

SHELXTL-Programmpaket durchgeführt.^[25] Alle Wasserstoffatome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. 114 Variable wurden mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate und anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome und mit isotropen für Wasserstoffatome verfeinert. Die abschließenden R -Werte waren $R_F = 0.024$ für $F > 4\sigma(F)$ und 0.027 für alle Daten, GOF (F) = 1.167. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407222 angefordert werden. Die Patentnummer für $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ lautet 9700705.

Eingegangen am 4. Juli 1997 [Z10637]

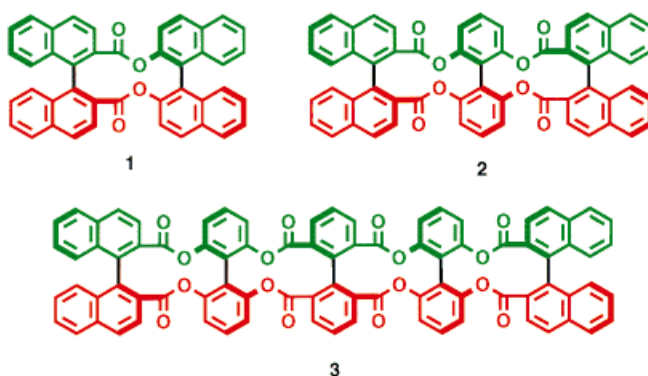
Stichwörter: Germanium • Festkörperstrukturen • Mikroporosität • Zeolithanaloga

- [1] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**.
- [2] *Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites, Principle and Practice* (Hrsg.: W. H. Flank) ACS Symp. Ser. **1980**, 135.
- [3] *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Vol. 84* (Hrsg.: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich), Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [4] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
- [5] G. D. Stucky, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, 40.
- [6] S. J. Weigel, J. C. Gabriel, E. Gutierrez Puebla, A. Monge Bravo, N. J. Henson, L. M. Bull, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2427.
- [7] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 108, 1146.
- [8] R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, A. K. Cheetham, A. V. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1266.
- [9] Q. Gao, S. Li, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1465.
- [10] Q. Huo, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1391.
- [11] J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 606.
- [12] M. P. Attfield, R. E. Morris, E. Gutiérrez Puebla, A. Monge Bravo, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 843.
- [13] M. A. Roberts, A. N. Fitch, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52, 1209.
- [14] J. Cheng, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 483.
- [15] S. Feng, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 462.
- [16] S. Feng, M. Tsai, S. P. Szu, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 468.
- [17] S. Feng, M. Tsai, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 388.
- [18] B. Bialek, V. Gramlich, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 67.
- [19] M. A. Roberts, A. N. Fitch, A. V. Chadwick, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 1353.
- [20] M. A. Roberts, A. N. Fitch, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 378.
- [21] J. Cheng, R. Xu, G. Yang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1537.
- [22] R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hurthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 808.
- [23] N. Ingri, G. Lundgren, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 590.
- [24] W. L. Roth, F. Reidinger, S. J. La Placa, *Superionic Conductors*, Plenum Press, New York, **1976**.
- [25] SHELXTL, Siemens Energy & Automation Inc., Analytical Instrumentation, **1990**.

Doppelhelicale Oligoester: chirale Verdrillung zweier aromatischer Esterketten

Kyoko Nozaki,* Takakiyo Terakawa,
Hidemasa Takaya† und Tamejiro Hiyama

Doppelhelicale Strukturen werden in der Natur häufig angetroffen, und auch künstliche doppelhelicale Moleküle finden Interesse. So bauten Lehn und Mitarbeiter 1991 ein doppelhelicales Gerüst auf, indem sie die Koordination der Stickstoffatome zweier Ketten an Kupferionen nutzten.^[1] Ein weiteres Beispiel sind die zwei durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Ketten eines Oligopeptids.^[2] Im Unterschied zu derartigen, selbstorganisierten Verbindungen sind kovalente Bindungen bei der Herstellung solcher Verbindungen seltener anzutreffen. Wir berichten hier über die Herstellung der Oligoester **2** und **3**. In diesen Verbindungen sind

