

(5): 1,3,3,5,7,7-Hexamethyl-1,3,5,7-tetrasilabicyclo-[3.3.1]nonan.

Eingegangen am 26. März 1973 [Z 820]

[1] G. Fritz, Fortschr. Chem. Forsch. 4, 459 (1964); G. Fritz, J. Grobe u. D. Kummer, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 349 (1965); G. Fritz u. N. Götz, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 171 (1970).

[2] G. Fritz, F. Diem, H. Köhler, D. Kummer u. H. Scheer, Angew. Chem. 82, 445 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 464 (1970); G. Fritz, H. Köhler u. D. Kummer, Z. Anorg. Allg. Chem. 374, 54 (1970).

[3] H. G. v. Schnering u. G. Sawitzki, unveröffentlicht; G. Sawitzki, Dissertation, Universität Münster 1973.

[4] G. Fritz u. H. J. Dannappel, unveröffentlicht.

[5] G. Fritz u. G. Maaß, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 163 (1971).

## Das erste Oxoferat(III) mit „isoliertem“ Anion: $K_6[Fe_2O_6]$ <sup>[1]</sup>

Von Hilmar Rieck und Rudolf Hoppe<sup>[\*]</sup>

Bei der Untersuchung des noch immer unzureichend bekannten Systems K/Fe/O erhielten wir durch Erhitzen inniger Gemenge binärer Oxide ( $KO_{0.56} + 'FeO_{1.0}'$  mit K:Fe = 2.2:1; Fe-Bömbchen, 600°C, 7d) rote, monokline

Einkristalle mit den Gitterkonstanten  $a=7.13_4$ ,  $b=11.12_3$ ,  $c=6.51_1$  Å;  $\beta=102.3^\circ$ , denen nach der dreidimensionalen Strukturaufklärung mit direkten Methoden (706 hk0-hk9, Diffraktometer-Daten, Mo-K $\alpha$ ) die Zusammensetzung  $K_3FeO_3$  zukommt ( $R=R'=5.5\%$ ). Die Raumgruppe ist  $C2/m-C_{2h}^3$ , die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Atomparameter für  $K_6[Fe_2O_6]$  (in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

|       | Punkt-lage | x         | y         | z         | B [Å <sup>2</sup> ] |
|-------|------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| $K^1$ | 4g         | 0.        | 0.2621(1) | 0.        | 1.67(2)             |
| $K^2$ | 4h         | 0.        | 0.1894(1) | 0.5       | 1.41(2)             |
| $K^3$ | 4i         | 0.3735(1) | 0.        | 0.6468(2) | 1.69(3)             |
| Fe    | 4i         | 0.1682(1) | 0.        | 0.1440(1) | 0.77(1)             |
| $O^1$ | 4i         | 0.9001(4) | 0.        | 0.1628(5) | 1.53(9)             |
| $O^2$ | 8j         | 0.2921(3) | 0.1366(2) | 0.2650(3) | 1.45(6)             |

Die Verbindung erweist sich überraschend als das erste Oxoferat(III) mit „isoliertem“ Anion, dessen Gestalt (zwei über eine gemeinsame Kante verknüpfte Tetraeder; vgl. Abb. 1 und Tabelle 2) der des Moleküls  $Fe_2Cl_6$  entspricht.

