

zu einer Nivellierung der Stabilitätsunterschiede im angeregten Zustand. Die Unterschiede in den Absorptionsfrequenzen der gasförmigen strahlgekühlten Spezies wurden kürzlich zur Isotopenanreicherung genutzt.^[16] Diese Arbeit zeigt, daß dieselbe Ansatz, auf strahlgekühlte 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 $P_R B_R$ und $P_R B_S$ 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 gelangt 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- $P_R B_R$ - und $P_R B_S$ -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. Gasparrini, 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 $P_R B_R$ absorbierte Energiebetrag ist um n 13 cm⁻¹ größer als der von $P_R B_S$, wobei n gleich der Zahl der absorbierten Photonen ist und 13 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.

Ge⁴⁻: 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 den Anionen von Elementen der Gruppe 14 (Tetrale (Tt): Tt⁴⁻, Tt₉³⁻, Tt₅²⁻, Tt₁₀¹⁻, der Gruppe 15 (Pnictogene (Pn): Pn²⁻) sowie die gemischten Spezies Tt₂Pn²⁻, TrTt₈³⁻ und TrTt₉¹⁻ (Tr = Element der Gruppe 13) gehören.^[1-3] 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^[4] 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.^[5] Wahrscheinlich findet die Clusterbildung während der Extraktion mit dem Lösungsmittel statt, da keiner dieser Cluster in den als Reaktanten verwendeten Legierungen vorhanden war.^[2, 6] 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): Tr₁₁⁷⁻, Tr₄⁸⁻, Tr₅⁷⁻, Tr₆⁹⁻, Tr₆⁶⁻, Tr₁₂(Tr)¹¹⁻, Tr₁₂ (Zn, Cd, Hg)¹²⁻, Tr₁₀(Zn)⁸⁻ und Tr₁₀(Ni, Pd, Pt)¹⁰⁻, enthält aber auch einige Cluster von Elementen der Gruppen 14 (Tt₄⁴⁻), 15 (Bi₂⁺, Bi₅³⁺, Bi₉⁵⁺) und 16 (Se₄²⁺ und Te₄²⁺).^[2] Diese Cluster liegen in Feststoffen mit Alkalimetallionen als Gegenkationen (oder AlCl₄⁻ 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 Ge⁴⁻ haben wir nun die erste Verbindung erhalten, die eine Brücke zwischen beiden Gruppen schlägt. Bisher sind Ge⁴⁻-Cluster strukturell nur im Salz [K⁺-222-crypt]₆ (Ge⁴⁻-Ge²⁻) charakterisiert worden, das durch Kristallisieren aus einer Lösung einer K-Ge-Legierung in Ethylendiamin erhalten wurde.^[7] Die Zinn-substituierten isoelektronischen Cluster [Ge_{9-x}Sn]⁴⁻ ($x = 1-8$) sind in Lösung auch ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch charakterisiert worden.^[5]

Übergangsmetallderivate dieser und ähnlicher deltaedrischer Zintl-Ionen sind ebenfalls bekannt. Dazu gehören der *closos*-Cluster [Tt₉Cr(CO)₃]⁴⁻ (Tt = Sn, Pb), Sn₆[Cr(CO)₅]₆²⁻ sowie der kürzlich synthetisierte Cluster [Ge₉Ni(PPh₃)₂]²⁻ mit einem zentralen Germaniumatom, die alle mit Alkalimetallionenkryptaten als Gegenionen erhalten und strukturell charakterisiert werden konnten.^[8] Auf ähnliche Weise könnten [Tt₉PtL_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 (Tantalgefäß). Diese Arbeit wurde von der Camille- und Henry-Dreyfus-Foundation unterstützt.

