

HBF_4 (ca. 1 mmol) (keine Farbänderung): Zugabe einer Lösung aus 684 mg (2 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Ethanol, 1 h Röhren bei 20 °C. Filtrieren (G4) gibt nach Aufarbeitung wie bei 1 dunkelgrüne analysenreine Kristalle von 2-(BPh_4)(BF_4) · THF. Ausbeute: 450 mg (40 % bezogen auf eingesetztes Co^{2+} -Salz). korrekte Elementaranalyse.

Ein gegangen am 9. November 1990 [Z 4271]

CAS-Registry-Nummern:

1-(BPh_4), 131761-28-9; 1-(BPh_4) · 2 THF, 131761-29-0; 2-(BPh_4)(BF_4) · THF, 131761-32-5; Nitrogenase, 9013-04-1.

- [1] D. Sellmann, *Angew. Chem.* 86 (1974) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 639; J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* 78 (1978) 589; J. A. McCleverty, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 331; D. J. Lowe, R. N. Thorneley, B. E. Smith in P. M. Harrison (Hrsg.): *Metalloproteins*, Vol. 1, VCH, Weinheim 1985, S. 207.
- [2] R. R. Schrock, A. H. Liu, M. B. O'Regan, W. C. Finch, J. F. Payack *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3574.
- [3] J. Carroll, A. Sutton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1058; J. Chatt, J. R. Dilworth, *ibid.* 1980, 786; I. A. Latham, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 385.
- [4] Anmerkung während der Korrektur: G. Süß-Fink et al. berichteten kürzlich über einen $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NHNH}_2$ -Liganden in $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_3)]$: T. Jenke, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* 391 (1990) 395.
- [5] Kristallstrukturanalyse von 1-(BPh_4) · 2 THF: $C_{73}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{CoB}$, $M = 1178.17$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.960(2)$, $b = 28.509(7)$, $c = 23.039(5)$ pm, $\beta = 92.33(2)$ °, $V = 6253(2) \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $T = 298$ K, θ -Bereich $2^\circ < 20 < 50^\circ$, Scan-Geschwindigkeit [min $^{-1}$] $2.3 < \omega < 29.3$, 11072 unabhängige Reflexe, 6581 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 545 verfeinerte Parameter, $R_1 = 11.01\%$, $R_2 = 9.63\%$ Kristallstrukturanalyse von 2-(BPh_4)(BF_4) · THF: $C_{66}\text{H}_{71}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{CoB}_2\text{F}_4$, $M = 1193.8$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 12.73(1)$, $b = 13.86(1)$, $c = 19.80(1)$ pm, $\alpha = 71.61(6)$, $\beta = 82.55(6)$, $\gamma = 87.46(7)$ °, $V = 3287(5) \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $T = 200$ K, θ -Bereich $2^\circ < 20 < 47^\circ$, Scan-Geschwindigkeit [min $^{-1}$] $2.3 < \omega < 29.3$, 9783 unabhängige Reflexe, 6518 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 596 verfeinerte Parameter, $R_1 = 12.13\%$, $R_2 = 10.84\%$. Die Messungen erfolgten auf einem Siemens (Nicolet-Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung: SHELXTL PLUS [6]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55033, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Universität Göttingen 1988.
- [7] S. Vogel, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1990.
- [8] siehe hierzu: L. Sacconi, *J. Chem. Soc. A* 1970, 248.
- [9] N. A. Bailey, P. D. Frisch, J. A. McCleverty, N. W. Walker, J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 350; J. Bultitude, L. F. Larkworthy, D. C. Povey, G. W. Smith, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *ibid.* 1986, 1748.
- [10] R. S. Dickson, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2988; C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 23 (1973) 1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 998; K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 74.
- [11] H. Funk, F. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 155 (1926) 327.

(I_3O_6) $^{+}$, ein neuartiges Polyoxokation des Iods**

Von Anette Rehr und Martin Jansen*

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Mehr auf Spekulationen als auf eindeutigen strukturanalytischen Belegen basierend, werden I_4O_9 und I_2O_4 gewöhnlich als $\text{I}(\text{IO}_3)_3$ ^[11] bzw. $(\text{IO})\text{IO}_3$ ^[1a, b, 2] beschrieben. Ebenso vage sind die Kenntnisse über die ternären Derivate dieser pseudobinären Oxide, die teils als Addukte, z. B. $\text{I}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3$ ^[3], teils als Salze wie $(\text{IO}_2)_2(\text{S}_2\text{O}_7)$ ^[4] formuliert werden. Gesichert ist bislang nur die Existenz und Struktur des polymeren Iodosyl-Kations $(\text{IO})_n^{n+}$ ^[5]. In allen anderen

Fällen gelang es bestenfalls, aus Schwingungsspektren erste allgemeine Strukturelemente abzuleiten^[2, 4a, 6]. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Halogen-Sauerstoff-Verbindungen^[7] haben wir uns auch den entsprechenden, häufig gemischtvalenten, Iodverbindungen zugewandt. Die komplexen Phasenverhältnisse und Strukturen zwingen dazu, diese Verbindungen kristallin und als homogene Phase darzustellen.

