

Im Hinblick auf ein besseres Verständnis der konformatio-nellen Präferenzen der verschiedenen Aminosäuren in Proteinen sollten Switch-Peptide eindeutig ein adäquateres Modellsystem als (ausschließlich) helixbildende nichtamphiphile Peptide sein. Dies nicht nur, weil die intermolekulare Assoziation von Switch-Peptiden eine geeignete Näherung für das Auftreten von weitreichenden Wechselwirkungen während der Proteinfaltung ist, sondern auch, weil sie im Gegensatz zu α -helicalen Modellsystemen^[4f-8] nicht in bezug auf einen bestimmten Sekundärstrukturtyp „vorgeprägt“ sind. Dies sollte im Prinzip ermöglichen, Sekundärstrukturpotentiale nicht nur relativ zu einem ungeordneten Knäuelzustand, sondern auch relativ zu einem alternativen Typ von geordneter Konformation zu bestimmen; die experimentelle Ermittlung dieser Parameter müßte ein wesentlich realistischeres Bild der konformationellen Präferenzen einzelner Aminosäuren liefern als die bis heute gebräuchlichen Modellsysteme.

Experimentelles

Peptidsynthese: Alle Peptide wurden nach der Festphasenmethode [12] (Fmoc/tBu-Strategie [13]) auf einem Advanced-ChemTech-ACT-II-Peptidsynthesizer (halbautomatische Operationsweise) unter Verwendung von Rinks-Amid-Harz [14] synthetisiert. Doppelkupplungen erfolgten in DMF/CH₂Cl₂ (3:2) für 90 min (erste Kupplung) und in DMF für 60 min (zweite Kupplung), wobei ein 3.5facher bzw. 2.5facher Überschuß des vorgeformten 1-Hydroxybenzotriazol-esters (HOBr-Esters) verwendet wurde (Voraktivierung mit Diisopropylcarbodiimid (DIC)/HOBr in DMF für 15 min). Direkt nach Zugabe des Aktivesters wurden außerdem 3 Äquivalente Hüning-Base (DIEA) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Fmoc-Gruppe wurde durch Behandeln mit 20 % Piperidin/DMF für 2 min und 15 min entfernt. Nach der letzten Fmoc-Abspaltung wurde der N-Terminus acetyliert und das Peptid durch 45-minütiges Behandeln mit CF₃COOH/CH₂Cl₂/Enthandithiol/Thioanisol (75:22:1:2) bei Raumtemperatur mit Harz abgespalten. Das Harz wurde durch Filtration abgetrennt und gewaschen, und die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum konzentriert. Die Peptide wurden mit Ether ausgefällt und durch Zentrifugieren isoliert. Ausgehend von jeweils 0.8 g an Fmoc-geschütztem Harz (0.38 mmol Fmoc g⁻¹) wurden Rohausbeuten von 230-340 mg Peptid erhalten. Die Rohprodukte wurden durch préparative RP-HPLC auf einem Waters-Delta-Prep-3000 préparativen Chromatographensystem auf einer Vydac-RP-C18-Säule (2.5 × 20 cm) gereinigt. (Gradienten Elution mit 0.05% CF₃COOH/CH₃CN (B) in 0.05% CF₃COOH/H₂O (A). 1: 40% B auf 55% B in 30 min; 2: 30% B auf 55% B in 20 min; 3: 20% B auf 45% B in 15 min; 4: 35% B auf 50% B in 15 min). Die Peptide waren entsprechend analytischer RP-HPLC > 95% rein und lieferten korrekte Aminosäureanalysen.

CD-Spektroskopie. CD-Spektren wurden auf einem Dichrographen-Mark-VI der Marke Jobin Yvon bei 23 °C aufgenommen. Die Proben wurden durch Verdünnung von Stammlösungen hergestellt, deren Konzentrationen durch Aminosäurenanalyse bestimmt wurden. Probenkonzentrationen waren 0.5 mg mL⁻¹.

Eingegangen am 14. Juni 1991 [Z 4710]

CAS-Registry-Nummern:

1, 136795-88-5; 2, 136795-89-6; 3, 136795-90-9; 4, 136822-55-4.

