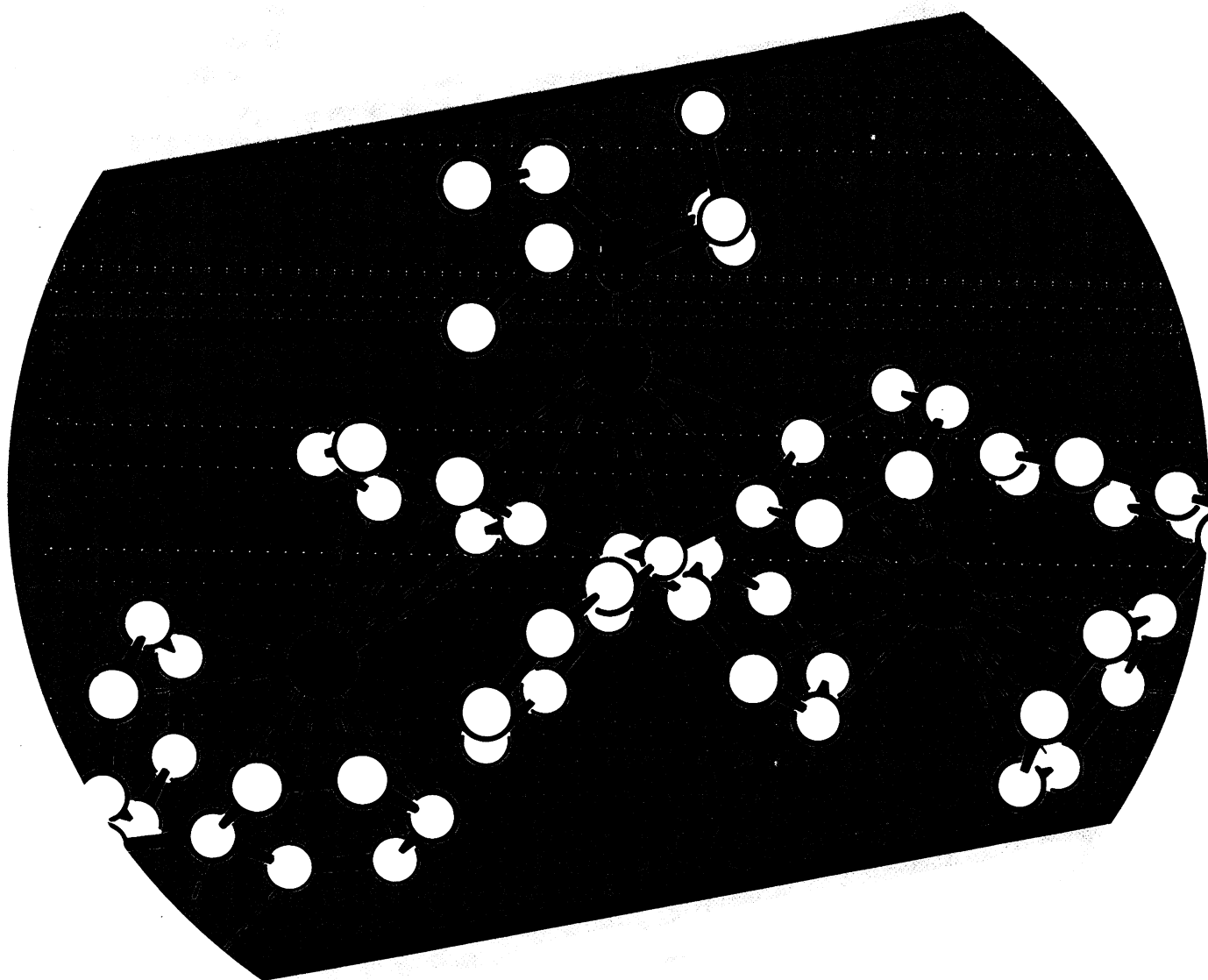


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**101/12**  
**1989**

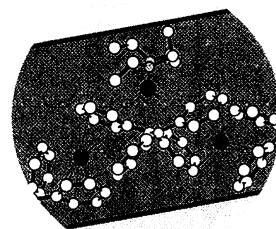


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

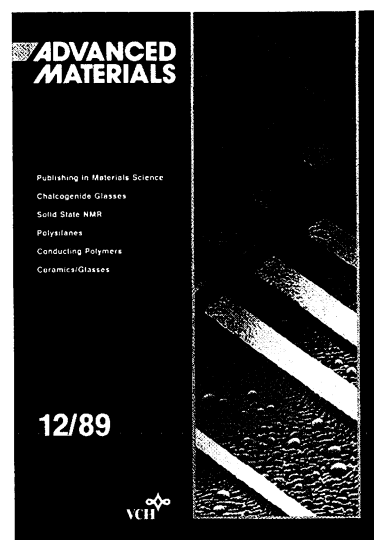
101 (1989) 12

Das Titelbild zeigt die ungewöhnliche Bandstruktur des im Festkörper grün metallisch glänzenden Tetraphenylethendinatium-Bis(diethylethers). In der Bildmitte schaut man auf die zentrale C-C-Bindung von  $\text{Ph}_2\text{C}^{\ominus}-\text{CPh}_2$ , wobei die starke Verdrillung der beiden  $\text{Ph}_2\text{C}^{\ominus}$ -Molekülhälften ( $56^\circ$ ) deutlich erkennbar ist. Die Na-Atome (violett) sind unterschiedlich koordiniert: Die beiden „äußeren“ sind im wesentlichen sandwichartig von zwei Phenylringen umgeben; das zentrale Na-Atom ist an zwei  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküle sowie an sechs C-Atome des  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$ -Dianions gebunden. Die Ergebnisse sind ein neuer Höhepunkt in der zur Zeit reichlich Früchte tragenden Strukturchemie von Organometallverbindungen. Mehr über dieses Ethen-Dianion (und über die Struktur eines Ethen-Dikations) berichten H. Bock et al. auf S. 1717 ff (bzw. 1715 ff).



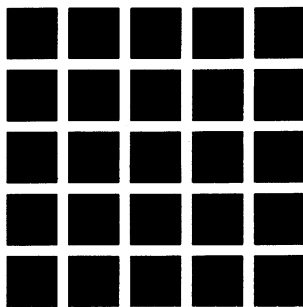
Dieses Heft enthält zum letzten Mal *Advanced Materials*. Von Anfang an stieß diese Rubrik auf sehr großes Interesse bei den Lesern und auf starke Resonanz bei Autoren. Vom zweimonatlichen Erscheinen mußte deshalb bald auf monatliches umgestellt werden, und im Laufe dieses Jahres ist der Umfang stetig gewachsen. Seit Juni werden neben Editorial Essays, Reviews, Research News und Conference Reports auch Short Communications publiziert. Der rasch zunehmenden Bedeutung der interdisziplinären Materialforschung muß *Advanced Materials* durch weiteres Wachstum Rechnung tragen können. Deshalb und um seine integrierende Funktion zwischen den Spezialdisziplinen Chemie, Physik, Werkstoffkunde etc. noch besser wahrnehmen zu können, wird *Advanced Materials* mit Beginn des kommenden Jahres ganz verselbständigt. Dann können wir Sie noch besser über Entwicklungen in der Polymer- und Keramikforschung, bei dünnen Filmen und Flüssigkristallen, Sensoren und Katalysatoren, Superlegierungen, Supraleitern etc. informieren.

Die *Angewandte Chemie* wird in Zukunft wieder mehr Möglichkeiten haben, ihrer traditionellen Aufgabe nachzukommen, die Leser über *alle* Gebiete der Chemie zu unterrichten. 1989 erreichten die Redaktion ca. 600 Kurzmitteilungen, 356 wurden publiziert; 1984 waren es noch 449 bzw. 309. Das sich in diesen Zahlen und im 1988 wieder stark gestiegenen „Impact-Faktor“ spiegelnde hohe Vertrauen, das die Zeitschrift bei Lesern und Autoren genießt, spornt an, die „Angewandte“ 1990 noch attraktiver zu gestalten.



## Aufsätze

**Das große Vorbild für die Bildverarbeitung im digitalen System** und zum Teil auch im photographischen Film ist der biologische Sehsapparat. Kanteneffekte, die die Bildschärfe verbessern, werden dadurch erzeugt, daß die Rezeptorzellen aktivierende Signale zur nächstliegenden Ganglienzelle, aber inhibierende zu entfernteren senden. Das Bild verdeutlicht dies: An den Kreuzungspunkten der weißen Balken ist die Inhibierung besonders groß, und man sieht dort fiktive graue Punkte.



J. Lohmann\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1633**...1644

Bildverbesserung – chemisch, digital, visuell

**Elementarer Schwefel und reaktive Cyclopentadienylübergangsmetallkomplexe** liefern in meist übersichtlichen Reaktionen vorwiegend lösliche Zweikernkomplexe mit Mono-, Di- und Polysulfidoliganden, die sich gut für Folgereaktionen eignen. Dies ist von großem Interesse, da Metall-Schwefel-Komplexe als Modelle für Metalloproteine und heterogene Metallsulfidkatalysatoren wichtig sind. In diesem Beitrag werden Bildungsweise, Struktur und Reaktivität dieser Zweikernkomplexe in Abhängigkeit vom Zentralmetall und von den Substituenten des Cyclopentadienylliganden diskutiert.

