

- [13] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, 1986.  
 [14] H.-F. Nolting, C. Hermes, *EXPPROG: EMBL EXAFS Data Analysis and Evaluation Program Package*, Heidelberg, 1992.  
 [15] N. Binsted, S. J. Gurman, J. W. Campbell, *SERC Daresbury Laboratory EXCURV88 Program*, Daresbury, 1988.  
 [16] Anmerkung bei der Korrektur (14. Juli 1997): Eine zwischenzeitlich durchgeführte XAFS-Untersuchung zeigt, daß sich die lösliche Hydrogenase aus *Alcaligenes eutrophus* hinsichtlich des hier beschriebenen Verhaltens von anderen NiFe-Hydrogenasen unterscheidet (Z. Gu, J. Dong, C. B. Allan, S. B. Choudhury, R. Franco, J. J. G. Moura, I. Moura, J. LeGall, A. E. Przybyla, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, M. J. Axley, R. A. Scott, M. J. Maroney, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11155).

## Die Unterscheidung von Enantiomeren chiraler Moleküle in der Gasphase: Nachweis der chiralen Erkennung bei der Bildung von 1-Phenyl-1-propanol/2-Butanol-Clustern mit resonant erhöhter Multiphotonen-Ionisierungsspektroskopie\*\*

Susanna Piccirillo, Cesare Bosman, Daniela Toja, Anna Giardini-Guidoni, Marco Pierini, Anna Troiani und Maurizio Speranza\*

Die enantioselektive Komplexierung ist eine Standardmethode in der molekularen Erkennung. In kondensierter Phase können chirale Moleküle (M) mit chiralen Partnern (C) diastereomere Komplexe (MC) bilden, die auf elektrostatischen Wechselwirkungen kurzer Reichweite oder Orbital- oder auch sterischen Effekten basieren und die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften differieren. Diastereomere MC-Kristalle lassen sich durch Messungen des Schmelzpunktes, der Löslichkeit und des Dampfdruckes als auch durch Röntgenstrukturanalyse unterscheiden.<sup>[1]</sup> In Lösung können zur Unterscheidung der MC kalorimetrische, kolorimetrische,<sup>[2]</sup> spektroskopische und Transportgeschwindigkeitsmessungen durchgeführt werden, auch wenn die Bestimmung durch die Gegenwart des Lösungsmittels erschwert und gelegentlich sogar unmöglich sein kann.<sup>[2, 3]</sup>

Ein Weg, um diese unerwünschten Lösungsmittelleffekte zu umgehen und die intrinsischen Wechselwirkungen in diastereomeren MCs zu untersuchen, ist die keinesfalls einfache Untersuchung in der Gasphase. Die Massenspektrometrie wurde bereits zur Enantiomerenentrennung chiraler Ionen durch Komplexierung mit chiralen Wirten eingesetzt.<sup>[4]</sup> Die inhärente Einschränkung der Massenspektrometrie, Diastereomere oder Enantiomere nur anhand des Massenunterschiedes unterscheiden zu können, erfordert häufig den Einsatz von Isotopenmarkern, die mitunter die relative Stabilität der diastereomeren Ionen-Neutralteilchen-Komplexe verändern können.

[\*] Prof. M. Speranza, Dr. M. Pierini, Dr. A. Troiani  
 Facoltà di Farmacia  
 Dipartimento di Studi di Chimica e Tecnologia  
 delle Sostanze Biologicamente Attive  
 Università di Roma „La Sapienza“  
 P.le A. Moro 5, I-00185 Rom (Italien)  
 Telefax: Int. + 6/49913602  
 E-mail: speranza@axrma.uniroma1.it  
 D. Toja, Prof. A. Giardini  
 Dipartimento di Chimica  
 Università di Roma „La Sapienza“  
 Dr. S. Piccirillo, Dr. C. Bosman  
 Istituto Materiali Speciali, Tito Scalo (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert vom Ministero della Università della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). Professor F. Cacace, Professor F. Gasparri und Dr. M. Aschi danken wir für ihre Hilfe.

