

- [10] Die Aminierung und die nachfolgende Amidierung von 50 Mono- und Oligosacchariden wird an anderer Stelle beschrieben; D. Vetter, M. A. Gallop, unveröffentlicht.
- [11] a) D. Tumelty, D. Vetter, V. Antonenko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1067–1068; b) Die selektive Desallylierung von Peptidseitenketten wurde eingeführt von H. Kunz, H. Waldmann, C. Unverzagt, *Int. J. Pept. Prot. Res.* **1985**, 26, 493–497.
- [12] Die [Leu]Enkephalin-Sequenz YGGFL wurde gewählt, da die Glycosylierung eines verwandten Peptids dessen biologische Aktivität an Opiatrezeptoren erhöhte: R. E. Rodriguez, F. D. Rodriguez, M. P. Sacristán, J. L. Torres, G. Valencia, J. M. Garcia Antón, *Neurosci. Lett.* **1989**, 101, 89–94.
- [13] O-verknüpfte Glycopeptide wurden bereits auf SASRIN-Trägern synthetisiert: B. Lüning, T. Norberg, J. Tejbrant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1267–1268.
- [14] a) F. Albericio, G. Barany, G. B. Fields, D. Hudson, S. A. Kates, M. H. Lyttle, N. A. Solé in *Peptides 1992* (Hrsg.: C. H. Schneider, A. N. Eberle), ESCOM Science Publishers B.V., Amsterdam, **1993**, S. 191–193. b) Die chemoselektive Abspaltung der Allylschutzgruppe in Gegenwart der Fmoc-Gruppe wurde bereits beschrieben: S. Rio, J. M. Beau, J. C. Jacquinet, *Carbohydr. Res.* **1991**, 219, 71–90; c) M. Ciommer, H. Kunz, *Synlett* **1991**, 8, 593–595.
- [15] H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 49–50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 71–72.
- [16] M. Green, J. Berman, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5851–5852.
- [17] M. Bodanszky, J. Z. Kwei, *Int. J. Pept. Prot. Res.* **1978**, 12, 69–74.
- [18] Der Aufbau der Sequenz Fmoc-Y(tBu)GD(OAl)GFL-SASRIN gelang nicht, da das N-terminale Tyrosin nicht eingeführt werden konnte. Stattdessen wurde nach Abspalten vom Träger ein verkürztes Produkt isoliert (70% nach HPLC, $m/z = 489$), das wahrscheinlich durch Lactamisierung von H-GD(OAl)GFL-SASRIN gebildet wird.

Na₂Ti₃Cl₈: von isolierten Ti²⁺-Ionen zu [Ti₃]⁶⁺-Clustern**

Dirk J. Hinz, Gerd Meyer*, Thorsten Dedecke und Werner Urland*

Neben den binären Chloriden NaCl, TiCl₂, TiCl₃ und TiCl₄ sowie dem gemischtvalenten Ti₇Cl₁₆^[1] sind für das Dreistoffsystem Na/Ti/Cl noch die ternären Verbindungen NaTiCl₃, NaTiCl₄ und Na₂TiCl₆ angegeben worden^[2], deren Existenz allerdings nicht durch Strukturanalysen belegt ist. Zu dem „Stoffinhalt“ des Systems Na/Ti/Cl gehören jedoch zweifelsfrei die ternären Chloride Na₂TiCl₄^[3,4], Na₂Ti₃Cl₈ und Na₃TiCl₆^[5], die auf den pseudobinären Schnitten NaCl/TiCl₂ bzw. NaCl/TiCl₃ liegen, sowie das gemischtvalente Na₅Ti₃Cl₁₂^[5].

Von den neu aufgefundenen ternären Chloriden des Titans mit Natrium hat Na₂Ti₃Cl₈ überraschende Eigenschaften. Dies läßt sich bereits aus der „Nähe“ der Formel zu Ti₇Cl₁₆ = Ti_{0.5}Ti₃Cl₈ und Nb₃Cl₈^[6] vermuten. Diese enthalten (miteinander verknüpfte) [M₃](μ₁-Cl)₉(μ₂-Cl)₃(μ₃-Cl)-Baueinheiten, innerhalb derer die Metallatome über kovalente Einfachbindungen verknüpft sind; die Abstände im [Ti₃]-Cluster in Ti₇Cl₁₆^[1] betragen 295 pm.

