

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten von Allyl-, Crotyl- und Prenyl-magnesiumbromid, -lithium und -kalium (1), (4) und (5) in Tetrahydrofuran-Lösung bei 25 oder -40°C [a]: chemische Verschiebungen (rel. TMS) [b-d].

M	(1)					(4)					(5)		
	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}^3)$	$\delta(\text{C}^2)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}^3)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^1)$	
H [e]	115	135	19	11	124	124	11	17	132	119	17		
				16	125	125	16	26					
MgBr	57 [f]	150	57 [f]	15	102	141	17	[g]	107	135	16		
Li [h]	51 [f]	147	51 [f]	14	76	143	30	18	87	140	28 [i]		
K	53	144	53	15	63	139	45	17	69 [i]	136	39		
				18	64	142	43	27					

[a] Die Proben von *exo*-2-Butenyl-kalium sowie von Prenyl-lithium und -kalium durften, da andernfalls unbeständig, die Temperatur von -40°C nie übersteigen. [b] Crotyl = 2-Butenyl; Prenyl = 3-Methyl-2-butensyl. [c] Sind für ein Crotyl-Derivat (4) zwei Zahlenreihen aufgeführt, so gilt die obere Zeile für das *endo*(*cis*)-Isomer, die untere für das *exo*(*trans*)-Isomer; der obere Zahlenwert in der $\delta(\text{CH}_3)$ -Spalte von Prenyl-Derivaten (5) betrifft die *endo*(*cis*)-, der untere die *exo*(*trans*)-ständige Methyl-Gruppe. [d] Aussagekräftig sind die $\delta(\text{C}^1)$ - und $\delta(\text{C}^3)$ -Werte; die übrigen Signale (Kursivdruck) sind nur der Vollständigkeit halber erwähnt. [e] Zum Vergleich die chemischen Verschiebungen der Kohlenwasserstoffe Propen, 2-Buten und 3-Methyl-2-butensyl; als C^1 gilt hier stets die einzeln stehende Methylgruppe. [f] Mischsignale, die durch raschen und reversiblen Übergang zwischen zwei spiegelbildlichen Strukturen zustandekommen; bei „eingefrorener“ Struktur würden wir für die $\delta(\text{C}^1)$ - und $\delta(\text{C}^3)$ -Werte des Allyl-magnesiumbromids ungefähr 92 und 22, des Allyl-lithiums ungefähr 57 und 45 erwarten. [g] Bei 25°C nicht zu erkennen, da vermutlich wegen Koaleszenz zu breit; beim Abkühlen (bis -30°C) tauchen zwei getrennte Signale um 18 und 26 ppm (letzteres vom THF verdeckt) auf, beim Erwärmen erscheint ein Mischsignal um 22 ppm. [h] Crotyllithium-Daten: J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman, M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 29 (1974). [i] Von Signalen des üblichen Lösungsmittels THF ($\delta=68$ und 26) überlagert, sichtbar in Dimethylether ($\delta=59$).

stehen und gezielter zu beeinflussen. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß in keinem Fall sehr große Energieunterschiede zwischen σ - und π -Allyl-Verbindungen von (Erd-) Alkalimetallen zu erwarten sind. Folglich sind *Strukturänderungen unmittelbar vor der Reaktion* nicht von vornherein auszuschließen.

Eingegangen am 14. März 1980 [Z 489]

