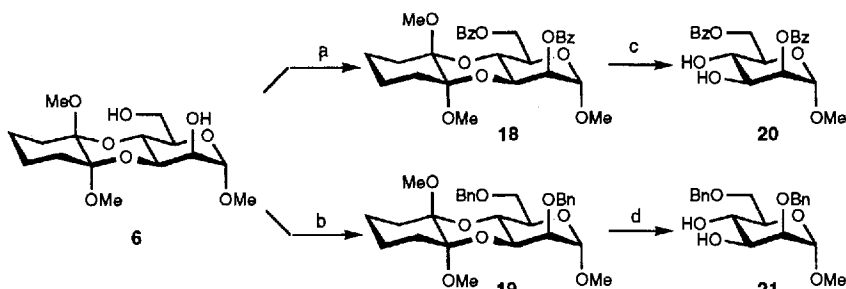


Methyl- α -D-glucopyranosid reagierte zu einem nicht trennbaren 3:5-Gemisch der entsprechenden 3,4- und 2,3-geschützten Zucker **16** bzw. **17** in 80% Ausbeute. Obwohl es nicht gelang, die Selektivität für eine der beiden *trans*-Dioleinheiten zu erhöhen, war die Ausbeute besser als mit der Dispoke-Schutzgruppe^[9].

Der Nutzen einer Schutzgruppe hängt in hohem Maße davon ab, wie leicht sie sich am Ende einer Synthesesequenz entfernen läßt. Es wurde daher die Reaktivität der CDA-Einheit unter verschiedenen Bedingungen zum Schützen und Entschützen untersucht. Unter Standardbedingungen ließ sich **6** leicht in hoher Ausbeute in das entsprechende Dibenzoat **18** oder den Dibenzylether **19** überführen (Schema 4). Das Entfernen der CDA-Gruppe gelang dann durch Behandeln mit wäßriger Trifluores-



Schema 4. Derivatisierung und Entschützen von **6**: a) BzCl, Pyridin, 94%; b) NaH, DMF, BnBr, $n\text{Bu}_4\text{NI}$, 78%; c) TFA/ H_2O 19:1, 20 min, 96%; d) TFA/ H_2O 4:6, 16 h, 86%.

sigsäure (TFA). Mit einem 19:1-TFA/ H_2O -Gemisch wurde die CDA-Gruppe in **18** unter Bildung von **20** in 96% Ausbeute in 20 min abgespalten^[12], während ein 4:6-TFA/ H_2O -Gemisch **19** in einer glatten Reaktion in 16 h in **21** überführte (Schema 4).

Das neue CDA-Reagens eignet sich vielseitig zum Schützen diäquatorialer 1,2-Diole insbesondere in Zuckern vom *manno*-Typ, bei denen die regioselektive Einführung einer 3,4-Schutzgruppe bisher nur schwer möglich war. Bei Rhamnosiden gelang dies bisher nur über eine vierstufige Sequenz^[13]. Die CDA-Einheit bewirkt zudem eine konformative Rigidität des Zuckerrings, die wie bei Dispoke-Derivaten die Reaktivität einer potentiellen Glycosyldonor-Fluchtgruppe modifizieren sollte^[4]. Das Verhalten CDA-geschützter Zucker bei Glycosylierungen ist in der folgenden Veröffentlichung beschrieben^[15].

Experimentelles

1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan 4: Zu einer Lösung von 1,2-Cyclohexandion (11.2 g, 0.10 mmol) in Methanol (15 mL) und Trimethylorthoformiat (30 mL) wurde unter Rühren konz. Schwefelsäure (acht Tropfen) gegeben. Die entstehende schwarze Lösung wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit Natriumhydrogencarbonat (ca. 1 g) neutralisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Merck 9385) gereinigt. Man erhielt **4** als farblose Flüssigkeit (15.3 g, 75%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 1.31–1.48 (m, 4H), 1.60–1.75 (m, 4H), 3.32 (s, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 21.67, 30.61, 49.25, 102.07.