Ersetzt man in Ti_{0.5}Ti₃Cl₈ Titan der Oxidationsstufe IV durch Na⁺, so gelangt man zu Na₂Ti₃Cl₈. In der bei Raumtemperatur bestimmten Kristallstruktur^[7] liegen ebene Schichten aus Titanatomen (besser: Ti²⁺-Ionen) nach Art einer ausgedünnten dichtesten Kugelpackung mit jeweils vier äquidistanten Nachbarn

($d = 372$ pm) vor (Abb. 1, oben). Es besteht Isotypie mit Na₂Mn₃Cl₈^[8]: Dichtest gepackte Schichten von Chlorid-Ionen sind wie in 3R-MoS₂ gemäß AABBC gestapelt; drei Viertel aller Oktaederlücken sind geordnet mit Mn²⁺/Ti²⁺, ein Viertel aller trigonal-prismatischen Lücken ebenfalls geordnet mit Na⁺ besetzt.

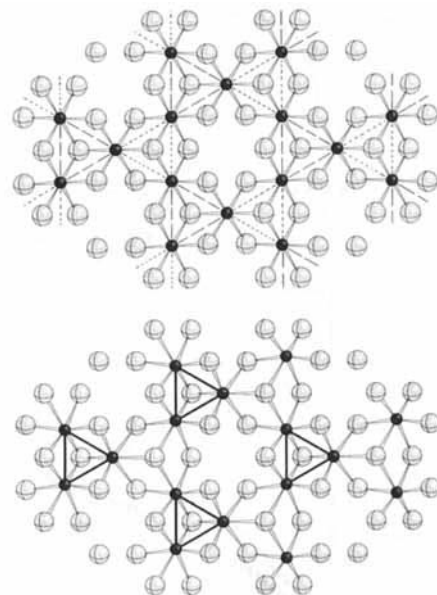


Abb. 1. Cl-Ti-Cl-Schichtpaket in der Raumtemperatur- (oben) und Tieftemperaturform (unten) von Na₂Ti₃Cl₈. Die Phasenumwandlung kann als Peierls-Verzerrung entlang dreier Richtungen innerhalb der Titan-Ebene aufgefaßt werden.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, MPMS5) bei 2–300 K bei einer Feldstärke von $H = 1000$ Oe vorgenommen. Zur Berücksichtigung der diamagnetischen Korrektur von Na₂TiCl₄ und Na₂Ti₃Cl₈ wurden von Selwood^[9] tabellierte Inkrementwerte zugrunde gelegt. Die Messungen ergaben beim Abkühlen eine drastische Abnahme des magnetischen Momentes bei etwa 200 K (vgl. Abb. 2). Auch röntgenographische Untersuchungen an Pulverproben ober- und unterhalb dieser „kritischen“ Temperatur wiesen auf starke Veränderungen hin, wie ein Vergleich der Gitterkonstanten (hexagonale Aufstellung) belegen möge: 293 K: $a = 743.32(8)$, $c = 1972.1(5)$ pm; 100 K: $a = 697.9(1)$, $c = 2027.1(6)$ pm. Aufgrund der Schrumpfung der a -Achse (und der einhergehenden Dilatation der c -Achse) konnte vermutet werden, daß in den Ebenen aus Titanatomen parallel (001) ein Übergang von isolierten Ti²⁺-Ionen (d^2 -Konfiguration) zu [Ti₃]⁶⁺-Clustern stattgefunden haben muß. Die magnetischen Momente bei 300 K ($\mu = 2.55 \mu_B$) und 150 K ($\mu = 1.49 \mu_B$) entsprechen gut jenen, die man bei Na₂TiCl₄ (300 K; $\mu = 2.56 \mu_B$; isolierte Ti²⁺-Ionen) bzw. Ti₇Cl₁₆ (150 K; $\mu = 1.25 \mu_B$ ^[10]; [Ti₃]-Cluster) beobachtet.

