

tiärer optisch aktiver Alkohole eignen, siehe: D. Seebach, R. Naef, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2704; G. Fräter, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4221.

[3] Aufgrund der Ireland-Claisen-Umlagerung wurde für Lithiumenolate von *O*-Benzylmilch- und -mandelsäureestern ebenfalls die (*E*)-Konfiguration postuliert; P. A. Bartlett, D. J. Tonzella, J. F. Barstow, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3941. Laufende Untersuchungen in unserem Laboratorium (F. Wirsing, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1983) zeigen, daß bei der Metallierung in THF die (*E*)-Konfiguration nicht allgemein, sondern nur für bestimmte *O*-Schutzgruppen bevorzugt ist.

[4] Charakteristische Signale: (δ -Werte, 400 MHz, CDCl_3 , 5°C): 0.18 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.96 [s, 9 H, *t*Bu], 4.68/4.72 (AB, $J = 11.7$ Hz, 2 H, OCH_2), 5.87 [s, 1 H, 2'-H]. Die Signale des in geringerem Anteil vorliegenden Silylketenacetals konnten noch nicht sicher zugeordnet werden.

[5] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.

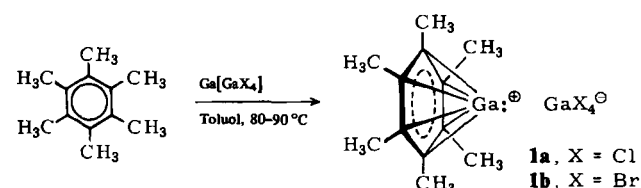
Herstellung und Struktur von (η^6 -Hexamethylbenzol)gallium(I)-tetrabromogallat(III): π -Komplex und *nido*-Cluster

Von Hubert Schmidbaur*, Ulf Thewalt und Theodore Zafiropoulos

Schon der Entdecker des Elements Gallium^[1] berichtete vor über hundert Jahren von der erstaunlichen Beobachtung, daß die von ihm noch als Gallium(II)-halogenide bezeichneten Präparate mit der Summenformel GaX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in beträchtlichem Maße in wasserfreiem Benzol löslich sind und sich daraus mit „Kristallbenzol“ fällen lassen^[2]. Während einerseits die Dihalogenide im kristallinen und geschmolzenen Zustand mit verschiedenen Methoden inzwischen als $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_4$ charakterisiert werden konnten^[3], andererseits aber ihre Dioxan-Komplexe zu Verbindungen $\text{X}_2\text{Ga}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$ mit Metall-Metall-Bindung umgedeutet werden mußten^[4], blieb die Natur der Wechselwirkung von „ GaCl_2 “ und „ GaBr_2 “ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ungeklärt. Zwar wurde mehrfach vermutet, es könnte sich um „ π -Komplexe“ handeln^[2], doch sind experimentelle Beweise dafür ausgeblieben. Gleiches gilt für die Benzol-Addukte von $\text{Ti}[\text{AlCl}_4]_3$ ^[5].

Nach der Aufklärung der benzolreichsten Phase im System $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]/\text{Benzol}$ als Vierkernkomplex mit zwei Bis(η^6 -benzol)gallium(I)-Einheiten^[6] berichten wir nun über den ersten Monoaren-Komplex von Gallium(I).

Suspensionen von Ga_2Cl_4 oder Ga_2Br_4 in wasserfreiem Toluol werden nach Zugabe von Hexamethylbenzol im Überschuß und Erwärmen auf 80–90°C rasch klar, und beim Abkühlen der farblosen Reaktionslösungen scheiden sich Kristalle der Bruttozusammensetzung $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot \text{C}_6\text{Me}_6$ ab (**1a**, $\text{X} = \text{Cl}$, Fp = 168°C; **1b**, $\text{X} = \text{Br}$, Fp = 146°C).



Hinweise auf anders zusammengesetzte Produkte wurden nicht gefunden, was insofern bedeutungsvoll ist, als sowohl Benzol wie auch 1,3,5-Trimethylbenzol primär Produkte mit $(\text{Aren})_2\text{Ga}^+$ -Struktureinheiten bilden^[6,7]. Wich-

tig ist weiter, daß das Hexamethylbenzol dem im Medium angebotenen Toluol als Ligand offensichtlich vorgezogen wird. Lösungen von **1a** in CD_2Cl_2 zeigen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale des Hexamethylbenzolliganden: $\delta(\text{CH}_3) = 7.90$, $\delta(\text{CH}_3) = 17.15$, $\delta(\text{C}) = 136.51$ (rel. TMS).

Aus der Röntgen-Strukturanalyse von **1b**^[8] geht hervor, daß ein polykoordiniertes Netzwerk vorliegt (Abb. 1), prinzipiell zusammengesetzt aus Kationen $\text{Me}_6\text{C}_6\text{Ga}^+$ und Anionen GaBr_4^- .

