

rektur) bearbeitet. Die Strukturlösung und Verfeinerung wurde mit SHELXTL (NT-Version V5.1) durchgeführt. $C_{12}H_{16}B_1Cl_4P_1Zr_1$, $M_r = 433.03$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.6429(5)$, $b = 8.3296(3)$, $c = 13.3791(5)$ Å, $\beta = 103.6560(10)$ °, $V = 1585.71(10)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.814$ Mg m⁻³, $\mu = 1.449$ mm⁻¹, 17987 gemessene Reflexe, 4834 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0264$) und 4245 beobachtete ($F_o > 4\sigma(F_o)$). Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren, alle anderen Atome anisotrop verfeinert. $R1 = 0.0171$, $wR2 = 0.0436$ (alle Daten), $\text{GOF} = 1.020$ für 228 Parameter. Max./min. Restelektronendichte $0.436/-0.305$ e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118714“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [11] a) K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, *Phosphorus* **1976**, 6, 177; b) K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 599; c) K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 63; d) K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte in *Transition Metal Catalyzed Polymerizations—Ziegler Natta and Metathesis Polymerization* (Hrsg.: R. P. Quirk), Cambridge University Press, Cambridge, **1988**; e) K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, K. H. Reichert, G. Vasilou in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, Berlin, **1988**; f) W. C. Kaska, K. A. Ostoja Starzewski in *Ylides and Imines of Phosphorus* (Hrsg.: A. W. Johnson), Wiley, New York, **1993**; g) K. A. Ostoja Starzewski in *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Bräntzinger), Springer, Berlin, **1995**, S. 497–505, zit. Lit.
- [12] a) K. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf (Bayer AG), WO-A 98/01455 (Anmeldedatum 2. Juli 1997) [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 115367]; b) K. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf, (Bayer AG), WO-A 98/01487 (Anmeldedatum 2. Juli 1997) [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 141901]; c) K. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf (Bayer AG), PCT WO 98/01484 (Anmeldedatum 2. Juli 1997) [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 141177]; d) K. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf, unveröffentlichte Ergebnisse.

Ein Ge-Zeolithanalogon mit Übergangsmetallkomplexe enthaltenden Tunneln**

Concepción Cascales, Enrique Gutiérrez-Puebla,*
Marta Iglesias, M. Angeles Monge* und
Caridad Ruiz-Valero

Kristalline mikroporöse Materialien werden häufig als Katalysatoren, Ionentauscher und Adsorbentien verwendet. Seit der Entdeckung der Zeolithe sind viele natürliche sowie synthetische Zeolithe,^[1–4] Silicapolymorphe, auf Alumophosphaten basierende Molekularsiebe und mikroporöse Verbindungen, die aus MO_4 -Einheiten aufgebaut sind ($\text{M} = \text{Al, Si}$),^[5–8] hergestellt worden.

[*] Dr. E. Gutiérrez-Puebla, Dr. M. A. Monge, Dr. C. Cascales, Dr. M. Iglesias, Dr. C. Ruiz-Valero
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 913720623
E-mail: nines@immmx1.icmm.csic.es
enrique@immmx1.icmm.csic.es

[**] Diese Arbeit wurde vom spanischen CICYT unterstützt (MAT98-1735-E, DGESIC PB97-1200). Wir danken Prof. I. Rasines für hilfreiche Anmerkungen.

Wie Silicium- weisen auch Germaniumatome in Oxiden die Neigung auf, von Sauerstofftetraedern umgeben zu sein, die mit anderen über Ecken verknüpft sind und so größere Baueinheiten bilden; tatsächlich sind einige Verbindungen der beiden Elemente isomorph. Allerdings können die Strukturen germaniumhaltiger Zeolithanaloga aus GeO_4 -Tetraedern, GeO_6 -Oktaedern und in manchen Fällen auch trigonalen GeO_5 -Bipyramiden aufgebaut sein. Daher überrascht es, daß so wenige mikroporöse Germanate bekannt sind. Unseres Wissens sind die einzigen vollständig charakterisierten Systeme die auf den Pharmacosideritstrukturen basierenden^[8–16] sowie jene, in denen einige der Germaniumatome fünffach koordiniert sind.^[17, 18] Nichtsdestoweniger scheint das Interesse an diesen Verbindungen im letzten Jahr zugenommen zu haben. Wir berichteten hier über das neue $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_2\text{O}_{15}$ (ICMM-1),^[19] das erste mikroporöse Material mit Neunringen. Vor kurzem wurden neuartige mikroporöse Germanate^[20, 21] und Gallogermanate^[22–24] beschrieben. Diese Verbindungen weisen alle Gerüststrukturen sowie viele Eigenschaften von Zeolithen auf.