Typische Acetalisierung: Herstellung von **6** und **7**: Zu einer Lösung von Methyl- α -D-mannopyranosid (3.46 g, 17.8 mmol), **4** (4.60 g, 24.4 mmol) und Trimethylorthoformiat (2.0 mL) in wasserfreiem Methanol (25 mL) wurde unter Rühren CSA (308 mg, 1.33 mmol) gegeben und das Gemisch 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisation mit NaHCO_3 (ca. 0.5 g) wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Merck 9385) gereinigt. Man erhielt **7** (666 mg, 11%) als weißen Schaum sowie leicht verunreinigtes **6**, das durch langsame Kristallisation aus Diethylether unter Bildung von reinem **6** gereinigt wurde (2.83 g, 48%). – **6**: $[\alpha]_D^{25}$ = +191 (c = 0.942, CHCl_3); Schmp. 168 °C (Et_2O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.29–1.43 (m, 2H), 1.45–1.55 (m, 2H), 1.62–1.82 (m, 4H), 2.25 (brt, J = 5.8 Hz, 1H), 2.89 (s, 1H), 3.20 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.72–3.86 (m, 3H), 3.92 (brs, 1H), 4.14 (dd, J = 10.6, 2.9 Hz, 1H), 4.25 (dd, J = 2 \times 10.0 Hz, 1H), 4.72 (d, J = 0.9 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ,

100 MHz): δ = 21.35 (2 \times), 27.00 (2 \times), 46.79, 46.93, 54.88, 61.41, 63.88, 65.84, 68.83, 70.05, 70.72, 98.77, 99.22, 101.21. **7**: $[\alpha]_D^{25}$ = +19.8 (c = 0.89, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.37–1.87 (m, 8H), 2.17 (brt, J = 6.2 Hz, 1H), 2.74 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 3.27 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.64 (ddd, J = 8.4, J = 2 \times 4.2 Hz, 1H), 3.72 (ddd, J = 8.3, 6.5, 5.3 Hz, 1H), 3.80–3.86 (m, 2H), 4.30 (dd, J = 2 \times 6.4 Hz, 1H), 4.41 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 4.88 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 21.59, 22.89, 30.71, 35.68, 49.13, 49.98, 55.23, 62.89, 69.56, 70.17, 78.37, 98.92, 101.40, 111.25.

Eingegangen am 7. Juni 1994 [Z 7006]

- [1] S. V. Ley, R. Leslie, P. D. Tiffin, M. Woods, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4767–4770.
- [2] S. V. Ley, G.-J. Boons, R. Leslie, M. Woods, D. M. Hollinshead, *Synthesis* **1993**, 689–692.
- [3] Verbesserungen gegenüber unserem ursprünglichen Verfahren können durch Anwendung von Ultraschall zur Erhöhung der Löslichkeit erzielt werden: R. Leslie, S. V. Ley, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] A. Klausner, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl), 4th ed. 1952-, Bd. E14a/1, **1991**, S. 100–112, 167.
- [5] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] Andere Isomere wurden nur in geringen Mengen isoliert. Die spektroskopischen Daten aller isolierten Isomere werden später veröffentlicht.
- [7] J. G. Buchanan, M. E. Chacón-Fuentes, A. R. Edgar, S. J. Moorhouse, D. I. Rawson, R. H. Wightman, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1793–1796.
- [8] M. E. Evans, F. W. Parrish, *Carbohydr. Res.* **1977**, 54, 105–114.
- [9] A. B. Hughes, S. V. Ley, H. W. M. Priepke, M. Woods, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 773–777.
- [10] Die spektroskopischen und analytischen Daten aller neuen Verbindungen sind mit den Strukturen im Einklang.
- [11] S. V. Ley, H. W. M. Priepke, S. L. Warriner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Eine Eintopfsynthese von *n*-Octyl-2,6-dibenzoil- α -D-mannopyranosid in 32% Ausbeute: S. Oscarson, A.-K. Tiedén, *Carbohydr. Res.* **1993**, 247, 323–328.
- [13] V. Pozsgay, I.-R. Brisson, H. J. Jennings, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2764–2769.
- [14] G.-J. Boons, P. Grice, R. Leslie, S. V. Ley, L. L. Yeung, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8523–8527.
- [15] S. V. Ley, H. W. M. Priepke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2412–2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, Nr. 22.