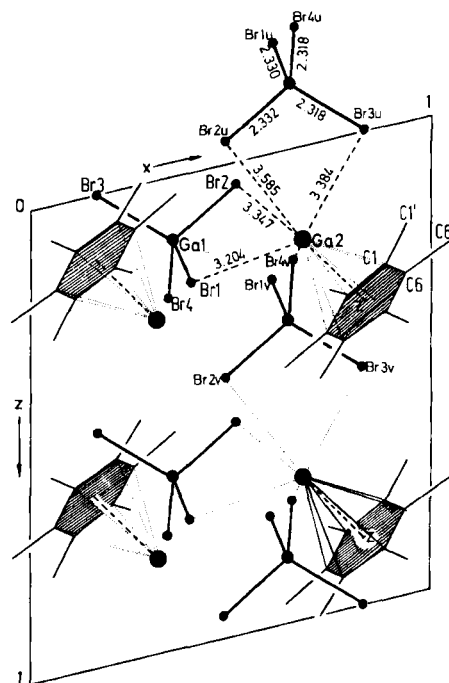


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot \text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ **1b** entlang der kristallographischen y -Achse. Zur besseren Übersicht sind nur für zwei der Ga^{I} -Atome (große Kreise, Ga2) die Kontakte zu ihren Nachbarn eingezeichnet. Ergänzende Parameter: $\text{Ga2}-\text{Br4v}$ 3.347, $\text{Ga2}-\text{C1}$ 2.871, $\text{Ga2}-\text{C2}$ 2.915, $\text{Ga2}-\text{C3}$ 2.897, $\text{Ga2}-\text{C4}$ 2.869, $\text{Ga2}-\text{C5}$ 2.896, $\text{Ga2}-\text{C6}$ 2.877. Mittlere Fehler der Ga-Br- und Ga-C-Abstände 0.002 bzw. 0.009 Å. Mit u und v sind die Transformationen $1-x, -y, -z$ bzw. $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ gekennzeichnet.

Während das Ga^{III} -Zentrum (Ga1) eine nur wenig verzerrte Tetraederumgebung von vier Bromatomen aufweist (Br1 bis Br4; vgl. Abb. 1), ist das Ga^{I} -Zentrum (Ga2) hauptsächlich am Kohlenwasserstoff fixiert, und zwar 2.522 Å senkrecht über der Mitte des sechsgliedrigen Ringes. Der Mittelwert der $\text{Ga2}-\text{C}$ -Abstände beträgt 2.888(18) Å. Die restliche Koordinationssphäre von Ga2 besteht aus fünf Bromatomen, die von drei unterschiedlichen GaBr_4 -Tetraedern stammen (Abb. 1). Zwei der „Ligandtetraeder“ wirken chelatbildend, eines ist nur einzähnig gebunden. Die zugehörigen $\text{Ga2}-\text{Br}$ -Abstände variieren im Bereich 3.204 bis 3.585 Å. Die Gesamtkoordination von Ga2 läßt sich als verzerrt oktaedrisch interpretieren, wenn dem Aren (formal seinem Zentrum Z) ein Oktaederplatz zugeordnet wird (Abb. 2). Die Verzerrung besteht vor allem darin, daß Ga2 beträchtlich zum Aren hin verschoben ist.

Das komplexierte Hexamethylbenzol zeigt systematische Abweichungen von der Planarität: C1 und C4 treten in Richtung Ga2 aus der „Ringebene“ heraus, C2, C3 und C5 sind in Gegenrichtung verschoben. Die Positionen der CH_3 -Gruppen bringen dieses Muster besonders deutlich zum Ausdruck^[9].

Zur theoretischen Beschreibung der Bindung des Arens an Ga^{I} bieten sich das Modell der π -Komplexbildung und

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Prof. Dr. U. Thewalt [+], Dr. T. Zafiropoulos [++]

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Gastprofessor von der Universität Ulm.

[++] Humboldt-Stipendiat, Universität Patras (Griechenland).

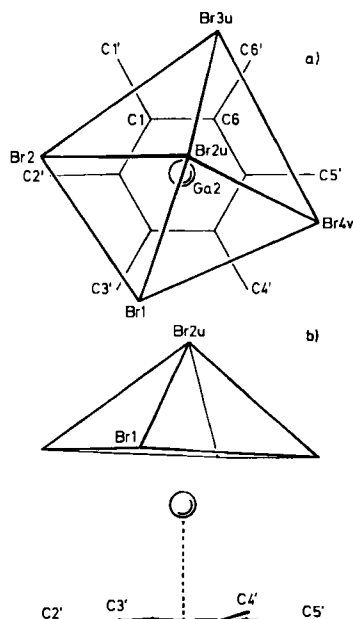


Abb. 2. Die Koordinationssphäre eines einzelnen Ga¹-Atoms. a) Projektion senkrecht zur besten Ebene durch den C₆-Ring; b) Seitenansicht der gleichen Einheit.

der Cluster-Formalismus an. Ersteres betont im qualitativen MO-Schema die Wechselwirkung der gefüllten bindenden Orbitale a₁ und e₁ des Arens (C_{6v}) mit den leeren symmetrieäquivalenten sp₂- und p_x/p_y-Orbitalen von Ga¹. Über die isoelektronische Beziehung wird so die Verwandtschaft mit den bekannten Aren-Komplexen von Sn^{II} erkennbar^[10]. Im Cluster-Formalismus kann Me₆C₆Ga⁰ als *nido*-Form eines Polyeders betrachtet werden, die mit den ebenfalls bekannten Cyclopentadienylgermanium(II)- und -zinn(II)-Kationen in enger Beziehung steht^[11].

