

# Axial-chirale Amidinium-Ionen mit Biarylgerüst: ein neuer Strukturtyp für die Wirt-Gast-Chemie\*\*

Stefan Lehr, Karin Schütz, Markus Bauch und Michael W. Göbel\*

Im Zusammenhang mit der Suche nach synthetischen Phosphodiesterasen berichteten wir vor einiger Zeit<sup>[1]</sup> über den kationischen Alkohol **1**. Die Verbindung ist instande, deprotonierte Phosphorsäurediester reversibel an die Amidiniumgruppe zu koordinieren und sich mit ihnen unter nucleophiler Substitution umzusetzen. Aufgrund konstitutioneller Symmetrie ist **1** achiral. Wir beschreiben nun ein stereochemisches Konzept, das vom Strukturtyp **1** ausgehend zu neuartigen axial-chiralen<sup>[2]</sup> Amidinium-Ionen<sup>[3]</sup> führt (**2**, **14**, **15**), die als Rezeptor- und Katalysatormoleküle in der Wirt-Gast-Chemie von Interesse sind. Eine Verwendung als Phasentransferkatalysator<sup>[4]</sup> oder – in deprotonierter Form – als chirale Base<sup>[5]</sup> ist vorstellbar.

Zur Synthese von **2** (Schema 1) wurde zunächst das Lactam **3** in das Nitril **4** umgewandelt. Das biarylische Kohlenstoffgerüst von **2** (Abb. 1) wurde durch palladiumkatalysierte Kupplung

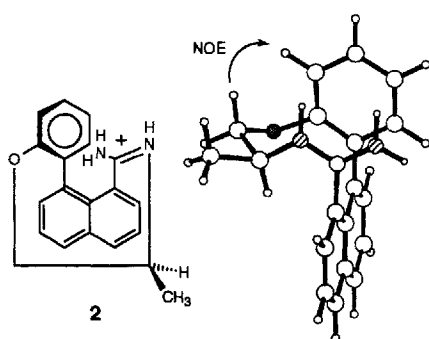
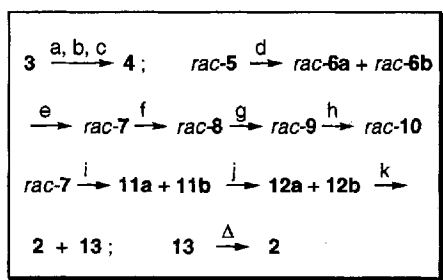
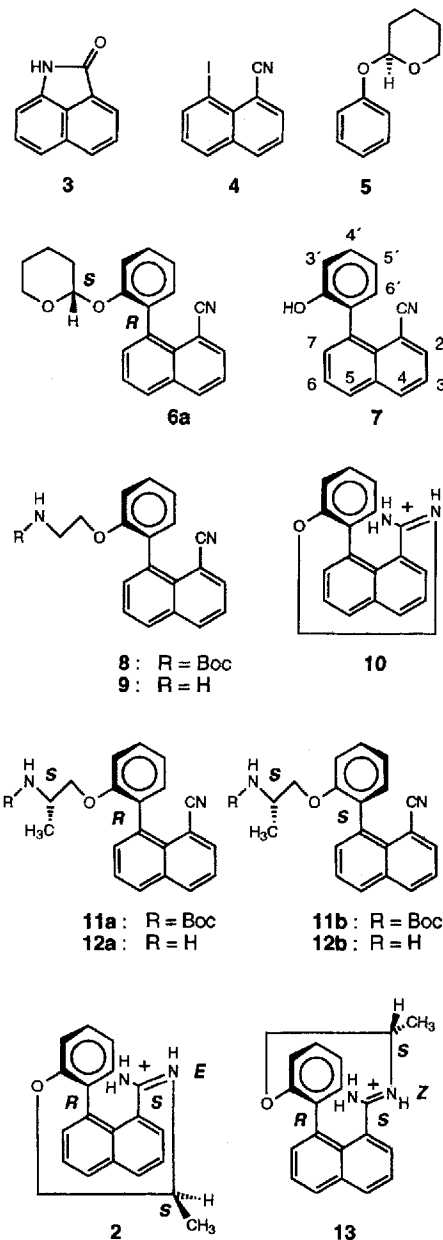


Abb. 1. Strukturformel und Molekülmodell des axial-chiralen Amidinium-Ions **2**.