Eintopfsynthese einer Trisaccharideinheit des gemeinen Polysaccharid-Antigens von *Streptococci* der Gruppe B unter Verwendung Cyclohexan-1,2-diacetal(CDA)-geschützter Rhamnoside**

Steven V. Ley* und Henning W. M. Priepke

In der vorstehenden Zuschrift^[1] führten wir die Verwendung von Cyclohexan-1,2-diacetalen (CDA) als neues Einstufenverfahren zum regioselektiven Schützen der 3,4-Dihydroxygruppen in Rhamnosiden und Mannosiden ein. Wir zeigen hier nun, daß mit Hilfe der CDA-Schutzgruppe die Reaktivität eines Glycosyldonors in Glycosylierungsreaktionen beeinflusst werden kann.

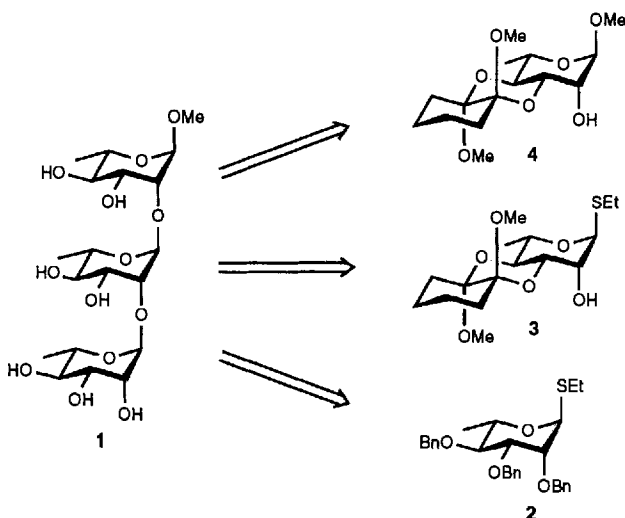
[*] Prof. Dr. S. V. Ley, Dr. H. W. M. Priepke
Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 223/336-442

[**] Cyclohexan-1,2-diacetals in Synthesis, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Schering Agrochemicals Ltd. (Schering Fellowship in Bio-Organic Chemistry für H. W. M. P.), Pfizer Central Research und BP Research Endowment gefördert. – 1. Mitteilung: [1].

Das wichtige, von Fraser-Reid et al. eingeführte „armiert/desarmiert“-Konzept ermöglicht kurze Synthesen komplexer Oligosaccharide^[2]. Es beruht darauf, daß die Reaktivität eines Glycosyldonors durch stereoelektronische Effekte der flankierenden Schutzgruppen an C-2 gesteuert werden kann (d.h. Ether = armiert, Ester = desarmiert). Nach Fraser-Reid et al.^[3] kann ein Zucker in Glycosylierungen als desarmiert betrachtet werden, wenn eine cyclische Acetalgruppe mit dem Pyranosering verknüpft ist. In diesem Fall ist die Bildung eines cyclischen Oxocarbenium-Ion-Intermediats schwieriger, da die erforderliche Einebnung des Pyranoserings durch die cyclische Acetalfunktion behindert wird.

Kürzlich zeigten wir^[4], daß Dispiroketal(Dispoke)-geschützte Zucker bei Glycosylierungen ein drittes Reaktivitätsniveau zeigen, das wir „semidesarmiert“ genannt haben, da ihre Reaktivität zwischen der von armierten und desarmierten Zuckern liegt. Wir erwarteten daher für die Reaktivität der CDA-geschützten Pyranoside ähnliche Befunde und berichten hier über die Synthese von Methyl- α -L-(1 → 2)-trirhamnosid **1**. Dieses ist als Substruktur und immundominantes Epitop des gruppenspezifischen Polysaccharids von *Streptococci* der Gruppe B von Bedeutung^[5]. Da dieser Organismus die bakterielle Meningitis bei Neugeborenen verursacht, hat die Synthese von **1** und verschiedener Analoga das Interesse mehrerer Arbeitsgruppen auf sich gezogen^[6].

