

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).

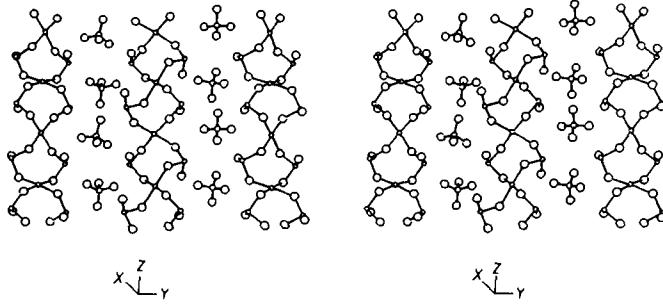


Abb. 2. Stereobild von $(I_3O_6)(HSO_4)$ im Kristall.

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 getrocknete 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

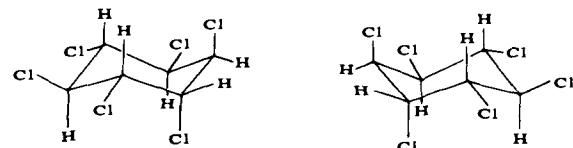


Abb. 1. Die beiden Enantiomere von α -HCH. Die absolute Konfiguration des (+)- und (-)-Enantiomers konnte noch nicht bestimmt werden.

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].

see und etwa 1.15 in der westlichen Nordsee verschoben. Wir überprüften nun am Beispiel von Leber, Niere und Muskelgewebe der Eiderente (*Somateria mollissima L.*), ob auf einer deutlich höheren trophischen Stufe im marinen Ökosystem vergleichbare Enantiomerenverhältnisse gefunden werden oder ob darüber hinaus noch deutlichere Verschiebungen durch enantioselektive Abbauprozesse auftreten. Die Eiderente wurde gewählt, da sie sich als Nahrungsspezialist weitgehend von Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) ernährt, die ihrerseits Schadstoffe stark anzureichern vermögen und damit als „Zeigerorganismus“ Einblicke in den Zustand eines Gewässers gewähren. Die Eiderente ist somit als Endglied einer kurzen, unverzweigten Nahrungskette anzusehen.

Typische Chromatogramme von Leber-, Nieren- und Muskelextrakten sind in Abbildung 2 wiedergegeben. In allen drei Extrakten ist (+)- α -HCH deutlich angereichert, nahezu enantiomerenreines (+)- α -HCH liegt in den Leberextrakten vor. Die Enantiomerenreinheit des aus dem Leberextrakt gewonnenen (+)- α -HCHs reicht aus, um es nach Reinigung durch HPLC unmittelbar für Modellversuche zu verwenden. Dagegen betrug das Enantiomerenverhältnis (+)- α -HCH/(-)- α -HCH in Muskelproben etwa 7.0 und in Nierenextrakten etwa 1.6, wobei diese Werte in den Organen der verschiedenen Eiderenten geringfügig nach oben oder unten abweichen können.

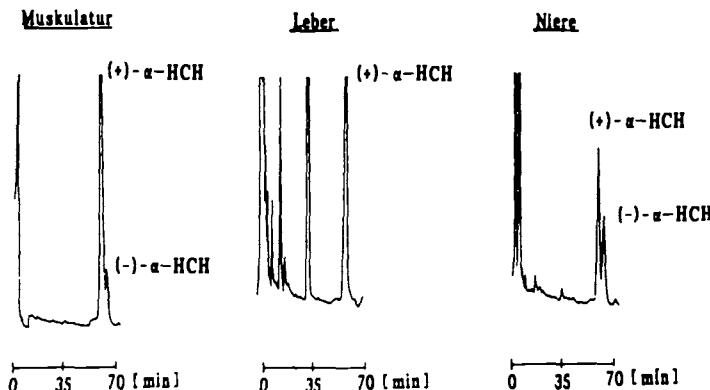


Abb. 2. Vergleich der Chromatogramme von Extrakten aus Muskulatur, Leber und Niere der Eiderente. 60 m Glaskapillare mit Heptakis(3-O-butyryl-2,6-di-O-pentyl)- β -cyclodextrin als chirale stationäre Phase, Säulentemperatur 423 K isotherm, Trägergas 100 kPa Helium, On-Column-Injektion, elektrochemische Detektion.