Wir verwendeten unsere Synthesestrategie zur Herstellung neuartiger, zeolithartiger Germanate, wobei wir das Verhältnis von GeO_6 -Oktaedern zu GeO_4 -Tetraedern variierten, um unterschiedlich geladene Gerüste zu erhalten, ohne ein dreiwertiges Kation einführen zu müssen. Hier berichten wir über die neuartigen Verbindungen $(\text{NH}_4)^+[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2-}(\text{Ge}_2\text{O}_{19})^{2-}$ ICMM-2 ($\text{M} = \text{Cu, Ag}$). Diese sind unseres Wissens die ersten mikroporösen Germanate, die Übergangsmetallkomplexe in den Kanälen enthalten. Weiterhin sind sie das Ergebnis unserer Versuche, Metalle während der Hydrothermalsynthese des zeolithartigen Feststoffs in diesen einzubringen. Wie im Fall von ICMM-1 liegt damit eine neuartige Verbindungsklasse mit zeolithartigen Strukturen vor, Verbindungen vom ICMM-2-Typ sind bisher weder als Silicate noch als Phosphate hergestellt worden.

Die relativen Stabilitäten von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen in wässrigen Lösungen hängen sehr stark vom vorhandenen Anion und anderen anwesenden Liganden ab. In Kristallen sind sie je nach Art der benachbarten Atome und des vorhandenen Lösungsmittels sehr verschieden. Bei unserer Synthese reduzieren die im Reaktionsmedium vorhandenen Amine die Cu^{II} - zu Cu^I -Ionen, und ebenfalls vorhandenes Ammoniak verhindert die Disproportionierung zu Cu^0 und Cu^{II} . So wird das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Ion stabilisiert und in den Kristall eingebaut, um die Ladung des anionischen Gerüsts teilweise zu kompensieren.

Sowohl die Cu- als auch die Ag-Verbindungen wurden hydrothermal unter Verwendung von Reaktionslösungen synthetisiert, die GeO_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$, Ammoniak, Wasser und, um große Kristalle zu erhalten, Ethylenglycol im Verhältnis 1:0.1:2:2:0.1 enthielten; im Fall der Cu-Verbindung wurden außerdem Propylamin und Pyridin (0.3:1) zugesetzt. Die Mischungen wurden sechs Tage auf 180 °C erhitzt. Einzelne Reaktionsbedingungen wurden variiert; besonders intensiv wurde untersucht, wie sich andere Reaktionstemperaturen und -zeiten auswirken. Die kubischen und plättchenartigen Kristalle des erhaltenen Produkts wurden als Kristalle der Titelverbindung (Ausb. ca. 70%) sowie als die bekannte kubische Phase mit Pharmacosiderit-

artiger Struktur identifiziert; diese Verbindung konnte durch dreistündiges Erhitzen auf 250 °C leicht eliminiert werden.

Ein geeigneter plättchenförmiger Einkristall jeder Verbindung wurde ausgewählt und kristallstrukturanalytisch untersucht. Den Kristallstrukturbestimmungen^[25] zufolge ist die Zusammensetzung der Verbindung $(\text{NH}_4)^+[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{Ge}_9\text{O}_{19})^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$). Acht Ge-Atome sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, und das neunte liegt als GeO_6 -Oktaeder vor (Tabelle 1). Die Gerüststruktur von ICMM-2 (Abbildung 1) besteht aus einer sekundären 4=1-Baueinheit, die in vielen natürlichen Zeolithen wie Edingtonit, Natrolit und Thomsonit vorkommt. Diese 4=1-Einheiten sind über Dreieringe zu einer unendlich ausgedehnten Schicht der Zusammensetzung $[\text{Ge}_4\text{O}_9]_\infty^{2-}$ verbunden, die Neunerringe enthält. Diese Anordnung wurde kürzlich im Gallogermanat UCSB-9^[23] nachgewiesen und liegt auch in ICMM-1 vor,^[19] in dem GeO_6 -Oktaeder sowohl Teil der Dreier- als auch der Neunerringe sind.