(Tt = Sn, Pb, L = Ligand) ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-spektroskopisch in Lösung charakterisiert werden.^[9]

Wir konnten jetzt Cs_4Ge_9 und das isostrukturelle Rb_4Ge_9 durch direkte Synthese aus den Elementen (siehe *Experimentelles*) herstellen. Diese „reinen“ Feststoffe^[10] enthalten den „hackten“ Ge_9^{4-} -Cluster. Ge_9^{4-} ist der erste deltaedrische Cluster der Tetrade, der seit der Synthese von Tt_4^{4-} in A_4Tt_4 ^[11] (A = Alkalimetall) vor mehr als vierzig Jahren hergestellt wurde. Unsere Versuche, ähnliche A_4Ge_9 -Verbindungen mit Natrium oder Kalium herzustellen, waren nicht erfolgreich. Dies stützt die Hypothese, daß die als Reaktanten in Lösungssynthesen (traditionell Legierungen mit den leichten Alkalimetallen) verwendeten Legierungen die Cluster nicht enthalten.

Die Struktur von Cs_4Ge_9 (Abb. 1) konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (siehe *Experimentelles*). Die Verbindung kristallisiert in der seltenen, nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P4_1$ und enthält die vier

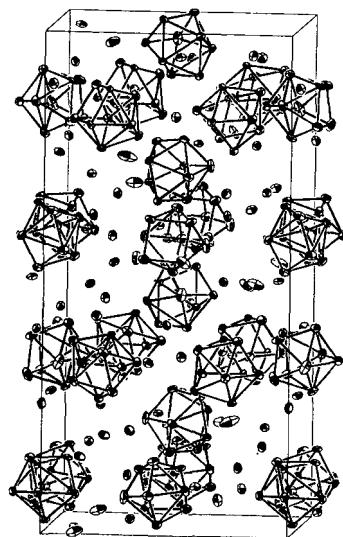


Abb. 1. Ansicht der tetragonalen Elementarzelle von Cs_4Ge_9 (die c -Achse verläuft senkrecht). Die Germaniumcluster sind mit ihren Ge-Ge-Bindungen dargestellt, die Caesiumionen hingegen isoliert. Die Schwingungsellipsoide aller Atome sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

kristallographisch verschiedenen, aber ansonsten sehr ähnlichen Ge_9^{4-} -Cluster A, B, C und D. In der Struktur liegen offene Schichten vor, die aus den Clustern A, B und C bestehen, welche sich senkrecht zur c -Achse ungefähr auf den Positionen $z = \frac{1}{12}, \frac{4}{12}, \frac{7}{12}$ und $\frac{10}{12}$ befinden. Diese Schichten und die Cluster D, die entlang der 4_1 -Schraubenachse ungefähr bei $z = \frac{5}{24}, \frac{11}{24}, \frac{17}{24}$ und $\frac{23}{24}$ zentriert sind (die Achse liegt in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$), wechseln einander ab. Die Cluster sind durch die großen Caesiumionen, die sich innerhalb und zwischen den Schichten befinden, klar voneinander getrennt. Diese Kationen überdachen Dreiecks- und Quadratflächen der Cluster; sie verbrücken auch einige Kanten und „überdachen“ einige Spitzen. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Clustern beträgt $3.956(8)$ Å.

Alle vier Cluster sind einfach überdachte quadratische Antiprismen. Die Numerierung dient der Zuordnung der Atome in Tabelle 1. Die Stöchiometrie der

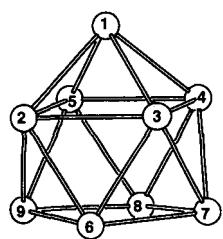


Abb. 2. Ansicht eines der vier kristallographisch verschiedenen Ge_9^{4-} -Cluster (Cluster A). Alle vier Cluster sind einfach überdachte quadratische Antiprismen. Die Numerierung dient der Zuordnung der Atome in Tabelle 1. Die Stöchiometrie der

Tabelle 1. Wichtige Ge-Ge-Abstände innerhalb der vier verschiedenen Cluster in Cs_4Ge_9 (bei 173 K) und von Ge_9^{4-} in $[\text{K}^+ \text{-} 222\text{-crypt}]_6(\text{Ge}_9^{4-})(\text{Ge}_9^{2-})$ [7]. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 2 zu entnehmen.