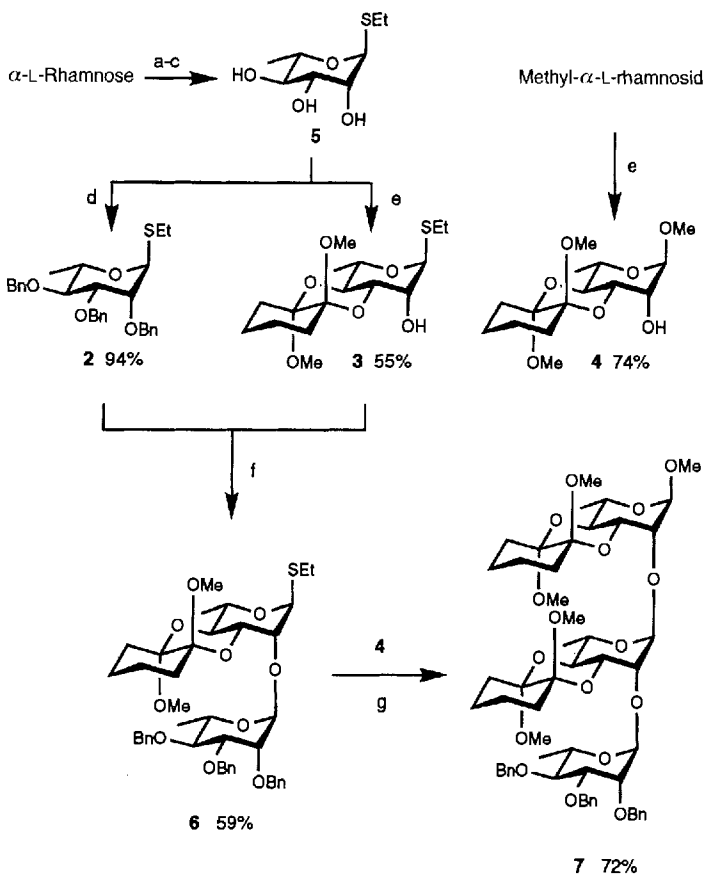
Für die Synthese von **1** benötigten wir die Monosaccharidbausteine **2**, **3** und **4** (Schema 1). Terminale Einheit am nicht reduzierenden Ende sollte der armierte Glycosyldonor **2** sein.



Schema 1.

Das doppelt geschützte Ethyl-1-thio- α -L-rhamnopyranosid **3** sollte unter sorgfältig gewählten Reaktionsbedingungen ohne Umwandlung funktioneller Gruppen idealerweise einmal als Acceptor und einmal als Donor agieren. Es sollte möglich sein, die S-Ethylgruppe des armierten **2** in Gegenwart des desarmierten Zuckers **3** selektiv zur Reaktion zu bringen, während sich **3** seinerseits später mit dem Methylglycosid **4** leicht umsetzen lassen sollte.

Der Vorläufer für **2** und **3** war Ethyl-1-thio- α -L-rhamnopyranosid **5**, das über ein bekanntes dreistufiges Verfahren aus α -L-Rhamnose hergestellt wurde (Schema 2)^[7a, b]. Perbenzylierung von **5** lieferte **2** in 94% Ausbeute^[7a, c]. Die Umwandlung von **5** in **3** mit 1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan gelang unter Standardbedingungen zur Einführung der CDA-Schutzgruppe in



