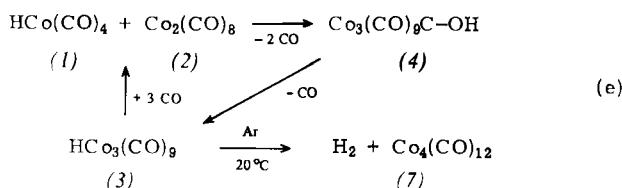
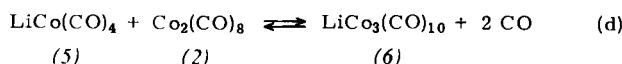
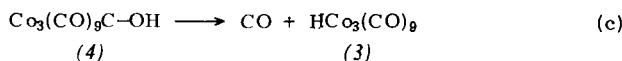
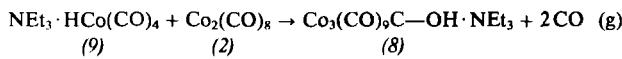
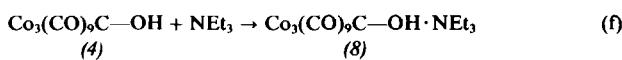


18e→46e-Umwandlung von (1) zu (3) thermodynamisch weniger ungünstig^[3] ist als die 18e→16e-Umwandlung von (1) zu $\text{HCo}(\text{CO})_3$. Da (3) auch aus $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}-\text{OH}$ (4) erhalten werden kann [Gl. (c)]^[4a], war es in Analogie zur kürzlich durchgeföhrten^[4b] „Redox-Kondensation“^[5] mit $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ (5) [Gl. (d)] naheliegend, (4) als Zwischenstufe bei der Entstehung von (3) aus (1) anzunehmen [Gl. (e)].



In mehreren Versuchen zwischen 0 und 40 °C, bei verschiedenen Konzentrationen an (1) und CO-Drücken zwischen 0 und 1 bar gelang es nicht, das thermisch instabile (4) nachzuweisen; unter diesen Bedingungen war (3), bei höheren Temperaturen (7) das einzige Produkt.

Um den in Gleichung (e) vorgeschlagenen Mechanismus zu stützen, wurde (1) mit der äquimolaren Menge Triethylamin und überschüssigem (2) umgesetzt [Toluol, 40 min, 10 °C, Vakuum]; dabei entstand das Triethylamin-Addukt (8) als Hauptprodukt, das unabhängig auch aus (4) und NEt_3 erhalten werden konnte [Gl. (f) und (g)].



Nach einer Röntgen-Strukturanalyse enthält (4) ein annähernd sp^3 -hybridisiertes apicales C-Atom, an das die OH-Gruppe gebunden ist^[6]. Die in Gleichung (g) beschriebene Reaktion ist das erste Beispiel für die Amin-unterstützte Umwandlung eines Metall-gebundenen anionischen Wasserstoffatoms in ein O-gebundenes Wasserstoffatom. Außerdem wird aus dem O-Atom eines terminalen CO-Liganden ein Alkohol-O-Atom.

Wir fassen zusammen: a) Aus Lösungen von (1) entstehen Dreikern-Cluster – vermutlich durch Angriff des Protons von (1) an einer CO-Gruppe in (2)^[7]. Unter anderen als den hier angewendeten Bedingungen könnten niedernucleare Cluster existieren, die als Zwischenprodukte in Homogenreaktionen wie der Hydroformylierung oder der Reduktion von CO zu Methanol eine Rolle spielen könnten^[1c]. b) Reaktion (d) entspricht der Cluster-unterstützten Vier-Elektronen-Reduktion. An einem Modellsystem konnten wir somit einige der für die Reduktion von CO zu Methanol notwendigen Schritte beobachten. c) (1) kann je nach Solvens und Reaktionspartner als Proton- oder Hydrid-Donor^[8] fungieren. In unpolaren Lösungsmitteln lässt sich (1) durch tertiäre Amine und kantenverbrückende CO-Gruppen als Protonenquelle aktivieren.