aufgebaut, und zwar von **4** und einem durch *ortho*-Lithiierung von *rac*-**5** und Umsetzung mit Kupfer(i)-bromid erhaltenen Kupfer-Reagens. Hierbei entstanden zwei diastereomere Produkte, *rac*-**6a** (*S*\*,*R*\*-konfiguriert) und *rac*-**6b** (*S*\*,*S*\*-konfiguriert), die sich zum Phenol *rac*-**7** hydrolysieren ließen (63% ab **4**). Durch eine Mitsunobu-Reaktion<sup>[6]</sup> mit *N*-Boc-Aminoethanol zu *rac*-**8** (79%) und Entfernen der Schutzgruppe erhielten wir das Aminonitril *rac*-**9**. Die anschließende baseninduzierte Cyclisierung (und Protonierung) zum Amidinium-Ion *rac*-**10** (isoliert als Pikrat), bei der ein zehngliedriger Ring entsteht, gelang auch in relativ konzentrierter Lösung ohne Probleme (78%). Als Grund für den überraschend glatten Reaktionsverlauf sehen wir die Tatsache an, daß sieben der zehn Ringglieder bereits in der Ausgangsverbindung auf eine produktähnliche Konformation festgelegt sind.



Schema 1. Synthese von **2** [Pikrat]: a) 1. NaOH, H<sub>2</sub>O, Δ; 2. NaNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3. KI (55–60%); b) 1. PCl<sub>5</sub>; 2. NH<sub>3</sub> (91%); c) POCl<sub>3</sub>, Pyridin (91%); d) 1.4 Äquiv. *rac*-**5**, 1.4 Äquiv. *n*-Butyllithium, *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin, THF, 0 °C, 50 min; dann 1.4 Äquiv. CuBr, –30 °C; dann 1 Äquiv. **4** und 0.1 Äquiv. [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>], –30 °C → Raumtemperatur, 15 h (68%); e) HCl, MeOH, H<sub>2</sub>O (93%); f) *N*-Boc-Aminoethanol, Azodicarbonsäurediethylester, Ph<sub>3</sub>P, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur, 20 h (79%); g) HCl, MeOH, H<sub>2</sub>O (97%); h) 5 Äquiv. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi, 1,4-Dioxan, Δ, 1 h (*rac*-**10** [Pikrat]: 78%); i) *N*-Boc-(*S*)-Alaninol, Azodicarbonsäurediethylester, Ph<sub>3</sub>P, THF, Raumtemperatur, 20 h (56%, 32% von *rac*-**7** resoliert); j) Trifluoressigsäure, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur (90%); k) 5 Äquiv. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi, 1,4-Dioxan, Δ, 3 h; Isomerentrennung durch fraktionierende Kristallisation der Pikrate aus MeOH/H<sub>2</sub>O (**2** [Pikrat]: 61%, **13** [Pikrat]: 6%).

[\*] Dr. M. W. Göbel, Dipl.-Chem. S. Lehr, Dipl.-Chem. K. Schütz, Dr. M. Bauch Institut für Organische Chemie der Universität Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main Telefax: Int. + 69/5800-9250

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Go 545/1-1) und dem Graduiertenkolleg „Chemische und Biologische Synthese von Wirkstoffen“ gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Quinkert für großzügige Unterstützung.