Durch thermischen Abbau von H_5IO_6 in konz. Phosphorsäure und anschließende Zugabe von reiner Schwefelsäure gelang uns sowohl die Züchtung von Einkristallen als auch die Synthese von bisher unbekanntem $(\text{I}_3\text{O}_6)(\text{HSO}_4)$ in präparativem Maßstab. Bei der Vielzahl der Nachbarphasen in dem untersuchten System nicht unerwartet ist eine präzise Reaktionsführung (Temperatur, Atmosphäre, Zeit) unerlässlich für die Reproduzierbarkeit der Experimente. Die besten Ergebnisse haben wir mit einem Metallbad als Wärmequelle erzielt^[8]. In $(\text{I}_3\text{O}_6)(\text{HSO}_4)$ liegen im Kristall^[9] zwei klar separierbare Strukturteile vor, zwischen denen ganz überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen bestehen: das neuartige Isopolykation $(\text{I}_3\text{O}_6)_n^{n+}$, eine gemischtvalente Iodverbindung, sowie HSO_4^{2-} -Anionen (Abb. 1, 2). Die jeweils pyramidale (pseudo-tetraedrische) Umgebung der kristallographisch unabhängigen Iodatome I 1–I 14 mit Abständen und Winkeln wie in zahlreichen anderen Iodaten(v)^[10], verweist zweifelsfrei auf I^{V} , während die quadratisch-planare (doppelt pseudo-oktaedrische) Koordination von I 5 und I 6 durch Sauerstoff diese Iodatome als I^{III} charakterisiert. Da eine planare IO_4 -Baugruppe unseres Wissens hier erstmals beobachtet wird und über weitere analoge Spezies, wie $\text{IF}_4^{\text{2-}}$ in KIF_4 , keine Strukturdaten vorliegen, ist eine Einordnung der gefundenen Abstände nicht möglich. Obwohl insbesondere die O-I-O-Bindungswinkel erheblich von der Idealgeometrie abweichen, ist die IO_4 -Einheit mit max. 4 pm Abstand von der jeweils besten Ebene durch die fünf Atome planar. Die beschriebenen Baugruppen sind über alle vier Ecken des Polyeders um I^{III} und zwei der drei Sauerstoffatome um I^{V} zu einem I^{V} -Band verknüpft (Abb. 1). Die in die-

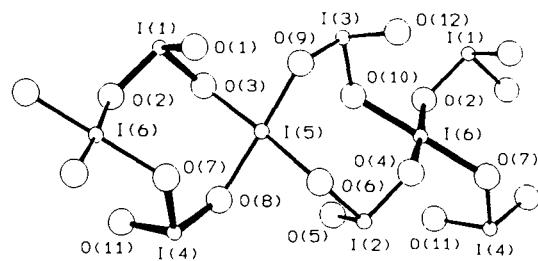


Abb. 1. Struktur des Isopolykations $(\text{I}_3\text{O}_6)_n^{n+}$ im Kristall. Abstände [pm] um I^{V} : I1-O1 179.3, I1-O2 186.7, I1-O3 182.4, I2-O4 182.4, I2-O5 176.8, I2-O6 186.9, I3-O9 185.0, I3-O10 184.1, I3-O12 177.0, I4-O7 182.3, I4-O8 182.5, I4-O11 177.2; um I^{III} : I5-O3 211.2, I5-O6 217.8, I5-O8 215.6, I5-O9 209.7, I6-O2 212.8, I6-O4 213.2, I6-O7 212.1, I6-O10 214.1; Winkel [°] um I^{V} 94.0–105.0, Mittelwert 98.5; um I^{III} 83.9–97.5, Mittelwert 90.0 sowie 175.1–179.3, Mittelwert 176.9; $\text{I}^{\text{III}}\text{-O-I}^{\text{V}}$ 122.8–133.2, Mittelwert 126.2.

sem Netzwerk abgrenzbaren, jeweils für drei- und fünfwertiges Iod typischen Baueinheiten könnten dazu verleiten, den kationischen Teil der Struktur als $[\text{I}^{3+}(\text{IO}_3^{\text{2-}})]^{\text{2+}}$ oder $[(\text{IO}^{3+})_2\text{IO}_4^{5-}]^{\text{2+}}$ zu beschreiben. Dies würde zwar recht anschaulich den Aufbau verdeutlichen, jedoch die Bindungsverhältnisse nicht richtig wiedergeben. Die Bindungslängen I-O und die ausgeprägte sterische Wirksamkeit der freien Elektronenpaare deuten auf das Überwiegen kovalenter Bindungsanteile im I/O-Strukturteil hin.