Enantiomere neutraler chiraler Moleküle in der Gasphase können durch hochauflösende Molekülspektroskopie ihrer MC-Komplexe mit chiralen Partnern unterschieden werden. Bisher gibt es jedoch nur eine einzige Arbeit über das laserinduzierte Fluoreszenz(LIF)-Anregungsspektrum eines einzelnen, strahlgeköhlten van-der-Waals-MC-Diastereomerenpaares.<sup>[5]</sup> Wir berichten hier über die erste Anwendung der resonant erhöhten Multiphotonen-Ionisierungsspektroskopie (REMPI) in Kombination mit der Flugzeitmassenspektrometrie (TOF),<sup>[6, 7]</sup> zur Unterscheidung von diastereomeren van-der-Waals-MC-Komplexen aus einer Überschallexpansion. Damit liegt die erste Untersuchung der fundamentalen Eigenschaften derartiger Komplexe auf mikroskopischem Niveau vor. Die Komplexe wurden durch Kombination eines geeigneten Chromophors, in diesem Fall (R)-(+)-1-Phenyl-1-propanol ( $P_R$ ), mit den Enantiomeren von 2-Butanol ( $B_R$  oder  $B_S$ ) hergestellt. Ihre MC-Komplexe ( $P_R B_R$  und  $P_R B_S$ ) zeigen erwartungsgemäß eine unterschiedliche spektrale Struktur, ausgeprägt im elektronischen Bandenursprung, ihrem Erscheinungspotential und jenen vibronischen Banden, die intermolekulare Schwingungen von  $P_R$  mit dem jeweiligen Partner ( $B_R$  oder  $B_S$ ) zugeordnet werden können.<sup>[8]</sup>

Die  $P_R B_R$ - und  $P_R B_S$ -Cluster wurden mit resonant erhöhten Multiphotonen-Ionisierung-Einfarbenexperimenten (1cREMPI) unterschieden, in denen der Komplex durch Absorption eines Photons der Frequenz  $\nu_1$  in einen diskreten angeregten Zustand  $S_1$  und nachfolgend durch die Absorption mehrerer anderer Photonen derselben Frequenz  $\nu_1$  in das Kontinuum angeregt wird. Die 1cREMPI-Spektren wurden erhalten, indem die TOF-Massenspektren von  $P_R B_R$  (oder  $P_R B_S$ ) als Funktion der überstrichenen Frequenz  $\nu$ , gemessen wurden. Das Erscheinungspotential von reinem  $P_R$  wurde in einem resonant erhöhten Zwei-Photonen-Ionisierung-Zweifarbexperiment (2cR2PI) gemessen. Darin wurde das Molekül mit einem Photon der konstanten Wellenlänge  $\nu_1$  in einen diskreten Zustand  $S_1$  angeregt und anschließend von einem zweiten Photon variabler Frequenz  $\nu_2$  ionisiert. Es wurde für die reine Substanz  $P_R$  ein Wert von  $9.01 \pm 0.01$  eV erhalten, der mit dem bei Raumtemperatur gemessenen Ionisierungspotential von Benzylalkohol (8.9 eV) übereinstimmt.<sup>[9]</sup>

Das 1cREMPI-Anregungsspektrum von reinem  $P_R$  wird durch das Bandenzentrum des elektronischen  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des Moleküls bei  $37\,577\text{ cm}^{-1}$  und zwei intensive, um 41 und  $47\text{ cm}^{-1}$  verschobene Peaks charakterisiert. Weitere intensive vibronische Übergänge wurden bei Verschiebungen um 530, 575, 581, 629, 772 und  $976\text{ cm}^{-1}$  relativ zum Ursprung beobachtet. Die Moden tiefer Frequenz wurden den Torsionsschwingungen des Ringsubstituenten zugeordnet. Die anderen intensiven Banden erscheinen bei Frequenzen, die typisch sind für Schwingungen des aromatischen Ringgerüsts und der Ethyl- und OH-Gruppen; sie konnten noch nicht vollständig zugeordnet werden.<sup>[10]</sup>