- [1] a) M. Mutter, *Angew. Chem.* 97 (1985) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 639; b) W. F. DeGrado, Z. R. Wasserman, J. D. Lear, *Science* 243 (1989) 622; c) M. Mutter, S. Vuilleumier, *Angew. Chem.* 101 (1989) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 535; d) J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Trends Biochem. Sci.* 14 (1989) 904.
- [2] a) E. T. Kaiser, F. J. Kézdy, *Science* 223 (1984) 249; b) D. Eisenberg, W. Wilcox, S. M. Eshita, P. M. Pryciak, S. P. Ho, W. F. DeGrado, *Proteins* 1 (1986) 16; c) S. P. Ho, W. F. DeGrado, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6751; d) M. Mutter, R. Hersperger, *Angew. Chem.* 102 (1990) 195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 185.
- [3] Neuere Zusammenfassungen zum Problem der Proteinfaltung: a) G. T. Montelione, H. A. Scheraga, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 70; b) R. L. Baldwin, *Trends Biochem. Sci.* 14 (1989) 291; c) T. E. Creighton, *Biochem. J.* 270 (1990) 1; d) R. Jaenicke, *Biochemistry* 30 (1991) 3147.
- [4] Vgl. z. B.: a) M. Mutter, K.-H. Altmann, A. Flörsheimer, J. Herbert, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 786; b) S. Marqusee, R. L. Baldwin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 8898; c) S. Padmanabhan, S. Marqusee, T. Ridgeway, T. M. Laue, R. L. Baldwin, *Nature* 344 (1990) 268; d) G. Merutka, W. Lipton, W. Shalongo, S. H. Park, E. Stellwagen, *Biochemistry* 29 (1990) 7511; e) K. T. O'Neil, W. F. DeGrado, *Science* 250 (1990) 646; f) P. C. Lyu, M. F. Liff, L. A. Marky, N. R. Kallenbach, *ibid.* 250 (1990) 669; g) J. Wojcik, K.-H. Altmann, H. A. Scheraga, *Biopolymers* 30 (1990) 12; h) G. Merutka, E. Stellwagen, *Biochemistry* 30 (1991) 1591.

- [5] Vgl. z. B.: a) M. Mutter, F. Maser, K.-H. Altmann, G. M. Bonora, C. Toniolo, *Biopolymers* 24 (1985) 1057; b) D. G. Osterman, E. T. Kaiser, *J. Cell. Biochem.* 29 (1985) 57; c) W. F. DeGrado, J. D. Lear, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7684; d) K.-H. Altmann, A. Flörsheimer, M. Mutter, *Int. J. Pept. Protein Res.* 27 (1986) 314; e) G. M. Bonora, C. Toniolo, J. H. Jones, K. N. Rajasekharan, *ibid.* 27 (1986) 1.
- [6] Vgl. z. B.: a) G. D. Fasman (Hrsg.): *Poly- α -Amino Acids*, Dekker, New York 1967; b) N. Greenfield, B. Davidson, G. D. Fasman, *Biochemistry* 6 (1967) 1630; c) S.-Y. C. Wooley, G. Holzwarth, *ibid.* 9 (1970) 3604; d) G. Ebert, Y. Kuroyanagi, *Int. J. Biol. Macromol.* 5 (1983) 109; e) G. Ebert, *Top. Curr. Chem.* 128 (1985) 1.
- [7] M. Schiffer, A. B. Edmundson, *Biophys. J.* 7 (1967) 121.
- [8] N. Greenfield, G. D. Fasman, *Biochemistry* 8 (1969) 4108.
- [9] P. Y. Chou, G. D. Fasman, *Adv. Enzymol.* 47 (1978) 45.
- [10] a) S. Abd El Rahman, H. Anzinger, M. Mutter, *Biopolymers* 19 (1980) 173; b) J. W. Taylor, G. Ösapay, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 338; c) A. Seelig, M. Mutter, L. Kürz, unveröffentlicht; d) V. Steiner, M. Mutter, *J. Chromatogr.*, im Druck.
- [11] J. Reed, V. Kinzel, *Biochemistry* 30 (1991) 4521.
- [12] G. Barany, R. B. Merrifield in E. Gross, J. Meienhofer (Hrsg.): *Peptides—Analysis, Synthesis, Biology, Vol. 2*, Academic, New York 1980, S. 3.
- [13] G. B. Fields, R. L. Noble, *Int. J. Pept. Protein Res.* 35 (1990) 161.
- [14] H. Rink, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3787.