Den Beweis für die Triebkraft des hier beobachteten Phasenüberganges liefert eine Einkristall-Strukturbestimmung bei 183 K^[7]. Hierzu wurde derselbe Kristall wie für die Strukturbestimmung bei Raumtemperatur benutzt; erstaunlicherweise wurde er durch die erheblichen mechanischen Beanspruchungen, wie sie die oben aufgeführten Änderungen der Gitterkonstanten mit sich bringen, nicht zerstört. Dies hängt wohl damit zusammen, daß die Phasenumwandlung, beginnt sie erst einmal an einer Stelle, durch den gesamten Kristall fortschreiten kann. Die lokalen Änderungen bei der Umwandlung sind in Abbil-

[*] Prof. Dr. G. Meyer, Prof. Dr. W. Urland, Dr. D. J. Hinz, Dipl.-Chem. T. Dedecke, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Callinstraße 9, D-30167 Hannover, Telefax: Int. + 511/762-3006

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

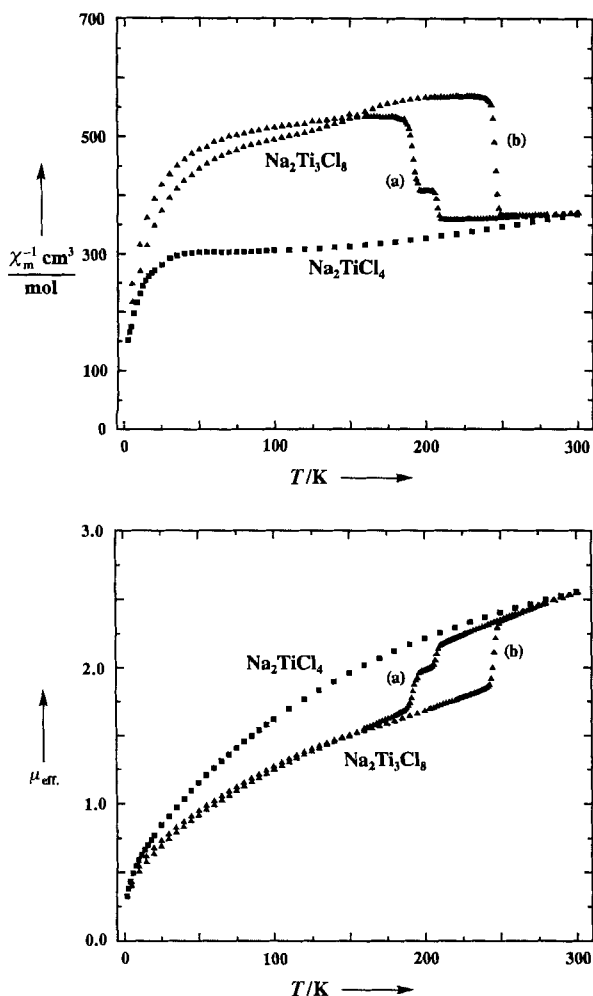


Abb. 2. Die reziproke molare magnetische Suszeptibilität ($H = 1000$ Oe) (oben) und das effektive magnetische Moment (unten) für $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$ bei 2–300 K. Der Phasenübergang zeigt eine ausgeprägte Hysterese. Beim Aufheizen (Kurve b) findet der Phasenübergang schnell bei ca. 245 K statt, während dieser Vorgang beim Abkühlen (Kurve a) über einen größeren Temperaturbereich hinweg bei ca. 200 K durchlaufen wird. Zum Vergleich sind die Werte für Na_2TiCl_4 [4] mit aufgeführt.

dung 3 skizziert. Die Bildung von $[\text{Ti}_3]$ -Clustern in den Ebenen parallel (001) (siehe Abb. 1) führt zur Schrumpfung der Gitterkonstanten a , das „Herausdrücken“ von μ_3 -Cl zur Dilatation der c -Achse.

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$ zeigt demnach einen thermisch aktivierbaren, reversiblen und hier erstmals beobachteten Übergang nach Art einer zweidimensionalen Peierls-Verzerrung von „isolierten“ Ti^{2+} -Ionen (d^2 -System mit $\mu = 2.56 \mu_B$ (Na_2TiCl_4)) zu „diskreten“ $[\text{Ti}_3]$ -Clustern mit kovalenten „Metall-Metall-Einfachbindungen“ (6-Elektronen-System; $\mu = 1.49 \mu_B$). Entsprechende magnetische Übergänge mit vergleichbarem Hystereseverhalten sind als High-spin-Low-spin-Übergänge bei Übergangsmetallen (z.B. Spin-Crossover in Fe^{II} -Komplexen^[11]) gut bekannt.