Abbildung 1 zeigt die 1cREMPI-Anregungsspektren der diastereomeren Paare  $P_R B_R$  und  $P_R B_S$  um ihre elektronischen Bandenzentren. Beide Cluster zeigen ein komplexes vibronisches Spektrum, das von zahlreichen Kopplungen der van-der-Waals-Schwingungen mit den tieffrequenten Moden der Partner herührt.<sup>[11, 12]</sup> Die Spektren sind relativ zum  $S_1 \leftarrow S_0$ -Zentrum des isolierten Moleküls  $P_R$  rotverschoben, was eine Erhöhung der Bindungsenergie des Clusters im  $S_1$ -Zustand relativ zu der im  $S_0$ -Zustand anzeigt. Der Unterschied in der Verschiebung der intensivsten, den elektronischen Bandenzentren der entsprechenden Clustern zugeordneten Banden beträgt  $13\text{ cm}^{-1}$ , wobei die Bandenverschiebung von  $P_R B_R - 79\text{ cm}^{-1}$  und die von  $P_R B_S - 92\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Dieser Unterschied spiegelt eine für  $P_R B_S$  kleinere  $S_1 \leftarrow S_0$ -Energiespalte als für  $P_R B_R$  wider. Das

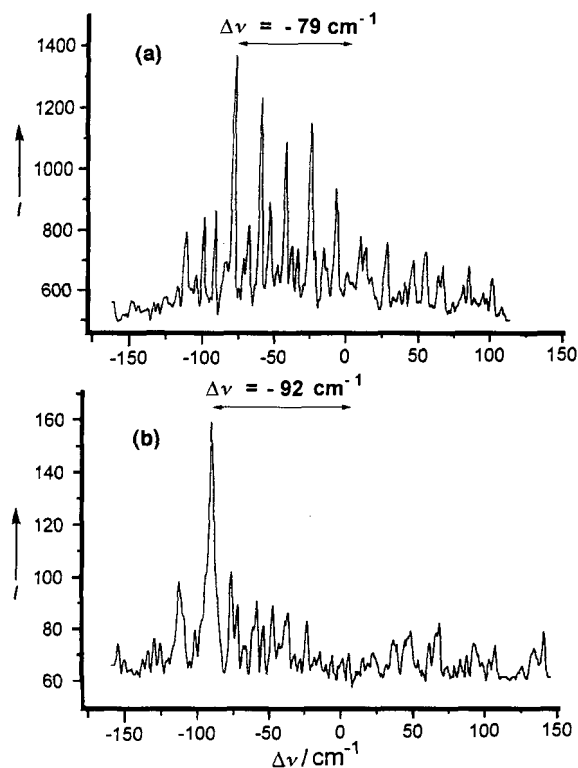


Abb. 1. 1cREMPI-Anregungsspektren der diastereomeren  $P_R B_R$ - (a) und  $P_R B_S$ -Cluster (b), aufgenommen bei  $m/z$  210 mit einem Gesamtdruck von  $2 \times 10^5$  Pa. Der Nullpunkt auf der Frequenzachse ist relativ zu dem elektronischen Bandenursprung des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Überganges von  $P_R$  bei  $37577 \text{ cm}^{-1}$  angegeben.  $I$  = Intensität (willkürliche Einheiten).

1cREMPI-Anregungsspektrum der Mischung mit dem Verhältnis  $[P_R B_R]/[P_R B_S] = 1$ , die durch die Komplexbildung von  $P_R$  mit racemischem 2-Butanol hergestellt wurde, ist im wesentlichen eine Überlagerung der Spektren der reinen  $P_R B_R$ - und  $P_R B_S$ -Cluster. Hatte sich das Gleichgewicht zwischen  $P_R B_R$  und  $P_R B_S$  jedoch nach Erhöhung des Gesamtdrucks von 2 auf  $5 \times 10^5$  Pa eingestellt, nahm die relative Intensität der  $P_R B_R$ -Banden zu, die der  $P_R B_S$ -Banden dagegen um etwa 7% ab.<sup>[13]</sup> Diese Beobachtungen bestätigen molekülmechanische Rechnungen, die eine größere Stabilität des Grundzustandes des homochiralen Komplexes  $P_R B_R$  gegenüber dem heterochiralen Komplex  $P_R B_S$  voraussagen.<sup>[14]</sup> Die Verkleinerung der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Energieslücke von  $P_R B_R$  zu  $P_R B_S$  deutet auf einen angeregten Zustand hin, bei dem der Stabilitätsunterschied der Cluster verschwindet oder sich sogar bezüglich des Grundzustandes umkehrt.