- [1] G. Stucky, Adv. Chem. Ser. 130, 56 (1974); M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Springer-Verlag, Berlin 1973; G. D. Stucky, W. Rhine, J. Am. Chem. Soc. 97, 737 (1975)
- [2] a) H. L. Clarke, J. Organomet. Chem. 80, 155 (1974); A. Bongini, G. Cainelli, P. Palmieri, A. Umani-Ronchi, ibid. 110, 1 (1976); T. Clark, E. J. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, ibid. 150, 1 (1978). – b) Im allgemeinen braucht eine σ -Allyl-Metall-Verbindung ein Solvensmolekül (oder einen Liganden) mehr als eine π -Allyl-Metall-Verbindung, um ihre Koordinationshülle zu vervollständigen. In manchen Fällen sollte sich daher allein durch Zugabe eines polareren Lösungsmittels eine η^3 - in eine η^1 -Spezies umwandeln lassen.
- [3] P. West, J. I. Purmont, S. V. McKinley, J. Am. Chem. Soc. 90, 797 (1968); L. D. McKeever in M. Szwarc: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Bd. 1, S. 263. Wiley-Interscience, New York 1972.
- [4] M. Stähle, J. F. M. Oth, M. Schlosser, unveröffentlicht (1976); vgl. auch M. Schlosser, G. Rauchschwalbe, J. Am. Chem. Soc. 100, 3258 (1978).
- [5] M. Saunders, L. Telkowski, M. R. Kates, J. Am. Chem. Soc. 99, 8070 (1977); M. Saunders, M. R. Kates, ibid. 99, 8071 (1977); M. Saunders, M. R. Kates, K. B. Wiberg, W. Pratt, ibid. 99, 8072 (1977); vgl. auch M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, Acc. Chem. Res. 6, 53 (1973).
- [6] L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald Press, New York 1960; M. J. S. Dewar: Hyperconjugation. Ronald Press, New York 1962.
- [7] a) Hergestellt durch Metallierung des Kohlenwasserstoffs mit Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*tert*-butoxid und „Ablöschen“ mit schwerem Wasser. – b) J. Hartmann, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 59, 453 (1976).
- [8] Für den Unterschied zwischen den individuellen Signalen $\delta(\text{C}^1)$ und $\delta(\text{C}^3)$, die bei „eingefrorener“ Metallomerie zu beobachten wären, veranschlagen wir 70 ppm (siehe Tabelle 2, Fußnote [f]).
- [9] T. J. Greenhough, P. Legzdins, D. T. Martin, J. Trotter, Inorg. Chem. 18, 3268 (1979); J. W. Faller, D. F. Chodosh, D. Katahira, J. Organomet. Chem. 187, 227 (1980).
- [10] Die Spektren von 2-*tert*-Butylallyl-lithium und -kalium, wenn in Diethylether (DEE) oder Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen, stimmen nahezu vollkommen überein. Der analoge Vergleich läßt sich mit Allylkalium nicht durchführen, weil es in reinem DEE zu wenig löslich ist. In einem DEE/THF-Gemisch (1:1) findet man an den gleichen Stellen ($\delta=144$ und 53), wo in reinem THF Einzelinien auftreten, eng beieinanderstehende Linienpaare. Diese Signalverdopplung könnte von Aggregat-Bildung (nebeneinander Dimere und Monomere oder boot- und sesselförmige Dimere?) verursacht sein.
- [11] J. E. Nordlander, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 81, 1769 (1959); J. E. Nordlander, W. G. Young, J. D. Roberts, ibid. 83, 494 (1961); G. W. Whitesides, J. E. Nordlander, J. D. Roberts, ibid. 84, 2010 (1962).
- [12] Hydratisierungsentenzen von Metall-Ionen in der Gasphase vgl. z. B.: S. K. Searles, P. Kebarle, Can. J. Chem. 47, 2619 (1969).

Der erste „kleine Ring“ bei Fluorometallaten: $\text{Ba}_6\text{F}_4[(\text{F}_4\text{AlF}_{2/2})_4] = \text{„Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}“$

Von Rainer Domesle und Rudolf Hoppe^[*]

Im Gegensatz zu vielen „kationen-reichen“ Oxometallaten hat keines von Hunderten bekannter Fluorometallate ein *mehrkerniges* (Gegenbeispiel: $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]^{1a}$) oder *ringförmiges* (wie z. B. $\text{K}_4[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{1b}$) Anion.

Besonders groß ist die Zahl der Hexafluorometallate wie $\text{Na}[\text{Rh}^{\text{V}}\text{F}_6]^{2a}$, $\text{K}_2[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2b}$ oder $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_6]^{2c}$. Ein natürlich vorkommendes Beispiel derartiger Fluoride des Aluminiums ist $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, Kryolith. Statt der oktaedrischen Baugruppe $[\text{AlF}_6]$ liegt bei fluorärmeren Verbindungen wie $\text{Ti}_2[\text{AlF}_5] = \text{Ti}_2[\text{AlF}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$ eine Verknüpfung von Oktaedern zur *unendlichen Kette*^[3a], bei $\text{K}[\text{AlF}_4] = \text{K}[\text{AlF}_{2/1}\text{F}_{4/2}]$ zum *zweidimensionalen Blatt*^[3b], bei anderen wie $\text{Cs}[\text{AgF}_3] = \text{Cs}[\text{AgF}_{6/2}]$ zum *dreidimensionalen Gerüst*^[3c] vor; $\text{Cs}[\text{AlF}_4] = \text{Cs}_3[(\text{F}_2\text{AlF}_{2/2}\text{F}_{2/2})_3]$ ist mit „eindimensionaler Dreierstrang-Kette“ (aus drei untereinander *cis*-verknüpften Oktaedern)^[3d] ein bemerkenswerter Sonderfall.