[*] Prof. Dr. Martin Jansen, Dipl.-Chem. Anette Rehr, Institut für Anorganische Chemie der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Obwohl die Positionen der Wasserstoffatome neben den stark streuenden Iodatomen erwartungsgemäß nicht ermittelt werden konnten, lassen sich die Sauerstoffatome, die an H-Brückenbindungen beteiligt sind, anhand kristallchemischer Überlegungen identifizieren: aus den S-O- und „intermolekularen“ O-O-Abständen ergibt sich, daß H-Brückenbindungen nur zwischen den Sulfat-Anionen, keinesfalls in (oder zu) dem $(I_3O_6)^{\oplus}$ -Kation vorliegen. Durch die H-Brücken werden die SO_4^{2-} -Anionen jeweils eindimensional entlang [100] verknüpft. Die kationischen und anionischen Strukturteile sind in Schichten parallel (010) angeordnet (Abb. 2).

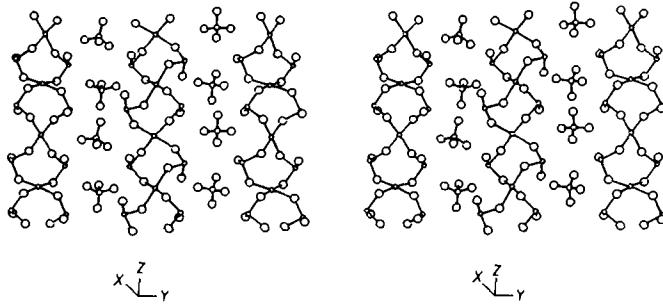


Abb. 2. Stereobild von $(I_3O_6)(HSO_4)$ im Kristall.

Von mehreren Autoren^[1a, 4a, 6a, 11] wurde die mögliche Existenz eines Iodyl-Kations (IO_2^{\oplus}) diskutiert, in keinem Falle jedoch eindeutig belegt. Die in Einzelfällen mitgeteilten Röntgenpulverdaten und Schwingungsspektren geben keinerlei Anhaltspunkte dafür, daß die hier beschriebene Verbindung mit einer der früher untersuchten identisch ist.

Struktur und Existenz von $(I_3O_6)HSO_4 \cong I(IO_3)_2HSO_4$ können als Stütze der für $I_4O_9 \cong I(IO_3)_3$ postulierten Konstitution angesehen werden.

Eingegangen am 19. September 1990 [4191]

CAS-Registry-Nummern:

H_3IO_6 , 10450-60-9; H_3PO_4 , 7664-38-2; H_2SO_4 , 7664-93-9; $(I_3O_6)(HSO_4)$, 131589-69-0.

- [1] a) M. Schmeisser, K. Brändle, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 5 (1963) 41–89; b) M. Dratovsky, L. Pacesova, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 37 (1968) 243–254; H. Kappeler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 3496–3501; c) F. Fichter, H. Kappeler, *Z. Anorg. Chem.* 91 (1915) 134–144.
- [2] J. H. Wise, H. H. Hannan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23 (1961) 31–32.
- [3] M. M. P. Muir, *J. Chem. Soc.* 1909, 656–662.
- [4] a) H. Siebert, U. Woerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429 (1977) 39–46; b) H.-A. Lehmann, H. Hesselbarth, *ibid.* 299 (1959) 51–57.
- [5] S. Furuseth, K. Seltze, H. Hope, A. Kjekshus, B. Klewe, *Acta Chem. Scand. Ser. A28* (1974) 71–76.
- [6] a) H. Siebert, M. Handrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 173–183; b) W. E. Dasent, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* 1960, 3350–3356 und *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 132–133; c) O. H. Ellestad, T. Woldbaek, A. Kjekshus, P. Klaeboe, K. Seltze, *Acta Chem. Scand. Ser. A35* (1981) 155–164.
- [7] K. M. Tobias, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 550 (1987) 16–26; K. M. Tobias, M. Jansen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 994–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 993–994; M. Jansen, K. M. Tobias, H. Willner, *Naturwissenschaften* 73 (1986) 734–735; M. Jansen, G. Schatte, K. M. Tobias, H. Willner, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1703–1706.
- [8] 10 mL konz. Phosphorsäure werden in einem Becherglas 1/2 h bei 270–280°C im Metallbad entwässert. Nach dem Abkühlen röhrt man 3 g gemörserte H_3IO_6 ein und erhitzt noch einmal auf 310–330°C bis zum ersten Auftreten von Ioddämpfen (Dauer etwa 10 min). Sodann läßt man im Exsikkator unter Vakuum erkalten und beläßt das Becherglas noch einige Stunden unter Vakuum. Anschließend verröhrt man mit 50 mL reiner H_2SO_4 , füllt in eine Ampulle um und tempert diese eine Woche bei 60°C in einem Widerstandsofen. Nach Abgießen des überstehenden Säuregemisches wird der Niederschlag auf einem Tonteller 3 d im Exsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet. Die Kristalle sind hygroskopisch, sie wurden unter Ar für die Röntgenstrukturuntersuchungen eingeschmolzen.