Um die absolute Konfiguration der Biarylachse steuern zu können, wurde das Phenol *rac*-7 mit einem chiralen, aus (*S*)-Alanin gewonnenen Seitenketten-Baustein<sup>[7]</sup> verknüpft. Hierbei entstanden erneut zwei diastereomere, nunmehr nicht-racemische Produkte **11a** ((*S,R*)-Isomer) und **11b** ((*S,S*)-Isomer; zusammen 56%; nicht umgesetztes Phenol *rac*-7 reisolierbar). **11a** und **11b**, die durch Rotation um die Biarylachse ineinander übergehen, konnten durch HPLC getrennt werden. Aus der Isomerisierungsgeschwindigkeit ergab sich eine Rotationsbarriere von 98.3 kJ mol<sup>-1</sup> (30 °C; Ethylacetat/Hexan; Isomerenverhältnis im Gleichgewicht 1.2:1). Die baseninduzierte Cyclisierung der nach Abspalten der Boc-Gruppen erhaltenen Aminonitrile **12a** und **12b** kann nun aus sterischen Gründen nur so erfolgen, daß die Methylgruppe der Seitenkette in eine äquatoriale, der zugehörige Methin-Wasserstoff hingegen in eine axiale Position gelangt (siehe Abb. 1). Das ist nur möglich in der (*S,R*)-Konfiguration des Isomers **12a**. Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur konnten wir die Isomerisierung von **12b** zu **12a** jedoch so beschleunigen, daß sich beide Verbindungen *stereokonvergent* zu einheitlich (*S,R,S*)-konfiguriertem Amidiniumpikrat **2** [Pikrat] (61%) cyclisieren ließen<sup>[8]</sup>. Die sesselförmige Konformation des zehngliedrigen Rings von **2** ergab sich aus den Kopplungskonstanten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowie aus einem starken Kern-Overhauser-Effekt vom axialen Methylen-H in den Phenylring. Die (formale) C-N-Doppelbindung des Amidinium-Ions **2**, das Dimethylphosphat-Ionen ähnlich gut bindet<sup>[9]</sup> wie **1**, ist (*E*)-konfiguriert. Aus den Mutterlauen von **2** [Pikrat] konnte auch das (*Z*)-Isomer **13** [Pikrat] isoliert werden, eine Verbindung, die sich thermisch in **2** [Pikrat] umwandeln ließ. Einige physikalische Eigenschaften von **2**, *rac*-7 und *rac*-10 sind in Tabelle 1 zu finden.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften von **2** [Pikrat], *rac*-7 und *rac*-10 [Pikrat].

**2** [Pikrat]: Schmp. 266–268 °C (Ethylacetat/*n*-Hexan). – [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –10.0° ( $c$  = 0.14 in Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, Lokanten siehe 7):  $\delta$  = 1.10 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H, Methyl-H), 3.58 (m, 1H, Methin-H<sub>ax</sub>), 3.98 (dd,  $J_{gem}$  = 12.4 Hz,  $J_{vic}$  = 3.7 Hz, 1H, Methylen-H<sub>ax</sub>), 4.30 (dd,  $J_{gem}$  = 12.3 Hz,  $J_{vic}$  = 10.7 Hz, 1H, Methylen-H<sub>ax</sub>), 7.12 (dt,  $J_1$  = 7.4 Hz,  $J_4$  = 0.9 Hz, 1H, 4'-H), 7.28 (m, 2H, 3'-H und 6'-H), 7.40 (dd,  $J$  = 7.1 und 1.3 Hz, 1H, 7-H), 7.48 (ddd, 7-Liniensignal,  $J$  = 8.6, 7.3 und 1.8 Hz, 1H, 5'-H), 7.58 (dd,  $J$  = 7.1 und 1.4 Hz, 1H, 2-H), 7.72 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, 3-H und 6-H), 7.99 (s, 1H, NH<sub>ax</sub>), 8.13 (dd,  $J$  = 8.3 und 1.2 Hz, 1H, 5-H), 8.31 (dd,  $J$  = 8.3 und 1.3 Hz, 1H, 4-H), 8.59 (s, 2H, Pikrat-H), 8.93 (s, 1H, NH<sub>ax</sub>), 9.13 (d,  $J$  = 9.7 Hz, 1H, RNH<sub>ax</sub>).

*rac*-7: Schmp. 202–204 °C (Ethylacetat/*n*-Hexan). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 6.88 (m, 2H, 4'-H und 6'-H), 7.16 (dd,  $J$  = 7.9 und 1.5 Hz, 1H, 3'-H), 7.27 (dt,  $J_1$  = 7.0 Hz,  $J_4$  = 1.2 Hz, 1H, 5'-H), 7.45 (dd,  $J$  = 7.1 und 1.3 Hz, 1H, 7-H), 7.64 (dd,  $J$  = 8.2 und 7.2 Hz, 1H) und 7.69 (dd,  $J$  = 8.2 und 7.1 Hz, 1H, 3-H und 6-H), 8.01 (dd,  $J$  = 7.2 und 1.3 Hz, 1H, 2-H), 8.09 (dd,  $J$  = 8.3 und 1.3 Hz, 1H, 5-H), 8.33 (dd,  $J$  = 8.3 und 1.3 Hz, 1H, 4-H), 9.37 (s, 1H, OH).