Abbildung 2 zeigt die gut reproduzierbaren 1cREMPI/TOF-Massenspektren der diastereomeren Komplexe  $P_R B_R$  (Abb. 2a) und  $P_R B_S$  (Abb. 2b), die bei einer festen Frequenz, der elektronischen Ursprungsfrequenz des zugehörigen Clusters (Abb. 1), aufgenommen wurden. Neben dem Molekülion  $[P_R B_R]^+$  ( $[P_R B_S]^+$ ) bei  $m/z$  210 zeigt das Spektrum die Bildung der Fragmente  $[P_R]^+$  ( $m/z$  136),  $[P_R B_R - C_2H_5]^+$  ( $[P_R B_S - C_2H_5]^+$ ) ( $m/z$  181) und  $[P_R - C_2H_5]^+$  ( $m/z$  107). Daß alle diese Spezies sowie  $P_R B_R$  ( $P_R B_S$ ) tatsächlich denselben Ursprung haben, wurde durch ihre identischen 1cREMPI-Anregungsmuster belegt.

Der charakteristische Unterschied zwischen den 1cREMPI/TOF-Massenspektren der Diastereomere  $P_R B_R$  und  $P_R B_S$  (Abb. 2a, b) liefert eine weitere Möglichkeit zu ihrer Unterscheidung. Im besonderen zeigt das Spektrum des homochiralen Clusters  $P_R B_R$  (Abb. 2a) ein Verhältnis von  $[P_R]^+ : [P_R B_R - C_2H_5]^+ : [P_R - C_2H_5]^+ : [P_R B_R]^+ = 0.6 : 2.5 : 0.7 : 1.0$ , das sich damit deutlich von dem des heterochiralen Clusters  $P_R B_S$

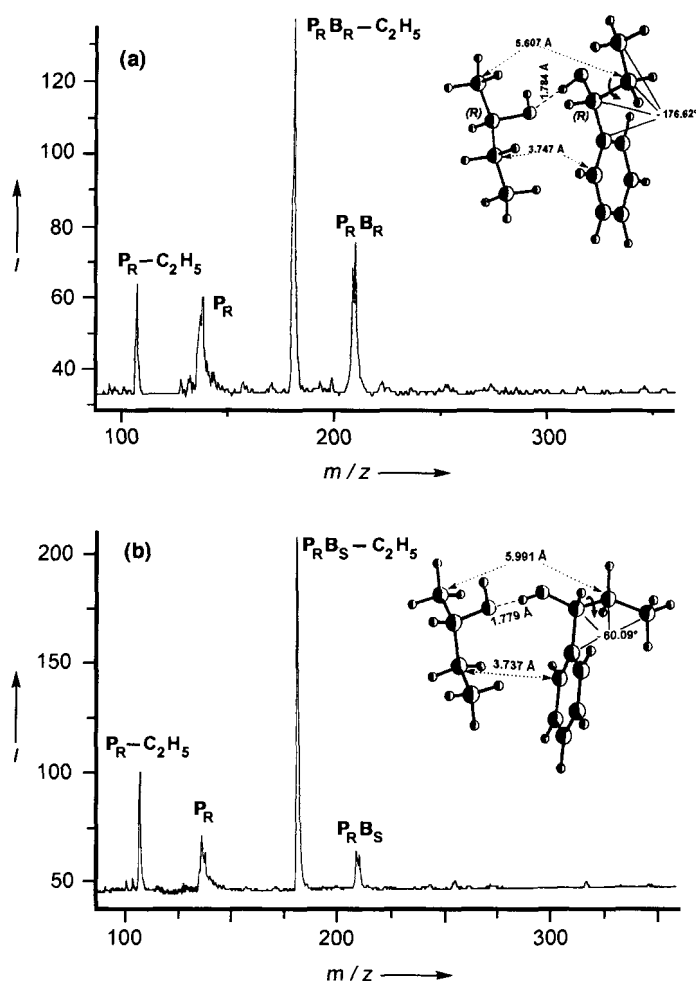


Abb. 2. 1cREMPI/TOF-Spektren der diastereomeren Cluster  $P_R B_R$  bei  $\lambda = 266.68 \text{ nm}$  (a) und  $P_R B_S$  bei  $\lambda = 266.77 \text{ nm}$  (b) bei einem Gesamtdruck von  $2 \times 10^5$  Pa. Die mit modifizierten molekülmechanischen Rechnungen (MMX) berechneten Grundzustandsstrukturen der  $P_R B_R$ - und  $P_R B_S$ -Cluster sind in (a) bzw. (b) abgebildet.