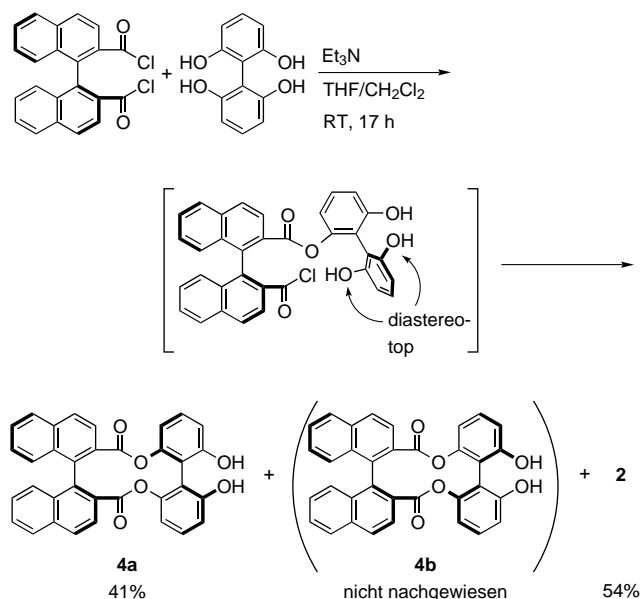


jeweils Biphenylgruppen sandwichartig zwischen zwei chiralen Binaphthyleinheiten eingebettet. Durch diese „chirale Verdrillung“ werden die ursprünglich achiralen Biphenylgruppen in der gleichen absoluten Konfiguration fixiert, in der die Binaphthylgruppen an beiden Enden vorliegen. Als Konsequenz werden die beiden Oligoesterketten eines Moleküls (grün und rot in **1–3**) so verdreht, daß sie eine Doppelhelix bilden.^[3]

Zur Synthese wurde zunächst (*S*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäuredichlorid mit Biphenyl-2,2',6,6'-tetrol umgesetzt (Schema 1), wobei das 1:1-Kupplungsprodukt **4a** und das 2:1-Produkt **2** in 41 bzw. 54% Ausbeute erhalten wurden. Bemerkenswerterweise wurde von den beiden möglichen Diastereomeren **4a** und **4b** nur **4a** erhalten. Biphenyl-2,2',6,6'-tetrol selbst ist ein achirales Molekül. Nach der ersten Veresterung der 2-Hydroxygruppe sind die beiden Hydroxygruppen in der 2'- und der 6'-Position diastereotop. Der zweite Veresterungsschritt verläuft daher ausschließlich an einer der beiden zugänglichen Gruppen.

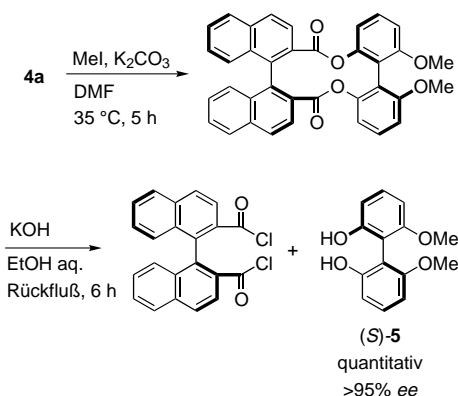
Die absolute Konfiguration der Biphenyleinheit wurde folgendermaßen aufgeklärt: Die beiden Hydroxygruppen von **4a** wurden als Methylether geschützt, und dann wurde die

[*] Dr. K. Nozaki, T. Terakawa, Prof. Dr. H. Takaya†, Prof. Dr. T. Hiyama
Department of Material Chemistry
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto, 606-01 (Japan)
Telefax: Int. + 75/761-8846
E-mail: nozaki@npc05.kuic.kyoto-u.ac.jp



Schema 1.

Verbindung zu 2,2'-Dimethoxybiphenyl-6,6'-diol **5** und 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure hydrolysiert (Schema 2). Der Enantiomerenüberschuß von **5** wurde per HPLC an einer chiralen Säule zu >95 % bestimmt. Durch Vergleich des



Schema 2.