J. Wachter\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1645**...1658

Synthese, Struktur und Reaktivität schwefelreicher Cyclopentadienylübergangsmetallkomplexe: Schwefelchemie aus metallorganischer Sicht

**Zur vielzitierten Renaissance der Anorganischen Chemie** hat auch die rasche Entwicklung der (Organo-)Silicium-Chemie beigetragen. Mehr denn je werden spektroskopische Methoden bei Silicium-Verbindungen angewendet. Die Meßdaten enthalten in der Regel wertvolle, aber oft ungenutzte Informationen über die energetischen Zustände der betreffenden Verbindungen und deren jeweilige Symmetrie sowie über die energieabhängige Elektronenverteilung in den effektiven Kernpotentialen. Die Betrachtung solcher Molekül-, Fingerabdrücke“ wird es letztlich dem präparativ arbeitenden Silicium-Chemiker ermöglichen, sinnvolle Erfahrungsregeln für die Planung von Experimenten aufzustellen.

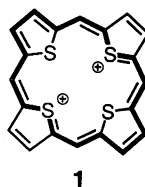
H. Bock\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1659**...1682

Grundlagen der Silicium-Chemie: Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen

## Zuschriften

**Aus Furfurylalkohol auf einfachem Wege** konnte das überfällige Schwefel-Analogon des Porphyrins, das Tetrathiaporphyrin-Dikation **1**, als Perchlorat gewonnen werden. Den Schlüssel zur Synthese bildet der bemerkenswert glatt erfolgende O/S-Austausch im Tetraoxaporphyrinogen. Das Ringgerüst von **1** ist nicht mehr planar.

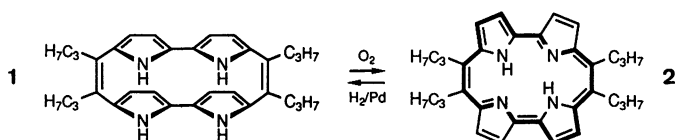


E. Vogel\*, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1683**...1687

Das Thiophen-Analogon des Porphyrins: Tetrathiaporphyrin-Dikation

**In Analogie zu den von Woodward diskutierten isomeren Isophlorinen** handelt es sich bei *N,N*-Dihydroporphycenen um [4n]Annulene, was ihre extrem leichte Oxidation zu den aromatischen Porphycenen erklärt. Mit **1** konnte nun erstmals ein *N,N'*-Dihydroporphycen synthetisiert werden. Das phanartige, farblose **1** bildet mit dem tiefviolettten, planaren **2** ein Redoxsystem.



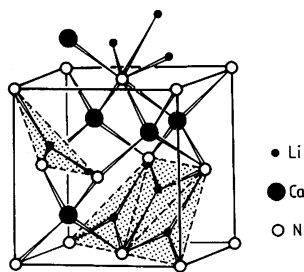
E. Vogel\*, I. Grigat, M. Köcher, J. Lex

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1687**...1689

Ein Pyrrolophandien-Porphycen-Redoxsystem

For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 426.00 including postage and handling charges (1990: \$ 440.00/467.00 (air mail)). Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00 (1990: \$ 165.00). – Printed in the Federal Republic of Germany.  
U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Die ternären Nitride des Lithiums werden mit  $\text{LiCaN}$  und  $\text{Li}_4\text{SrN}_2$  um zwei neue Varianten bereichert. Im Falle von  $\text{LiCaN}$  werden unendlich ausgedehnte Bänder  ${}^\infty[\text{LiN}_{3/3}]$  über gemeinsame Stickstoffatome mit  $\text{CaN}_4$ -Tetraedern zu einem Strukturverband verknüpft, der unmittelbar aus der Fluorit-Struktur abgeleitet werden kann: „ $\text{Li}^{[4]}\text{Ca}^{[4]}\text{N}^{[8]}\text{Ca} \rightarrow \text{Li}^{[3]}\text{Ca}^{[4]}\text{N}^{[7]}$ “ (siehe Bild).

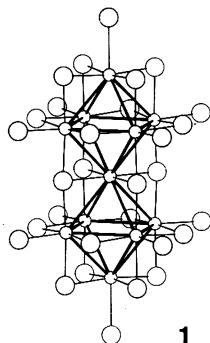


G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1689...1695

$\text{LiCaN}$  und  $\text{Li}_4\text{SrN}_2$ , Abkömmlinge der Fluorit- bzw. Lithiumnitrid-Struktur

Kondensation über die Oktaederspitzen ist das charakteristische Merkmal der in der Titelverbindung auftretenden  $\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{O}_8\text{F}_2$ -Cluster 1. (Die mit i und a indizierten Atome liegen vor Oktaederkanten bzw. -ecken.) Zur Herstellung von  $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{20.2}\text{F}_{0.8}$  werden  $\text{KF}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}$  und  $\text{NbO}_2$  (3:1:2:8) zu einer Tablette gepreßt und unter Argon 23 Tage bei  $880^\circ\text{C}$  getempert.

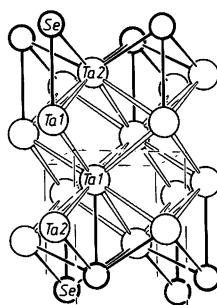


A. Simon\*, J. Köhler, R. Tischtau, G. Miller

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1695...1696

$\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{F}$  – „missing link“ der Clusterkondensation

Ausschließlich van-der-Waals-Wechselwirkungen verknüpfen die zweidimensionalen Verbände  $\text{Se-Ta-Ta-Ta-Ta-Se}$  in kristallinem  $\text{Ta}_2\text{Se}_5$ . Dieses bislang tantalreichste Selenid entsteht bei der Reduktion von  $\text{TaSe}_2$  mit Tantal in der Schmelze. Seine Struktur ist mit der kubisch-innenzentrierten Struktur des reinen Metalls symmetrieverwandt.

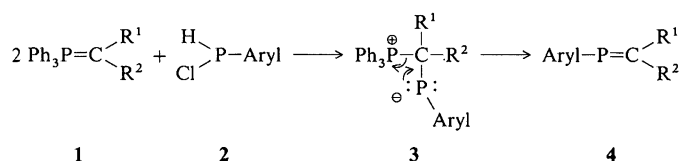


B. Harbrecht\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1696...1698

$\text{Ta}_2\text{Se}_5$ : Ein tantalreiches Selenid mit einer neuen Schichtstruktur

Mono- und disubstituierte nichtstabilisierte Methylen-triphenylphosphorane 1 lassen sich mit dem Monochlorphosphan 2 unter Umylidierung in die kinetisch stabilisierten Phosphaalkene 4 überführen. Als Intermediate treten wahrscheinlich immer Betaine 3 auf. Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl.

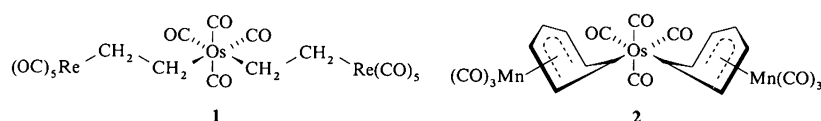


G. Märkl\*, W. Bauer

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1698...1699

Phosphaalkene aus Monochlorphosphanen und Alkylditriphenylphosphoranen

Die nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in kationischen Komplexen läßt sich für die gezielte Synthese verschiedenartiger kohlenwasserstoffverbrückter Komplexe nutzen. Durch Übertragung dieses bewährten Prinzips auf  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{4\oplus}$  gelang jetzt die Herstellung von  $\text{OsRe}_2$ -,  $\text{OsMn}_2$ - und  $\text{OsMo}_2$ -Komplexen, z. B. 1 und 2. Derartige Mehrkernkomplexe sind als Vorläufer für heterogene Bimetallkatalysatoren von Interesse.

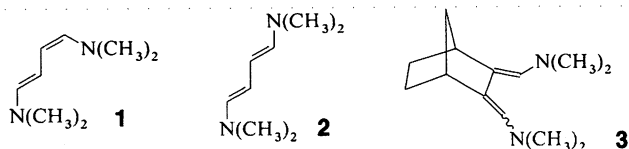


W. Beck\*, B. Niemer, B. Wagner

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1699...1701

Gezielter Aufbau dreikerniger, kohlenwasserstoffverbrückter Komplexe, z. B.  $[(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Os}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5]$

**Elektronentransfer als mechanistische Alternative bei [4+2]-Cycloadditionen** wurde an den elektronenreichen Dienen **1–3** und einer Reihe von Dienophilen zunehmender Acceptorstärke untersucht. ESR-spektroskopisch ist er bei Reduktionspotentialen des Dienophils von  $\geq -0.5$  V nachweisbar (vs. SCE, Oxidationspotential der Diene ca.  $-0.3$  V). Wenn kein Elektronentransfer auftritt, verläuft die Reaktion von **1** und **2** mit *E,Z*-isomeren Dienophilen stereospezifisch, anderenfalls mehrstufig und nicht stereospezifisch.