mit dem Verhältnis  $[P_R]^+ : [P_R B_S - C_2H_5]^+ : [P_R - C_2H_5]^+ : [P_R B_S]^+ = 1.4 : 9.7 : 3.2 : 1.0$  (Abb. 2b) unterscheidet. Die im Spektrum von  $P_R B_S$  stärker ausgeprägte Fragmentierung (93% ( $P_R B_S$ ) zu 79% ( $P_R B_R$ )) ist für die relativ geringe Intensität des 1cREMPI-Anregungsspektrums (vgl. Abb. 1a und 1b) verantwortlich und läßt den Schluß zu, daß, abgesehen von der durch  $P_R B_R$  etwas höheren absorbierten Energie,<sup>[15]</sup> die höherenergetischen dissoziativen Zustände im heterochiralen  $P_R B_S$  im selben 1cREMPI-Prozeß höher besetzt sind als im homochiralen  $P_R B_R$ .

Die REMPI/TOF-Technik wurde erstmals zur Unterscheidung von Enantiomeren neutraler chiraler Moleküle in der Gasphase eingesetzt. Der Nachweis der chiralen Erkennung basiert auf den außerordentlich gut reproduzierbaren Unterschieden in den Photoionisationsfragmentierungsmustern der diastereomeren Cluster, die durch Komplexbildung des chiralen Moleküls mit einem geeigneten chiralen Partner dargestellt wurden. Des weiteren beruht sie auf der relativ zum reinen Chromophor unterschiedlichen bathochromen Verschiebung des elektronischen Bandenzentrums. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß die anziehenden Wechselwirkungen innerhalb des Komplexes im angeregten Zustand stärker ausgeprägt sind als im Grundzustand. Unter Berücksichtigung der Stabilitätsreihenfolge  $P_R B_R > P_R B_S$  im Grundzustand führt die gegenüber dem  $P_R B_R$ -Cluster höhere Stabilisierung des  $P_R B_S$ -Clusters im  $S_1$ -Zustand

zu einer Nivellierung der Stabilitätsunterschiede im angeregten Zustand. Die Unterschiede in den Absorptionsfrequenzen der gasförmigen strahlgeköhlten Spezies wurden kürzlich zur Isotopenanreicherung genutzt.<sup>[16]</sup> Diese Arbeit zeigt, daß derselbe Ansatz, auf strahlgeköhlte diastereomere Cluster übertragen, auch zur Anreicherung eines Racemats an einem Enantiomer genutzt werden kann.

### Experimentelles

Der experimentelle Aufbau zur Bildung der van-der-Waals-Cluster und zu ihrer REMPI/TOF-Untersuchung wurde bereits beschrieben [7, 11, 17]. Die Diastereomerenpaare  $P_R B_8$  und  $P_S B_8$  wurden durch adiabatische Expansion eines Trägergases (Ar) und dem zugesetzten Alkohol (Aldrich Chemical Co.) durch eine auf 85 °C temperierte, gepulste 400-µm-Düse in einem Überschallstrahl erzeugt. Der Molekularstrahl gelangte durch eine 1-mm-Blende in die zweite Kammer, die mit einem TOF-Spektrometer ausgerüstet war. Das Lasersystem bestand aus einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 532$  nm), mit dem zwei Farbstofflaser gepumpt wurden. Die Frequenzen der Farbstoffe wurden verdoppelt und, sofern notwendig, mit der restlichen 1064-nm-Strahlung gemischt. Die durch REMPI in der TOF-Quelle gebildeten Ionen wurden nach 50 cm Flugstrecke massenaufgelöst mit einem Channeltron detektiert.