Drehwerts von **5** mit Literaturangaben^[4] wurde dieser Verbindung die absolute Konfiguration *S* zugeordnet. Das bedeutet, daß die absolute Konfiguration der Biphenylgruppe durch die der Binaphthylgruppe kontrolliert wird. Die 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure konnte ohne Racemisierung zurückgewonnen werden. Die hier gezeigte Methode ist somit eine neue Syntheseroute zu optisch aktiven Biphenylderivaten.^[5]

Auch das folgende Experiment legt nahe, daß die Biphenylgruppe in solchen cyclischen Estern bevorzugt die gleiche absolute Konfiguration einnimmt wie die Binaphthylgruppe. Die Kondensation von (*S*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol mit (*S*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäuredichlorid lieferte den cyclischen Ester **1** als einziges Produkt in 92 % Ausbeute, während aus (*R*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol und (*S*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäuredichlorid ein komplexes Produktgemisch erhalten wurde. Außerdem berichteten Miyano und Mitarbeiter

über die asymmetrische Synthese einer Biphenyleinheit.^[6] Dabei wurden zwei Benzoessäurederivate über Esterbindungen mit (*R*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol verknüpft und anschließend die beiden Phenylringe an ihren 2-Positionen miteinander verbunden, wobei eine (*R*)-Biphenylgruppe entstand.^[7,8] Im 1:2-Kondensationsprodukt **2** (Schema 1) ist eine Biphenylgruppe sandwichartig zwischen den beiden Binaphthyleinheiten eingebettet. Es wurde nur ein Diastereomer gebildet. Die zentrale Biphenyleinheit ist nach dem obigen Ergebnis *S*-konfiguriert. Ein optimiertes Kalottenmodell des Oligoesters **2** ist in Abbildung 1 gezeigt. In diesem Modell bilden je eine

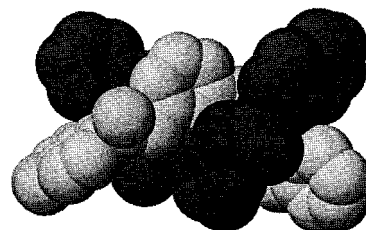
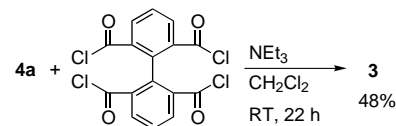


Abb. 1. Ein mit dem Kraftfeld MM2 (CACHESystem) optimiertes Modell von **2**. Eine Esterkette, „Naphthyl-C(=O)OC₆H₄OC(=O)-naphthyl“, ist hellgrau, die andere dunkelgrau gezeichnet. Beide Ketten zusammen bilden eine doppelhelicale Struktur.

hellgrau bzw. dunkelgrau dargestellte Esterkette zusammen die Doppelhelix-Struktur. Die beiden Ketten sind durch die kovalente Bindung zwischen den beiden Benzolringen jeder Biaryleinheit miteinander verbunden.

Der verlängerte Biphenylester **3** wurde aus **4a** und Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarbonsäuretetraclorid synthetisiert (Schema 3). Abermals wurde nur ein Kupplungsprodukt erhalten.



Schema 3.

Dem Produkt konnte die Struktur des aromatischen Oligoesters **3** mit drei *S*-konfigurierten Biphenyl- und zwei Binaphthylgruppen zugeordnet werden.

Die spezifischen Drehwerte der Ester **1–3** [α]_D ($c = 0.01 \text{ g mL}^{-1}$) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Je mehr Biphenyleinheiten sich im Molekül befinden, desto höhere Drehwerte resultieren. Diese Zunahme der Drehwerte kann den doppelhelicalen Strukturen von **1–3** zugeschrieben werden. Die CD-Absorption der Biaryleinheiten bei 250–260 nm erhöht

Tabelle 1. Drehwerte und CD-spektroskopische Daten der Oligoester **1–3**.

Ester	Zahl der Biphenyleinheiten	[α] _D ²⁵	CD ^[c]	
			λ_{max}	ϵ_{max}
1	0	– 553 ^[a]	260	2
2	1	– 589 ^[a]	254	– 131
3 ^[d]	3	– 821 ^[b]	252	– 286

[a] $c = 1.00$ in CHCl_3 . [b] $c = 1.00$ in CH_2Cl_2 . [c] $2.05 \times 10^{-5} \text{ M}$ in 1,4-Dioxan. [d] Wegen der geringen Löslichkeit von **3** wurde kein anderes, bei < 240 nm transparentes Lösungsmittel verwendet.