In ICMM-2 sind zwei benachbarte Schichten aus Neunringen über GeO_6 -Oktaeder in einer verdeckten Konfiguration verknüpft, wobei senkrecht zur b -Richtung Sandwicheinheiten oder Blöcke entstehen, die gegeneinander in (110)-Richtung verschoben sind, was mit der Symmetrie der Pnna -Raumgruppe in Einklang ist. Entlang der b -Achse werden die Sandwicheinheiten über das Atom O(9) zusammengehalten, das das einzige Sauerstoffatom ist, das nicht an Verknüpfungen innerhalb der Schichten beteiligt ist (Abbildung 2).

Diese dreidimensionale Struktur enthält sich schneidende Tunnel entlang der drei Raumrichtungen: Eines der Tunnelgefüge verläuft zickzackförmig entlang der b -Richtung, was eine Folge der verschobenen säulenartigen Anordnung der 9R_b-Neunringe ist. In a -Richtung gibt es Tunnel aus Achter- und Viererringen (8R_a bzw. 4R_a); die Viererringe sind zu klein für den Durchtritt von Adsorbentien. Parallel zur c -Richtung gibt es zwei Tunnelarten: 6R_c-Tunnel, die bei (0,1/4, z) zentriert sind – sich demnach im Inneren der Sandwicheinheiten befinden – und aus Vierertetraeder- und Zweieroktaederringen bestehen, und 8R_c-Tunnel, die außerhalb der Sandwicheinheiten die Lage (0,0, z) besetzen und aus Achtertetraederringen bestehen. An den Kreuzungspunkten der

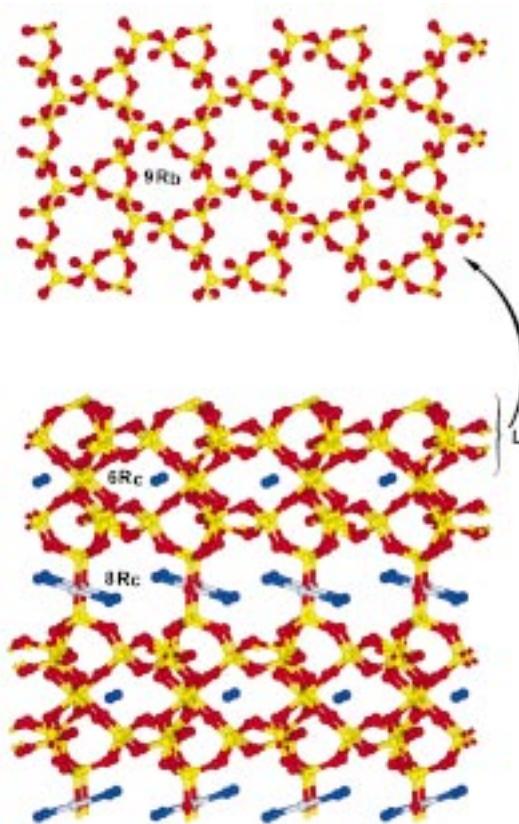


Abbildung 1. Unten: Ansicht der Struktur von ICMM-2 entlang der [001]-Richtung (Ge: gelb, O: rot, N: blau, M: weiß). Oben: Detaildarstellung der Schicht L aus Dreier- und Neunringen, die aus der sekundären 4=1-Baueinheit aufgebaut sind.

9R_b- und der 6R_c-Kanäle entstehen Käfige. Die NH_4^+ -Templationen befinden sich auf zweizähligen Drehachsen innerhalb der Käfige und kompensieren so die Hälfte der negativen Gerüstladung. Sie sind über vier Wasserstoffatome an verschiedene Sauerstoffatome des Gerüsts gebunden. Für die Cu- und die Ag-Verbindung liegen die Bindungslängen in folgenden Bereichen: N-H 0.78(7)/0.80(9)–1.05(9)/1.10(9), N···O 2.94(1)/2.94(1)–2.96(1)/2.95(1) und O···H 2.24(7)/2.01(7)–2.55(9)/2.40(9) Å.