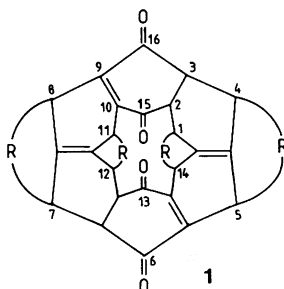


R. Sustmann\*, K. Lücking, G. Kopp, M. Rese

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1701**... 1704

[4+2]-Cycloadditionen mit 1,4-Bis(*N,N*-dimethylamino)-1,3-dienen: Stereochemische Studien und Beobachtung von Radikationen

**Durch einfaches Erhitzen einer Dien/Dienophil-Vorstufe** sind wahlweise g-Mengen des [6]Belten-Derivats **1** oder eines bandartigen Polymers erhältlich. Im Kristall liegt das stereochemisch einheitliche **1** als abgeflachter, doppelsträngiger Ring vor. Das Bandpolymer (Polymerisationsgrad 24–330!) bildet wahrscheinlich „zweidimensionale Knäuel“.  $R = -(CH_2)_6-$ .

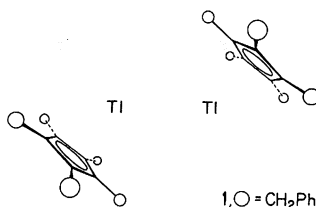


A. Godt, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1704**... 1706

Doppelsträngige Moleküle: Ein [6]Belten-Derivat und das entsprechende offenkettige Polymer

**Theoretische Studien ergeben eine Tl<sup>I</sup>-Tl<sup>I</sup>-Bindung** bei einem Tl-Tl-Abstand von 363 pm, wie er in **1** gefunden wurde. Berechnungen an H-Tl...Tl-H zeigen, daß der Ligand-Metall-Metall-Winkel der bestimmende Faktor für die sp-Hybridisierung und damit das Ausmaß der Bindung in dieser formalen s<sup>2</sup>-s<sup>2</sup>-Wechselwirkung abgeschlossener Unterschalen ist. Die *trans*-Winkelung in **1** und H-Tl...Tl-H ist verwandt mit den Abwinkelungen in einfachen Molekülen wie NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O sowie in R<sub>2</sub>SnSnR<sub>2</sub>-Systemen.

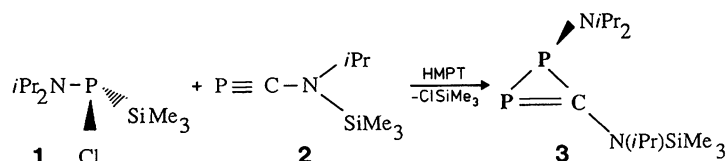


C. Janiak, R. Hoffmann\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1706**... 1708

Tl<sup>I</sup>-Tl<sup>I</sup>-Wechselwirkung in Molekülen – eine MO-Analyse

**Überraschend einfach gelang die Synthese des ersten 1*H*-Diphosphirens **3**** durch Umsetzung des funktionalisierten Aminophosphans **1** mit der polaren Dreifachbindung des Phosphaalkins **2**. Eine Röntgenstrukturanalyse der bei  $-10$  °C schmelzenden orangefarbenen Kristalle von **3** weist deutlich auf das Vorliegen einer Vierelektronen-Dreizentren-Bindung P≡C≡N hin.

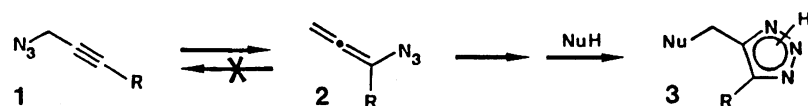


E. Niecke\*, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1708**... 1710

Synthese und Struktur eines 1*H*-Diphosphirens

**Bisher „übersehen“ wurden die Allenylazide **2****, die sich aus den Propargylaziden **1** z. B. durch Azidverschiebung bilden und die rasch zu fünfgliedrigen Heterocyclen wie **3** weiterreagieren. Die Intermediate **2** können durch präparative Gaschromatographie isoliert werden.  $R = H, Me, CH_2OMe, CH_2Cl, CH_2OH$ .

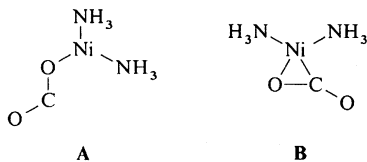


K. Banert\*, M. Hagedorn

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1710**... 1711

Erste Isolierung von Allenylaziden

$\eta^1$ -O-koordiniertes  $\text{CO}_2$  sollte das Intermediat der  $\text{Ni}^0$ -katalysierten Kupplung von  $\text{CO}_2$  mit ungesättigten Verbindungen wie Ethylen kennzeichnen. Dies ergaben anspruchsvolle ab-initio-Rechnungen an  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_2)]$ , nach denen die  $\eta^1$ -O-Struktur **A** trotz eines ausgeprägten Diradikal-Charakters nur ca.  $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  energiereicher ist als die Grundzustandsstruktur **B**.

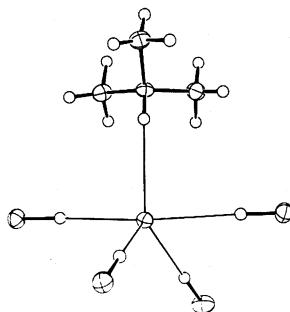


A. Dedieu\*, F. Ingold

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1711...1713

Monohapto- oder Dihapto-Koordination von  $\text{CO}_2$  in Bis(amin)- $\text{Ni}^0$ -Komplexen: Eine ab-initio-Untersuchung

$[\text{Me}_3\text{NH}]^{\oplus}$ - und  $[\text{Cl}(\text{HCl})_4]^{-}$ -Ionen kennzeichnen die Struktur des bei  $-54^\circ\text{C}$  schmelzenden Polyhydrogenchlorids  $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5 \text{ HCl}$ . Kation und komplexes Anion bilden zudem über eine  $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$ -Brücke ein Ionenpaar, so daß eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination des  $\text{Cl}^{\ominus}$ -Ions resultiert.



D. Mootz\*, J. Hocken

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1713...1713

Anionkoordination und  $\text{Cl-H} \cdots \text{Cl}$ -Brücken im tiefschmelzenden Polyhydrogenchlorid  $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5 \text{ HCl}$

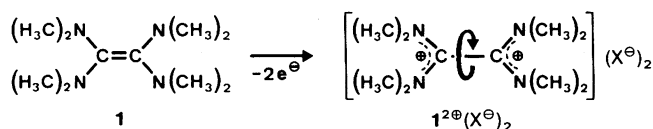
Die Idee, daß Alkalimetalle in einer höheren Oxidationsstufe als  $+1$  existieren könnten, ist älter als der endgültige Nachweis von Edelgasverbindungen mit Oxidationsstufen bis zu  $+VIII$ , ließ sich aber bis heute nicht verifizieren. Es wurde nun erstmals cyclovoltammetrisch sowie polarographisch eine elektrochemische Oxidation von  $[\text{Cs}^{\oplus}(\text{Crypt. 2.2.2})]\text{PF}_6^{\ominus}$  beobachtet, die auf das Vorhandensein von höherwertigem Caesium, insbesondere  $\text{Cs}^{\text{III}}$ , hindeutet.

K. Moock, K. Seppelt\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1713...1715

Hinweise auf Caesium in einer höheren Oxidationsstufe

Die Coulomb-Abstoßung zwischen den delokalisierten positiven Ladungen der beiden Molekülhälften in  $1^{2\oplus}$  bewirkt eine Verlängerung der zentralen C-C-Bindung gegenüber der in **1** (152 bzw. 136 pm), eine Verdrillung der beiden  $\text{CN}_2$ -Ebenen gegeneinander um bis zu  $76^\circ$  (im Dichlorid) und eine Aufladung der „Alkylhüllen“. Die Ergebnisse von MNDO-Rechnungen und Röntgenstrukturanalysen stimmen gut überein.  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ .

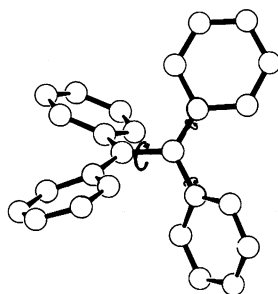


H. Bock\*, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske\*, H. Goesmann

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1715...1717

Tetrakis(dimethylamino)ethen-Dikation: Zwei durch eine CC-Einfachbindung verknüpfte, gegeneinander verdrillte  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}^{\oplus}$ -Carbenium-Ionen

„Präparatives Arbeiten in immer flacheren Potentialmulden“ ermöglicht die Synthese immer „märchenhafterer“ übermolekularer Komplexe. Bei der Reduktion von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$  mit einem Na-Spiegel in Diethylether unter Argon entstehen grüne, metallisch glänzende Kristalle mit einer neuartigen Bandstruktur. Einen  $\text{C}_2\text{Ph}_4$ -Ausschnitt daraus zeigt das Bild rechts, in dem die Verdrillung der beiden Molekülhälften gut erkennbar ist.