Arbeitsvorschrift

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Operationen unter gereinigtem Argon durchgeführt.

(5): Eine Lösung von (2) in Tetrahydrofuran wurde unter CO mit wasserfreiem LiOH gerührt, bis eine farblose Lösung

entstanden war (1–4 d). Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter verminderem Druck abgezogen und der Rückstand 1 h bei ca. 0.05 Torr auf 140 °C erhitzt. Der feste Rückstand wurde in Ether gelöst (Vorsicht, stark exotherme Reaktion!), das Solvens abgezogen und der Rückstand nochmals wie oben erhitzt. Nach Auflösen in Toluol/Ether filtrierte man und zog das Solvens ab. Die Festsubstanz wurde im Vakuum auf 130 °C erhitzt und mit Toluol gewaschen. Das elfenbeinfarbene, mikrokristalline, pyrophore (5) (70% Ausbeute) ergab eine korrekte Elementaranalyse.

(1): Als stabile 0.04 M Lösung in Pentan: Das lösungsmittelfreie (5) wurde mit der stöchiometrischen Menge von wasserfreiem HCl umgesetzt. Danach wurde Pentan zugefügt.

(3): Von der so erhaltenen Lösung wurden 45 min lang in einer Vakuumapparatur bei 20 °C periodisch die gasförmigen Produkte abgezogen. Nach Abkühlen auf -78 °C fielen grün-rotbraune Kristalle aus. Ihre Sublimation bei 18 °C/0.05 Torr ergab (2) und einen grünen Rückstand, dessen IR-Daten mit denen einer authentischen Probe von (3)^[4a] übereinstimmten ($\nu_{CO} = 2054, 2037, 1879 \text{ cm}^{-1}$ in Hexan).

(8): (4)^[6] und NET_3 wurden im Molverhältnis 1:1 in Hexan/Toluol bei ca. -30°C umgesetzt; dabei entstand ein dunkelvioletter, bei 0°C unter Argon stabiler Feststoff, der gegen Feuchtigkeit und Luft extrem empfindlich ist. Sein IR-Spektrum ($\nu_{\text{CO}} = 2063\text{ w, 2000 vs, 1990 s, 1985 sh cm}^{-1}$ in Toluol) ähnelt dem von (4) ($\nu_{\text{CO}} = 2095\text{ w, 2038 vs, 2022 s, 2005 sh cm}^{-1}$ in Toluol), ist jedoch nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. (8) ergab eine korrekte Elementaranalyse für Cobalt. Seine thermische Zersetzung bei Raumtemperatur in Toluol führte zu (7) und (9) gemäß (8) $\rightarrow 1/2(7) + (9)$.

(9): NEt_3 und (1) wurden im Molverhältnis 1:1 bei -80°C in Hexan umgesetzt, wobei ein in aromatischen Solventien löslicher, farbloser Feststoff entstand. IR (Toluol): $\nu_{\text{CO}} = 2005 \text{ w, } 1950 \text{ s, } 1890 \text{ vs cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.1 \text{ (s, 1H), } -2.0 \text{ (q, 6H), } -0.5 \text{ (t, 9H)}$.

Eingegangen am 27. August 1980 [Z 694]