Man kann sich die Struktur auch als aus Blöcken aufgebaut denken, wobei zweidimensionale Anordnungen von Käfigen durch vertikale Translation in der Stapelrichtung b die vollständige dreidimensionale Struktur geben. Als Folge dieser Quasi-Zweidimensionalität der Struktur sind die Kanäle, ausgenommen die 6R_c-Kanäle, alle über die zwischen den Blöcken liegenden Räume miteinander verbunden.

Entlang der helicalen 8R_a-Kanäle befindet sich eine Reihe linear angeordneter $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexionen. Diese Anordnung ermöglicht Reaktantmolekülen über die gleichförmig großen 8R_c-Kanäle einen ungehinder-

Tabelle 1. Ausgewählte kristallographische Daten des ICMM-2-Strukturtyps.

	ICMM-2Cu	ICMM-2Ag	ICMM-2H
Formel	$\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Ge}_9\text{O}_{19}$	$\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Ge}_9\text{O}_{19}$	$\text{NH}_4(\text{H})\text{Ge}_9\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
a [Å]	12.284(1)	12.203(1)	12.273(2)
b [Å]	23.256(2)	23.115(3)	23.249(3)
c [Å]	7.2272(8)	7.1890(8)	7.2267(9)
V [Å ³]	2064.7(4)	2027.8(4)	2053.7(5)
T [K]	295	170	295
$R(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.042	0.057	0.073
Ge _t -O [Å] ^[a]	1.702(8)–1.781(8)	1.679(9)–1.777(9)	1.69(1)–1.79(1)
Ge _o -O [Å] ^[b]	1.858(9)–1.889(8)	1.857(9)–1.875(9)	1.85(1)–1.90(1)
O-Ge _t -O [°] ^[a]	102.3(4)–118.0(5)	102.3(4)–119.4(4)	101.7(6)–118.8(6)
O-Ge _o -O [°] ^[b]	83.7(4)–96.0(5)	83.9(4)–94.5(4)	84.1(5)–96.8(9)
Ge _t -O-Ge _t [°] ^[a]	119.6(5)–156.9(9)	121.5(5)–160.0(11)	121.6(7)–156.8(12)
Ge _t -O-Ge _t [°] ^[b]	124.6(4)–130.9(4)	123.9(6)–131.8(6)	124.4(9)–131.3(7)
M-N [Å]	1.94(2)	2.18(2)	
N-M-N [°]	175.8(9)	169.8(9)	

[a] Ge_t = tetraedrisch umgebenes Ge-Zentrum. [b] Ge_o = oktaedrisch umgebenes Ge-Zentrum.

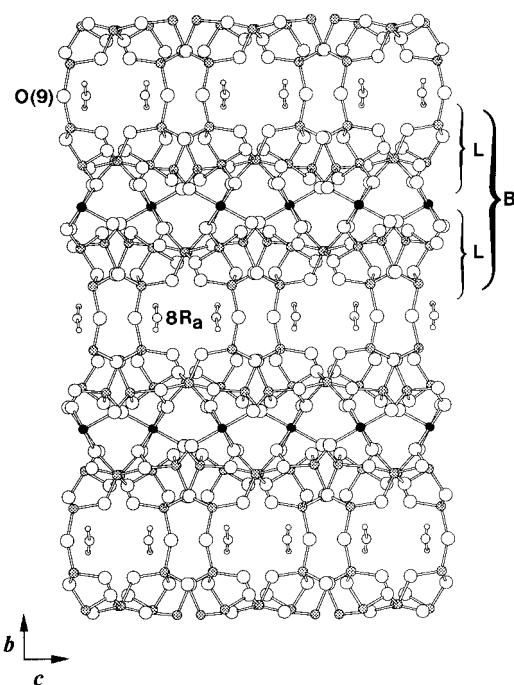


Abbildung 2. Ansicht der Struktur von ICMM-2 entlang der [100]-Richtung, wobei die Schichten L und die Blöcke B sowie deren Verbindung über das Atom O(9) gezeigt sind. Schwarze und gepunktete Kreise stellen Ge-Atome in oktaedrischer bzw. tetraedrischer Umgebung dar.

