in Ether/Pentan bei –78°C das Trispiroketon **14** (25 mmol), arbeitete nach 2 h bei –78°C auf und lagerte das rohe β -Hydroxyselenid **15**

(gelbes, übelriechendes Öl) ohne weitere Reinigung mit 25 mmol Silbertetrafluoroborat und 200 mmol Aluminiumoxid in 100 mL Tetrachlorkohlenstoff um. Nach 36 h bei 20°C war **15** vollständig verbraucht. Filtration und Chromatographie an Kieselgel in Pentan/Ether (9/1) lieferten reines **4** (Fp=78°C; Ausb. 50%)^[8].

Wie erwartet erwies sich das Tetraspiroketon **4** gegenüber Säuren als labil. Eine 0.25 M Lösung von wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol (Molverhältnis **4**:Säure=1:1) isomerisierte es innerhalb von 30 min bei 80°C quantitativ zu einem neuen Keton (Fp=144–145°C), bei dem es sich laut ¹³C-NMR-Spektrum [(50.3 MHz, CDCl₃):

$\delta = 18.30, 25.86, 25.88, 30.01, 34.12, 37.79, 38.16$ (C_{sec.}), 57.47, 63.56, 222.66 (C_{quart.})] um das überbrückte **7**^[8] handelte. Dasselbe Keton wurde innerhalb von 10 h bei 80°C auch durch Einwirkung von Nafion-H^[11] auf eine 0.25 M Lösung von **4** in Benzol erhalten (Gewichtsverhältnis **4**:Nafion-H=1:1). Zwischenprodukte waren in beiden Fällen nicht nachweisbar, eine Verlängerung der Reaktionszeiten veränderte **7** nicht. Dies heißt jedoch nicht, daß **7** thermodynamisch kontrolliert entstanden sein muß.



Zur Decarbonylierung bestrahlten wir eine Lösung von 200 mg **7** ($\lambda_{\max} = 289$ nm, $\epsilon = 20$) in 35 mL Cyclohexan mit

einer 150-Watt-Quecksilber-Hochdrucklampe in einem Duran-Ringreaktor. Nach 14 d bei 20°C war 7 zu 40% umgesetzt und ein einziges Produkt entstanden, das sich durch lediglich drei Linien im ^{13}C -NMR-Spektrum [(50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.54, 35.48$ ($\text{C}_{\text{sec.}}$), 55.06 ($\text{C}_{\text{quart.}}$)] als das erwünschte [4.5]Coronan 8 ($\text{Fp} = 186\text{--}188^\circ\text{C}$)^[8] zu erkennen gab. Es ist das zweite [m.n]Coronan überhaupt^[3] und hat laut Kraftfeldrechnung^[4] S_4 -Symmetrie. Nichtbindende Wechselwirkungen scheinen dadurch minimiert zu werden, daß durch eine schwache Faltung des Zentralrings ($\theta = 11.0^\circ$) die peripheren Ringe paarweise gegeneinander verschränkt werden.

Eingegangen am 13. Februar 1987 [Z 2102]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

4: 108451-21-4 / 7: 108451-22-5 / 8: 108451-23-6 / 13: 6708-14-1 / 14: 108451-19-0 / 15: 108451-20-3 / 1-Lithio-1-(methylseleno)cyclobutan: 78814-62-7 / Trimethylenketen: 59078-45-4 / Cyclobutanearbonsäurechlorid: 5006-22-4 / 11: 109865-47-6 / 12: 109865-48-7.

- [1] L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5277.
- [2] Mit 12 verwandte Bis- und Trispropellane erwähnt D. Ginsburg, *Top. Curr. Chem.* 137 (1987) 1.
- [3] Zur Definition und zur Synthese von [6.5]Coronan vgl. D. Wehle, L. Fitjer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 130.
- [4] Programm MM2: N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1977) 8127; wir danken Herrn Dr. D. Wehle für die Durchführung der Rechnungen.
- [5] Cycloadditionen von Carbonylcyclobutan (Trimethylenketen) an andere Verbindungen waren unseres Wissens nicht bekannt. Seine Dimerisierung dagegen ist beschrieben: H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 4962; J. L. E. Erickson, F. E. Collins, Jr., B. L. Owen, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 480.
- [6] L. Fitjer, U. Quabeck, *Synthesis* 1987, 299.
- [7] Ringerweiterungen über β -Hydroxyselenide sind bekannt: D. Labar, A. Krief, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 564; D. Labar, J. L. Laboureur, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 983; J. L. Laboureur, A. Krief, *ibid.* 25 (1984) 2713. Die hier beschriebene Insertion von Cyclobutan ist neu.
- [8] Alle neuen Verbindungen (4, 7, 8, 14) gaben korrekte Analysenwerte und/oder korrekte Werte im hochaufgelösten Massenspektrum. Die IR-, ^1H -NMR- und massenspektroskopischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. ^{13}C -NMR-Daten (soweit im Text nicht erwähnt): 4: (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.63, 15.92, 23.36, 26.99, 50.71, 56.53, 224.25$; 14: (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.20, 16.42, 24.48, 26.24, 45.49, 65.97, 216.66$.
- [9] Zur Homologisierung von 14 verfuhr man analog der Homologisierung von Hexamethylcyclobutanon mit 2-Lithio-2-(methylseleno)propan: L. Fitjer, D. Wehle, H.-J. Scheuermann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1162.
- [10] M. Clarembeau, A. Cravador, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, J. Lucchetti, D. van Ende, *Tetrahedron* 41 (1985) 4793.
- [11] Nafion-H ist ein Polymer aus Tetrafluorethylen und Schwefeltrioxid mit SO_3H -Endgruppen; Übersicht: G. A. Olah, *Synthesis* 1986, 513.