Kristallstruktur von Chlordioxid **

Von Anette Rehr und Martin Jansen*

Aufgrund ihrer geringen Anzahl spielen stabile Radikale oder Radikal-Ionen in der Chemie der Nichtmetalle eine untergeordnete Rolle. Vor diesem Hintergrund fällt die eigentümliche Häufung der nachgewiesenen Beispiele bei den dreiatomigen 19-Elektronensystemen auf. Diese können homoatomar sein wie S₃^{-[1]}, O₃^{-[2]} oder P₃⁴⁻^[3] oder heteroatomar wie ClO₂, NF₂^[4] und SO₂^{-[5]}, mit dem elektronegativeren Atom in terminaler Position. In der Dimerisierungstendenz gibt es Abstufungen zwischen den Extremfällen: ausschließlich monomer sind O₃⁻, P₃⁴⁻, nur als Dimer ist SO₂⁻ (S₂O₄²⁻) bekannt, während 2 S₃⁻ \rightleftharpoons S₆²⁻ und 2 NF₂ \rightleftharpoons N₂F₄ lösungsmittel- bzw. temperaturabhängige Gleichgewichte sind. Diese Abstufungen sind schwer zu verstehen. Von Einfluß sind sicherlich die Elektronegativitätsunterschiede und damit der Ort der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das ungepaarte Elektron (antibindendes π -Orbital 2b₁). Da bei den geladenen Verbindungen naturgemäß keine Gasphasengleichgewichte untersucht werden können und in kondensierter Phase elektrostatische Einflüsse dominieren dürften, ist das Verhalten von NF₂ und ClO₂ von besonderer Bedeutung. Während bei NF₂ ein temperaturabhängiges Gleichgewicht nachgewiesen werden konnte, soll ClO₂ keinerlei Dimerisierungstendenz zeigen und im kristallinen Zustand isotyp mit SO₂^[6] sein. Zur Überprüfung dieser Hypothese haben wir die Kristallstruktur von ClO₂ aufgeklärt und Messungen der magnetischen Suszeptibilität an festem ClO₂ durchgeführt.

Durch Umsetzung von Natriumchlorit mit Chlor dargestelltes ClO₂ wurde sorgfältig gereinigt und in Markröhrchen oder ins Probenrohr des Magnetometers umkondensiert. Die Kristallzüchtung erfolgte *in situ* auf einem Vierkreisdiffraktometer. Die Röntgenstrukturanalyse^[7] belegt, daß zwar ein Molekülkristall, jedoch keine Isotypie mit SO₂ vorliegt. In SO₂ sind alle Moleküle bezogen auf ihre Dipolmomente gleichsinnig ausgerichtet, und ihre relative Anordnung läßt sich gut auf eine kubisch-flächenzentrierte Pak-

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

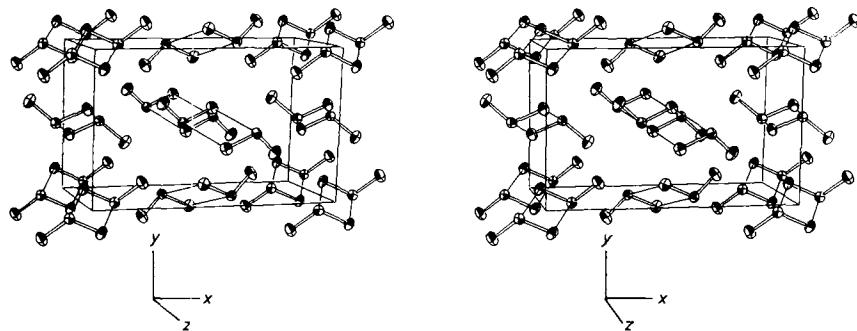


Abb. 1. Stereobild der Kristallstruktur von ClO_2 . Intermolekulare Bindungswechselwirkungen sind durch einfache Linien angedeutet.