Atom1-Atom2	Cluster A	Cluster B	Cluster C	Cluster D	Ge_9^{4-} aus [7]
Ge1-Ge2	2.566(8)	2.522(8)	2.553(9)	2.585(8)	2.544(6)
Ge3	2.560(9)	2.556(8)	2.563(9)	2.591(8)	2.560(6)
Ge4	2.582(9)	2.591(9)	2.575(9)	2.575(8)	2.569(7)
Ge5	2.609(9)	2.588(9)	2.565(8)	2.577(8)	2.578(6)
Ge2-Ge3	2.876(8)	2.997(8)	3.008(11)	2.991(8)	2.962(7)
Ge5	2.777(8)	2.817(8)	2.744(9)	2.701(8)	2.703(6)
Ge6	2.556(8)	2.560(8)	2.560(9)	2.579(9)	2.585(6)
Ge9	2.604(8)	2.590(8)	2.590(9)	2.568(8)	2.538(7)
Ge3-Ge4	2.823(9)	2.770(8)	2.717(9)	2.763(8)	2.764(6)
Ge6	2.550(8)	2.584(9)	2.544(10)	2.601(9)	2.583(5)
Ge7	2.568(9)	2.586(8)	2.561(10)	2.584(9)	2.561(6)
Ge4-Ge5	2.825(9)	2.808(8)	2.866(9)	2.803(8)	2.799(6)
Ge7	2.609(9)	2.658(8)	2.637(9)	2.592(8)	2.646(6)
Ge8	2.597(9)	2.593(9)	2.581(9)	2.588(8)	2.590(5)
Ge5-Ge8	2.593(9)	2.582(9)	2.534(9)	2.590(8)	2.601(6)
Ge9	2.638(8)	2.638(8)	2.630(8)	2.631(8)	2.659(5)
Ge6-Ge7	2.609(9)	2.596(8)	2.544(10)	2.619(9)	2.561(7)
Ge9	2.618(8)	2.591(8)	2.574(9)	2.588(8)	2.557(6)
Ge7-Ge8	2.579(9)	2.591(9)	2.611(10)	2.589(8)	2.562(7)
Ge8-Ge9	2.600(8)	2.550(8)	2.571(9)	2.605(8)	2.533(7)
Ge6-Ge8	3.730(8)	3.715(8)	3.841(10)	3.802(8)	3.638(7)
Ge7-Ge9	3.624(8)	3.581(8)	3.410(10)	3.543(8)	3.580(7)

Verbindungen und die Tatsache, daß sie elektrisch neutral sind (siehe unten), d. h., daß es sich um Zintl-Phasen handelt, weisen darauf hin, daß jeder Cluster vierfach negativ geladen ist. Dies stimmt auch mit den Wade-Regeln^[12] überein, nach denen für derartige *nido*-Cluster eine Ladung von -4 vorausgesagt wird. Weiterhin sind die HOMO-LUMO-Abstände der vier Cluster Extended-Hückel-Rechnungen mit 40 Elektronen (entspricht der Ladung -4) zufolge einander sehr ähnlich (2.88, 2.91, 2.91, 3.18 eV).