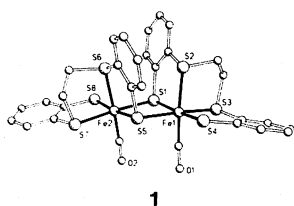


H. Bock\*, K. Ruppert, D. Fenske\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1717...1719

Tetraphenylethen-dinatrium: Die Bandstruktur der durch CC-Einfachbindung verknüpften, gegeneinander verdrillten  $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{C}^{\ominus}$ -Carbanionen

**Die Metallatome in den aktiven Zentren von Oxidoreduktasen müssen chirotop sein!** Bei der Suche nach Modellkomplexen für Nitrogenasen und Hydrogenasen wurde mit dem Komplex **1** ein neuer Typ chiraler Komplexe gefunden. Er resultiert aus der Verknüpfung von zwei homochiralen  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{'S}_4\text{'})]$ -Fragmenten, enthält Fe-Zentren, die  $\sigma$ - $\pi$ -Liganden binden, und läßt sich als Ausschnitt aus einer Metalloproteinstruktur betrachten.  $(\text{'S}_4\text{'})^{2\ominus} = 2,2'$ -(Ethylendithio)dibenzolthiolat.

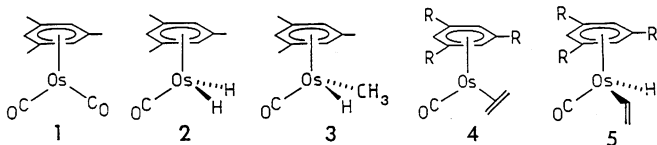


D. Sellmann\*, R. Weiß, F. Knoch

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1719...1721

Chiralität und Isomerie zweikerniger Eisenkomplexe mit Schwefelliganden:  $[\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{'S}_4\text{'})]_2$ , ein Komplex mit Modellcharakter für Oxidoreduktasen

**Oxidative Addition von  $\text{CH}_4$**  – also intermolekulare C-H-Aktivierung – und intramolekulare C-H-Aktivierung gelangen photochemisch mit Aren(carbonyl)osmium-Komplexen. **1** und **2** ergeben in  $\text{CH}_4$ -Matrices unter CO- bzw.  $\text{H}_2$ -Abspaltung **3**, und **4** isomerisiert in Matrices wie in Toluol-Lösung zu **5**; R = Me.

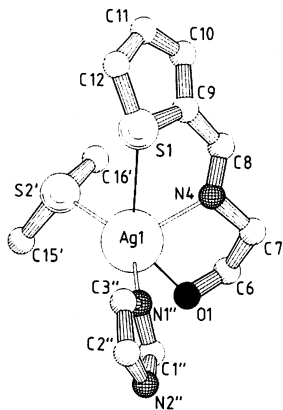


A. McCamley, R. N. Perutz\*, S. Stahl, H. Werner\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1721...1723

Inter- und intramolekulare photochemische C-H-Aktivierung mit Aren(carbonyl)osmium-Komplexen in Matrix und in Lösung

**Zum Verständnis der Struktur der  $\text{Cu-N}_2\text{S}_2$ -Chromophore in den Blauen Kupferproteinen** könnte der Komplex beitragen, der aus  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$  und einem chiralen, potentiellen  $N,N',S,S'$ -Donorsystem entsteht. Statt des erwarteten Einkernkomplexes bildet sich ein Koordinationspolymer, in dem jedes Ligandmolekül an drei Ag-Atome gebunden ist (Ausschnitt siehe rechts). Die Verdrillung dieses Koordinationspolymers, die zu einem einzigen Stereoisomer mit  $\Delta$ -Helix führt, rührt anscheinend von nur einem stereogenen Zentrum des Liganden her.

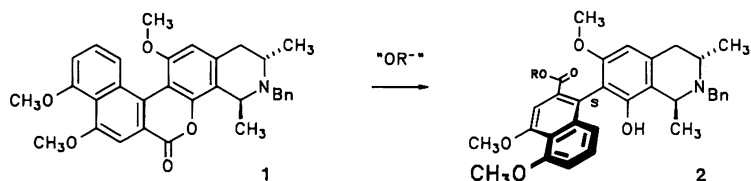


J. F. Modder, G. van Koten\*, K. Vrieze, A. L. Spek

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1723...1725

Ein chirales  $\text{Ag}^I$ -Koordinationspolymer mit einem mehrzähligen chiralen Liganden; Struktur des 1:1-Komplexes von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$  und  $N$ -[ $N$ -(5-Methylthényliden)- $L$ -methionyl]histamin im Kristall

**Die gezielte Verdrillung des Lactons **1**** – mit noch flacher, „axial-prostereogener“ Biaryleinheit – zum axial-stereogenen Ester **2** gelingt durch Ringöffnung mit einfachen O-Nucleophilen. Dieses neuartige Prinzip ermöglicht die atropisomerenselektive Synthese des Lianen-Alkaloids Ancistrocladisin.

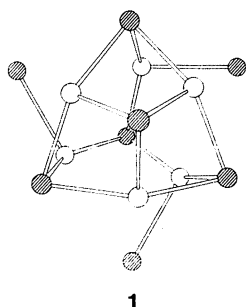


G. Bringmann\*, H. Reuscher

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1725...1726

Atrop-diastereoselektive Ringöffnung verbrückter, „axial-prostereogener“ Biaryle: Gezielte Synthese des (+)-Ancistrocladisins

**40 Jahre nach der ersten Synthese von Thallium(I)-thiolaten** konnten jetzt derartige Verbindungen erstmals kristallin dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Durch direkte Reaktion von  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{NaSPh}$  und  $\text{NaSiBu}$  in schwach polaren Lösungsmitteln wurden die entsprechenden gelben bzw. gelborangen Thallium(I)-thiolate kristallin erhalten. Das polymere  $\text{TlSPh}$  besteht aus  $[\text{Tl}_5(\text{SPh})_6]^\ominus$  **1** und  $[\text{Tl}_7(\text{SPh})_6]^\ominus$ -Käfigen.

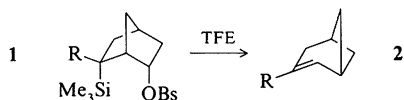


B. Krebs\*, A. Brömmelhaus

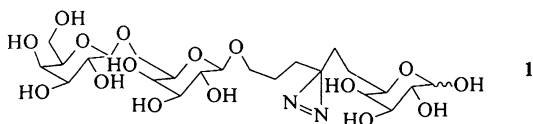
*Angew. Chem.* 101 (1989) 1726...1728

$\text{TlSPh}$  und  $\text{TlSiBu}$ , Thallium(I)-thiolate mit neuartigen Käfig-Struktureinheiten  $[\text{Tl}_5(\text{SPh})_6]^\ominus$   $[\text{Tl}_7(\text{SPh})_6]^\ominus$  bzw.  $[\text{Tl}_8(\text{SiBu})_8]$

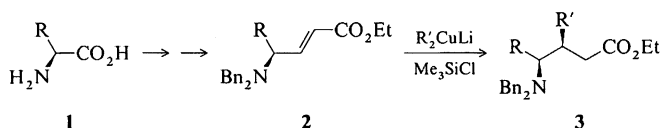
**Gerüstumlagerungen in Richtung zunehmender Ringspannung** werden durch den  $\beta$ -Si-Effekt ermöglicht. So lenkt die *endo*-6-Trimethylsilylgruppe die Solvolyse-Reaktion der *endo*-2-Norbornylbrosylate **1** in eine ungewöhnliche Richtung: Unter Wanderung von C-7 entstehen überwiegend die Bicyclo[3.1.1]heptene (Norpinene) **2** (R = H: 86% Ausbeute; R = Me<sub>3</sub>Si: 95% Ausbeute).



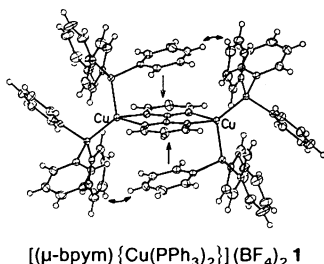
**Hohe Affinität zum Vierzentren-Bindebereich eines monoklonalen Antikörpers** hat das „Spacer“-modifizierte Trisaccharid **1**. Die Verbindung simuliert ein Tetrasaccharid, wobei ein Monosaccharidrest durch ein entsprechend langes offenkettiges Zwischenstück ersetzt ist. Das Zwischenstück ist mit einer reaktiven Gruppe funktionalisiert. Dank dieser Affinitätsmarkierung eignet sich **1** zum „Ausloten“ des Bindebereichs des im Titel genannten Antikörpers.