Adsorption und Krümmung in stark desaluminierten Zeolithen**

Von Ronnie Thomasson, Sven Lidin und Sten Andersson*

Wir haben kürzlich gezeigt, daß sich die Silicium- und Sauerstoffatome in einer Zeolithstruktur wie Faujasit auf einer Fläche befinden, die parallel zu einer periodischen Minimalfläche, der D -Fläche, angeordnet ist^[1]. Nesper und von Schnering haben anhand extensiver Ewald-Rechnun-

gen für elektrostatische Punktladungsverteilungen nachgewiesen, daß in festen Stoffen Äquipotentialflächen existieren, die in der Tat mit periodischen Minimalflächen identisch oder diesen sehr ähnlich sind^[2].

Man weiß auch, daß bei der Adsorption von Gasen in Zeolithen der energetische Beitrag der Dispersionswechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat von der Geometrie der lokalen Umgebung abhängt. Die Adsorptionswärme in den Hohlräumen von Zeolithen kann bis zu achtmal größer sein als die für eine entsprechende glatte, planare Fläche der gleichen chemischen Zusammensetzung^[3].

Die gesamte van-der-Waals-Kraft zwischen zwei Molekülen ist die Summe der van-der-Waals-Kräfte zwischen Atomen, die sich in den beiden Molekülen gegenüberstehen. Sie nimmt im allgemeinen mit der Anzahl der Atome und der Kernladungszahl und somit anscheinend häufig mit steigendem Molekulargewicht zu. Es ist auch bekannt, daß Moleküle einer homologen Reihe gemäß ihrem Molekulargewicht von Zeolithen adsorbiert werden. Darüber hinaus findet man, daß die Adsorptionswärme einer Verbindung bei gleicher Temperatur je nach Zeolith verschieden sein kann.

Im folgenden soll dargelegt werden, daß der Adsorptionsprozeß in Zeolithen mit dem Konzept der intrinsischen Krümmung beschrieben werden kann. In früheren Arbeiten haben wir schon gezeigt, daß die Atome in der Faujasit-, Cristobalit-, Diamant- oder Siliciumstruktur auf einer Fläche parallel zur D -Fläche^[1a] liegen. Dies ist schematisch in Abbildung 1 für einen (110)-Schnitt der Struktur von Cristobalit dargestellt. Die gekrümmte Linie stimmt mit der Linie der Hauptkrümmung in der D -Fläche überein.

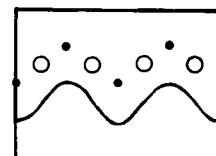


Abb. 1. (110)-Schnitt der Struktur von Cristobalit. Die kleinen Kreise stellen Silicium-, und die großen Sauerstoffatome dar. Die Kurve ist der zugehörige Schnitt einer Minimalfläche D .

Wenn wir annehmen, daß die zugehörige Fläche der Diffusionsweg für Moleküle ist, die in einem Zeolith adsorbiert werden, und daß solche Moleküle sich als Partikel bewegen, dann gilt die bekannte Gleichung

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dt} \cdot u_T + v^2 \cdot \kappa u_N \quad (1)$$

(a Beschleunigung, v Geschwindigkeit, v Hauptkomponente der Geschwindigkeit, κ Krümmung, u_T und u_N Tangenten- bzw. Normalenvektoren an der Fläche). Wenn die Moleküle sich entlang der Hauptlinie der Krümmung bewegen, so ist die Bewegung krummlinig und gleichförmig (die Kraftlinien verlaufen dann orthogonal zur Krümmung, die Geschwindigkeit ist konstant), und die tangentielle Beschleunigung verschwindet:

$$|a| = v^2 \kappa \quad \text{oder} \quad F = mv^2 \kappa \quad (2)$$

Stimmt die Krümmung mit der Hauptlinie der Krümmung für die D -Fläche überein wie in Abbildung 1, dann gilt

$$\kappa = \sqrt{-K}$$

[*] Prof. Dr. S. Andersson, R. Thomasson, S. Lidin
Chemical Center, University of Lund
Inorganic Chemistry 2
P.O. Box 124, S-221 00 Lund (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Swedish Research Council gefördert. Wir danken Dr. Zoltan Blum für wertvolle Diskussionsbeiträge.