Eine genaue Erklärung für das Auftreten unterschiedlicher Enantiomerenanteile an α -HCH in den Organen der Eiderente kann derzeit noch nicht gegeben werden. Es ist aber davon auszugehen, daß die Ursache unter anderem in der unterschiedlichen physiologischen Funktion der Organe zu suchen ist. Muskulatur und Niere mit ihrer Hauptfunktionen Lokomotion bzw. Exkretion können, bei einem Anteil an etwa 2% extrahierbaren Lipiden, auch als Speicherorgane für lipophile Schadstoffe wirken. Die Leber hat, bei einem Anteil von etwa 2.5% extrahierbarer Matrix, als „Entgiftungsorgan“ neben der Speicherung von körperfährdenden Stoffen auch die Aufgabe der Metabolisierung, also der Veränderung in körperverträgliche oder ausscheidbare Stoffe. Da in der Leber der Eiderente fast enantiomerenreines (+)- α -HCH gefunden wurde, kann man vermuten, daß (-)- α -HCH im Organismus der Eiderente enzymatisch leichter abbaubar ist als das (+)-Enantiomer. Ein derartiger, nahezu enantioselektiver Abbau ist bei biogenen organischen Verbindungen bereits bekannt, für synthetische Substanzen nun jedoch erstmals nachgewiesen worden.

Experimentelles

Die untersuchten Tiere stammen aus dem Naturschutzgebiet Oehe/Schleimünde an der deutschen Ostseeküste. Es wurden ausschließlich Organproben von gesunden Tieren entnommen, die sich beim Tauchen in von den Fischern dieses Gebietes ausgebrachten Stellnetzen verfangen hatten und ertrunken waren. Die jeweiligen Gewebepräparate wurden mit der dreifachen Menge an wasserfreiem Natriumsulfat homogenisiert. Von dem so erhaltenen Pulver wurden 60 g mit 80 ng des internen Standards ϵ -HCH versetzt und anschließend in einer Soxhlet-Apparatur 8 h mit 100 mL hochreinem *n*-Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde bei 360 mbar und 313 K auf 5 mL eingeengt und auf eine Säule von partiell desaktiviertem Aluminiumoxid (5% Wasser) gegeben. Nach Eluieren mit 70 mL hochgereinigtem *n*-Hexan wird auf 0.4 mL eingeengt. Von dieser Lösung wurden jeweils 0.2 mL auf einer LiChrosorb 100 Si-Säule (Merck) mit HPLC aufgetrennt und die α -HCH-Fraktion gaschromatographisch vermessen (Vega Gaschromatograph der Fa. Carlo Erba, 60 m Glaskapillarsäule mit Heptakis(3-O-butyryl-2,6-di-O-pentyl)- β -cyclodextrin als chirale stationäre Phase, Ofentemperatur 423 K isotherm; Trägergas 100 kPa Helium, „On-Column“-Injektion, elektrochemische Detektion. Insgesamt wurden die Organe von sechs Eiderenten untersucht, so daß diese ersten Ergebnisse als hinreichend gesichert angesehen werden können.

Eingegangen am 19. September 1990 [Z 4188]

CAS-Registry-Nummern:

(+)- α^{49} -HCH, 119911-69-2; (-)- α^{49} -HCH, 119911-70-5, α -HCH, 319-84-6; (\pm)- α -HCH, 60291-32-9; (+)- α -HCH, 119911-69-2; (-)- α -HCH, 119911-70-5.

[1] W. A. König, R. Krebber, P. Mischnick, *J. High Res. Chromatogr.* 12 (1989) 732; W. A. König, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 471; V. Schurig, H.-P. Nowotny; *Angew. Chem.* 102 (1990) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 939, zit. Lit.

[2] J. Fajler, H. Hühnerfuss, W. A. König, P. Ludwig, *Mar. Pollut. Bull.*, im Druck.

Ein Cluster mit dreifach facial-verbrückendem Trimethylenmethan-Liganden: Struktur und Bindungsverhältnisse von $\{[\text{Rh}(\text{cod})]_3(\mu_3\text{-H})\{\mu_3\text{-C}(\text{CH}_2)_3\}\}^{**}$

Von Gerhard E. Herberich*, Ulli Englert, Lars Wesemann und Peter Hofmann*

Trimethylenmethan(TMM)-Komplexe sind in großer Vielfalt bekannt^[1] und wichtige Zwischenstufen in organischen Synthesen^[1, 2]. Sie sind fast immer einkernig wie der Eisenkomplex $[(\eta^4\text{-tmm})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ^[3]. Selten tritt der TMM-Ligand verbrückend auf wie im Zweikernkomplex $[(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-tmm})\text{Ru}_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Cp}_2(\text{Ru}-\text{Ru})]$ ^[4]. Wir berichten hier über das erste Beispiel einer facial verbrückenden Koordination an einen *triangulo-M₃*-Cluster.

Die Komplexierung von $\text{Li}_2[\text{TMM}] \cdot 2 \text{ TMEDA}$ ^[5] mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ ergibt ein labiles Primärprodukt, bei dem es sich wahrscheinlich um **1** handelt. Beim Zerfall in Lösung bildet **1** den neuartigen Dreikernkomplex **2**.



Im Komplex **2** (Abb. 1)^[6] liegt ein gleichseitiges Rh_3 -Dreieck $d_{\text{Rh}-\text{Rh}} = 298 \text{ pm}$ ^[7] vor. Dieses wird auf der einen

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. U. Englert, Dr. L. Wesemann
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Prof. Dr. P. Hofmann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.