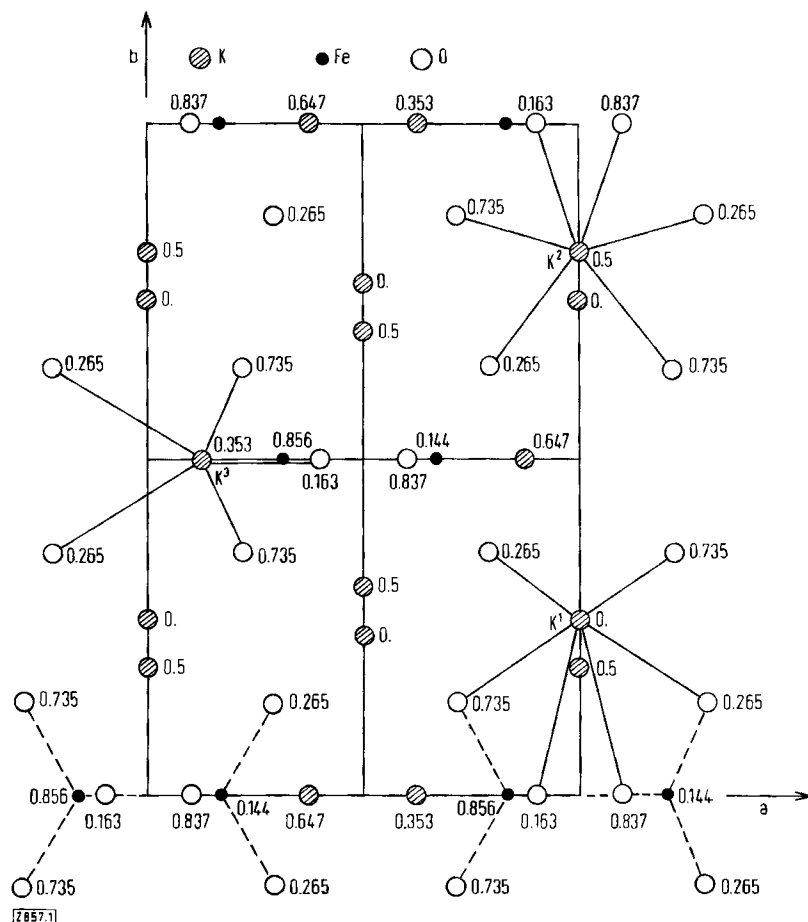


Abb. 1. Kristallstruktur von  $K_6[Fe_2O_6]$ ; Projektion nach  $[001]$ . Höhenangaben in Bruchteilen von  $c$ .

[\*] Prof. Dr. R. Hoppe und Dipl.-Chem. H. Rieck  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
63 Gießen, Südanlage 6

Da das Anion von  $K_4[Ag_4O_4]$ <sup>[2]</sup> planar wie das Molekül  $Ag_4Cl_4$ , das von  $K_2[NiO_2]$ <sup>[3]</sup> linear wie das Molekül  $NiCl_2$  und das von  $Li_4[CoO_4]$ <sup>[4]</sup> tetraedrisch wie das

Tabelle 2. Interatomare Abstände in  $K_6[Fe_2O_6]$  bis  $5\text{ \AA}$ .

|                | K <sup>1</sup>   | K <sup>2</sup>   | K <sup>3</sup>   | Fe   | O <sup>1</sup>   | O <sup>2</sup>  |
|----------------|--|--|--|--|--|---|
| K <sup>1</sup> | 3.57 <sub>7</sub> (2 ×)<br>4.32 <sub>0</sub> (2 ×)                               | 3.35 <sub>7</sub> (2 ×)<br>4.85 <sub>0</sub> (2 ×)                               | 3.49 <sub>6</sub> (2 ×)<br>4.85 <sub>0</sub> (2 ×)                               | 3.21 <sub>4</sub> (2 ×)<br>3.80 <sub>1</sub> (2 ×)                               | 3.23 <sub>3</sub> (2 ×)<br>3.87 <sub>0</sub> (2 ×)   | 2.74 <sub>4</sub> (2 ×)<br>2.77 <sub>8</sub> (2 ×)<br>4.83 <sub>5</sub> (2 ×)<br>4.86 <sub>3</sub> (2 ×)  |
| K <sup>2</sup> | 3.35 <sub>7</sub> (2 ×)<br>4.32 <sub>0</sub> (2 ×)                               | 3.81 <sub>6</sub> (2 ×)<br>4.20 <sub>4</sub>                                     | 3.37 <sub>1</sub> (2 ×)<br>3.74 <sub>0</sub> (2 ×)                               | 3.52 <sub>5</sub> (2 ×)<br>4.53 <sub>0</sub> (2 ×)<br>4.61 <sub>6</sub> (2 ×)    | 3.01 <sub>4</sub> (2 ×)<br>4.98 <sub>8</sub> (2 ×)<br>4.60 <sub>4</sub> (2 ×)<br>4.98 <sub>8</sub> (2 ×) | 2.70 <sub>8</sub> (2 ×)<br>2.89 <sub>8</sub> (2 ×)<br>4.60 <sub>4</sub> (2 ×)<br>4.98 <sub>8</sub> (2 ×)  |
| K <sup>3</sup> | 3.49 <sub>6</sub> (2 ×)<br>4.85 <sub>0</sub> (2 ×)                               | 3.37 <sub>1</sub> (2 ×)<br>3.74 <sub>0</sub> (2 ×)                               | 2.89 <sub>4</sub>  | 3.26 <sub>0</sub><br>3.29 <sub>2</sub><br>3.83 <sub>1</sub><br>4.36 <sub>5</sub> | 2.52 <sub>8</sub><br>4.10 <sub>3</sub><br>4.46 <sub>9</sub>  | 2.78 <sub>1</sub> (2 ×)<br>3.27 <sub>0</sub> (2 ×)<br>4.28 <sub>4</sub> (2 ×)<br>4.45 <sub>5</sub> (2 ×)  |
| Fe             | 3.21 <sub>4</sub> (2 ×)<br>3.80 <sub>1</sub> (2 ×)                               | 3.52 <sub>5</sub> (2 ×)<br>4.53 <sub>0</sub> (2 ×)<br>4.61 <sub>6</sub> (2 ×)    | 3.26 <sub>0</sub><br>3.29 <sub>2</sub><br>3.83 <sub>1</sub><br>4.36 <sub>5</sub> | 2.71 <sub>0</sub>  | 1.94 <sub>2</sub><br>1.95 <sub>3</sub><br>4.64 <sub>5</sub>  | 1.84 <sub>9</sub> (2 ×)<br>4.05 <sub>5</sub> (2 ×)<br>4.87 <sub>9</sub> (2 ×)   |
| O <sup>1</sup> | 3.23 <sub>3</sub> (2 ×)<br>3.87 <sub>0</sub> (2 ×)                               | 3.01 <sub>4</sub> (2 ×)<br>4.98 <sub>8</sub> (2 ×)                               | 2.52 <sub>8</sub><br>4.10 <sub>3</sub><br>4.46 <sub>9</sub>                      | 1.94 <sub>2</sub><br>1.95 <sub>3</sub><br>4.64 <sub>5</sub>                      |  | 3.12 <sub>9</sub> (2 ×)<br>3.21 <sub>2</sub> (2 ×)<br>4.19 <sub>2</sub> (2 ×)<br>4.50 <sub>5</sub> (2 ×)<br>4.77 <sub>3</sub> (2 ×)                   |
| O <sup>2</sup> | 2.74 <sub>4</sub><br>2.77 <sub>8</sub><br>4.83 <sub>5</sub><br>4.86 <sub>3</sub> | 2.89 <sub>8</sub><br>2.70 <sub>8</sub><br>4.60 <sub>4</sub><br>4.98 <sub>8</sub> | 2.78 <sub>1</sub><br>2.87 <sub>0</sub><br>4.28 <sub>4</sub><br>4.45 <sub>5</sub> | 1.84 <sub>9</sub><br>4.05 <sub>5</sub><br>4.87 <sub>9</sub>                      | 3.12 <sub>9</sub><br>3.21 <sub>2</sub><br>4.19 <sub>2</sub><br>4.50 <sub>5</sub><br>4.77 <sub>3</sub>    | 3.04 <sub>3</sub><br>3.78 <sub>2</sub><br>4.11 <sub>0</sub><br>4.20 <sub>9</sub><br>4.36 <sub>6</sub> (2 ×)<br>4.80 <sub>9</sub><br>4.85 <sub>4</sub> |