Zwischen 293 und 183 K nimmt das molare Volumen (V_m) von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$ um fast neun Prozent ab. Der für 183 K aus V_m ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$) für TiCl_2 berechnete Wert, $V_m = 39.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (mit $V_m(\text{NaCl}) = 27.01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), stimmt sehr gut mit dem aus einer pyknometrischen Dichtebestimmung berechneten ($V_m = 38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[12]) überein. Hieraus sowie aus magnetischen Messungen^[12, 13] kann man, wie schon von Klemm und Grimm grundsätzlich erkannt, schließen, daß auch in TiCl_2 bereits bei Raumtemperatur $[\text{Ti}_3]$ -Cluster vorliegen. Der von an-

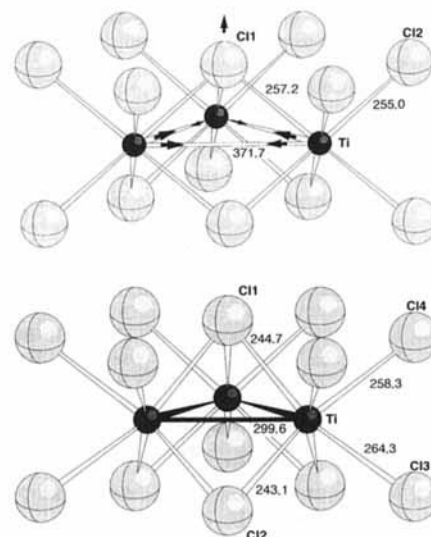


Abb. 3. $\text{Ti}_3\text{Cl}_{13}$ -Einheiten in der Raumtemperatur- (oben) und Tieftemperaturform (unten) von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$. Beim Phasenübergang rücken die Titanatome aus den Oktaederzentren der Chloratome aufeinander zu. Die Cl1-Atome werden dabei stark aus der Ebene der übrigen Cl-Atome ausgelenkt (Abstände in pm).

deren Autoren angenommene CdI_2 -Typ ist somit nur „im Prinzip“ richtig.

Experimentelles

Einkristalle von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$ erhielt man bei der Umsetzung von Natrium mit TiCl_3 (z.B. 44.7 mg Na und 300 mg TiCl_3) in Gegenwart eines Titanblechstreifens (180 mg) in einer verschweißten Niobampulle bei 525 °C (drei Monate): Neben türkisgrünen Nadeln von Na_2TiCl_4 sowie TiCl_2 und NaCl enthielt das Reaktionsgut einen geringen Anteil an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$ in Form dunkelgrüner trigonaler Plättchen, die leicht parallel (001) spaltbar sind. Röntgenographisch reine Pulverpräparate erhält man durch Synproportionierung von TiCl_3 mit Titan in Gegenwart von NaCl (z.B. 1 g TiCl_3 , 379 mg NaCl, ca. 300 mg Titanblech, molares Verhältnis 2:2: > 1) in einer verschweißten Niobampulle; es wird zunächst langsam auf 500 °C erhitzt und dann 24 h auf 750 °C, mit Wasser abgeschreckt und schließlich drei Wochen bei 520 °C getempert. Der Überschuss an Titanblech kann leicht aus dem Reaktionsgut entfernt werden.

Eingegangen am 4. Juli 1994 [Z 7096]

Stichworte: Cluster · magnetische Eigenschaften · Natrium-titanchloride · Strukturaufklärung · Titanverbindungen

- [1] H. Schäfer, R. Laumanns, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 474, 135–148; B. Krebs, G. Henkel, *ibid.* **1981**, 474, 149–156.
- [2] K. Komarek, P. Herasymenko, *J. Elektrochem. Soc.* **1958**, 105, 216–219; R. V. Chernov, Y. K. Delimarskii, *Zh. Neorg. Khim.* **1961**, 6, 2749–2752.
- [3] H. D. Lutz, K. Wussow, P. Kuske, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1379–1386.
- [4] D. J. Hinz, T. Dedecke, W. Urland, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 801–804.
- [5] D. J. Hinz, Dissertation, Universität Hannover, 1994.
- [6] A. Simon, H. G. von Schnering, *J. Less Common Met.* **1966**, 11, 31–46; H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 81–84.
- [7] Kristallstrukturdaten von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$: a) Raumtemperaturform: trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $a = 743.32(8)$, $c = 1972.1(5)$ pm, $V_m = 189.39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 70.1^\circ$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.07$ pm, ω -2 θ -Scan, learnt profile, Meßtemperatur 293(1) K, gemessene Reflexe 2922, davon 553 symmetrieunabhängig, 552 Reflexe mit $I_o \geq -3\sigma(I_o)$, Lp- und empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-86 und SHELXL-93, 18 freie Parameter verfeinert, R-Werte (alle Daten): $R1[F] = 0.043$, $wR2[F^2] = 0.062$. – b) Tieftemperaturform: trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 160), $a = 699.1(1)$, $c = 2031.1(1)$ pm, $V_m = 172.54(6) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.07$ pm, ω -2 θ -Scan, Meßtemperatur 183(1) K, gemessene Reflexe 1241, davon 379 symmetrieunabhängig, 379 Reflexe mit $I_o \geq -3\sigma(I_o)$, Lp- und empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung aus der Raumtemperaturform, Verfeinerung mit SHELXL-93, 30 freie Parameter verfeinert, R-Werte (alle Daten): $R1[F] = 0.070$, $wR2[F^2] = 0.135$. Aufgrund der durch den Phasenübergang bedingten schlechten Kristallqualität (hohe Standardabweichungen der Inten-