kung reduzieren. Dagegen ordnen sich die ClO_2 -Moleküle paarweise mit jeweils entgegengesetzten gerichteten Dipolmomenten (vgl. Abb. 1). Aus dem Spektrum der Bindungslängen von einem ClO_2 Molekül zu seinen nächsten Nachbarn fällt jeweils ein Paar deutlich verkürzter Cl-O-Bindungslängen heraus. Die Chloratome und jeweils ein terminales Sauerstoffatom zweier benachbarten Moleküle nähern sich einander unter Bildung eines Kopf-Schwanz-Dimers. Die daraus resultierende kürzeste intermolekulare Cl-O-Bindungslänge ist mit 274 pm gegenüber dem van-der Waals-Abstand um 46 pm verkürzt, die relative Verkürzung entspricht damit in etwa derjenigen in festem NO (240 gegenüber 290 pm^[8]). Die Schwerpunkte der Dimere von ClO_2 liegen in der orthorhombischen Elementarzelle auf allen Ecken und Flächenmitteln und sind inversionssymmetrisch, die Ebenen durch die beiden Moleküle liegen also parallel zueinander. Die Bindung von Chlor zum „terminalen“ Sauerstoffatom innerhalb des Dimers bildet einen Winkel von 101.5° mit der Cl_2O_2 -Ebene. Die strukturellen Gegebenheiten verweisen damit klar auf eine Assoziation jeweils zweier ClO_2 -Moleküle im Kristall, allerdings wird dabei keineswegs eine Zweielektronen-Zweizentren-Bindung gebildet. Orientiert man sich nämlich an der S-S-Bindungslänge in $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (239 pm)^[9] so würde man in einem solchen Falle eine Chlor-Chlor-Bindungslänge von höchstens 240 pm erwarten.

felsfrei bewiesen, daß ClO_2 bei tiefen Temperaturen in Form von Dimeren mit kompensierten Spinmomenten vorliegt. Daß die gefundene Wechselwirkung nicht elektrostatischer Art (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) sein kann, geht aus der relativen Anordnung der Moleküle zueinander hervor. Außerdem müßte dann SO_2 mit dem höheren Dipolmoment im stärkeren Ausmaß zur Assoziation neigen, was offensichtlich nicht der Fall ist. Interessanterweise sind jeweils zwei Monomere einander so zugewandt, daß die antibindenden π -Orbitale ($2b_1$) überlappen können. Eine intermolekulare Wechselwirkung sollte die Elektronendichte in diesen antibindenden Orbitalen erhöhen und damit zugleich die dazugehörige Cl-O-Bindung aufweiten. Dies wird tatsächlich beobachtet: die Cl-O-Bindung, über die die Dimerisierung erfolgt, ist mit 147.5 pm länger als die nicht verbrückende mit 146.4 pm. Dieser Effekt liegt allerdings nahezu im Bereich des experimentellen Fehlers. Die durch Mikrowellenspektroskopie an gasförmigem ClO_2 ermittelte Bindungslänge entspricht sehr genau dem Mittelwert der im Kristall gefundenen Bindungslängen, der Winkel ist gegenüber 117.4° (gasförmig) mit 116.0° geringfügig verkleinert.

Experimentelles

Die Darstellung erfolgte analog G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Enke, Stuttgart 1974, S. 312.