hypothetische Molekül  $CoCl_4$  ist, kann man vermuten, daß auch andere, noch unbekannte kationenreiche Oxide der Übergangsmetalle im Bau des „isolierten“ Anions dem entsprechenden Chlorid gleichen.

Eingegangen am 8. Juni 1973 [Z 857]

[1] Teil der Dissertation H. Rieck, Universität Gießen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. Müller-Buschbaum, Kiel, für die Bereitstellung des Vierkreis-Diffraktometers und Herrn Dr. Deiseroth für nützlichen Rat.

[2] H. Sabrowsky u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 241 (1968).

[3] H. Rieck u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[4] M. Jansen u. R. Hoppe, Naturwissenschaften 60, 104 (1973).

## Vierwertiges Kupfer: $Cs_2[CuF_6]$ <sup>[1]</sup>

Von Werner Harnischmacher und Rudolf Hoppe<sup>[\*]</sup>

Als erste Kupfer(IV)-Verbindung erhielten wir nach zahlreichen vergeblichen Versuchen<sup>[2]</sup> aus vorfluorierten Gemengen von  $CsCuCl_3$  und  $CsCl$  (1:1, Chemikalien p.a. Merck; 15 h, 370°C,  $F_2$ -Strom) durch Druckfluorierung (Monel-Autoklav; 3d, 410°C, 350 atm  $F_2$ ) prächtig orangerotes Cäsium-hexafluorocuprat(IV), das mit Wasser stürmisch unter Zersetzung reagiert.

Guinier-Aufnahmen nach Simon<sup>[3]</sup> sind frei von  $Cs_3CuF_6$ -Reflexen und bestätigen die sich bereits im Debyeogramm ( $Cu-K\alpha$ ) andeutende Aufspaltung der Reflexabfolge des  $K_2[PtCl_6]$ -Typs ('a'  $\approx 8.7\text{ \AA}$ ), was mit dem für  $d^7$ -Konfiguration („low spin“) zu erwartenden Jahn-Teller-Effekt zusammenhängen dürfte.