sich ebenfalls in der Reihe **1**→**2**→**3**. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß alle Biphenylgruppen in **3** *S*-konfiguriert sind. Anders als bei gewöhnlichen makrocyclischen Verbindungen ist die Konformation der cyclischen Oligoester **2** und **3** viel stärker festgelegt, da die Binaphthyleinheiten wegen der sterischen Hinderung zwischen den 8- und 8'-Wasserstoffatomen nicht um ihre 1,1'-Achse rotieren können. Daher ist, sobald die Konfiguration der Biphenyleinheiten in **2** und **3** einmal eingenommen wurde, die Konformation des gesamten Moleküls – mit Ausnahme kleiner Änderungen der Biaryl-Torsionswinkel – unwiderruflich festgelegt. Dementsprechend wird aufgrund des Drehwerts und der CD-Spektren für **3** eine doppelhelicale Struktur ähnlich der von **2** vorgeschlagen.

Experimentelles

2 und **4a**. Eine Lösung von Biphenyl-2,2',6,6'-tetrol (1.10 mmol)^[9] in THF wurde zu einer Lösung des aus (*S*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure^[10] hergestellten Säurechlorids (1.00 mmol) in CH₂Cl₂ gegeben und das Reaktionsgemisch 22 h bei 20 °C gerührt. Wäßrige Aufarbeitung und anschließende chromatographische Reinigung an Kieselgel (CH₂Cl₂/EtOAc, 9/1) lieferte **4a** (41 % Ausbeute) und **2** (54 % Ausbeute) als farblose Feststoffe. – **4a**: Sublimiert oberhalb 206.0 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.95–7.89 (m, 4H), 7.81 (d, 2H, *J* = 8.58 Hz), 7.52 (t, 2H, *J* = 6.93 Hz), 7.30–7.03 (m, 6H), 6.79 (d, 2H, *J* = 8.25 Hz), 6.60 (d, 2H, *J* = 8.25 Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.76, 154.16, 149.27, 136.95, 134.39, 133.01, 129.60, 129.49, 128.57, 128.17, 127.71, 127.53, 127.22, 124.56, 115.44, 113.98, 111.32. – **2**: Schmp. (CH₂Cl₂/Hexan) 274.3–274.9 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.97–7.91 (m, 8H), 7.81 (d, 4H, *J* = 8.58 Hz), 7.52 (t, 4H, *J* = 6.93 Hz), 7.31–7.24 (m, 4H), 7.05–6.99 (m, 6H), 6.75 (d, 4H, *J* = 7.92); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.34, 149.00, 136.35, 134.29, 132.96, 129.58, 128.57, 128.37, 128.18, 127.63, 127.42, 127.26, 124.56, 119.37, 116.17; HR-MS: *m/z* gef. für (*M*+H)⁺: 831.1975; ber.: 831.2017.

3: Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarbonsäure^[11] (0.21 mmol) wurde in das Säurechlorid überführt und in Gegenwart von Triethylamin (21 mmol) mit **4a** (0.41 mmol) kondensiert. Aufarbeitung und chromatographische Reinigung (CH₂Cl₂) lieferten **3** als feine Nadeln, die oberhalb 470 °C sublimierten. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 8.02–7.78 (m, 16H), 7.58 (t, 4H, *J* = 7.92 Hz), 7.47 (t, 2H, *J* = 8.24 Hz), 7.32 (t, 4H, *J* = 8.24 Hz), 7.21–7.02 (m, 12H), 6.79 (d, 4H, *J* = 8.25 Hz); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 166.54, 165.35, 149.65, 149.14, 137.39, 136.80, 134.77, 133.46, 133.40, 131.75, 129.88, 129.04, 128.77, 128.68, 128.52, 128.21, 127.71, 127.65, 124.63, 120.39, 120.14, 116.33; HR-MS: *m/z* gef. für (*M*+H)⁺: 1307.2607; ber.: 1307.2548.