Warnung: Chlordioxid ist äußerst explosiv! Bei Temperaturen unterhalb ~ 40°C und Drücken unter 50 mbar läßt es sich relativ sicher handhaben. Einwirkung von Energie zerstört es unter Explosion, deshalb wurde bei der Handhabung von ClO_2 weitgehend auf Lichtquellen verzichtet und nur, wenn es unumgänglich war, im Licht einer Rotlichtlampe gearbeitet. Die Apparatur muß peinlich sauber sein, Schiffe werden mit KEL-F-Schmiertpaste gefettet. ClO_2 wird aus der Kühlzelle in ein mit Königswasser gereinigtes Markröhrchen überkondensiert (~ 50 → -120°C), das an einen Schliff angeschmolzen ist. Danach werden Kapillare und Kühlzelle auf -196°C gekühlt und die Kapillare unter Vakuum (1.3×10^{-3} mbar) abgeschmolzen. Aufbewahrung und Überführung auf das Diffraktometer erfolgen unter ständiger Kühlung auf -196°C.

Analog wurde beim Einkondensieren von ClO_2 in das Probenrohr des Magnetometers verfahren, nur wurde dieses gleich auf ~ 196°C gekühlt und bei einer Füllhöhe von 3-4 mm das Rohr mit einem angeschmolzenen Hahn verschlossen. Durch Zonenschmelzen wird die Substanz für die Kristallzucht gereinigt. Bei einer Kühlstromtemperatur 0.3 K unterhalb des Schmelzpunktes wird die Intensität der IR-Lampe so einreguliert, daß die Substanz gerade aufschmilzt. Es werden mehrere schnelle Cyclen durchlaufen, dabei aber immer nur in einer Richtung aufgeschmolzen. Die Kristallzucht erfolgt schließlich in einer um wenige 1/10 mm verkürzten Zone, wobei die Substanz in einem langsam (1 mm h^{-1}) Durchgang aufgeschmolzen wird. Die Kristallqualität wurde durch Röntgenbeugung (Filmmethoden) überprüft.

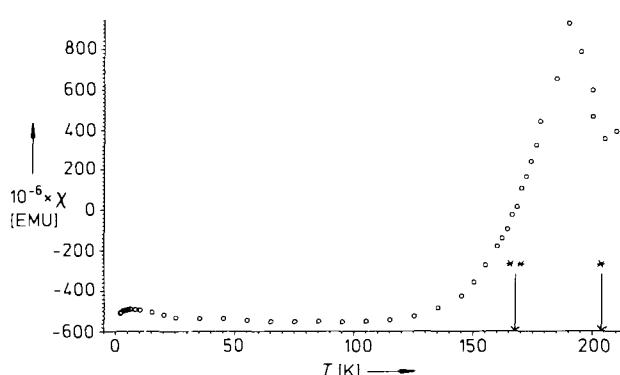


Abb. 2. Relative magnetische Suszeptibilität von ClO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur (*: Schmelzpunkt, **: Temperatur bei der Datensammlung).

Mit dem Ziel des unabhängigen Nachweises dieser intermolekularen Bindungswechselwirkung haben wir magnetische Messungen an festem ClO_2 durchgeführt^[10]. Wie die Auftragung χ gegen T (Abb. 2) zeigt, ist ClO_2 unterhalb des Schmelzpunktes zunächst paramagnetisch und wird beim Unterschreiten von -108°C diamagnetisch. Damit ist zwei-

Eingegangen am 8. Juli 1991 [Z 4783]

[1] F. Seel, H. J. Gütter, G. Simon, A. Wieckowski, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 45; T. Fuginaga, T. Kuwamoto, S. Okazaki, M. Hojo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 2851.

- [2] W. Schnick, M. Jansen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 54; W. Schnick, M. Jansen, *Rev. Chim. Miner.* 24 (1987) 446.
- [3] H. G. von Schnering, M. Hartweg, V. Hartweg, W. Höhne, *Angew. Chem.* 101 (1989) 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 56.
- [4] J. P. Freemann, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1 (1967) 65.
- [5] H. C. Clark, A. Horsfield, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* 1961, 7.
- [6] J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, *J. Mol. Struct.* 13 (1972) 38.
- [7] Kristallstruktur: *Pbca*; $a = 1081.8(5)$, $b = 667.3(3)$, $c = 555.2(1)$ pm, $Z = 8$; Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, Datensammlung bei -110°C , 723 unabhängige Reflexe, davon 549 mit $F > 2\sigma(F)$; $R = 0.052$, $R_{\text{w}} = 0.046$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55725, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [8] W. J. Dulmacy, E. A. Meyers, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 760.
- [9] J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 878.
- [10] A. Rehr, *Dissertation*, Hannover 1991.