derten Zugang zu den aktiven Metallzentren. Die Metallatome befinden sich auf zweizähligen Rotationsachsen und sind jeweils an zwei NH_3 -Moleküle gebunden (Bindungslängen und -winkel können Tabelle 1 entnommen werden; die asymmetrische Einheit der Ag-Verbindung (ICMM-2Ag) ist in Abbildung 3 gezeigt). Die $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexe sind innerhalb der Kanäle isoliert, und der Abstand zwischen dem Metallatom und dem nächsten Sauerstoffatom des Gerüsts beträgt 2.99 Å. Die kürzesten M-M-Abstände in *a*- und *c*-Richtung betragen 6.87 bzw. 7.22 Å für die Cu- sowie 6.82 bzw. 7.22 Å für die Ag-Verbindung; sie reichen nicht über den zwischen den Blöcken liegenden Raum hinaus. Dieser Ab-

stand zwischen den Metallzentren sollte eine katalytische Aktivität von ICMM-2 begünstigen. Zwischen den koordinierten NH_3 -Molekülen und dem Gerüst gibt es keine Wasserstoffbrückenbindungen, denn die kürzesten N(1)-O-Abstände betragen 3.34 (M = Cu) und 3.28 Å (M = Ag). Wie erwartet weisen die Temperaturfaktoren der Atome der $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheit in Richtung der *a*-Achse eine Anisotropie auf.

Um die Stabilität des ICMM-2-Gerüsts ohne die in den Tunneln vorhandenen Komplexe sowie die Strukturmodifizierungen zu untersuchen, wurden im Fall der Cu-Verbindung ICMM-2Cu die $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Ionen durch vierständiges Rühren des Feststoffs in 0.1M Salzsäure entfernt. Die röntgenographisch bestimmte Kristallstruktur des erhaltenen Produkts, $(\text{NH}_4)^+(\text{H}^+)(\text{Ge}_9\text{O}_{19})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ICMM-2H, lässt folgende Schlüsse zu: 1) Das Gerüst verändert seine Struktur beim Entfernen des Metallkomplexes nicht signifikant (Tabelle 1), was in Anbetracht der fehlenden Wechselwirkungen zwischen den Komplexbildungen und dem Gerüst nicht verwundert. 2) Die NH_4^+ -Ionen verbleiben unverändert in den Käfigen und kompensieren die Hälfte der negativen Gerüstladung. 3) Zwei Wassermoleküle befinden sich im Raum zwischen den Blöcken, davon eines an der Stelle, an der zuvor ein Cu-Atom war, und das andere in der Mitte des 8R_c-Kanals. Da zur Kompensierung der Gerüstladung neben dem NH_4^+ -Ion ein H^+ -Ion nötig ist, könnte dieses entweder als Hydroxoniumion oder als Hydroxygruppe gebunden sein, die durch Reaktion mit einem Wassermolekül bzw. mit einem Sauerstoffatom des Gerüsts entstehen. Unglücklicherweise wurden die Kristalle während des Austauschens geringfügig beschädigt, so daß keine ausreichend guten Beugungsdaten erhalten werden konnten, um diese Wasserstoffatome mit Fourier-Techniken lokalisieren zu können. Weitere Untersuchungen, die Aufschlüsse über die Acidität und die katalytische Aktivität dieses Materials geben, werden derzeit durchgeführt.

TGA-DTA-Messungen (TGA = Themogravimetrie, DTA = Differentialthermoanalyse) von ICMM-2 zufolge treten zwischen 200 und 400 °C zwei endotherme Gewichtsverluste sowie eine Farbveränderung von Beige nach Türkisblau auf. Bei dem zwischen 200 und 300 °C auftretenden ersten Gewichtsverlust (3.3 %) entweichen die NH_3 -Moleküle der in den offenen Kanälen befindlichen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexe. Beim zweiten Gewichtsverlust zwischen 350 und 400 °C (1.4 %) zersetzt sich die Verbindung unter Freisetzung von NH_3 aus den NH_4^+ -Ionen. Röntgenpulverdiagrammen zufolge ist die Struktur bis 350 °C stabil und bricht bei 400 °C unter Bildung von kristallinem GeO_2 und CuGeO_3 zusammen.