- [1] a) *W. Hieber, H. Schulten, Z. Anorg. Allg. Chem.* 232, 29 (1937); b) *M. L. H. Green, Angew. Chem.* 72, 719 (1960); F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*. 4. Aufl., Wiley, New York 1980, S. 1114; F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1981, im Druck; c) Übersicht über katalytische Eigenschaften von (1) siehe P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi in *J. Wender, P. Pino: Syntheses via Metal Carbonyls*. Vol. 2, Wiley, New York 1977, S. 43 ff.; siehe auch J. W. Rathke, H. M. Feder, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3623 (1978); d) F. Ungváry, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 20, 205 (1969); R. W. Wegman, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2494 (1980).
 - [2] G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 397.
 - [3] P. Chini, B. T. Heaton, *Top. Curr. Chem.* 71, 1 (1977); J. A. Connor, *ibid.* 71, 71 (1977).
 - [4] a) G. Fachinetti, S. Pucci, P. F. Zanazzi, *U. Methong, Angew. Chem.* 91, 657 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 619 (1979); b) G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 396.
 - [5] P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* 14, 98 (1976).
 - [6] H.-N. Adams, G. Fachinetti, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93, 94 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 125 (1981).
 - [7] J. S. Kristoff, N. J. Nelson, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* 49, C82 (1973), zit. Lit.
 - [8] W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6459 (1979).

Selektive Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe durch das Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion; Synthese von N-Heterocyclen und Alkaloiden

Von *Heiner Eckert* [*]

Die gezielte Umwandlung funktioneller Gruppen unter Erhaltung anderer Funktionen mit ähnlicher Reaktionsspe-

[*] Dr. H. Eckert
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

zität ist ein häufig auftretendes Problem bei der Synthese organischer Verbindungen. Die Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe ist der beste Zugang zu den wichtigen aromatischen Aminen; nach bekannten Verfahren^[1a] ist sie jedoch oft von Reaktionen an anderen funktionellen Gruppen, ($\text{—C}=\text{C}$ —, >C=O , $\text{—C}\equiv\text{N}$, Arylhalogenid) begleitet^[1]. Unter basischen Bedingungen treten in oft erheblichem Ausmaß *N*-Kupplungs- und Umlagerungsprodukte^[1a, 2] auf. Reduktionen ungesättigter Verbindungen unter Beteiligung von Metallmakrocyclen vom Strukturtyp des Vitamin B₁₂, jedoch nicht mit stabilen Metallphthalocyaninen, sind bereits beschrieben worden^[3].

Mit dem Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$ lassen sich unter schwach basischen Bedingungen in protonischen Lösungsmitteln, z. B. Alkoholen, bei Raumtemperatur aromatische und aliphatische Nitroverbindungen (1) zu primären Aminen (2) reduzieren; die Reaktion verläuft ohne Bildung von Nebenprodukten selektiv unter Erhaltung folgender funktioneller Gruppen (Tabelle 1): Arene und Arylhalogenide, $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen, auch aktivierte, Cyanide und Isocyanide, Aldehyde und Ketone, Carbonsäureester und -amide. Die guten Ausbeuten, insbesondere bei den bevorzugt zu Nebenreaktionen neigenden Verbindungen (1g) und (1i), zeigen die außerordentlich hohe Selektivität^[4a] des stabilen Cobalt(I)-phthalocyanin-Anions. Dieses reagiert außer in den hier beschriebenen Reduktionen lediglich in Substitutionsreaktionen^[4a] mit Alkyl-^[4b] oder Acylhalogeniden^[4a]. So wurden in Kontrollversuchen Hexanitrit (3) und Zimtsäureethylester (4) auch in langen Reaktionszeiten nicht von $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$ angegriffen; es wurde lediglich eine Umlesterung von (4) beobachtet.

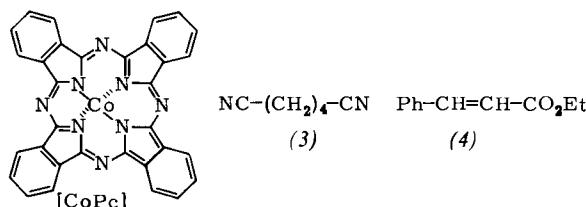
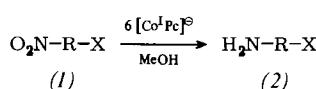


Tabelle 1. Selektive Reduktion von Nitroverbindungen (1), die andere reaktive funktionelle Gruppen enthalten, durch $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$ in Methanol bei 20–25 °C zu Aminen (2).