sitäten) war es nicht möglich, die absolute Struktur der Tieftemperaturform zu bestimmen. Ebenfalls konnte nicht geklärt werden, ob es zu einer bei diesem Phasenübergang zu erwartenden Bildung von Inversionszwillingen gekommen ist, da eine Zwillings-Verfeinerung fast gleiche Parameter und *R*-Werte ergab. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401026 (Raumtemperaturform) und CSD-401027 (Tieftemperaturform) angefordert werden.

- [8] C. J. J. van Loon, J. D. Ijdo, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 770–773.
 [9] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York, **1956**.
 [10] H. Lueken, persönliche Mitteilung; H. Lueken, L. Maqua, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *490*, 64–76.
 [11] P. Gütlisch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054.
 [12] W. Klemm, L. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, *249*, 198–208, 209–218.
 [13] J. Lewis, D. J. Machin, I. E. Newnham, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2036–2041.

Von den Pulver-Röntgenbeugungsdaten zur Struktur eines Molekulkristalls mit Wasserstoffbrückenbindungen und konkurrierenden ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen – das 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)- α -nitronylnitroxid-Radikal*

Joan Cirujeda, Luis Enrique Ochando,
 Jose Maria Amigó, Concepció Rovira, Jordi Rius
 und Jaume Veciana*

Professor Dwaine O. Cowan gewidmet

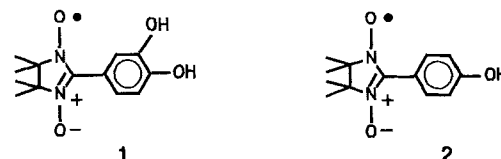
Makroskopische physikalische Eigenschaften von Molekulkristallen – magnetische, elektrische oder optische – werden in der Regel durch die zwischenmolekularen elektronischen Wechselwirkungen bestimmt. Deshalb ist die Kenntnis der Molekülanordnung im Kristall entscheidend für das Verständnis der makroskopischen Eigenschaften eines Materials und der Wechselbeziehung mit seinen mikroskopischen Charakteristika. Wenn keine Einkristalle von akzeptabler Größe und/oder guter Qualität gezüchtet werden können und dennoch die Kristallstruktur benötigt wird, muß man die Röntgenbeugungsdaten von Pulverproben heranziehen. Darum ist die Entwicklung und Verbesserung von Methoden, die die Struktur aus Pulver-Röntgenbeugungsdaten ermitteln, unerlässlich^[1].

Nach unserer Kenntnis wurden diese Methoden bisher hauptsächlich angewendet, um die Kristallstrukturen anorganischer Feststoffe zu ermitteln. Dagegen sind nur wenige Strukturen organischer Verbindungen, und dann meist mit Schweratomen, aufgeklärt worden^[2]. Die Bestimmung der Kristallstruktur von rein organischen Molekulkristallen aus Pulverbeugungsdaten, die mit Labor-Röntgen-Strahlen-Quellen erhalten wurden, ist eine schwierige Aufgabe, weil die Zahl der meßbaren Intensitäten bei hohen Beugungswinkeln deutlich reduziert ist. Zusätzlich verhindern das Fehlen starker Streuzentren und die große

Zahl leichter Atome die direkte Interpretation der Patterson-Funktion. Wie bereits gezeigt wurde, ist einer der einfachsten Wege, diese Einschränkungen zu umgehen, die kombinierte Anwendung einer Methode, die mit einem Modellmolekül arbeitet (Molecular Replacement Method), und einer Rietveld-Verfeinerung unter der Annahme starrer Körper^[1a, 3]. Die Ausdehnung dieser Vorgehensweise auf alle Arten von organischen Verbindungen ist daher sehr wünschenswert.