Eine Antiperowskitstruktur bei ternären Tetrathiafulvalen-Salzen: Aufbau, Verzerrung und antiferromagnetische Ordnung **

Von *Patrick Batail*, Carine Livage, Stuart S. P. Parkin, Claude Coulon, James D. Martin und Enric Canadell*

Derzeit steckt unsere Fähigkeit, molekulare Festkörper mit vorgegebenem Strukturtyp zu entwerfen und zu synthetisieren, noch in den Kinderschuhen^[1]. Hier berichten wir nun über die elektrochemische Synthese einer Reihe von ternären Tetrathiafulvalen-Salzen des Typs $(\text{TTF}^{+})_3(\text{Y}^{-})(\text{Mo}_6\text{X}_{14}^{2-})$ ($\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Y} = \text{Cl}$, Br , I). Diese Salze mit großen, zweiwertigen, vollkommen anorganischen sechskeinigen Halogenomolybdat-Ionen bilden perowskitartige^[2] Strukturen, die sich durch eine einzigartige dreidimensionale Anordnung der Tetrathiafulvalen(TTF)-Radikalkationen auf den Sauerstoff-Positionen des BaTiO_3 -Strukturprototyps auszeichnen. Somit liegt ein rhomboedrisch verzerrtes Antiperowskitgitter vor, in dem bei allen vier Verbindungen die ungepaarten π -Elektronen-Spins ($S = 1/2$) in den an den Ecken der eckenverknüpften $\{\text{Y}^-(\text{TTF}^{+})_3\}$ -Oktaeder lokalisierten Tetrathiafulvalen-HOMOs einen scharfen Übergang zu einer weitreichenden antiferromagnetischen Anordnung bei ca. 6–8 K zeigen. Chronologisch war es so, daß uns die Entdeckung, daß bei $(\text{TTF})_3(\text{Cl})(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})$ **1** Antiferromagnetismus auftritt, erst zur Synthese von $(\text{TTF})_3(\text{Y})(\text{Mo}_6\text{Br}_{14})$ ($\text{Y} = \text{Cl}$ (**2**), Br (**3**) und I (**4**)) veranlaßt hatte. Dabei nahmen wir zwei Dinge an: Die Bromomolybdate sollten die gleiche Antiperowskit-

struktur bilden wie **1**, und sie sollten ebenfalls Antiferromagnetismus zeigen.

Unsere Beobachtungen zeigen, daß man durch gezielte Variation der Komponenten einer Zielstruktur signifikante molekulare Information exprimieren und manipulieren kann, um so zu hochgeordneten, für spezielle Zwecke geeigneten dreidimensionalen molekularen Festkörpern zu gelangen. Hier entstanden dabei z. B. wirksame Halogenid-Rezeptoren mit einzigartigen magnetischen Eigenschaften. Dieser Ansatz entspricht genau dem Vorgehen, das sich bei der Anorganischen Festkörperchemie als so erfolgreich erwiesen hat. In dieser Hinsicht schließt die neue Substanzfamilie die Lücke zwischen organischen und anorganischen Materialien: Es handelt sich in der Tat um einen neuen, einfachen Strukturtyp, der nun in komplexen molekularen Feststoffen nach der CsCl -^[4a], der NaCl -^[4b, c] und der CdCl_2 -Struktur^[4d] erkannt wurde^[3].

Wahrscheinlich hat der dreidimensionale Charakter der Perowskitstruktur auch dazu beigetragen, den Spin-Peierls-Übergang zu verhindern, den man meist bei Radikalkationen-Salzen, wenn auch bei solchen geringerer Dimensionalität, beobachtet^[5]. **1–4** sind damit besonders einfache Beispiele dafür, wie die Geometrie im Festkörper die elektronische Struktur bestimmt. Aus den Strukturdaten und den antiferromagnetischen Resonanzspektren sowie durch MO-Berechnungen konnte als Austauschmechanismus eine direkte Durch-den-Raum-Kopplung der Spins innerhalb der Oktaeder gezeigt werden. Diese war bisher bei molekularen Festkörpern noch nicht nachgewiesen worden.