	R	X	t [h]	Ausb. [%]
a	$n\text{C}_3\text{H}_7$		95	66
b	α -Naphthyl		48	70
c	C_6H_4	p -Cl	80	91
d	C_6H_4	p -F	26	63
e	C_6H_4	p -CH ₂ -CN	62	95
f	C_6H_4	p -NC	72	76
g	C_6H_4	p -CH=CH-CO ₂ Et	65 [a]	82
h	C_6H_4	p -CO-CH ₃	90	78
i	C_6H_4	o -CHO	90	96

[a] EtOH als Solvens.

Die für das Reagens Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion charakteristischen Selektivitäts- und Reaktivitätsparameter „Supernucleophilie gegenüber Alkylhalogeniden“ ($n_{\text{CH}_3} = 10.8$)^[5a] und niedriges Reduktionspotential (-0.37 V)^[5b] sind nach ersten Untersuchungen zum Mechanismus^[6] auch für die Reduktionen bestimmd.

Wegen der schonenden Bedingungen und der hohen Selektivität ist dieses Reduktionsverfahren für N-Heterocyclen-Synthesen vom Typ der Friedländer-Reaktion^[7] sehr geeignet. In einer Eintopf-Reaktion wird der Nitroaldehyd –

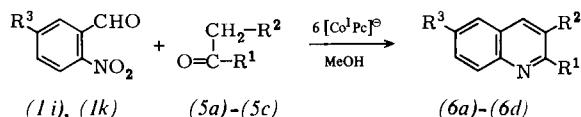
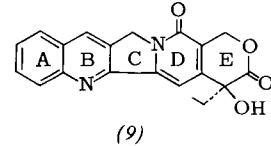
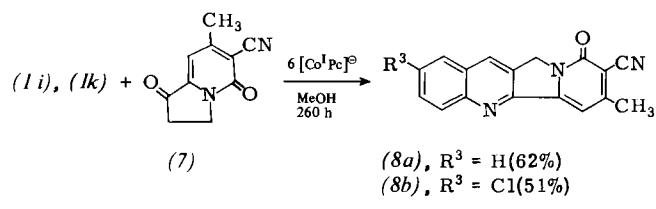


Tabelle 2. Synthese der N-Heterocyclen (6) aus Nitroverbindungen nach dem Eintopfverfahren in Methanol bei 20–25 °C.

Edukte	R ¹	R ²	R ³	t [h]	Produkte	Ausb. [%]
(1i) + (5a)	CH ₃	H	H	63	(6a)	77
(1k) + (5a)	CH ₃	H	Cl	160	(6b)	87
(1i) + (5b)	CH ₃	CH ₃	H	49	(6c)	71 [a]
(1i) + (5c)	C ₆ H ₅	H	H	96	(6d)	88

[a] Kein isomeres 2-Ethylchinolin.

(1i) oder (1k) – reduziert, und der entstehende empfindliche Aminoaldehyd wird ohne Isolierung mit den Ketonen (5) kondensiert; damit entfällt der Schutz reaktiver funktioneller Gruppen im Zwischenprodukt (Tabelle 2). So gelingt bei der Synthese^[8c] des Alkaloids Camptothecin (9) und seiner Derivate^[8], die starke Antitumor-Wirkstoffe sind, die Kondensation von (1i) oder (1k) mit (7) zum Tetracyclus (8a) bzw. (8b) (A-B-C-D) in 62% bzw. 51% Ausbeute; dabei ist besonders beachtenswert, daß (7) weitere reduzierbare Gruppen enthält. Die klassische, Base-katalysierte Friedländer-Reaktion unter Verwendung von frisch hergestelltem (2i) und (7) verläuft mit nur 20% Ausbeute und führt zu schwer abtrennbaren Nebenprodukten^[8a].