Eingegangen am 3. Juni 1997 [Z10506]

Stichwörter: Chiralität • Helicale Strukturen • Konfigurationsbestimmung • Oligomere

- [1] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1843.
- [2] M. Mascal, C. M. Moody, A. I. Morrell, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 814.
- [3] Der Aufbau „einfachhelicaler“ Polymere unter Nutzung der Chiralität von 1,1'-Binaphthyleinheiten wurde intensiv von Pu et al. untersucht: a) L. Ma, Q.-S. Hu, D. Vitharana, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu, *Macromolecules* **1997**, 30, 204; b) W.-S. Huang, Q.-S. Hu, X.-F. Zheng, J. Anderson, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4313; c) L. Ma, Q.-S. Hu, D. Vitharana, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu, *Macromolecules* **1997**, 30, 204.
- [4] Der Drehwert der Probe mit > 95 % *ee* (bestimmt per HPLC mit einer Chiralcel-OD-Säule) beträgt $[\alpha]_D^{25} = -146$ (*c* = 0.89 in CHCl₃). Für (*S*)-**5** ist ein Literaturwert von $[\alpha]_D^{25} = -144$ (*c* = 0.77 in CHCl₃) angegeben: H. Moorlag, A. I. Meyers, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6993.

- [5] Für asymmetrische Synthesen von **5** außer den in Lit.^[3] angegebenen siehe: a) T. Harada, T. Yoshida, A. Inoue, M. Takeuchi, A. Oku, *Synlett* **1995**, 283; b) G. Deglogu, D. Fabbri, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 759.
- [6] S. Miyano, H. Fukushima, S. Handa, H. Ito, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3249.
- [7] Eine ähnliche Ullmann-Kupplung wurde für die Synthese von **1** angewendet: S. Miyano, S. Handa, M. Tobita, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 235.
- [8] T. Sugimura, H. Yamada, S. Inoue, A. Tai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 649.
- [9] G. Lindsten, O. Wennerström, R. Isaksson, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 547.
- [10] T. Ohta, M. Ito, K. Inagaki, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1615.
- [11] E. A. Coulson, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1298.

Von molekularen zu eindimensionalen Polychalkogeniden: Herstellung, Struktur und Reaktivität von NaNbS₆, dem ersten ternären Alkali-Niob-Polychalkogenid mit unendlich ausgedehnten Anionenketten**

Wolfgang Bensch,* Christian Näther und Peter Dürichen

Die Herstellung multinärer Übergangsmetallchalkogenide in reaktiven Alkalimetallpolychalkogenidschmelzen bei Temperaturen zwischen 250 und 500 °C ist ein sich rasant entwickelndes Gebiet der anorganischen Festkörperchemie.^[1,2] Wegen der relativ niedrigen Reaktionstemperaturen sind Verbindungen mit längeren Q_x²⁻-Ionen (*x* > 1) zugänglich, die durch klassische Hochtemperatursynthesen nicht erhalten werden können.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Herstellung neuartiger Niobpolychalkogenide. Bislang wurden nur sehr wenige derartige Verbindungen aus reaktiven Schmelzen (Reactive-flux-Methode) erhalten.^[3] Die systematische Variation der Präparationsbedingungen führte zu einigen neuen Niobchalkogeniden, die alle aus [Nb₂S₁₁]⁴⁻-Einheiten aufgebaut sind (Abb. 1).^[4-7] Diese Einheiten können wie in K₄Nb₂S₁₁^[4] als isolierte Anionen vorliegen oder sind wie in Rb₆Nb₄S₂₂ und Cs₆Nb₄S₂₂^[5] über terminale Schwefelliganden miteinander verknüpft. Zusätzliche, unter den gewählten Präparationsbedingungen vorhandene S₃²⁻-Fragmente können zu einer Erweiterung der [Nb₂S₁₁]⁴⁻-Einheiten führen. In K₄Nb₂S₁₄^[6] ist das S₃²⁻-Ion

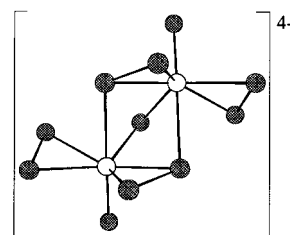


Abb. 1. Ansicht der [Nb₂S₁₁]⁴⁻-Einheit. Nb-Zentren sind als leere, S-Zentren als schraffierte Kreise dargestellt.

[*] Prof. Dr. W. Bensch, Dr. C. Näther, Dipl.-Chem. P. Dürichen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel
Telefax: Int. + 431/8801520
E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.