Welche Struktur hat $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$? Liegt gemäß $\text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$ ein simples Analogon des Kryoliths vor? Führt die „kontrapolarisierende“ Wirkung von Ba^{2+} zu strukturellen Besonderheiten, wie z. B. bei $\text{Ba}_2\text{ZnF}_6 = \text{Ba}_2\text{F}_2[\text{ZnF}_{2/1}\text{F}_{4/2}]^{1d}$?

Wir haben die Tieftemperaturform $\alpha\text{-Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ erstmals aus dem Flux (650 °C) als glänzende, farblose, durchsichtige, flächenreiche Einkristalle erhalten. Entgegen älteren Angaben^[5] nach Pulverdaten kristallisiert $\alpha\text{-Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ orthorhombisch in $\text{Pnnm}\text{-D}_{2h}^{12}$ mit $a=10.18_7$, $b=9.86_9$, $c=9.50_2$ Å, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=4.82$ und $\rho_{\text{exp}}=4.79$ g·cm⁻³.

Wie die Strukturaufklärung [Vierkreisdiffraktometer PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, 1958 $I_0(hkl)$; $R=7.2_9$, $R_w=5.67\%$] ergab, sind – vgl. die Motive der gegenseitigen Zuordnung in Tabelle 1 – keine „isolierten“ $[\text{AlF}_6]$ -Oktaeder vorhanden. Überraschend findet man erstmals bei einem Fluorometallat gemäß $\text{Ba}_6\text{F}_4[(\text{F}_4\text{AlF}_{2/2})_4]$ eine tetramere Baueinheit, einen „Ring“, wie man ihn bisher nur von wenigen neutralen Molekülen (MF_5) mit $\text{M}=\text{Mo}$, Ru etc. kennt^[6]. Dort wurde die Ringbildung als Einfluß der d-Orbitale diskutiert^[7]. Uns erscheint bemerkenswert, daß diese hier keine Rolle spielen können.

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dr. R. Domesle
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

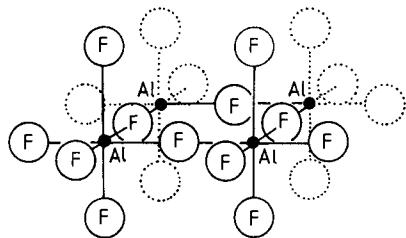


Abb. 1. Der „Ring“ $[(\text{F}_4\text{AlF}_{2/2})_4]^8-$.

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung [a] (und Abstände in pm) sowie naiv abgezählte Koordinationszahlen (C. N.) und über mittlere effektive Ionenradien (ME-FIR) berechnete effektive Koordinationszahlen (E. C. N.) [b] für $\text{Ba}_6\text{F}_4[(\text{F}_4\text{AlF}_{2/2})_4]$. [Startwerte $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.61$, $r(\text{Al}^{3+}) = 0.53$, $r(\text{F}^-) = 1.30$ Å.]

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	C. N.	E. C. N.
Ba(1)	—	—	2/2 (280)	2/2 (279)	2/1 (278)	2/1 (270)	— (280)	2/1 (280)	10	10.0
Ba(2)	(2/2) (338)	(1/1) (327)	1/1 (259)	1/1 (267)	2/1 (278)	2/1 (273)	2/1 (290)	2/1 (296)	10 (+3)	10.4
Ba(3)	—	1/1 (307)	1/1 (266)	1/1 (284)	2/1 (277)	2/1 (298)	2/1 2/1 (276, 289)	2/1 (344)	11 (+2)	11.0
Al	1/2 (182)	1/2 (186)	—	—	1/1 (178)	1/1 (182)	1/1 (175)	1/1 (177)	6	5.9
C. N.	2 (+2)	3 (+1)	4	4	4	4	4	3 (+1)		
E. C. N.	3.2	3.9	3.8	3.9	4.0	3.8	3.9	3.3		

[a] Ist z. B. für Ba(1)/F(6) als Motiv 2/1 angegeben, so bedeutet dies, daß Ba(1) zwei F(6), jedoch F(6) nur ein Ba(1) als Nachbar hat. [b] R. Hoppe, Z. Kristallogr. 150, 23 (1979).

Vier in einer Ebene befindliche Al-Atome bilden ein fast quadratisches (Kantenlängen 3.50₁ und 3.54₂ Å) Rechteck. Zwei der vier sie verbrückenden F-Atome liegen in der glei-

chen Ebene, jedoch leicht zur Ringmitte ausgelenkt; die beiden anderen sind nicht nur leicht „nach außen“, sondern auch so ausgelenkt, daß sich eine „Sessel“-Konformation schwach andeutet. An jedem Al ergänzen vier weitere, terminale F zum Oktaeder. Die Koordinationszahl für Ba beträgt 10–11, doch fällt die naive Abzählung bei Ba(2) und Ba(3) nicht leicht (vgl. Tabelle 1). Die „Ringe“ sind raumsparend angeordnet (Abb. 2).