Arbeitsvorschrift

(2): Unter N₂ werden 17–18 g (19–20 mmol) $\text{Li}[\text{CoPc}] \cdot 4.5$ Tetrahydrofuran (THF)^[9] in 100 cm³ N₂-gesättigtem Methanol gelöst. Die tiefgrüne Lösung wird mit 3.0 mmol (1) versetzt und bei 20–25 °C gerührt (Tabelle 1). Danach gießt man 10 cm³ H₂O in das grüne Reaktionsgemisch, leitet sofort 5 min CO₂ und Luft ein und zentrifugiert (5 min; 3000 U/min) vom tiefblauen Niederschlag ab, welcher zweimal mit Methanol gewaschen wird. Das vereinigte Zentrifugat wird eingeeckt und der Rückstand in Ether und Wasser verteilt. Man trocknet die organische Phase über Na₂SO₄ und zieht das Solvens ab; dabei bleibt (2) zurück. Bei (2a) setzt man dem Gemisch nicht H₂O, sondern 50 cm³ 1 N Salzsäure zu und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird mit NaOH alkalisiert und mit Ether extrahiert. Die Etherphase extrahiert man mit 10 cm³ 1 N Salzsäure und H₂O und engt den vereinigten wässrigen Extrakt ein, wobei (2a) · HCl zurückbleibt.

(6): Unter N_2 werden 12–13 g (13–14 mmol) $Li[CoPc] \cdot 4.5\text{ THF}^{[9]}$ in 70 cm^3 N_2 -gesättigtem Methanol gelöst. Die tiefgrüne Lösung wird mit überschüssigem (5) (ca. 50 mmol) und 2.0 mmol (1i) oder (1k) versetzt und bei 20–25 °C gerührt (Tabelle 2). Danach gibt man zum grünen Reaktionsgemisch 5 cm^3 H_2O , leitet 5 min CO_2 und Luft ein und zentrifugiert (5 min; 3000 U/min) vom tiefblauen Niederschlag ab, welcher mit Ethanol und zweimal mit Ether gewaschen wird. Das vereinigte Zentrifugat wird eingeengt, der noch feuchte Rückstand in Hexan und 0.5 N Salzsäure (50 cm^3) verteilt und die Hexanphase noch zweimal mit H_2O extrahiert. Die vereinigte wässrige Phase wäscht man mit Hexan, neutralisiert mit 5 N NaOH und extrahiert mit Ether. Der Etherextrakt wird über KOH getrocknet und eingeengt; (6) bleibt zurück.

(8a): Unter N_2 werden 11.9 g (13.2 mmol) $Li[CoPc] \cdot 4.5\text{ THF}^{[9]}$ in 70 cm^3 N_2 -gesättigtem Methanol gelöst. Die tiefgrüne Lösung wird mit 302 mg (2.0 mmol) (1i) und 376 mg (2.0 mmol) (7)^[8a] versetzt und 260 h bei 20–22 °C gerührt. Danach gibt man zum grünen Reaktionsgemisch 5 cm^3 H_2O , leitet 5 min CO_2 und Luft ein und zentrifugiert (5 min; 3000 U/min) vom tiefblauen Niederschlag ab, welcher fünfmal mit je 40 cm^3 warmem (50 °C) Nitrobenzol gewaschen wird. Weiteres Auswaschen mit Methanol (3 × 40 cm^3) und Ether (2 × 40 cm^3) und Trocknen bei 60 °C liefert 7.35 g (98%) $Co^{II}Pc$. Das vereinigte Zentrifugat (Nitrobenzolphase; die Methanolphase wurde verworfen) wird bei 0.1 Torr vom Solvens befreit, der Rückstand mit Methanol verrieben und filtriert. Ausbeute 340 mg (62%) (8a), $F_p = 340\text{ }^\circ C$ (Zers.).