Das elektrochemische Zusammenfügen der Einheiten $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, TTF^{+} und Cl^- sollte beweisen, daß das Perowskitgitter als eine Folge der Zweiwertigkeit des großen Cluster-Anions (Position A) entsteht. Diese Annahme basierte auf den vor wenigen Jahren erhaltenen Befunden, daß erstens solche Umsetzungen mit den einwertigen, isoelektronischen und isostrukturellen Hexarhenat-Cluster-Ionen $[\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_9]^-$ ($\text{Q} = \text{S}$, Se)^[6] zu binären 2:1-Phasen mit diskreten, gemischtautalen $[(\text{TTF})_2^{+}]$ -Dimeren führen^[7] und daß zweitens der auf einem einwertigen Rhodium-Cluster basierende, durch Zufall erhaltene paramagnetische Perowskit^[6] in Wirklichkeit ein fehlgeordnetes Material war, bei dem sich nur ein Teil der einwertigen Anionen auf den A-Positionen befand. Inzwischen konnten wir zeigen, daß bei dem zuletzt genannten Material, das jetzt als $\{(\text{TTF}^{+})_5(\text{TTF})\} \{(\text{Cl}^-)_2\} \{(\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_8^{2-})(\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_9^-)\}$ formuliert wird, ein Spin pro TTF-Oktaeder fehlt und kein antiferromagnetischer Übergang auftritt^[7].

Schwarze, rhomboedrische Einkristalle von **1–4** wurden an einer Platindraht-Anode durch Oxidation (konstante, niedrige Stromdichte ($1.3 \mu\text{A cm}^{-2}$)) von TTF (0.067 mmol) in wasserfreiem Acetonitril in Gegenwart äquimolarer Mengen (0.045 mmol) der Tetrabutylammonium(TBA)-Salze des sechskeinigen Halogenomolybdates^[8] und des Halogenids gezüchtet. Die Menge und das Mengenverhältnis der beiden anionischen Komponenten in der elektrochemischen Zelle (Volumen: 30 mL) erwiesen sich als kritisch für die Bildung der richtigen 3:1:1-Stöchiometrie. Wir haben zwar bisher keinen Hinweis auf die Bildung anderer ternärer Phasen mit einer abweichenden Stöchiometrie gefunden, konnten jedoch Einkristalle einer binären 11:2-Phase, z. B. $(\text{TTF})_{5.5}(\text{Mo}_6\text{X}_{14})$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , identifizieren, deren Bildung mit der des 3:1:1-Antiperowskits konkurrierte; hierüber wird gesondert berichtet werden. Diese binäre Phase wurde schon früher unabhängig von uns und von *Fuchs*^[9] bei der Elektrokristallisation erhalten, wenn kein TBA⁺ Y^- zugesetzt war.

Die Verbindungen, die in der Raumgruppe $\bar{R}\bar{3}$ kristallisieren (Tabelle 1), haben alle die gleiche Struktur; diese ist in

[*] Dr. P. Batail, C. Livage
Laboratoire de Physique des Solides Associé au CNRS
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)

Dr. S. S. P. Parkin
IBM Research Division, Almaden Research Center
San Jose, CA 95120 (USA)

Dr. C. Coulon
Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS
Avenue Dr. Schweitzer, F-33600 Pessac (Frankreich)

Dr. J. D. Martin, Dr. E. Canadell
Laboratoire de Chimie Théorique Associé au CNRS
Université de Paris-Sud

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministère de la Recherche et de la Technologie über das Programm „Ingénierie Moléculaire“ und ein Forschungsstipendium für C. L., vom Centre National de la Recherche Scientifique sowie von National Science Foundation Office of International Programs (Postdoc-Stipendium für J.D.M.) gefördert. Wir danken P. Auban für Ihre Hilfe bei den ESR-Experimenten.