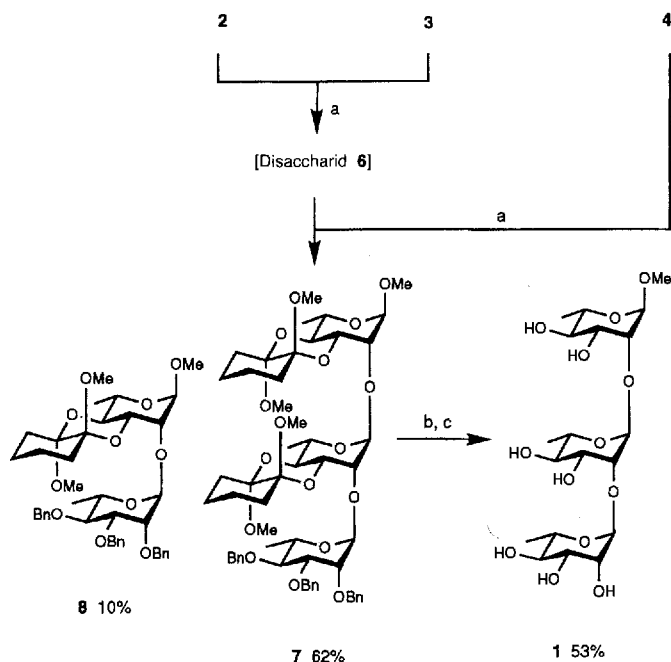
Schema 2. Synthese der Monosaccharide **2**–**4** und stufenweise Synthese des Trisaccharids **7**: a) Ac_2O , Pyridin, 92%; b) EtSH , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 69% α - + 7% β -Anomer; c) K_2CO_3 , MeOH, 94%; d) BnBr , NaH, DMF, TBAT; e) 1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan, CSA, MeOH, $\text{HC}(\text{OMe})_3$; f) IDCP, 4 Å-Molekularsieb, 1,2-Dichlorethan (DCE): Et_2O 1:4, 0 °C → Raumtemperatur; g) NIS, kat. TfOH, DCE: Et_2O 1:1, 4 Å-Molekularsieb, 0 °C.

55% Ausbeute^[1, 8]. Die Herstellung von **4** wurde bereits beschrieben^[1]. Die Monosaccharide **3** und **4** wurden daher aus den entsprechenden Glycosiden jeweils einstufig hergestellt, was eine drastische Verkürzung der gewöhnlich vierstufigen Route zu 3,4-geschützten Rhamnosebausteinen bedeutet^[6a, 7].

Mit allen Monosacchariden ausgerüstet, untersuchten wir zuerst eine stufenweise Synthese von **1**. Um die selektive Umsetzung der S-Ethylgruppe des armierten Donors **2** in Gegenwart des semidesarmierten Acceptors **3** sicherzustellen, wurde als Reagens für die Aktivierung des Donors **2** der milde Thiozuckeraktivator Iodoniumdicollidinperchlorat (IDCP) gewählt^[9]. Tatsächlich wurde unter diesen Bedingungen als einziges Glycosidierungsprodukt das Disaccharid **6** erhalten, das ausschließlich in Form des α -Anomers isoliert wurde. Die Kuppelung von **3** mit sich selbst wurde nicht beobachtet. Offensichtlich deaktiviert die CDA-Schutzgruppe die Zuckereinheit relativ zu einem armierten Glycosyldonor. Die Umsetzung des Disaccharids **6** mit dem Acceptor **4** unter Verwendung des wirksameren Aktivators Trifluormethansulfonsäure/*N*-Iodsuccinimid (TfOH/NIS)^[10] lieferte das Trisaccharid **7** in 72% Ausbeute^[11], wiederum ausschließlich als α -Anomer.

Da wir zwei aufeinanderfolgende Glycosylierungen ohne jegliche Umwandlung funktioneller Gruppen durchführen konnten, war es möglich, eine Eintopfsynthese für **7** zu entwickeln^[12]. Nach Fraser-Reid ist die selektive Reaktion eines armierten *O*-Pentenyl-Glycosyldonors in Gegenwart eines desarmierten *O*-Pentenyl-Glycosyldonors sogar dann möglich, wenn das wirksamere Reagens TfOH/NIS verwendet wird^[12a].