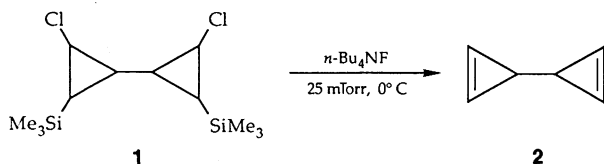
**1,3-Allylspannungen könnten die hohen Diastereoselektivitäten erklären**, die bei der Umsetzung von optisch aktiven  $\alpha$ -Aminosäuren **1** in homochirale  $\gamma$ -Aminosäureester **3** auftreten. Zwischenstufe bei dieser Synthese sind die über  $\alpha$ -*N,N*-Dibenzylaminoaldehyde zugänglichen Ester **2**, die durch Cuprataddition stereoselektiv in die Produkte **3** überführt werden.



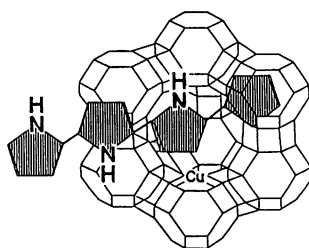
**Eine  $\pi$ -Wechselwirkung Phenyl...bpym...** Phenyl sowie durch Lösungsmittelmoleküle fixierte BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gegenionen sind Ursache für die starke Lumineszenz von **1** im Festkörper. Dies folgt daraus, daß sowohl mit einer Reihe anderer Arylphosphanliganden als auch mit PF<sub>6</sub><sup>-</sup>- und ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gegenionen sowie in Lösung keine oder nur eine sehr schwache Lumineszenz aus dem Metall-Ligand-Charge-Transfer-angeregten Zustand beobachtet wird.



**Das einzige Valenzisomer von Benzol, dessen Synthese bislang noch ausstand**, wurde durch Reaktion des  $\beta$ -Halogensilans **1** mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid im Vakuum erhalten und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Bicycloprop-2-enyl **2** kann mit Cyclopentadien als Diels-Alder-Addukt abgefangen werden. In Gegenwart von Ag<sup>+</sup> lagert es in Dewar-Benzol um.



**Isolierte „molekulare Drähte“** in den Kanälen von Zeolithen liefert die Polymerisation von Pyrrol durch eingelagerte Fe<sup>III</sup>- oder Cu<sup>II</sup>-Ionen, wie spektroskopische, stöchiometrische und kinetische Studien belegen. Die dotierten Zeolithe (Zeolith Y und Mordenit) zeigen keine „Bulk“-Leitfähigkeit, sind aber für Untersuchungen der Eigenschaften isolierter Polypyrrolketten von Interesse.



W. Kirmse\*, F. Söllnböhrer

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1728**...1730

Si-induzierte Norbornyl-Norpinyl-Umlagerungen

C. P. J. Glaudemans, J. Lehmann\*, M. Scheuring

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1730**...1731

Ein „Spacer“-modifiziertes Trisaccharid als photolabiler Ligand für die Affinitätsmarkierung von Antigalactan IgA X24

M. T. Reetz\*, D. Röhrig

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1732**...1734

Stereoselektive Synthese von  $\gamma$ -Aminocarbonsäureestern

C. Vogler, H.-D. Hausen, W. Kaim\*, S. Kohlmann, H. E. A. Kramer, J. Rieker

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1734**...1735

Kupfer(I)-induzierte Bildung einer „organischen“ Sandwich-Struktur – strukturelle Voraussetzungen für eine Lumineszenz von Zweikernkomplexen [( $\mu$ -Bipyrimidin){Cu(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>X<sub>2</sub>

W. E. Billups\*, M. M. Haley

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1735**...1737

Bicycloprop-2-enyl (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

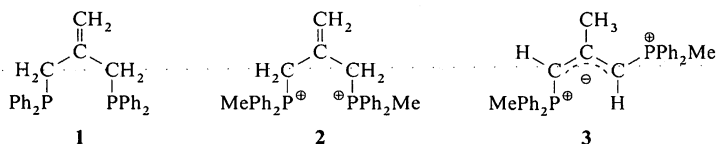
T. Bein\*, P. Enzel

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1737**...1738

Polypyrrolketten in Zeolithkanälen



Als Modell des freien Allyl-Anions kann das Methylidiphosphoniopropenid **3** dienen, das aus dem Diphosphinoethen **1** über das Dikation **2** leicht zugänglich ist. **3** ist nach NMR- und Röntgenstrukturanalyse *E/Z*-konfiguriert. Aus temperaturabhängigen NMR-Studien ergab sich als Rotationsbarriere des Allyl-Anion-Teils 20.5 kcal mol<sup>-1</sup>.

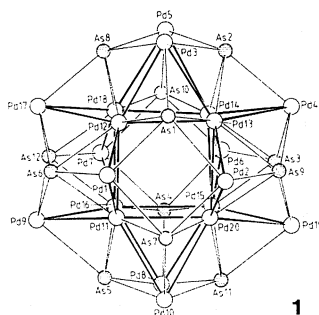


H. Schmidbaur\*, C. Paschalidis,  
O. Steigelmann, G. Müller

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1739**... 1740

Erzeugung, Stereochemie und Moleküldynamik eines 1,3-Bis(phosphonio)propenid-Kations

Ein Pd<sub>20</sub>-Polyeder, dessen Flächen alle von μ<sub>5</sub>-As-Atomen überbrückt werden, kennzeichnet die Pd<sub>20</sub>-Titelverbindung **1**, die bei der Umsetzung von [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> erhalten wird. Weitere Produkte der Reaktion sind die Pd<sub>2</sub>- und Pd<sub>9</sub>-Titelkomplexe, von denen der Pd<sub>9</sub>-Komplex auch aus [Pd<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> entsteht.



D. Fenske\*, H. Fleischer, C. Persau

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1740**... 1740

Pd-Cluster mit As und PPh<sub>3</sub> als Liganden; die Strukturen von [Pd<sub>9</sub>As<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>], [Pd<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und [Pd<sub>20</sub>As<sub>12</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]

T<sub>d</sub>-Symmetrie weist das AsI<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion im Salz **1** auf, wie das Tieftemperatur-Raman-Spektrum der sehr instabilen Verbindung eindeutig belegt. **1** konnte gemäß (a) bei -95 °C hergestellt werden und vervollständigt die Reihe der Tetrahalogenoarsen(v)-Kationen.

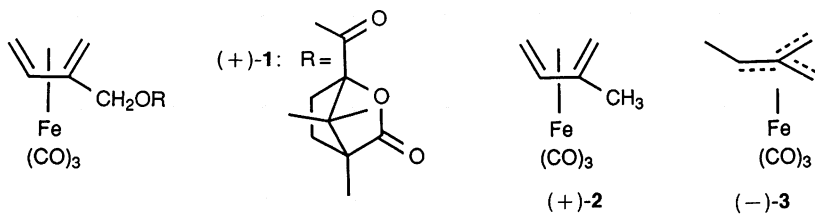


I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1742**... 1744

AsI<sub>4</sub><sup>+</sup>AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, ein Salz des letzten noch fehlenden Tetrahalogenoarsonium-Ions

Ionische Hydrierung von (+)-**1** machte die optisch aktiven Tricarbonylisen(0)-Komplexe (+)-**2** und (-)-**3** erstmals zugänglich. Ihre Absolutkonfigurationen wurden aus der Röntgenstrukturanalyse von (+)-**1** abgeleitet, und ihre Enantiomerenreinheit wurde gaschromatographisch an einer mit perpentyltem γ-Cyclodextrin belegten Kapillarsäule bestimmt (88 bzw. 96% ee). Die Komplexe sind für asymmetrische Synthesen von Interesse.

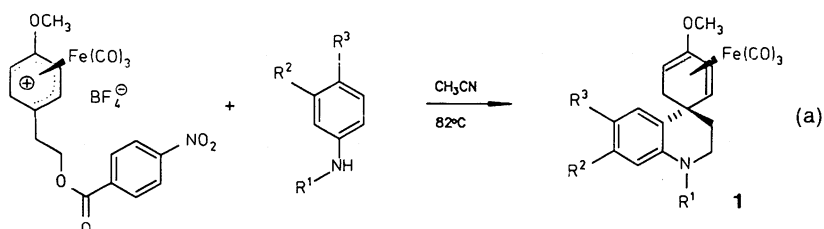


D. Kappes, H. Gerlach\*, P. Zbinden,  
M. Dobler, W. A. König, R. Krebber,  
G. Wenz

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1744**... 1745

Optisch aktives Isopren(tricarbonyl)isen(0) und Methyltrimethylenmethan(tricarbonyl)isen(0)

Durch einen Angriff *anti* zur Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe wird der Arylring bei der Spiroanellierung (a) in den Cyclohexadienring eingeführt. Durch Entmetallierung von **1** erhält man entweder den freien Spiroheterocyclus oder ein 2,3-Dihydroindol-Derivat. Das Spiroheterocyclen-Gerüst von **1** ist eine wichtige Substruktur einiger in jüngster Zeit aus marinen Quellen isolierter Naturstoffe.