*rac*-10 [Pikrat]: Schmp. 283–286 °C (Methanol; Zers. ab 275 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.35 (m, von H<sub>2</sub>O überlagert, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.01 ( $\psi$ d,  $J$  etwa 12 Hz, 1H, OCH<sub>ax</sub>), 4.53 (ddd, 7-Liniensignal,  $J$  etwa 13, 9.5 und 4.5 Hz, 1H, OCH<sub>ax</sub>), 7.12 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H, 4'-H), 7.27 (m, 2H, 3'-H und 6'-H), 7.40 (dd,  $J$  = 7.1 und 1.3 Hz, 1H, 7-H), 7.48 (ddd,  $J$  = 8.6, 7.3 und 1.7 Hz, 1H, 5'-H), 7.53 (dd,  $J$  = 7.1 und 1.1 Hz, 1H, 2-H), 7.72 ( $\psi$ t,  $J$  etwa 7.6 Hz, 2H, 3-H und 6-H), 8.14 (dd,  $J$  = 8.4 und 1.3 Hz, 1H, 5-H), 8.31 (dd,  $J$  = 8.3 und 1.2 Hz, 1H, 4-H), 8.44 (s, 1H, NH<sub>ax</sub>), 8.60 (s, 2H, Pikrat-H), 8.97 (s und d, überlagert, 2H, NH<sub>ax</sub> und RNH<sub>ax</sub>).

Das strukturelle Prinzip, welches dem stereokonvergenten Ringschluß zu **2** zugrunde liegt, ist ebenso transparent wie universell: Es sollte für beliebige Aminosäurereste gelten und von der Anwesenheit weiterer Substituenten, aromatischer oder heteroaromatischer Strukturelemente am Phenylring unabhängig sein. In der Tat gelang es, auf analogen Wegen die Amidinium-Ionen **14** und **15** (Abb. 2) zu synthetisieren (isoliert als Pikrate).

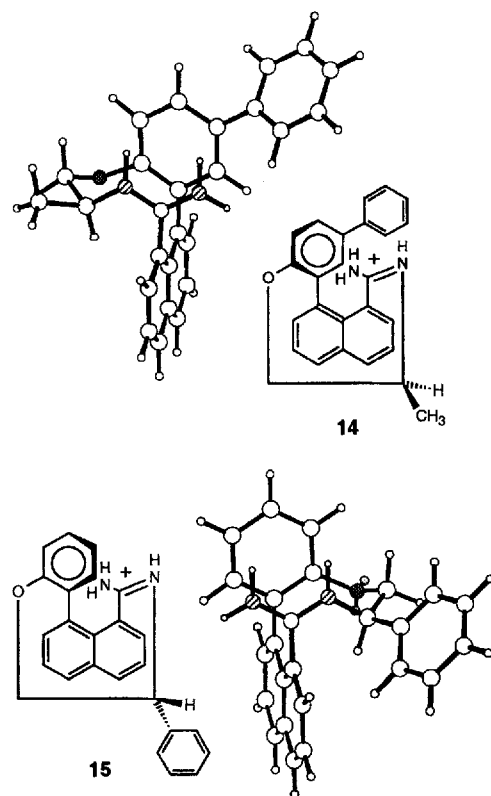


Abb. 2. Strukturformeln und Molekülmodelle der Amidinium-Ionen **14** und **15**.

Im Zusammenhang mit Fragen der molekularen Erkennung und Katalyse erscheint somit der Aufbau maßgeschneiderter Derivate von **2** möglich.

Das CD-Spektrum des Pikrats von **2** (Abb. 3) vermittelt einen ersten Eindruck, wie achirale Gastmoleküle durch Koordination an das Amidinium-Ion beeinflusst werden können. Wäh-

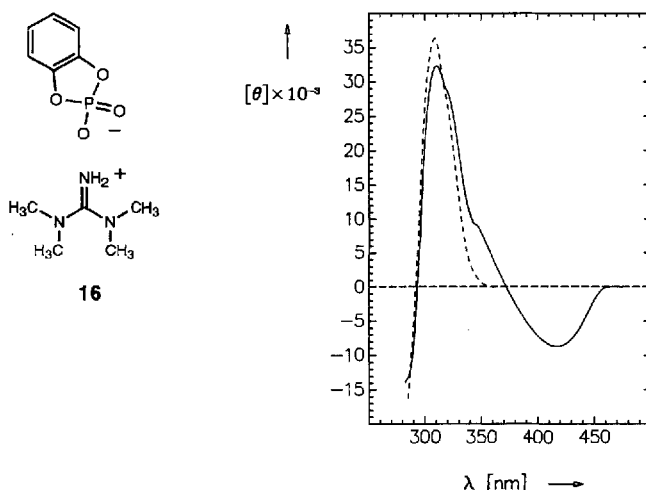


Abb. 3. CD-Spektrum von **2** [Pikrat] (50  $\mu$ M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur): — ohne Zusatz; --- mit Zusatz von 20 Äquiv. **16**.