[9] Kristallstruktur: *Pna2₁*; $a = 888.6(6)$, $b = 2043.9(12)$, $c = 979.2(8)$ pm, $Z = 8$; Vierkreisdiffraktometer Enraf Nonius; $Mo_K\alpha$; Datensammlung bei Raumtemperatur, 5052 unabhängige Reflexe, davon 4354 mit $F > 2\sigma(F)$; $R = 0.087$, $R_w = 0.056$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54907, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[10] Typisch: 3×181 pm, $3 \times 98^{\circ}$; I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* 11 (1974) 214–233.

[11] M. Schmeisser, K. Lang, *Angew. Chem.* 67 (1955) 156; M. Schmeisser, D. Naumann, E. Renk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 470 (1980) 84–88; G. Kempe, D. Robus, *Z. Chem.* 5 (1965) 394–395; J. J. Pitts, S. Kongpricha, A. W. Jache, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 257–259; F. Aubke, G. H. Cady, C. H. L. Kennard, *ibid.* 3 (1964) 1799–1800; J. R. Dalziel, H. A. Carter, F. Aubke, *ibid.* 15 (1976) 1247–1251; E. E. Aynsley, R. Nichols, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1953, 623–626; R. J. Gillespie, J. B. Senior, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 972–977 und 440–444; J. Arotsky, H. C. Mishra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* 1962, 2582–2591; E. E. Aynsley, S. Sampath, *ibid.* 1959, 3099.

Enantioselektiver Metabolismus von $(\pm)\alpha$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan in Organen der Eiderente**

Von Roland Kallenborn, Heinrich Hühnerfuss* und Wilfried A. König

Gegenwärtig werden viele Untersuchungen zum „Schicksal“ organischer Schadstoffe in marinen und terrestrischen Ökosystemen durchgeführt. Im Vordergrund stehen dabei Fragen der Stabilität, des Abbaus und der Anreicherung anthropogener organischer Verbindungen in der Nahrungsstetke. Schwierigkeiten bereitete lange Zeit die Unterscheidung zwischen enzymatischen und nicht-enzymatischen Abbauprozessen. Erst die kürzlich entwickelten Cyclodextrinphasen^[11], die sehr schnell als chirale stationäre Phasen in der Gaschromatographie Verwendung fanden, ermöglichen es, auch dann zwischen den beiden Abbauprozessen zu unterscheiden, wenn nur sehr geringe Konzentrationen an Schadstoffen vorliegen. Mit dieser neuen Methode in der Umweltanalytik haben Faller et al.^[12] den mikrobiellen Abbau von α -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (HCH), dem einzigen chiralen der acht denkbaren HCH-Isomere (Abb. 1), in der

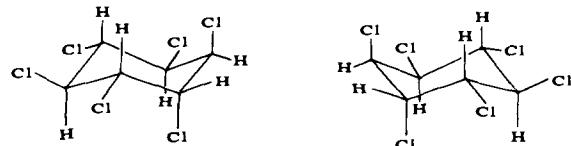


Abb. 1. Die beiden Enantiomere von α -HCH. Die absolute Konfiguration des (+)- und (-)-Enantiomers konnte noch nicht bestimmt werden.

Nordsee bei Konzentrationen von einigen Nanogramm pro dm^3 Seewasser nachweisen können: Auf dieser niedrigen trophischen Stufe des marinen Ökosystems war das Enantiomerenverhältnis $(+)-\alpha$ -HCH/ $(-)-\alpha$ -HCH, bei technischem α -HCH = 1, zu Werten zwischen 0.85 in der östlichen Nord-

[*] Dr. H. Hühnerfuss, R. Kallenborn, Prof. Dr. W. A. König
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

[**] Gaschromatographische Trennung von Enantiomeren organischer mariner Schadstoffe. 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert. – 1. Mitteilung: [2].