Wir probierten deshalb eine Eintopfreaktion zum Trisaccharid **7** unter Verwendung von TfOH/NIS für beide Glycosylierungsschritte (Schema 3). Nach Aktivierung eines Gemischs von armiertem **2** und desarmiertem **3** mit TfOH/NIS wurde



Schema 3. Eintopfsynthese von **7** und Entschützen zu **1**. a) NIS, kat. TfOH, DCE:Et₂O 1:1, 4 Å-Molekularsieb, 0°C; b) AcOH:H₂O 2:1, 100°C, 2 h; c) H₂, Pd/C, EtOH:AcOH 20:1.

dünnschichtchromatographisch das Disaccharid **6** als einziges Reaktionsprodukt nachgewiesen. Es verblieben nur Spuren nicht umgesetzten Glycosyldonors **2**. Nach Zugabe des zweiten Acceptors **4** konnte das Disaccharid **6** durch Zusatz von NIS und kleinen Mengen TfOH aktiviert werden, wobei das Trisaccharid **7** in sehr guter Gesamtausbeute von 62% erhalten wurde. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für die Anwendung des armiert/desarmiert-Konzepts auf die Eintopfsynthese eines Trisaccharids. Bemerkenswert ist außerdem, daß nahezu stöchiometrische Mengen der drei Monosaccharide eingesetzt werden konnten. Das Disaccharid **8** wurde als ein Nebenprodukt isoliert, entstanden durch Addition von unumgesetztem **2** an den im Überschuß zugesetzten zweiten Acceptor **4**. Zum Entfernen der Acetale wurde **7** mit AcOH/H₂O (2:1) auf 100°C erhitzt, und nach anschließender Debenzylierung sowie Chromatographie an Sephadex-G-15 wurde das Trisaccharid **1** in 53% Ausbeute erhalten^[13].

Die CDA-Schutzgruppe hat sich damit insofern als sehr nützlich erwiesen, als sie die an sie gebundenen Zucker in desarmierte bifunktionelle Glycosyldonor/acceptor-„Hermaphrodite“ überführt. Das Entschützen der CDA-Einheit gelingt unter milden Bedingungen, und die Zahl der Stufen für die Synthese von **1** konnte beträchtlich reduziert werden.

Eingegangen am 7. Juni 1994 [Z 7007]

[1] S. V. Ley, H. W. M. Priepe, S. L. Warriner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2410–2412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22.

[2] a) B. Fraser-Reid, U. E. Udodong, Z. Wu, H. Ottosson, J. R. Merritt, C. S. Rao, C. Roberts, R. Madsen, *Synlett* **1992**, 927–942; b) D. R. Mootoo, P. Konradsson, U. Udodong, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5583–5584.