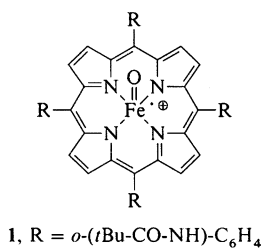


H.-J. Knölker\*, R. Boese, K. Hartmann

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1745**... 1747

Eisen-vermittelte diastereoselektive Spiroanellierung zum Spiro[1,2,3,4-tetrahydrochinolin-4,1'-cyclohexan]-System und eine neuartige Umlagerung zu 2,3-Dihydroindol-Derivaten

**Die Aktivierung von O<sub>2</sub> durch Cytochrom-P450-Monooxygenase** führt nach allgemeiner Ansicht über eine Peroxo-eisen(III)-porphyrinat-Spezies, die in ein Oxoeisen(IV)-porphyrinat-Radikalkation umgewandelt wird. Ein solches Radikalkation, die „Lattenzaun“-Modellverbindung **1**, konnte jetzt erstmals mit HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O aus der Peroxo-eisen(III)-Spezies erhalten werden.

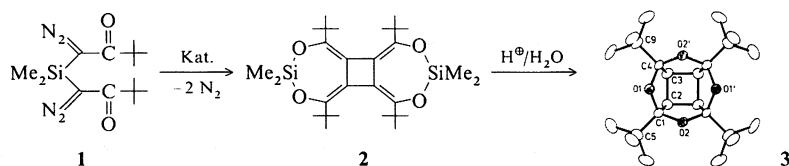


D. Mandon, R. Weiss\*, M. Franke,  
E. Bill, A. X. Trautwein\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1747**...1750

Ein Oxoeisenporphyrinat mit höherwertigem Eisen: Bildung durch lösungsmittel-unabhängige Protonierung eines Peroxo-eisen(III)-porphyrinat-Derivats

**Eine neuartige Bis(diazo)verbindung**, ein stabiles elektronenreiches [4]Radialen und ein ungewöhnliches pentacyclisches Polyketal, das ist die Ausbeute dieser Arbeit. Das Silan **1** liefert bei der katalytischen Zersetzung den Tricyclus **2** mit einem Faltungswinkel des Vierrings von 35,0°, und aus **2** geht bei saurer Hydrolyse das Tetra(oxahomo)cuban **3** hervor.



A. Fronda, G. Maas\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **1750**...1752

Ein elektronenreiches [4]Radialen

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

**Crystal Chemistry and Refractivity**  
H. W. Jaffe

F. Liebau  
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1752**

**Introduction to Crystal Chemistry. Student Edition**  
H. W. Jaffe

**Beilstein Handbook of Organic Chemistry**  
R. Luckenbach

H. Heydt, M. Regitz  
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1753**

**Dünnschicht-Chromatographie. Reagenzien und Nachweismethoden. Band 1 a**  
H. Jork, W. Funk, W. Fischer, H. Wimmer

H. Laatsch  
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1754**

**Immobilization of Cells**  
C. R. Phillips, Y. C. Poon

H. Ziehr  
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1754**

**Bromine Compounds. Chemistry and Applications**  
D. Price, B. Iddon, B. J. Wakefield

M. Herberhold  
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1755**

**Chromatographic Enantioseparation – Methods and Applications**  
S. G. Allenmark

E. Gil-Av  
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1756**

**Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, Part A und B**  
I. Hargittai, M. Hargittai

H. B. Bürgi  
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1756**

**The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes**  
L. F. Lindoy

J. F. Stoddart  
*Angew. Chem.* 101 (1989) **1757**

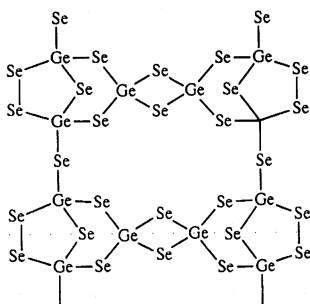
## Advanced Materials

**Editorial Essay: The best way to present results, opinion, news and information** to the widest possible audience is the subject under discussion. As in this issue, *Advanced Materials* and *Angewandte Chemie* appear together for the last time, it is appropriate to comment on the approaches taken by leading journals both in materials science and in other areas.

P. Gregory\*  
*Angew. Chem.*  
*Adv. Mater.* 101 (1989) **1761**...1761

The Nature of Materials Science Publishing

**Review: Non-oxide chalcogenide glasses** have wide ranging applications in infrared optics and semiconductor technology. Quantitative solid state NMR techniques have recently offered unique insights into the structural organization of these systems (see figure). The principles governing glass formation in these systems and the NMR techniques used to investigate them are described.



H. Eckert\*

*Angew. Chem.*  
*Adv. Mater.* 101 (1989) 1763...1772

Structural Characterization of Non-Oxide Chalcogenide Glasses by Modern Solid State NMR Techniques

**Review: Polysilanes are radiation sensitive polymers with unusual electronic properties** and thermochromic behavior. Renewed interest in these materials has stemmed from their applications as ceramic precursors, in micro-lithography (see figure) and in nonlinear optics etc. These new applications are reviewed, the historical background traced and future trends assessed.



R. D. Miller\*

*Angew. Chem.*  
*Adv. Mater.* 101 (1989) 1773...1780

Substituted Silane Polymers—A New Look at Some Old Materials

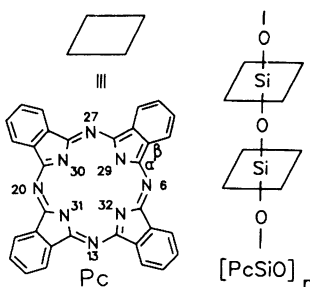
**Communication: The structure and properties of polyaniline** are investigated using  $^{15}\text{N}$  cross polarization magic angle spinning (CPMAS) solid state NMR spectroscopy. The high resolution spectra obtained demonstrate the potential of the method for studying the structures of other nitrogen containing heterocyclic polymers.

B. Wehrle, H.-H. Limbach\*,  
J. Mortensen, J. Heinze\*

*Angew. Chem.*  
*Adv. Mater.* 101 (1989) 1781...1783

$^{15}\text{N}$  CPMAS NMR Study of the Structure of Polyaniline

**Communication: The high conductivities of the iodine doped title compound** (see figure) and its Germanium analog have attracted considerable interest. Structural analysis by X-ray crystallography has not been possible, and solid state  $^{13}\text{C}$  NMR has yielded complex spectra which are often difficult to assign.  $^{15}\text{N}$  CPMAS NMR spectroscopy of  $^{15}\text{N}$  enriched samples provides a powerful tool for the study of the structure and reactivity of these species.



B. Wehrle, H.-H. Limbach\*, T. Zippies,  
M. Hanack\*

*Angew. Chem.*  
*Adv. Mater.* 101 (1989) 1783...1785

$^{15}\text{N}$  CPMAS NMR Study of the Structure and Reactions of Phthalocyaninato-polysiloxane and its Precursors in the Solid State

**Communication: Polymeric films** synthesized by the simple heat treatment of allene (propadiene) and several terminal alkynes exhibit a  $10^9$  fold increase in electrical conductivity when doped with iodine. The new synthetic method obviates the need for catalysts and the washing process required to remove impurities from the polymer.

H. Hopf\*, O. Kretschmer,  
H. Naarmann\*

*Angew. Chem.*  
*Adv. Mater.* 101 (1989) 1785...1786

A New Route to Highly Conducting Polyenes

**Research News: Inorganic Materials I.** Glasses, ceramics, and glass-ceramics are examined in the first article of a regular series by Graham Partridge of GEC ALSTHOM. Their definitions, and their mechanical, electrical and thermal properties are summarized and the scene set for future articles.

G. Partridge\*

*Angew. Chem.*  
*Adv. Mater.* 101 (1989) 1786...1789

Glass-Ceramics in the Scheme of Inorganic Materials

**Conference Reports:** Rainhard Laag reports on the Powder Metallurgy '89 meeting, Hugh Byrne gives us a taste of macromolecular physics in Poland and Peter Bachmann describes a recent meeting on surface modification technology held in Switzerland.

*Angew. Chem.*  
*Adv. Mater.* 101 (1989) 1790...1797

Materials Forum 1798

Book Reviews 1800

Conference Calendar 1805

Neue Geräte und Chemikalien A-434

Bezugsquellen A-445

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der Dezember-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im Januar-Heft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

*Allen Lesern, Autoren und Gutachtern danken wir  
für ihr Vertrauen im zu Ende gehenden Jahr.  
Für 1990 wünschen wir Alles Gute.*

*Redaktion und Verlag*

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

## Kuratorium:

H. G. von Schnering, H. Brunner, H. Dörfel,  
H. Harnisch, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen,  
C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach, G. Tölg,  
G. Wegner, Al. Weiss, E.-L. Winnacker

## Chefredakteur:

Peter Göllitz  
Redakteurinnen: Gerlinde Kruse, Ulrike Schröder,  
Elisabeth Weber

## Redaktionsassistentin:

Eva Schweikart

## Redaktion:

Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-315  
Telex 465 516 vchwh d  
Telefax (06201) 6023 28

## Anzeigenabteilung:

Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 6061 31  
Telex 467 155 vchwh d  
Telefax (06201) 6061 84

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise ohne Versandkosten:

### (Preise für 1990 in Klammern)

Jahresbezugspreis .....	DM 695.00 (745.00)
Einzelheft .....	DM 64.00 (68.00)
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder .....	DM 490.00 (640.00)
Ordentliche Mitglieder .....	DM 250.00 (250.00)
Studentische Mitglieder .....	DM 98.00 (98.00)

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

**Lieferung:** Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

**Adressänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

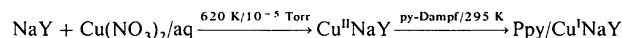
**Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingehen.