Eingegangen am 18. Dezember 1996,  
veränderte Fassung am 27. März 1997 [Z 9911]

**Stichworte:** Chiralität · Enantiomerentrennung · Laserspektroskopie · Massenspektrometrie · Molekulare Erkennung

- [1] A. Findlay, A. N. Campbell, *The Phase Rule and Its Applications*, Dover, New York, 1945, S. 136, S. 256.
- [2] Y. Kubo, S. Maeda, S. Tokita, M. Kubo, *Nature* **1996**, 382, 522.
- [3] Siehe beispielsweise: E. M. Arnett, S. P. Zingg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1221.
- [4] M. Sawada, Y. Takai, H. Yamada, S. Hirayama, T. Kaneda, T. Tanaka, K. Kamada, T. Mizooku, S. Takeuchi, K. Ueno, K. Hirose, Y. Tobe, K. Naemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7726, zit. Lit.
- [5] A. R. Al-Rabaa, E. Bréhéret, F. Lahmani, A. Zehnacker, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 237, 480.
- [6] B. Brutschy, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1567.
- [7] S. Piccirillo, M. Coreno, A. Giardini-Guidoni, G. Pizzella, M. Snels, R. Teghil, *J. Mol. Struct.* **1993**, 293, 197.
- [8] S. Piccirillo, D. Consalvo, M. Coreno, A. Giardini-Guidoni, S. Duin, P. Parneix, P. Brechignac, *Chem. Phys.* **1994**, 187, 97.
- [9] R. E. Ballard, J. Jones, E. Sutherland, D. Read, A. Inchley, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 311.
- [10] S. Piccirillo, A. Giardini-Guidoni, unveröffentlicht.
- [11] D. Consalvo, A. van der Avoird, S. Piccirillo, M. Coreno, A. Giardini-Guidoni, A. Mele, M. Snels, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 8398.
- [12] Durch Justierung der Expansionsparameter war es uns möglich, das Konzentrationsmaximum an Zweikörper- $P_R B_8$ - und  $P_S B_8$ -Clustern relativ zu höheren Addukten zu erhalten.
- [13] M. D. Brookes, D. J. Hughes, B. J. Howard, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5391.
- [14] Molekülmechanische Rechnungen wurden mit „automatic and systematic quasi-flexible docking processing“ (S. Alcaro, F. Gasparri, O. Incani, M. Pierini, C. Villani, *J. Comput. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht) und unter Anwendung des MMX-Kraftfeldes, wie es in der PC-Modell Software implementiert ist (PC Model Molecular Modeling Software, Serena Software, Box 3076, Bloomington, IN 17102-3076 (USA)), durchgeführt.
- [15] Der von  $P_R B_8$  absorbierte Energiebetrag ist um  $n 13 \text{ cm}^{-1}$  größer als der von  $P_S B_8$ , wobei  $n$  gleich der Zahl der absorbierten Photonen ist und  $13 \text{ cm}^{-1}$  die Rotverschiebung zwischen den beiden Clustern.
- [16] A. Giardini-Guidoni, E. Borsella, R. Fantoni, *Europhys. News* **1985**, 16, 2.
- [17] M. Coreno, S. Piccirillo, A. Giardini-Guidoni, A. Mele, A. Palleschi, P. Brechignac, P. Parneix, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 236, 580.

## Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup>: ein deltaedrisches Zintl-Ion, jetzt durch Festkörperreaktionen zugänglich \*\*