Der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE^[8]) für $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ (5141 kcal/mol) stimmt gut ($\Delta=0.7\%$) mit der

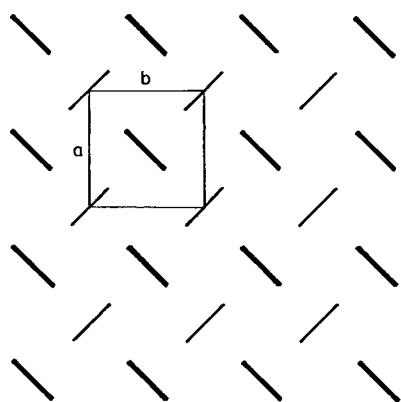


Abb. 2. Orientierung der Ringe $[\text{Al}_4\text{F}_{20}]^{8-}$ in $\alpha\text{-Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$, Blickrichtung [001] (schematisch; verdickte Striche: $z=1/2$, dünne Striche: $z=0$).

Summe der MAPLE-Werte der binären Fluoride (5179 kcal/mol) überein. Ob und wie weit paramagnetische Ionen der Übergangsmetalle statt Al^{3+} in den Ring eingebaut werden können, bleibt zu untersuchen.

Eingegangen am 11. Januar 1980 [Z 491]

- [1] a) W. Burow, R. Hoppe, Angew. Chem. 91, 71 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 61 (1979); b) H. Sabrowsky, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 241 (1968).
- [2] a) V. Wilhelm, R. Hoppe, J. Inorg. Nucl. Chem., Suppl. 1976, 113; b) W. Klemm, E. Huss, Z. Anorg. Allg. Chem. 258, 221 (1949); c) R. Hoppe, R. Hopmann, Naturwissenschaften 53, 501 (1966).
- [3] a) C. Brosset, Thesis, University of Stockholm 1942; b) Z. Anorg. Allg. Chem. 239, 301 (1938); c) R.-H. Odenthal, R. Hoppe, Monatsh. Chem. 102, 1340 (1971); d) R. Lösch, Ch. Hebecker, Z. Naturforsch. B 34, 131 (1979).
- [4] H. G. von Schnerring, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 13 (1967).
- [5] J. Ravez, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969 (5), 1583.
- [6] A. J. Edwards, R. D. Peacock, R. W. H. Small, J. Chem. Soc. 1962, 4486; J. A. Holloway, R. D. Peacock, R. W. H. Small, ibid. 1964, 644.
- [7] B. K. Morell, A. Zalkin, A. Tressaud, N. Bartlett, Inorg. Chem. 12, 2640 (1973).
- [8] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966); Adv. Fluorine Chem. 6, 387 (1970).

NEUE BÜCHER

Theorie und Methoden der Enzymkinetik. Von H. Bisswanger. Verlag Chemie, Weinheim 1979. XII, 239 S., geh. DM 48.00.

Die vorliegende Einführung in Theorie und Praxis der Enzymkinetik ist eine wertvolle Bereicherung der deutschsprachigen Literatur dieses Fachgebietes.

Im ersten – theoretischen – Teil werden die Grundlagen von Bindungsgleichgewichten ausführlich dargestellt und mit Beispielen belegt. Die kooperative Ligandenbindung wird eingehend behandelt. Das Kapitel „Enzymkinetik“ beginnt mit den Grundlagen der Kinetik chemischer Reaktionen und geht anschließend auf die Besonderheiten enzymka-

talysierter Reaktionen ein. Erfreulich detailliert werden die graphischen Auswertemethoden behandelt (z. B. Lineweaver-Burk, Hanes, Eadie-Hofstee und direktes lineares Diagramm); ihre Vor- und Nachteile werden anhand der Fehlerbetrachtungen diskutiert. Besonderen Wert legt der Autor auf die Kritik der in Biochemie-Lehrbüchern oft ausschließlich verwendeten Lineweaver-Burk-Auftragung. Nach einem ausführlichen Abschnitt über Enzymhemmung werden verschiedene Typen von Mehrsubstratreaktionen vorgestellt.

Der zweite – methodische – Teil enthält Beschreibungen der gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden und der notwendigen Apparate für Bindungsstudien und Aktivitätstests,