**Gedruckt** auf säurefreiem Papier

## Verlag:

VCH Verlagsgesellschaft  
Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0  
Telex 465 516 vchwh d  
Telefax (06201) 6023 28

grün nach verschiedenen Türkisschattierungen oder schwarz (1); Na- oder Fe<sup>II</sup>-Formen reagieren nicht. Die Polymerisation verläuft in den Zeolithwirlen um ein bis zwei Größenordnungen langsamer als in homogener Lösung, was auf eine begrenzte Diffusion des Pyrrols im Kanalsystem deutet.



## Polypyrrolketten in Zeolithkanälen\*\*

Von Thomas Bein\* und Patricia Enzel

Grundlegende Untersuchungen der Elektronenstruktur und des Leitungsmechanismus von leitfähigen Polymeren<sup>[1-3]</sup> würden erheblich erleichtert, wenn die niedrigdimensionalen Verbindungen als entkoppelte, strukturell wohldefinierte Einheiten vorlägen. Der Aufbau molekular isolierter, leitender oder halbleitender<sup>[4-6]</sup> Strukturen (mit modifizierten elektronischen Eigenschaften) könnte möglicherweise die Größe elektronischer Schaltungen auf molekulare Dimensionen reduzieren<sup>[7, 8]</sup>.

Wir berichten hier über die erste Synthese von Polypyrrol als potentiell „molekularem Draht“ innerhalb der Kristallkanalsysteme von Zeolith-Y- und Mordenit(M)-Molekularsieben (Abb. 1)<sup>[9]</sup>. Zeolith Y ist aus Sodalithkäfigen

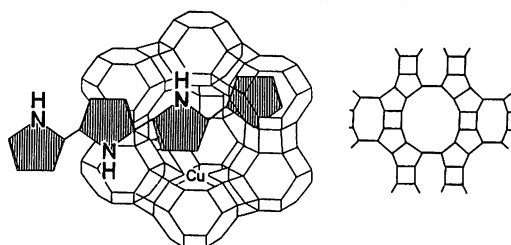


Abb. 1. Strukturen von Zeolith Y mit Polypyrrolkette (links) und Mordenit (rechts), entlang der (001)-Achse betrachtet.

(0.3 nm-Fenster), die durch doppelte Si/Al-Sechsringe miteinander verbunden sind, und aus „Superkäfigen“ mit 0.8 nm-Fenstern aufgebaut, die zusammen ein dreidimensionales, offenes Gerüst mit der typischen Elementarzellenzusammensetzung  $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$  bilden. Mordenit mit der Elementarzellenzusammensetzung  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}$  weist pseudo-eindimensionale Zwölfringkanäle auf. Die Polypyrrol(Ppy)/Zeolith-Hybridmaterialien unterscheiden sich grundlegend von bisherigen Systemen in Wirtstrukturen größerer Abmessungen<sup>[10, 11]</sup>, da die Zeolithwirlte *einzelne* Molekülketten in ihren Kanalsystemen molekularer Abmessungen isolieren können<sup>[12]</sup>.

Wenn Pyrrol (py) in großporige Zeolithe, die Fe<sup>III</sup>- oder Cu<sup>II</sup>-Ionen<sup>[13]</sup> enthalten, hineindiffundiert, ändert sich die Farbe der resultierenden Addukte (z. B.  $\text{Cu}_{15}\text{Na}_{26}\text{Y}(\text{py})_{50}$  1 oder  $\text{Cu}_{2.5}\text{Na}_3\text{M}(\text{py})_{0.75}$  2) langsam von gelblich oder blaß-

Die IR-Banden des im Zeolith enthaltenen Polypyrrols ähneln den charakteristischen Banden für freies Polypyrrol<sup>[14]</sup>, jedoch lassen sich je nach Wirtsystem und Herstellungsbedingungen unterschiedliche Verschiebungen beobachten. So liegen charakteristische Schwingungsmoden für 1 bei 1573 (1540), 1460 (1450–1470) und 1312 (1280–1300)  $\text{cm}^{-1}$ ; die Werte für freies Polypyrrol sind in Klammern angegeben (B bzw. D in Abb. 2)<sup>[15]</sup>. Während der

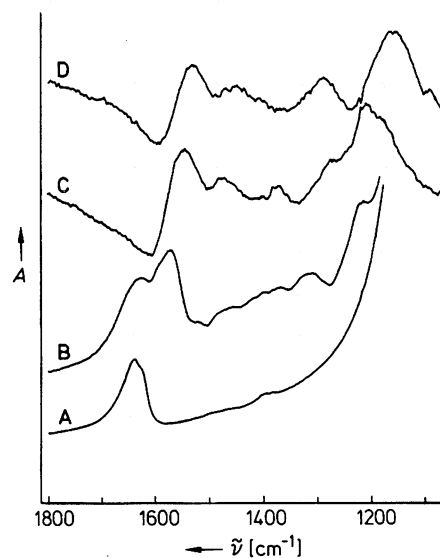


Abb. 2. FT-IR-Spektren (KBr-Preßlinge) von Zeolith NaY (A),  $\text{Cu}_{15}\text{Na}_{26}\text{Y}(\text{py})_{50}$  1 (B), aus 1 extrahiertem Polypyrrol (C) und freiem Polypyrrol (D). A = Absorption.

Polymerisation sollten Protonen frei werden, jedoch finden sich in den FT-IR-Spektren keine klaren Hinweise auf Hydroxygruppen, wahrscheinlich wegen starker Elektronenabsorption<sup>[16]</sup>. Das Resonanz-Raman-Spektrum von 1<sup>[17]</sup> zeigt schwache, aber aufgelöste Banden bei 1598 und 1418  $\text{cm}^{-1}$ , die denen von Polypyrrolfilmen ähneln<sup>[18]</sup>.

Elektronenmikroskopisch konnte keinerlei Polymerablagerung auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle nachgewiesen werden. Da die Polymerisation von einer Redoxreaktion mit den im Zeolith enthaltenen Cu<sup>II</sup>- oder Fe<sup>III</sup>-Ionen abhängt, muß sich der größte Teil des Polymers in den Zeolithkanälen bilden. Wie aufgrund der Molekularsieb-Eigenschaften der Zeolithe zu erwarten, ergab die Umsetzung von Zeolith  $\text{Cu}_8\text{Na}_{80}\text{A}$  (Elementarzellenzusammensetzung von Zeolith A:  $(\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})_8$ ; Porendurchmesser 0.41 nm, kleiner als Pyrrol) mit Pyrrol kein Polymer (vgl. A in Abb. 3). Die Aufnahme des Monomers in Zeolith Y und Mordenit ist um ungefähr zwei Größenordnungen größer, als im Falle einer monomolekularen Bedeckung der Zeolithkristalloberfläche zu erwarten wäre<sup>[19]</sup>. Aus dem optimalen Verhältnis von Oxidans zu Pyrrol von 2.4<sup>[14c]</sup> und dem Gehalt des Zeoliths an Oxidans folgt, daß in Zeolith Y ca. sechs Moleküle Pyrrol pro Elementarzelle und in Zeolith

[\*] Prof. Dr. T. Bein, P. Enzel  
Department of Chemistry, University of New Mexico  
Albuquerque, NM 87131 (USA)

[\*\*] Wir danken F. Beuneu und L. Zuppiroli (Ecole Polytechnique, Paris) für die ESR-Untersuchungen sowie B. Crawford (UNM) für die Raman-Messungen.

M ca. ein Molekül Pyrrol pro Elementarzelle polymerisiert werden können. Dies macht ca. 13% des Pyrrolgehalts in Y und ca. 100% in M aus und entspricht annähernd der Menge an Polymer, die nach Auflösung von **1** in HF (4 Pyrroleinheiten/Elementarzelle) erhalten wird<sup>[20]</sup>. Der Monomerüberschuß in den Zeolithen lag unterhalb der Nachweisgrenze der FT-IR-Messungen.