Einer vorläufigen Untersuchung der katalytischen Aktivität von ICMM-2Cu bei Cyclopropanierungen von Styrol mit Ethyldiazoacetat^[25] zufolge konnte das Ethyl(phenylcyclopropyl)carboxylat in mehr als 80 % Ausbeute mit einem *trans:cis*-Verhältnis von 1.98:1 isoliert werden. Mit ICMM-2Cu entstehen bei der Reaktion relativ wenige polymere Nebenprodukte, von denen man annimmt, daß sie an der äußeren Oberfläche des Feststoffs gebildet werden. Die Polymere bestanden ausschließlich aus (Ethoxycarbonyl)carben-Einheiten. Würden sich die Polymere innerhalb des Feststoffs bilden, sollte eine allmähliche Desaktivierung infolge der Blockierung der Poren durch Polymermoleküle

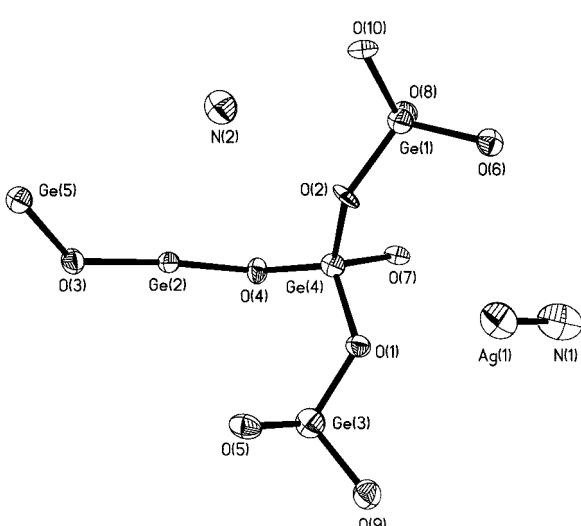


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit in ICMM-2Ag nebst Numerierung.

die Folge sein. ICMM-2 könnte sich also als vielversprechender Katalysator für Cyclopropanierungen von Olefinen mit Ethyldiazoacetat erweisen. Die Aktivitäten und Selektivitäten liegen etwa im gleichen Bereich wie die von anderen Kupferkatalysatoren.

In Anbetracht der Tatsache, daß die einzige Verbindung zwischen Blöcken in der Struktur von ICMM-2 das Sauerstoffatom O(9) ist, scheinen sich diese Verbindungen als Vorstufen für schichtförmige Zeolithe zu eignen, die dazu noch weiter aufgeblättert werden müssen.^[26] So könnten diese den Zutritt größerer Moleküle zu den katalytisch aktiven Zentren ermöglichen und so diese Katalysatoren für eine breitere Palette an Reaktionen nutzbar machen.

Das erste Übergangsmetallkomplex-haltige mikroporöse Germanat weist vier bemerkenswerte Eigenschaften auf: GeO₆-Oktaeder, die es ermöglichen, daß das Gerüst negativ geladen sein kann, ohne daß dreiwertige Kationen verwendet werden müssen; isolierte Metallkomplexionen in den Tunneln, was diese Materialien zu guten Ausgangsverbindungen für das Design neuartiger Katalysatoren macht; ein nach dem Entfernen der Metallkomplexe stabiles Gerüst sowie große Abstände zwischen den aktiven Metallzentren, was es Reaktanten ermöglicht, über die gleichmäßig großen 8R_c-Kanäle ungehindert zu diesen Zentren vorzudringen.