rend im Spektrum des Tetraphenylborat-Salzes **2** [BPh<sub>4</sub>] keine Signale oberhalb von 350 nm auftraten, war im Spektrum von **2** [Pikrat] eine ausgeprägte, langwellige Bande zu beobachten, die von einer chiralen Störung des Pikrat-Chromophors im Wirt-

Gast-Komplex herrührt. Bei Zugabe des Salzes **16**, dessen Anion an das Amidinium-Ion gebunden wird, verschwand die langwellige Bande vollständig. Langfristig verfolgen wir mit diesen Arbeiten das Ziel, nicht nur das spektroskopische Verhalten, sondern auch die Reaktivität prochiraler Gastmoleküle enantioselektiv zu steuern.

Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6521]

- [1] M. W. Göbel, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 217–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 207–209.
- [2] Chirale Biarylstrukturen: a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009–1020; b) R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187–208; c) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345–350; d) T. Hayashi, K. Hayashizaki, T. Kioyi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8153–8156; e) G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006–1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977; f) G. Bringmann, T. Hartung, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7891–7902.
- [3] Herstellung und Anwendung chiral-nichtracemischer Guanidine in der Wirt-Gast-Chemie: a) A. Gleich, F. P. Schmidchen, P. Mikulcic, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 55–57; b) A. Gleich, F. P. Schmidchen, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 907–915; c) F. P. Schmidchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 539–543; d) H. Kurzmeier, F. P. Schmidchen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3749–3755; e) P. Schiefl, F. P. Schmidchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2449–2452; f) A. Echavarren, A. Galán, J. de Mendoza, A. Salmerón, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 685–693; g) A. Echavarren, A. Galán, J.-M. Lehn, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4994–4995; h) A. Galán, E. Pueyo, A. Salmerón, J. de Mendoza, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1827–1830; i) A. Galán, J. de Mendoza, C. Toiron, M. Bruix, G. Deslongchamps, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9424–9425; j) A. Galán, D. Andreu, A. M. Echavarren, P. Prados, J. de Mendoza, *ibid.* **1992**, *114*, 1511–1512; k) G. Deslongchamps, A. Galán, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 58–60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 61–63; l) E. J. Corey, M. Ohtani, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5227–5230; m) P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1687–1695.
- [4] Frühes Beispiel für die Extraktion von Anionen aus Wasser in unpolare Phasen unter Verwendung eines lipophilen Amidinium-Ions: F. Heinzer, M. Soukup, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2851–2874.
- [5] Bildung und strukturelle Charakterisierung von Ionenpaarkomplexen aus Nitroalkanen und bicyclischen Amidinen und Guanidinen: a) P. H. Boyle, M. A. Convery, A. P. Davis, G. D. Hosken, B. A. Murray, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 239–242; b) E. van Aken, H. Wynberg, F. van Bolhuis, *ibid.* **1992**, 629–630.
- [6] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28.
- [7] T. Moriwake, S. Hamano, S. Saito, S. Torii, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4114–4120.
- [8] Beispiel für die diastereoselektive Ringschlußreaktion eines Biarylderivats, die zu kinetischer Isomerentrennung führt: G. Bringmann, J. R. Jansen, H. Busse, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 803–812; siehe auch [2e, f].
- [9] Eine <sup>1</sup>H-NMR-Titration von **2** [Pikrat] mit Natriumdimehylphosphat in [D<sub>6</sub>]DMSO bei 30 °C ergab für K<sub>a</sub> einen Wert von 250 ± 30 L·mol<sup>-1</sup>.

