

Tabelle 2. Interatomare Abstände in $K_6[Fe_2O_6]$ bis 5 Å.

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

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: $Cs_2[CuF_6]$ ^[1]

Von Werner Harnischmacher und Rudolf Hoppe^[*]

Als erste Kupfer(IV)-Verbindung erhielten wir nach zahlreichen vergeblichen Versuchen^[2] 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 orangefarbenes Cäsium-hexafluorocuprat(IV), das mit Wasser stürmisch unter Zersetzung reagiert.

Guinier-Aufnahmen nach Simon^[3] 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 ($a' \approx 8.7$ Å), was mit dem für d⁷-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, Südalanlage 6

paramagnetisch und folgt (3.2–294°K) praktisch ($\Theta = -3^\circ K$) das Curiesche Gesetz. Ähnlich wie bei $Cs_2K[AgF_6]$ ^[4] liegt das beobachtete magnetische Moment mit $\mu = 1.5_5 \mu_B$ deutlich unter dem erwarteten Wert (1.73 μ_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^[**]

Von Albrecht Manschreck, Violet Jonas und Bernd Kolb^[*]

Von Pirkle^[1] 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^[2]. 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^[2–4] und Sulfinsäure-Derivate^[2] sowie trans-Diaziridine^[4a]; die Chiralität der letztgenannten Verbindungsklasse^[5] konnten wir kürzlich mit dieser Methode beweisen^[6]. Wir berichten nun über diastereomere Assoziate von Enantiomeren, die sich bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln^[6a].

Für 1,2-Diazetidinone sind die Schwellen der N¹-Inversion bekannt^[7], z. B. $\Delta G_c^* = 17.0 \pm 0.2$ kcal/mol bei 48°C für (1)^[8] (Abb. 1) in CD_3Br_3 . Demnach zeigt (1) bei niedriger Temperatur getrennte Signale für die diastereotopen Methylengruppen Me¹ und Me², sowie N²-Methylenprotonen H_A und H_B ($J = 15.5$ Hz). Die Enantiomere (R)-(1) und (S)-(1) lassen sich nun dadurch nachweisen, daß nach Zusatz von optisch-aktiver O²,O³-Dibenzoylweinsäure, z. B. (+)-(2), einige ¹H-NMR-Absorptionen aufgespalten sind. Dies trifft für Me¹ ($\delta = 1.15$ und 1.23), Me² (1.40 und 1.43) und H_B (3.60, $J = 15.5$ Hz, und 3.71, $J = 15.5$ Hz) bei –55°C zu (Abb. 1a). In Gegenwart der racemischen Hilfsverbindung (±)-(2) treten diese Aufspaltungen nicht auf (Abb. 1b), was aufgrund des raschen Austausches^[2] der Komponenten eines diastereomeren Assoziats zu erwarten ist.

[*] Prof. Dr. A. Manschreck, 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. Herrn Prof. Dr. G. Snatzke, Bochum, gab uns einige nützliche Hinweise.