Die Geometrie der vier Cluster ist nahezu dieselbe wie die der Ge_9^{4-} -Cluster in den K-crypt-Salzen.^[7] Die Bindungsängen der letztgenannten sind zum Vergleich in Tabelle 1 aufgeführt. Häufig kann nicht eindeutig zwischen einem *closo*-Cluster mit neun Atomen, einem dreifach überdachten trigonalen Prisma, und einem *nido*-Cluster derselben Atomzahl, einem einfach überdachten quadratischen Antiprisma, unterschieden werden. Den Bindungsängen zufolge sind die vier Cluster unserer Verbindungen aber zweifellos *nido*-Polyeder. Die Diagonalen der quadratischen Grundflächen (Ge6-Ge8 und Ge7-Ge9 in Tabelle 1), die potentielle Höhen in eventuell vorliegenden trigonalen Prismen sind, sind deutlich länger als die „existierenden“ Höhen (Ge3-Ge4, Ge2-Ge5 bzw. Ge2-Ge3, Ge4-Ge4). Die Ähnlichkeiten der Formen und Abstände zwischen den vier Clustern von Cs_4Ge_9 und dem von $[\text{K}^+ \text{-} 222\text{-crypt}]_6(\text{Ge}_9^{4-})(\text{Ge}_9^{2-})$ stützen die Annahme, daß es sich bei letzterem tatsächlich um Ge_9^{4-} handelt. Dies steht in Gegensatz zu einem kürzlich gemachten Postulat, wonach die zwei Cluster im crypt-Salz als Ge_9^{3-} zu formulieren sind, ähnlich wie die kürzlich entdeckten Sn_9^{3-} - und Pb_9^{3-} -Cluster in $[\text{K}^+ \text{-} 222\text{-crypt}]_6(\text{Sn}_9^{3-})(\text{Sn}_9^{3-})$ bzw. $[\text{K}^+ \text{-} 222\text{-crypt}]_6(\text{Pb}_9^{3-})(\text{Pb}_9^{3-})$ sowie Ge_9^{3-} in $[\text{K}^+ \text{-} 222\text{-crypt}]_3(\text{PPh}_3)_3(\text{Ge}_9^{3-})$ und $[\text{K}^+ \text{-} 222\text{-crypt}]_3(\text{Ge}_9^{3-})$.^[13]

Cs_4Ge_9 ist von seiner magnetischen Suszeptibilität (temperaturabhängig und nahe 0, siehe *Experimentelles*) sowie von seinem Äußeren her (semitransparent, rubinrot) ein Halbleiter (oder ein Isolator).

Die bekannten Cs-Ge- und Rb-Ge-Phasendiagramme sind besonders in Bereichen mit hohen Alkalimetallgehalten nicht eindeutig.^[14] Es liegen widersprüchliche Berichte hinsichtlich der Zahl von Cs-Ge- und Rb-Ge-Verbindungen vor. In jedem Phasendiagramm wird das Vorliegen von drei möglichen Stö-

chiometrien, A_3Ge , A_3Ge_2 und AGe_4 ($A = Rb$, Cs) postuliert, aber nur $CsGe$ und $RbGe$ sind strukturell charakterisiert worden. Die Verbindungen mit der bezogen auf die neuen Verbindungen A_4Ge_9 (30.8 Atom-% Alkalimetall) ähnlichsten Stöchiometrien sind AGe_4 (20 Atom-% Alkalimetall), wobei die Caesiumverbindung bei 990 °C und die Rubidiumverbindung bei 1110 °C schmelzen.

Das Fehlen großer, nackter Cluster von Elementen der Gruppe 14 im Festkörper könnte mit dem Verhältnis von Atomzahl zu Ladung erklärt werden. Den Wade-Regeln zufolge haben deltaedrische Cluster dieser Gruppe die Ladungen –2, –4 und –6, wenn *closo*-, *nido*- bzw. *arachno*-Gerüste vorliegen. Die Ladungen hängen dabei nicht von der Zahl der Gerüstatome des Clusters ab. Die zum Ladungsausgleich benötigten Kationen könnten daher zur gegenseitigen Abschirmung großer Cluster nicht ausreichen. Dies trifft besonders für die kleineren Alkalimetallionen wie Natrium und Kalium zu, die traditionell als Gegenionen verwendet werden. Der Effekt wird noch ausgeprägter, wenn die schwersten Elemente der Gruppe, Zinn und Blei, vorliegen, was zu noch größeren Clustern führt. In den crypt-Salzen reicht die Bildung des Alkalimetallkryptats aus, um die Cluster ausreichend weit voneinander zu separieren. Die neuen Verbindungen sind daher wahrscheinlich das Resultat der Kombination großer Kationen (Caesium und Rubidium) und Cluster mit dem kleinen Germanium. Trotz der relativ großen Zahl an Gerüstatomen und der relativ geringen negativen Ladung von –4 sind die Cluster klein genug, um von vier großen Kationen separiert werden zu können.