Virginie Queneau und Slavi C. Sevov\*

Alle bekannten deltaedrischen Hauptgruppencluster werden entweder durch Kristallisieren aus Lösungen oder durch direkte Synthese aus den Elementen, d. h. durch Festkörperreaktionen hergestellt. (Wir schließen Gasphasencluster aus, da diese strukturell nicht gut charakterisiert sind.) Die in Lösung synthetisierten Cluster gehören zur gut bekannten Klasse der Zintl-Ionen, zu der Anionen von Elementen der Gruppe 14 (Tetrel (Tt):  $Tt_9^{4-}$ ,  $Tt_9^{3-}$ ,  $Tt_5^{2-}$ ,  $Tt_{10}^{2-}$ , der Gruppe 15 (Pnictogene (Pn):  $Pn_2^{2-}$ ) sowie die gemischten Spezies  $Tt_2Pn_2^{2-}$ ,  $TrTt_3^{3-}$  und  $TrTt_3^{2-}$  (Tr = Element der Gruppe 13) gehören.<sup>[1-3]</sup> Diese Cluster entstehen, wenn die entsprechende Natrium- oder Kaliumlegierung (oder Mischungen dieser beiden) entweder in flüssigem Ammoniak oder Ethylendiamin – diese Lösungsmittel sind häufig mit 2,2,2-crypt<sup>[4]</sup> gemischt – gelöst werden. Die meisten dieser Cluster sind NMR-spektroskopisch in Lösung charakterisiert, d. h. die Zahl der Gerüstatome und der Ladungen ist bestimmt worden.<sup>[5]</sup> Wahrscheinlich findet die Clusterbildung während der Extraktion mit dem Lösungsmittel statt, da keiner dieser Cluster in den als Reaktanten verwendeten Legierungen vorhanden war.<sup>[2,6]</sup> Die Gruppe der durch Festkörperreaktionen zugänglichen Cluster ist hinsichtlich Clustergrößen und -ladungen vielfältiger und besteht hauptsächlich aus Clustern von Elementen der Gruppe 13, den Trielen (Tr):  $Tr_{11}^{7-}$ ,  $Tr_4^{8-}$ ,  $Tr_7^{7-}$ ,  $Tr_5^{9-}$ ,  $Tr_6^{8-}$ ,  $Tr_6^{6-}$ ,  $Tr_{12}(Tr)^{11-}$ ,  $Tr_{12}(Zn, Cd, Hg)^{12-}$ ,  $Tr_{10}(Zn)^{8-}$  und  $Tr_{10}(Ni, Pd, Pt)^{10-}$ , enthält aber auch einige Cluster von Elementen der Gruppen 14 ( $Tt_4^{4-}$ ), 15 ( $Bi_8^{3+}$ ,  $Bi_5^{3+}$ ,  $Bi_5^{5+}$ ) und 16 ( $Se_4^{2+}$  und  $Te_4^{2+}$ ).<sup>[2]</sup> Diese Cluster liegen in Feststoffen mit Alkalimetallionen als Gegenkationen (oder  $AlCl_4^-$  als Gegenanion) vor und werden durch direkte Synthese aus den entsprechenden Elementen hergestellt. Trotz der vielen verschiedenen deltaedrischen Cluster von Elementen dieser beiden Gruppen konnte bisher keiner sowohl durch Synthese in Lösung als auch durch Festkörperreaktionen hergestellt werden.

Mit  $Ge_9^{4-}$  haben wir nun die erste Verbindung erhalten, die eine Brücke zwischen beiden Gruppen schlägt. Bisher sind  $Ge_9^{4-}$ -Cluster strukturell nur im Salz  $[K^+ \cdot 222\text{-crypt}]_6 (Ge_9^{4-})$  charakterisiert worden, das durch Kristallisieren aus einer Lösung einer K-Ge-Legierung in Ethylendiamin erhalten wurde.<sup>[7]</sup> Die Zinn-substituierten isoelektronischen Cluster  $[Ge_{9-x}Sn_x]^{4-}$  ( $x = 1-8$ ) sind in Lösung auch <sup>119</sup>Sn-NMR-spektroskopisch charakterisiert worden.<sup>[5]</sup>

Übergangsmetallderivate dieser und ähnlicher deltaedrischer Zintl-Ionen sind ebenfalls bekannt. Dazu gehören der *closo*-Cluster  $[Tt_9Cr(CO)_3]^{4-}$  (Tt = Sn, Pb),  $Sn_6[Cr(CO)_5]_2^{6-}$  sowie der kürzlich synthetisierte Cluster  $[Ge_9Ni(PPh_3)_2]^{2-}$  mit einem zentralen Germaniumatom, die alle mit Alkalimetallionkryptaten als Gegenionen erhalten und strukturell charakterisiert werden konnten.<sup>[8]</sup> Auf ähnliche Weise konnten  $[Tt_9PtL_x]^{4-}$

[\*] Prof. S. C. Sevov, V. Queneau  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Notre Dame  
Notre Dame, IN 46556 (USA)  
Telefax: Int. +219/631-6652  
E-mail: ssevov@nd.edu

[\*\*] Wir danken Dr. Victor Young (University of Minnesota) für die Ausdauer bei der Aufnahme eines befriedigenden Datensatzes dieser schlecht beugenden Verbindung. Wir danken Dr. Jerry Ostenson (Iowa State University) für die magnetischen Messungen und Dr. John D. Corbett für Unterstützung bei den Festkörperreaktionen (Tantalgefäße). Diese Arbeit wurde von der Camille-und-Henry-Dreyfus-Foundation unterstützt.