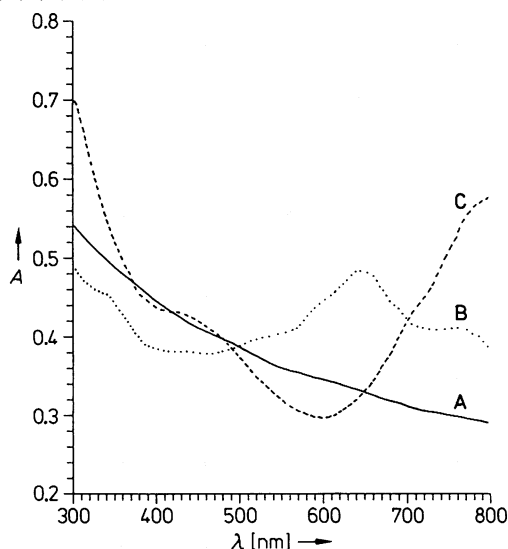


Abb. 3. UV/VIS-Spektren der Proben  $\text{Cu}_8\text{Na}_{80}\text{A}(\text{py})_{0.3}$  **3** (A),  $\text{Cu}_{2.5}\text{Na}_3\text{M}(\text{py})_{0.75}$  **2** (B) und  $\text{Cu}_{15}\text{Na}_{26}\text{Y}(\text{py})_{50}$  **1** (C) (Dispersionen in Glycerin). A = Absorption.

Das UV/VIS-Spektrum von **1** zeigt Absorptionen bei 400–500 nm (ca. 2.7 eV) und unterhalb 650 nm (ca. 1.9 eV; C in Abb. 3). Das von Mordenit abgeleitete  $\text{Cu}_{2.5}\text{Na}_3\text{M}(\text{py})_{0.75}$  **2** absorbiert auch bei 650 und 330 nm (1.9 und 3.8 eV; B in Abb. 3). Die Absorptionsmaxima von elektrochemisch gebildetem, hochdotiertem Polypyrrol bei ungefähr 2.3 und 0.7 eV wurden Bipolaron-Zuständen zugeordnet; die energetisch höherliegende Bande verschob sich zu niedrigeren Werten bei niedrigeren Oxidationsgraden<sup>[21]</sup>. Die UV/VIS-Spektren spiegeln wahrscheinlich einen höheren Oxidationsgrad des Polypyrrols in Zeolith Y als in Mordenit wider. ESR-Spektren dieser Proben bestätigen den für eine Bipolaron-Bildung erwarteten low-spin-Zustand<sup>[22]</sup>, und große Linienbreiten<sup>[23]</sup> (ca. 10 G) weisen auf starke dipolare Wechselwirkungen mit dem Wirt hin. Vorläufige Leitfähigkeitsmessungen<sup>[24]</sup> an Polypyrrol/Zeolith-Proben zeigen drastische Unterschiede im Vergleich zu freiem Polypyrrol. Gepreßte Zeolithproben, die mit einem dünnen Polymerfilm überzogen wurden, zeigen immer noch Leitfähigkeiten von ungefähr  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  vs.  $1-10 \text{ Scm}^{-1}$  für freies Ppy. Dagegen läßt sich für Zeolithe mit eingeschlossenen Polymerketten keine Leitfähigkeit nachweisen (Nachweisgrenze  $10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ ). Das Agglomerat, das man beim Lösen von **1** in HF erhält, hat ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie freies Ppy (vgl. C in Abb. 2) und eine Leitfähigkeit in der Größenordnung von  $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . Diese Befunde deuten darauf hin, daß die heteroaromatischen Polymerketten im Inneren des Zeoliths voneinander und/oder von der Kristalloberfläche entkoppelt sind und daß sie wahrscheinlich drastisch veränderte Transporteigenschaften haben. Noch ist unbekannt, ob sich einige Ketten in Zeolith Y in den geräumigen „Superkäfigen“ (Durchmesser 1.3 nm) kreuzen; in den ein-dimensionalen Kanälen des Mordenits wird auf jeden Fall

eine Ausrichtung entlang der (001)-Achsen erzwungen. Derzeit werden NMR-Studien zur Bestimmung der Polymerkettenlänge durchgeführt.

Weitere Untersuchungen an Polypyrrol und anderen leitfähigen Polymeren im Inneren von Zeolithen beschäftigen sich mit den Auswirkungen unterschiedlicher Porengrößen und Topologien des Wirtes auf die Polymerkettenlänge und mit den Transporteigenschaften der resultierenden niedrig-dimensionalen Systeme.

Eingegangen am 14. Juli 1989 [Z 3443]

- [1] M. Aldissi (Hrsg.): *Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Synth. Met.* (ICSM 1988); *Synth. Met.* 28 (1989) Nr. 1–3; *ibid.* 29 (1989) Nr. 1.
- [2] T. A. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1*, Marcel Dekker, New York 1986.
- [3] L. Alcacer (Hrsg.): *Conducting Polymers. Special Applications*, Reidel, Dordrecht 1987.
- [4] J. B. Parise, J. E. MacDougall, N. Herron, R. D. Farlee, A. W. Sleight, Y. Wang, T. Bein, K. Moller, L. M. Moroney, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 221.
- [5] N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, D. E. Cox, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 530.
- [6] K. Moller, M. M. Eddy, G. D. Stucky, N. Herron, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2564.
- [7] J. J. Hopfield, J. N. Onuchic, B. N. Beratan, *Science (Washington DC)* 241 (1988) 817.
- [8] F. L. Carter (Hrsg.): *Molecular Electronic Devices I, II*, Marcel Dekker, New York 1982 bzw. 1987.
- [9] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, R. E. Krieger Publishing Co., Malabar, FL, 1984.
- [10] a) Monomolekulare Polypyrrolfilme wurden zwischen Schichten von FeOCl und  $\text{V}_2\text{O}_5$  eingelagert; b) M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, T. J. Marks, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3797; c) M. G. Kanatzidis, C.-G. Wu, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *ibid.* 111 (1989) 4139.
- [11] Polypyrrolfibrillen mit Durchmessern zwischen ca. 0.03 und 1  $\mu\text{m}$  bei 10  $\mu\text{m}$  Länge wurden in „Nuclepore“-Membranen synthetisiert; a) R. M. Penner, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2206; b) Z. Cai, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4138.
- [12] Über die in-situ-Polymerisation von Pyrrol in Kanälen von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_n$  mit 0.68 nm Durchmesser wurde kürzlich berichtet: P. Brandt, R. D. Fischer, E. Sanchez Martinez, R. Diaz Calleja, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1265.
- [13]  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Formen von Zeolith Y (LZ-Y52; Alfa), Mordenit (M; LZ-M5; Union Carbide) und Zeolith A (Alfa 5A) wurden durch Ionenaustausch mit 0.1 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und Dehydratisierung bei  $620 \text{ K}/10^{-5}$  Torr erhalten; es entstanden  $\text{Cu}_{15}\text{Na}_{26}\text{Y}$ ,  $\text{Cu}_{2.5}\text{Na}_3\text{M}$  und  $\text{Cu}_8\text{Na}_{80}\text{A}$  (15, 2.5 bzw. 8 Cu-Atome pro Elementarzelle). Die trockenen Zeolithe wurden mit Pyrrol-dampf (1 Torr) 1 h bei 295 K äquilibriert und 1 h im Vakuum behandelt. Gehalte wurden gravimetrisch bestimmt. Die Polymerisation von Pyrrol konnte auch bei  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -haltigen Zeolithen oder bei der Einführung des Monomers aus Lösungsmitteln wie Wasser, Toluol oder Hexan beobachtet werden.
- [14] a) Durch chemische Oxidation von Pyrrol mit  $\text{FeCl}_3$  in Wasser hergestellt; b) R. E. Myers, *J. Electron. Mater.* 15 (1986) 61–69; c) S. P. Armes, *Synth. Met.* 20 (1987) 365–371; d) S. Rapi, V. Bocchi, G. P. Gardini, *ibid.* 24 (1988) 217–221.
- [15] a) K. G. Neoh, T. C. Tan, E. T. Kang, *Polymer* 29 (1988) 553; b) M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant, Z. Kucharski, J. Suwalski, P. Bernier, *Synth. Met.* 18 (1987) 43.
- [16] Ähnliche Beobachtungen wurden beim System Polypyrrol/FeOCl gemacht; M. G. Kanatzidis, persönliche Mitteilung; vgl. [10].
- [17] Durch Anregung mit einem Ar-Ionen-Laser bei 457.9 nm/5 mW erhalten.
- [18] C. H. Olk, C. P. Beetz, Jr., J. Heremans, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 984.
- [19] Die geschätzte Oberflächenkapazität für 1  $\mu\text{m}$ -Kristalle beträgt 0.2 (Y) und 0.05 (M) Pyrrol/Elementarzelle unter Annahme eines Pyrrol-durchmessers von 0.6 nm.
- [20] Pyrolyse-Massenspektren (bis zu 560 K) aller Proben zeigten lediglich Desorption einer geringen Menge von überschüssigem Monomer, hingegen keine Anzeichen für kurzketzige, oligomere Produkte.
- [21] J. H. Kaufman, N. Colaneri, J. C. Scott, K. K. Kanazawa, G. B. Street, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 171.
- [22] Durchschnittlich wurden ca. 0.001 Spins vom Curie-Typ pro adsorbiertem Monomer beobachtet.
- [23] J. C. Scott, P. Pfluger, M. T. Krounbi, G. B. Street, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 2140.
- [24] a) Bei 295 K mit gepreßten Scheiben des freien Polymers und des Zeolithpulvers unter Anwendung der Vierpunkt-Technik; b) F. M. Smits, *Bell Syst. Tech. J.* 37 (1958) 711.