Experimentelles

Synthese: Rubinrotes, semitransparentes Cs_4Ge_9 , an dem auch die Strukturbestimmung durchgeführt wurde, wurde ursprünglich durch Reaktion von Cs, Na, Al und Ge erhalten, die in einem Atomverhältnis von 4:1:1:10 in Niobgefäß gefüllt wurden, welche abgeschmolzen und in evakuierte Quarzampullen gebracht wurden. Die Mischung wurde fünf Tage auf 800 °C erhitzt, worauf man den Ofen mit einer Geschwindigkeit von 5 °C⁻¹ abkühlen ließ. Nachdem die Stöchiometrie der Verbindung durch Einkristalldiffraktometrie bestimmt worden war, wurde einphasiges Cs_4Ge_9 (≥ 97% nach Guinier-Pulveraufnahmen) durch einstündiges Erhitzen einer stöchiometrischen Mischung der Elemente (in Tantalgefäßen) auf 800 °C, Abschrecken mit kaltem Wasser und zwölfständigem Tempern bei 300 °C synthetisiert. Rb_4Ge_9 (rubinrot, semitransparent, $a = 15.154(8)$, $c = 30.82(4)$ Å, aus 13 Reflexen; die Verbindung beugte extrem schlecht) wurde auf ähnliche Weise hergestellt.

Strukturbestimmung: Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-System mit monochromatisierter $Mo_K\alpha$ -Strahlung bei 173 K ($2\theta_{max} = 45^\circ$) an einem Einkristall mit den Abmessungen $0.15 \times 0.08 \times 0.08$ mm³ gesammelt. Eine Absorptionskorrektur wurde mit semiempirischen Methoden eingeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 für alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung von SHELXTL-V-5.0 konvergierte mit $R1 = 0.064$ für 5128 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma I$ ($R1/wR2 = 0.093/0.189$ für 6475 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma I$) und 469 Parametern. Kristalldaten: Cs_4Ge_9 , tetragonal, $P4_1$, $a = 15.5074(5)$, $b = 31.3997(9)$ Å, $V = 755.10(6)$ Å³, $Z = 16$, $\rho_{ber.} = 4.17$ g cm⁻³, $\mu = 215.73$ cm⁻¹. Die Verbindung beugte sehr schlecht. Datensätze, die auf dem Siemens-Diffraktometer von drei verschiedenen Kristallen erhalten wurden, wiesen sehr niedrige Verhältnisse von beobachteten zu gemessenen Reflexen auf. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406486 angefordert werden.

Magnetische Messungen: Die Magnetisierung wurde an 25 mg einer Probe Cs_4Ge_9 gemessen, das in nahezu 100% Ausbeute erhalten worden war. Das Magnetfeld betrug 3 T zwischen 6 und 295 K (Quantum-Design-MPMS-Squid-Magnetometer). Die Rohdaten, korrigiert um die Suszeptibilität der Aufhängung und den Diamagnetismus des Ionengerüsts (vier Cs^{+} -plus neun Ge^{4+} -Ionen) lagen zwischen –3.79 und -3.74×10^{-4} emu mol⁻¹. Es wurde um den durch die Larmor-Präzession der delokalisierten Elektronenpaare in den Clusterorbitalen hervorgerufenen Diamagnetismus korrigiert (-3.0×10^{-4} emu mol⁻¹ [15]). Die nach diesen Korrekturen erhaltenen Suszeptibilitätswerte fluktuieren fast nicht und liegen zwischen -7.9×10^{-5} und 4.6×10^{-5} emu mol⁻¹.