Nach vorläufigen Messungen ist  $Cs_2[CuF_6]$  (F: gef. 25.5, 25.8%; ber. für  $Cs_2CuF_6$ : 25.71, für  $Cs_2CuF_5$ : 22.39%)

[\*] Prof. Dr. R. Hoppe und Dipl.-Chem. W. Harnischmacher  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
63 Gießen, Südanlage 6

paramagnetisch und befolgt (3.2–294°K) praktisch ( $\Theta = -3^\circ K$ ) das Curiesche Gesetz. Ähnlich wie bei  $Cs_2K[AgF_6]$ <sup>[4]</sup> liegt das beobachtete magnetische Moment mit  $\mu = 1.5\mu_B$  deutlich unter dem erwarteten Wert (1.73  $\mu_B$ , „spin only“). Damit ist das Vorliegen von  $Cu^{III}$  ausgeschlossen. Die Gründe für das niedrige Moment sind wie bei  $Cs_2K[AgF_6]$  noch unbekannt.

Eingegangen am 8. Juni 1973 [Z 856]

[1] Teil der Dissertation W. Harnischmacher, Universität Gießen. Diese Arbeit wurde von der Bayer AG, Leverkusen, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] Vgl. z. B.: R. Hoppe, Angew. Chem. 73, 30 (1961).

[3] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. 3, 11 (1970).

[4] R. Hoppe u. R. Homann, Naturwissenschaften 53, 501 (1966).

## Nachweis der Chiralität bei Enantiomeren, die sich rasch ineinander umwandeln<sup>[\*\*]</sup>

Von Albrecht Mannschreck, Violet Jonas und Bernd Kolb<sup>[\*]</sup>

Von Pirkle<sup>[1]</sup> wurde vor wenigen Jahren eine neuartige Methode zur Bestimmung von Enantiomeren-Verhältnissen angegeben. Sie beruht darauf, daß unterschiedliche NMR-Spektren für Enantiomere beobachtet werden können, wenn diese in Lösung eine ausreichend starke Wechselwirkung mit einer optisch-aktiven Hilfsverbindung zeigen<sup>[2]</sup>. Zur Erklärung des Effekts wird die Bildung zweier diastereomerer Assoziate angenommen, die sich mit den nicht assoziierten Komponenten im Gleichgewicht befinden.

Die meisten bisherigen Beobachtungen diastereomerer Assoziate beziehen sich auf Enantiomere, die sich thermisch nicht ineinander umwandeln können, nämlich auf chirale Moleküle mit vierbindigem C-, P- oder N-Atom. In einigen Fällen wurden Enantiomere untersucht, deren Umwandlungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur sehr gering ist, z. B. einige Sulfoxide<sup>[2–4]</sup> und Sulfinsäure-Derivate<sup>[2]</sup> sowie *trans*-Diaziridine<sup>[4a]</sup>; die Chiralität der letztgenannten Verbindungsklasse<sup>[5]</sup> konnten wir kürzlich mit dieser Methode beweisen<sup>[6]</sup>. Wir berichten nun über diastereomere Assoziate von Enantiomeren, die sich bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln<sup>[6a]</sup>.

Für 1,2-Diazetidinone sind die Schwellen der  $N^1$ -Inversion bekannt<sup>[7]</sup>, z. B.  $\Delta G^\ddagger = 17.0 \pm 0.2\text{ kcal/mol}$  bei 48°C für (1)<sup>[8]</sup> (Abb. 1) in  $CDBr_3$ . Demnach zeigt (1) bei niedriger Temperatur getrennte Signale für die diastereotopen Methylgruppen  $Me^1$  und  $Me^2$ , sowie  $N^2$ -Methylenprotonen  $H_A$  und  $H_B$  ( $J = 15.5\text{ Hz}$ ). Die Enantiomere (*R*)-(1) und (*S*)-(1) lassen sich nun dadurch nachweisen, daß nach Zusatz von optisch-aktiver  $O^2,O^3$ -Dibenzoylweinsäure, z. B. (+)-(2), einige  $^1H$ -NMR-Absorptionen aufgespalten sind. Dies trifft für  $Me^1$  ( $\delta = 1.15$  und 1.23),  $Me^2$  (1.40 und 1.43) und  $H_B$  (3.60,  $J = 15.5\text{ Hz}$ , und 3.71,  $J = 15.5\text{ Hz}$ ) bei  $-55^\circ C$  zu (Abb. 1a). In Gegenwart der racemischen Hilfsverbindung ( $\pm$ )-(2) treten diese Aufspaltungen nicht auf (Abb. 1b), was aufgrund des raschen Austausches<sup>[2]</sup> der Komponenten eines diastereomeren Assoziats zu erwarten ist.

[\*] Prof. Dr. A. Mannschreck, Dr. V. Jonas und Dr. B. Kolb  
Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

[\*\*] Anwendung der NMR-Spektroskopie chiraler Assoziate, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herr Prof. Dr. G. Smatzke, Bochum, gab uns einige nützliche Hinweise.