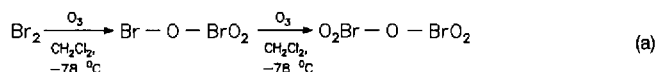
## Dibrompentoxid Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*\*

Dieter Leopold und Konrad Seppelt\*

Kürzlich gelang uns die Reinsynthese von Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das nach seiner Kristallstrukturanalyse als Br–O–BrO<sub>2</sub> beschrieben werden kann<sup>[1]</sup>. Zusammen mit den Ergebnissen der Strukturanalyse von Br<sub>2</sub>O mit der EXAFS-Methode (Extended X-ray Absorption Fine Structure)<sup>[2]</sup> sind dies die ersten gesicherten Strukturdaten von Bromoxiden überhaupt. Nach dem eindeutigen Existenzbeweis von Br<sub>2</sub>O und Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stellte sich die Frage, ob dem Nachweis eines Bromperbromats (BrOBrO<sub>3</sub>), mit der EXAFS-Methode<sup>[3]</sup> vielleicht eine Verwechslung mit Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu-

grunde läge<sup>[1]</sup>. Die grundsätzliche Schwierigkeit der Arbeit mit Bromoxiden ist ihre thermische Instabilität. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß in der älteren Literatur weitere Bromoxide postuliert wurden, obwohl zu ihrer Charakterisierung nur die Elementaranalyse und gelegentlich die Raman-Spektroskopie herangezogen wurden, und eine Übersicht hinterläßt den Eindruck, daß auch die Synthesen nicht immer reproduzierbar sind<sup>[4]</sup>.

Bei der Synthese von Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Brom und Ozon in CFCl<sub>3</sub> bei –78 °C war uns ein zweites Bromoxid aufgefallen. Dieses ist farblos, sollte demnach keine O–Br<sup>I</sup>-Gruppe mehr enthalten, und es entsteht bei verlängerter Ozonisierungsdauer, so daß ein höherer Sauerstoffgehalt zu vermuten war. Es ist außerdem im Gegensatz zu Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unlöslich. Zum Zwecke seiner Reinsynthese haben wir die Ozonisierung von elementarem Brom in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78 °C vorgenommen. Dabei hellt sich die Farbe der Lösung von braun (Br<sub>2</sub>) über orange (Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bis zu farblos auf, wobei ab der orangefarbenen Stufe ein zunächst gelbes, danach fast farbloses Pulver ausfällt [Gl. (a)]. Dieses



Pulver zersetzt sich beim Erwärmen über –40 °C, gelegentlich unter Verpuffung. Mit Propionitril wurde ein geeignetes Lösungsmittel gefunden, aus dem diese Verbindung in großen farblosen Nadeln auskristallisiert; eine Gewichtszunahme in bezug auf das eingesetzte Pulver deutet auf die Einlagerung von Lösungsmittel im Kristall hin. Diese Nadeln schmelzen bei ca. –20 °C unter Zersetzung.

Die Kristallstrukturanalyse charakterisiert das neue Oxid als Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das mit drei Molekülen Propionitril kristallisiert (Abb. 1). Da die vier Br···N-Kontaktabstände zwischen Propionitril und Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recht groß sind (278.7(2)–290.1(2) pm), betrachten wir Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in diesem Cokristallat als weitgehend ungestörtes Molekül. Wie in Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann man bei Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zwischen terminalen

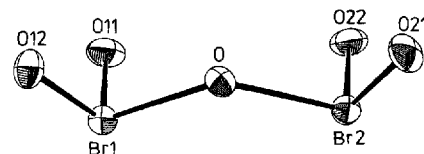


Abb. 1. Struktur des Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Moleküls im Cokristallat Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 3C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CN (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [pm] und Winkel [°]: Br1–O11 160.6(12), Br1–O12 161.1(2), Br1–O 189.6(2), Br2–O21 161.3(2), Br2–O22 (160.6(2), Br2–O 187.5; O11–Br1–O12 109.9(1), O–Br1–O11 94.2(1), O–Br–O12 102.6(1), O21–Br2–O22 109.0(1), O–Br2–O21 103.3, O–Br2–O22 94.9(1), Br1–O–Br2 121.2(1).

Br–O-Doppelbindungen (160.6–161.3(2) pm) und den Br–O-Einfachbindungen zum Brückensauerstoffatom (187.5(2), 189.6(2) pm) gut unterscheiden. Die Bromatome sind von den Sauerstoffatomen, wie für Br<sup>V</sup>-Zentren zu erwarten, pyramidal umgeben, der Winkel am Brückensauerstoffatom ist mit 121.2(1)° ebenfalls im Bereich des Erwarteten. Die terminalen Sauerstoffatome an den zwei Bromatomen stehen auf Deckung, die Abweichungen hiervon betragen maximal 0.1 pm. Dies unterscheidet Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Struktur des letzteren ist sowohl als Reinsubstanz<sup>[5]</sup> als auch als Cokristallat HIO<sub>3</sub> · I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, D. Leopold  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

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