Eingegangen am 10. Februar 1997 [Z 10096]

Stichworte: Caesium · Cluster · Germanium · Festkörperstrukturen · Zintl-Phasen

- [1] Die Verwendung der Bezeichnungen Triole, Tetraole und Pentole oder Pnictogene ist von der Commission of Nomenclature of Inorganic Chemistry in the Inorganic Chemistry Division der IUPAC vorgeschlagen worden: B. P. Block, W. H. Powell, W. Conard Fernelius, *Inorganic Chemical Nomenclature: Principles and Practice*, American Chemical Society, Washington, DC, 1990, S. 24.
- [2] J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* 1997, 87, 157.
- [3] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* 1985, 85, 383, zit. Lit.
- [4] 2,2,2-crypt ist eine Abkürzung für 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [5] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor, P. Pykkö, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 1535, zit. Lit.
- [6] Nach unserem Wissen sind bisher keine systematischen Untersuchungen der als Reaktanten verwendeten Legierungen publiziert worden. Kummer und Diehl (D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* 1970, 82, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1970, 9, 895) berichteten über Mischungen unidentifizierter Phasen und Zinnmetall in einer Na-Sn-Legierung.
- [7] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 7163.
- [8] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8704; B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 937; B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* 1993, 105, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 297; D. R. Gardner, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *ibid.* 1996, 108, 3032 bzw. 1996, 35, 2852.
- [9] F. Teixidor, M. L. Luetkens, Jr., R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 149.
- [10] „Rein“ (neat) wird hier im Sinne Corbetts verwendet (J. D. Corbett in Lit. [2]) und dient der Unterscheidung von Feststoffen, die durch Festkörperreaktionen und solchen, die durch Kristallisation aus Lösungen erhalten werden.
- [11] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 1953, 6, 197; Auf Seite 265 im Lehrbuch von Cotton und Wilkinson (F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 5. Aufl., 1988) entsteht irrtümlich der Eindruck, Na_4Pb_9 und Na_2Sn_5 seien bekannt und strukturell charakterisiert. Die einzigen bekannten Pb_9^{4-} - und Sn_5^{2-} -Ionen finden sich in $[K^{+}-222\text{-crypt}]_3K Pb_9$ (J. Cambell, D. A. Dixon, H. P. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 5798) bzw. $[Na^{+}-222\text{-crypt}]_2Sn_5$ (P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 903).
- [12] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1976, 18, 1.
- [13] T. F. Fässler, M. Z. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996, 622, 837; V. Angilella, C. Belin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 203; C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New J. Chem.* 1991, 15, 931; T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 5380.
- [14] M. E. Drits, V. F. Potemkin, L. L. Zusman, *Inorg. Mater.* 1982, 18, 969; A. N. Orlov, K. A. Chuntonov, L. Z. Melkhov, A. A. Semyannikov, *Russ. Metall. (Eng. Transl.)* 1987, 6, 176; in *Binary Alloy Phase Diagrams* (Hrsg.: T. B. Massalski), ASM International, Materials Park, Ohio, 1990, ist der Bereich, über den keine zuverlässigen Aussagen gemacht werden können, irrtümlich auf der Germanium-reichen statt auf der Caesium-reichen Seite gezeigt.
- [15] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Reinhart and Wilson, Philadelphia, 1976, S. 649.

Palladiumkatalysierte regioselektive Mono- und Diarylierung von 2-Phenylphenolen und Naphthalolen mit Arylhalogeniden**

Tetsuya Satoh, Yuichiro Kawamura, Masahiro Miura* und Masakatsu Nomura

Die palladiumkatalysierten Substitutionsreaktionen von Arylhalogeniden und ihren Synthesäquivalenten, z. B. den Aryltriflaten, sind zur Herstellung von substituierten Arenen sehr wertvoll. Bei diesen Reaktionen treten als Zwischenstufen

[*] Prof. Dr. M. Miura, T. Satoh, Y. Kawamura, Prof. Dr. M. Nomura
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)
Telefax: Int. + 81/6-879-7362
E-mail: miura@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

[**] Wir danken Frau Y. Miyaji von der instrumentellen Analytik der Osaka University für ihre Hilfe bei den NMR-Messungen.