Wir beschreiben nun die erste auf diese Art durchgeführte Bestimmung der Kristallstruktur einer komplexen organischen Verbindung, die nur *s*- und *p*-Elektronen enthält und mehr als zehn Atome in der asymmetrischen Einheit aufweist. Es handelt sich um das 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)- α -nitronylnitroxid-Radikal **1**^[4]. Dieses Molekül mit offenschaliger Elektronenkonfiguration verdient a priori als Festkörper untersucht zu werden, da dieser deutliche ferromagnetische Wechselwirkungen zeigt und ein Beispiel für einen durch Wasserstoffbrücken selbstorganisierten Feststoff ist. Die Synthese und eine ausführliche Korrelation von magnetischen Eigenschaften und Struktur dieses Molekulkristalls werden ebenfalls beschrieben und diskutiert^[5].

Die Verwendung von Wasserstoffbrücken als Kristallgestaltungs-element für die Herstellung von molekularen magnetischen Materialien eröffnet vielversprechende Aussichten^[6, 7]. Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß das 2-(4-Hydroxyphenyl)- α -nitronylnitroxid-Radikal **2** durch Wasserstoffbrücken ein



zweidimensionales Netz bildet und daß sich entlang der gleichen zwei Richtungen ferromagnetische Wechselwirkungen fort-pflanzen^[7]. Es schien daher interessant, neue, zu **2** analoge Nitronylnitroxid-Radikale, aber mit einer zusätzlichen OH-Gruppe am Benzolring herzustellen. Ein Beispiel dafür ist das Radikal **1**. Es enthält gleich viele Wasserstoffbrückenbindungs-Acceptoren (NO) wie -Donoren (OH), die nicht kollinear zueinander angeordnet sind und in die drei Raumrichtungen weisen. Dies ließ uns eine Selbstorganisation der Moleküle im festen Zustand erwarten. Dabei sollte sich durch Wasserstoffbrücken ein hochdimensionales Netz bilden und eine höhere magnetische Dimensionalität im Feststoff resultieren.

Das Radikal **1** wurde auf übliche Art hergestellt^[8]. Aus 2,3-Dimethylbutan-2,3-bis(hydroxylamin) und 3,4-Dihydroxybenzaldehyd entsteht nach Oxidation mit Bleidioxid das Radikal **1**^[9]. Wie die meisten Brenzcatechinderivate^[10] ist auch diese Verbindung mit offenschaliger Elektronenkonfiguration in einer Vielzahl von Lösungsmitteln sehr instabil. Diese Instabilität, die wahrscheinlich durch den Radikalcharakter gefördert wird, verhindert es, große Einkristalle zu züchten. Aus diesem Grund konnten durch schnelles Ausfällen mit *n*-Pentan aus einer konzentrierten Chloroformlösung nur polykristalline Proben von **1** erhalten werden.

Eine dieser Proben wurde für Pulver-Röntgenbeugungsmessungen eingesetzt^[11–13]. Die experimentellen und berechneten Beugungsmuster und das zugehörige Differenzprofil sind in Abbildung 1 gezeigt. Die so erhaltene Kristallstruktur von **1** ist in mehrerlei Hinsicht bemerkenswert und bestätigt die Erwartungen, die wir aus dem Vorhandensein von zwei Wasserstoffbrückenbindungs-Acceptoren, einem für jeden Wasser-

[*] Dr. J. Veciana, J. Cirujeda, Dr. C. Rovira, Dr. J. Rius
 Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)
 Campus de la U.A.B., E-08193-Bellaterra (Spanien)

L. E. Ochando, Prof. J. M. Amigó
 Departament de Geologia, Universitat de València
 E-47100-Burjassot (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Programa Nacional de Nuevos Materiales, Spanien (CICYT, Förderungs-Nr. MAT 91/0553), der New Energy and Development Organization (NEDO) des Ministeriums für Internationalen Handel und Industrie (MITI) in Japan und dem Programa General del Conocimiento, Spanien (DGICYT, Förderungs-Nr. PB92-0010) gefördert.