Eingegangen am 19. Mai 1980,
ergänzt am 6. Oktober 1980 [Z 696]

- [1] a) *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*. Bd. 11/1, Thieme, Stuttgart 1957; b) *R. A. Egli, Helv. Chim. Acta* 51, 2090 (1968); c) *T. R. Lewis, S. Archer, J. Am. Chem. Soc.* 71, 3753 (1949); d) *T. Satoh, S. Suzuki, Tetrahedron Lett.* 1969, 4555.
- [2] a) *Y. Maki, A. Sugijama, K. Kikuchi, S. Seto, Chem. Lett.* 1975, 1093; b) *H. J. Barber, E. Lunt, J. Chem. Soc.* 1960, 1187.
- [3] a) *A. Fischli, Helv. Chim. Acta* 62, 882 (1979); b) *N. M. Ricroch, A. Gaudemer, J. Organomet. Chem.* 67, 119 (1974); c) *Y. Ohgo, S. Takeuchi, J. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, 282 (1971).
- [4] a) *H. Eckert, A. Schier, Angew. Chem.* 91, 841 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 794 (1979); b) *R. Taube, H. Drews, T. Duc-Hiep, Z. Chem.* 9, 115 (1969); c) *H. Eckert, I. Lagerlund, I. Ugi, Tetrahedron* 33, 2243 (1977).
- [5] a) *H. Eckert, I. Ugi, Angew. Chem.* 87, 847 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 825 (1975); b) *D. W. Clack, N. S. Hush, J. S. Woolsey, Inorg. Chim. Acta* 19, 129 (1976).
- [6] *H. Eckert*, noch unveröffentlicht.
- [7] a) *J. Eliasberg, P. Friedländer, Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 25, 1752 (1892); b) *W. Borsche, F. Sell, Chem. Ber.* 83, 78 (1950).
- [8] a) *Shanghai No. 5 Pharmaceutical Plant, Shanghai No. 12 Pharmaceutical Plant, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industrial Research, and Shanghai Institute of Materia Medica, Scientia Sinica* 21, 87 (1978); b) *P. C. Pan, S. Y. Pan, Y. H. Tu, S. Y. Wang, T. Y. Owen, Acta Chim. Sinica* 33, 71 (1975); c) *H. Eckert, C. Stangl, Y. Kiesel, M. Listl*, noch unveröffentlicht.
- [9] *H. Eckert, I. Ugi, Justus Liebigs Ann. Chem.* 1979, 278.

Chalkogenidiodide des Arsens^[**]

Von Rüdiger Kniep und Horst Dieter Reski^[1]

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Untersuchungen an ternären Systemen As-(S,Se,Te)-I wurden bisher insbesondere durch das Interesse an relativ

stabilen halbleitenden Chalkogenidiodidgläsern bestimmt; Angaben über Zusammensetzung und Struktur *kristalliner* Phasen sind spärlich und nicht widerspruchsfrei^[1]. Im Hinblick auf die gut bekannte und auch heute noch aktuelle Verbindungsklasse der Sb- und Bi-Chalkogenidhalogenide vom SbSI-Typ^[2a] (ferro- und photoelektrische Eigenschaften^[2b]) erscheint es lohnend, diese „Lücke“ einzuziehen.

Die quasibinären Schnitte As_2Te_3 - AsI_3 und As_2Se_3 - AsI_3 , der entsprechenden ternären Systeme enthalten nach unseren thermoanalytischen und röntgenographischen Befunden (vgl. Tabelle 1) die thermodynamisch stabilen Phasen: $As_8Te_5I_2$ (F_p inkongruent 303 °C), α - $AsTeI$ ^[3a] (F_p inkongruent 281 °C) und α - $AsSeI$ (F_p inkongruent 221 °C); zusätzlich konnten die metastabilen Phasen β - $AsTeI$ und β - $AsSeI$ isoliert werden. Die Existenz der stabilen Phase $AsSI$ ^[3b] wird von uns bestätigt.