Experimentelles

Kristallstrukturanalysen von ICMM-2Cu, ICMM-2Ag und ICMM-2H: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnna*, Mo_{Ka}-Strahlung, Kristallabmessungen 0.2 × 0.1 × 0.05, 0.02 × 0.08 × 0.2 bzw. 0.04 × 0.16 × 0.2 mm³; die Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer unter Verwendung von ω -Scans im Bereich 2 < θ < 26° aufgenommen. Von 4663, 5159 bzw. 3518 Reflexen waren 1302, 1652 bzw. 1187 unabhängig. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst. Bei der Cu- und der Ag-Verbindung konnten alle Wasserstoffatome in Differenz-Fourier-Karten lokalisiert werden. Die Wasserstoffatome des NH₄⁺-Ions wurden wegen der speziellen Lage des N-Atoms unter Verwendung eines Fehlordnungsmodells verfeinert. Es wurde mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für Wasserstoffatome verfeinert.^[27] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CSD-410751 (ICMM-2Cu), -410752 (ICMM-2Ag) und -410753 (ICMM-2H) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: + (44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Cyclopropanierungen: Die ICMM-2Cu-Probe wurde zunächst bei 100°C getrocknet. Ethyldiazoacetat (4.11 mmol) wurde tropfenweise in 2 h unter N₂ bei 50°C unter Rühren zu einer Mischung aus Styrol (3 mmol) und Katalysator (0.04 mmol) gegeben. Nachdem die N₂-Entwicklung beendet war, wurden die Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt.

CAS-Nummer von ICMM-2: 9900953.

Eingegangen am 17. März 1999 [Z13179]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2436–2439

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Germanium • Mikroporosität • Übergangsmetalle • Zeolithanaloga

[1] „Zeolites and Related Microporous Materials“: *State of the Art 1994, Proceeding of the 10th International Zeolite Conference*, Vol. 84 (Hrsg.: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich), Elsevier, Amsterdam, **1994**.

[2] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.

- [3] G. D. Stucky, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*.
- [4] 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.
- [5] R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, A. K. Cheetham, A. V. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1266.
- [6] Q. Gao, S. Li, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1465.
- [7] M. P. Attilfield, R. E. Morris, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge-Bravo, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 843.
- [8] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, *278*, 2080.
- [9] M. A. Roberts, A. N. Fitch, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*(10), 1209.
- [10] J. Cheng, R. Xu, G. Yang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1553.
- [11] S. Feng, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1994**, *4*, 462.
- [12] S. Feng, M. Tsai, S. P. Szu, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 468.
- [13] S. Feng, M. Tsai, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 338.
- [14] R. Bialek, V. Gramlich, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 67.
- [15] M. A. Roberts, A. N. Fitch, A. V. Chadwick, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 1353.
- [16] M. A. Roberts, A. N. Fitch, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 378.
- [17] J. Cheng, R. Xu, G. J. Yang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1537.
- [18] R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, *2*, 808.
- [19] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 135–138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 129–131.
- [20] H. Li, M. Eddaaoudi, D. A. Richardson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8567.
- [21] Hailian Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10569.
- [22] T. E. Gier, X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *395*, 154.
- [23] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11204.
- [24] X. Bu, P. Feng, T. E. Gier, D. Zhao, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13389.
- [25] H. Brumer, K. Wutz, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 57.
- [26] A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, T. L. Maesenn, J. G. Buglass, *Nature* **1998**, *396*, 353.
- [27] SHELLXTL, Siemens Energy & Automation Inc., Analytical Instrumentation, **1996**.

Makrolidanaloga des neuartigen Immunsuppressivums Sanglifehrin: eine neue Anwendung der Ringschluß-Metathese**

Luisa M. Martin Cabrejas, Stefan Rohrbach, Dieter Wagner, Jörg Kallen, Gerhard Zenke und Jürgen Wagner*

Vor mehr als zwei Jahrzehnten ermöglichte die Entdeckung von Cyclosporin A (CsA) einen aufsehenerregenden Fortschritt auf dem Gebiet der Organtransplantation.^[1] Seither ist die Zahl transplanterter Organe kontinuierlich gewachsen

[*] Dr. J. Wagner, Dr. L. M. Martin Cabrejas, S. Rohrbach, D. Wagner, Dr. J. Kallen, Dr. G. Zenke
Novartis Pharma AG
S-350.2.07
CH-4002 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-324-45-13
E-mail: juergen.wagner@pharma.novartis.com

[**] Wir danken Richard Sedrani für die Durchsicht des Manuskripts, Julien France für die Durchführung der NMR-Messungen und Serge Fuchs für die Durchführung der CyP-Bindungsexperimente sowie dem Novartis-Kilolabor für die Versorgung mit Multigrammengen **3**.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.