- [3] B. Fraser-Reid, Z. Wu, C. W. Andrews, E. Skowronski, J. P. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1434–1435.
 [4] G.-J. Boons, P. Grice, R. Leslie, S. V. Ley, L. L. Yeung, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8523–8526.
 [5] a) F. Michon, J.-R. Brisson, A. Dell, D. L. Kasper, H. J. Jennings, *Biochemistry* **1988**, *27*, 5341–5351; b) F. Michon, R. Charlifour, R. Feldman, M. R. Wessels, D. L. Kasper, A. Gamian, V. Pozsgay, H. J. Jennings, *Infect. Immun.* **1991**, *59*, 1690–1696.
 [6] a) V. Pozsgay, J.-R. Brisson, H. J. Jennings, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2764–2769; b) J. C. Castro-Palmino, M. Hernandez Rensoli, J. Sarracent Perez, M. Herrera Montes de Oca, V. Verez Bencomo, *VII. Eur. Carbohydr. Symp.*, Abstract A 166, Krakau, **1993**.
 [7] a) **2** und **5** wurden nach dem für das entsprechende Methyl-1-thio- α -L-rhamnosid bekannten Verfahren hergestellt: V. Pozsgay, H. J. Jennings, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4042–4052; zur Herstellung von **5** siehe auch: b) G. H. Veeneman, L. J. F. Gomes, J. H. van Boom, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7433–7448; zur Herstellung von **2** siehe auch: c) A. K. Ray, U. B. Maddali, A. Roy, N. Roy, *Carbohydr. Res.* **1990**, *197*, 93–100.
 [8] Wir isolierten auch andere Isomere in geringen Mengen. Die spektroskopischen und analytischen Daten aller neuen Verbindungen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.
 [9] G. H. Veeneman, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 275–278.
 [10] G. H. Veeneman, S. H. van Leeuwen, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1331–1334.
 [11] **7**: amorpher Feststoff, $[\alpha]_D^{25} = -106$ ($c = 0.967$, CHCl₃); FAB-MS: m/z : 1020.50 (M^+); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.22$ (d, $J = 5.8$, 3H), 1.23 (d, $J = 6.0$, 3H), 1.28–1.80 (m, 16H), 1.34 (d, $J = 6.1$, 3H), 3.09, 3.17, 3.18, 3.24, 3.32 (5 × s, 5 × 3H), 3.60 (dd, $2 \times J = 9.4$, 1H), 3.75 (dq, $J = 9.7$, $J = 5.8$, 1H), 3.75–3.85 (m, 1H), 3.80 (2 × t, $2 \times J = 10.2$, 2H), 3.86 (dq, $J = 9.7$, $J = 6.0$, 1H), 3.91 (dd, $J = 2.4$, $J = 1.7$, 1H), 3.97 (dd, $J = 9.5$, $J = 3.2$, 1H), 4.02 (dd, $J = 3.0$, $J = 1.9$, 1H), 4.07 (dd, $J = 10.0$, $J = 2.7$, 1H), 4.18–4.21 (m, 2H), 4.557 (d, $J = 11.6$, 1H), 4.560 (d, $J = 1.3$, 1H), 4.60 (d, $J = 11.3$, 1H), 4.63 (d, $J = 11.0$, 1H), 4.66 (d, $J = 12.6$, 1H), 4.80 (d, $J = 12.6$, 1H), 4.95 (d, $J = 11.1$, 1H), 5.12 (s, 1H), 5.45 (d, $J = 1.6$, 1H), 7.23–7.36 (m, 13H), 7.46 (brd, $J = 6.9$, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 16.73$, 16.80, 18.21, 21.25 (2 ×), 21.42 (2 ×), 26.93, 27.02 (2 ×), 27.26, 46.38, 46.53, 46.71, 46.89, 54.48, 67.01, 67.41, 68.14, 69.33, 69.47, 69.53, 69.67, 71.83, 72.00, 74.17, 74.55, 75.11, 75.37, 79.54, 80.85, 97.79, 98.44 (2 ×), 98.52 (2 ×), 100.26, 100.57, aromatische Kohlenwasserstoffatome bei 127.31, 127.38, 127.68, 127.83, 128.18, 128.24, 138.86, 139.02.
 [12] Kürzlich wurden zwei weitere Eintopfsynthesen von Trisacchariden veröffentlicht: a) S. Raghavan, D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1580–1581; b) H. Yamada, T. Harada, H. Miyazaki, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3979–3982.
 [13] Die physikalischen Daten von **1** sind in Einklang mit den veröffentlichten Daten [6a].

Hf₃Te₂: Ein neues Tellurid mit bemerkenswerter Schichtstruktur**

Robert L. Abdon und Timothy Hughbanks*

Neue binäre Chalkogenide früher Übergangsmetalle können immer noch gefunden werden; kürzlich wurden Ta₃S₂^[1,2], Ta₆Te₅^[3], Ta₂Te₃^[4] und Ta₂Se₅^[5] hergestellt. Zu tantal- und niobreichen Chalkogeniden gehören neuartige Schichtverbindungen, deren Strukturen mit der kubisch-innenzentrierten (bcc) Struktur von Metallen verwandt sind. Ta₂Se kann man als „Insertionsphase“ ansehen, die vier bcc-artige Tantalschichten enthält, die sandwichartig zwischen Selenschichten angeordnet sind. Ein isostrukturelles Sulfid liegt in der ternären Verbindung Ta_{1.60}Nb_{0.40}S vor^[6,7]. Bei der Zusammensetzung Ta_{1.64}Nb_{0.68}S (M₅S₂) findet man fünf bcc-Metallschichten zwischen den Sulfidschichten^[8]. Auch gemischte Tantal/Niob-

[*] Prof. T. Hughbanks, R. L. Abdon
Department of Chemistry
Texas A & M University, College Station, TX 77843 (USA)
Telefax: Int. + 409/847-8860

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9215890) und von der Robert A. Welch Foundation (Grant A-1132) gefördert.