Das Züchten von Einkristallen der genannten Arsenchalkogenidiodide wird durch die Tendenz solcher Systeme, relativ stabile Gläser zu bilden, erschwert; es gelang wie folgt: α - $AsTeI$, schwarz-metallisch, monoklin-prismatische Kristalle; hydrothermal^[4a] (H_I 67%, 65% Füllungsgrad, 155–145 °C, 42 d)^[4b]. β - $AsTeI$, schwarz-metallisch, kompakte Kristalle; Primärkristallit aus Schmelzen („ $As_8Te_5I_2$ “) von ca. 330 °C (4 d); möglichst kurze Nachtemperphase, da β - $AsTeI$ bei z. B. 180 °C nach 18 h bereits vollständig in α - $AsTeI$ umgewandelt ist. $As_8Te_5I_2$, metallisch (etwa wie As_2Te_3), plattige Kristalle mit ausgeprägter Schichtspaltbarkeit; beim Abkühlen aus Schmelzen (60 mol-% As_2Te_3 /40 mol-% AsI_3) von ca. 320 °C (7 d). α - $AsSeI$, im Durchlicht dunkelrot, im Auflicht metallisch, nadelförmig mit ausgeprägter Faserspaltbarkeit; nach Abkühlen (7–8 d) von $AsSeI$ -Schmelzen (320 °C), eingelagert in eine bei Raumtemperatur wachsartige Matrix. β - $AsSeI$, im Durchlicht dunkelrot, im Auflicht metallisch, rechteckige Plättchen; nach Abkühlen (7–8 d) einer $AsSeI$ -Schmelze (280 °C), die sich im Kontakt mit partiell rekristallisiertem Selenidiodidglas befindet. $AsSI$, orange-gelbe nadelförmige Kristalle, mikrokristallin; nach Tempern (6 w) von $AsSI$ -Gläsern bei 150 °C, eingelagert in eine bei Raumtemperatur wachsartige Matrix. Umsetzung von AsI_3 mit Thioessigsäure^[5] führt nicht zu $AsSI$, sondern unerwartet zu molekularen Addukten von AsI_3 mit Tetramethyl-hexathiadamanan.

Von α - $AsTeI$, β - $AsTeI$ und α - $AsSeI$ wurden die Kristallstrukturen bestimmt (vgl. Tabelle 1). Abbildung 1 zeigt die makromolekularen (1/∞)Bauelemente von α - $AsTeI$ und α - $AsSeI$. α - $AsTeI$ weist die gleiche Doppelkettenstruktur auf, wie sie auch im SbSI^[2a] und entsprechenden isotypen 5B-6B-7B-Verbindungen^[1] vorliegt. Die Doppelkette $[As_2Te_2I_2]_\infty$ ist in α - $AsSeI$ zu einer AsSe-Schraube mit 2₁-Symmetrie und nur noch terminalen Iodatomen entartet; im einzelnen ändern sich die Koordinations- und Bindungsgeometrien beim (formalen) Übergang vom α - $AsTeI$ zum α - $AsSeI$ -Bauelement wie folgt (vgl. auch Legende zu Abb. 1): Chalkogen (C.N. 3, trig. pyr.) → (C.N. 2, gewinkelt^[6]); Arsen (C.N. 5, tetrag. pyr.) → (C.N. 3, trig. pyr.); Iod (C.N. 2, verbrückend) → (C.N. 1, terminal). In Abbildung 2 sind die Projektionen der Strukturverbände von α - $AsTeI$ und α - $AsSeI$ in Blickrichtung der (1/∞)Bauelemente im Vergleich mit der entsprechenden Projektion auf die SbSI-Struktur^[2a] dargestellt. SbSI und α - $AsTeI$ zeigen unterschiedliche Packung der gleichen makromolekularen Bauelemente im Strukturverband, α - $AsTeI$ und α - $AsSeI$ eine vergleichbare Packung unterschiedlicher (modifizierter) Strukturelemente; allgemein können also die Kristallstrukturen von α - $AsTeI$ und α - $AsSeI$ als „Variationen über den SbSI-Typ“ angesehen werden.

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Chem. H. D. Reski

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.