Der Vergleich mit den (C₆R₆)₂Ga⁰-Komplexen^[6] zeigt, daß die Metall-Aren-Bindung in **1a, b** wesentlich fester ist als in Bis(benzol)gallium(I) und Bis(mesityl)gallium(I)^[7] mit Ringzentrum-Metall-Abständen von 2.764 und 2.929 bzw. zweimal 2.673 Å. Da der Arenligand jeweils als Donor wirkt, ist die stärkere Annäherung bei **1a, b** sicherlich auf den induktiven Effekt der sechs Methylgruppen zurückzuführen. Somit wird auch die Stabilitätsabstufung C₆Me₆ > C₆H₃Me₃ > C₆H₅Me > C₆H₆ verständlich. Der Ligand C₆H₆ ist so locker gebunden, daß er schon bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck quantitativ entfernt werden kann^[6]. Allerdings sind der induktiven Beeinflussung zusätzlich sterische Effekte sowie Symmetriephänomene überlagert.

Eingegangen am 22. August 1983 [Z 527]

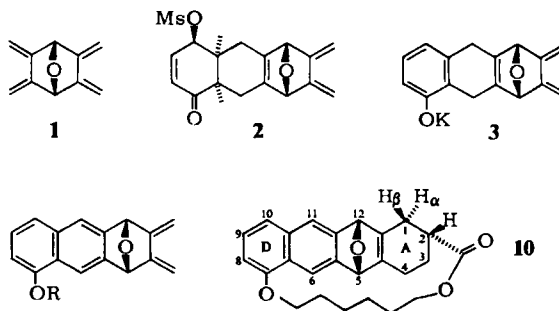
- [1] Lecoq de Boisbaudran, C. R. Acad. Sci. 93 (1881) 294; vgl. auch I. A. Sheka, I. S. Chans, T. T. Mityureva: *The Chemistry of Gallium*, Elsevier, Amsterdam 1966; N. N. Greenwood, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 5 (1963) 91.
- [2] S. M. Ali, F. M. Brewer, J. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 (1959) 124; R. K. McMullan, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4761; R. E. Rundle, J. D. Corbett, *ibid.* 79 (1957) 757; J. G. Oliver, I. J. Worrall, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 575; E. Kinsella, J. Chadwick, J. Coward, *J. Chem. Soc. A* 1968, 969; R. C. Carlston, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1532; J. Manchot, Dissertation, Technische Universität München 1963.
- [3] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4 (1957) 84.
- [4] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 220; R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 250.
- [5] T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5941.
- [6] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* 2 (1983) 1550.

- [7] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [8] Kristalldaten: monoklin, P2₁/c; Gitterkonstanten (bei -40°C): a = 10.906(3), b = 13.994(5), c = 12.415(4) Å, β = 103.90(2)°; Z = 4. MoKα-Strahlung (λ = 0.71069 Å), 2448 unabhängige Reflexe (2θ_{max} = 48°) mit F₀ ≥ 3.92 σ(F₀); empirische Absorptionskorrektur (ψ-Scan, μ = 113.6 cm⁻¹). Strukturlösung mit Patterson-Methode; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome): R = 0.054, R_w = 0.061. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50556, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Gleichung der zu C1 bis C6 gehörenden besten Ebene (bezogen auf die abc-Basis): 5.408x + 5.089y + 8.024z - 7.610 = 0. Abweichungen der Atome von ihr: C1 - 0.018, C2 0.016, C3 0.005, C4 - 0.024, C5 0.022, C6 - 0.001, C1' - 0.041, C2' 0.123, C3' 0.067, C4' - 0.127, C5' 0.138, C6' 0.016, Ga2 - 2.522 Å. Winkel zwischen der Ebenennormale und dem Vektor von Ga2 zum Ringzentrum 0.5°.
- [10] P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7405.
- [11] P. Jutzi, F. X. Kohl, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann, P. Stauffert, *Angew. Chem.* 94 (1982) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 70; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 25.

Makrocyclen durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion - regioselektive Synthese von Anthracyclin-Vorläufern**

Von Joaquin Tamariz und Pierre Vogel*

Die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion hat sich in vielen Synthesen als äußerst nützlich erwiesen^[1]. In der Regel sind Dien und Dienophil über drei- bis fünfgliedrige Ketten verknüpft; ist die Kette länger, werden Reaktivität bezüglich der intramolekularen Cycloaddition sowie Regio- und Stereoselektivität herabgesetzt. Es überrascht daher nicht, daß dieser Reaktionstyp bisher kaum bei der Herstellung mittelgroßer und großer Ringe verwendet wurde^[2,3]. Wir berichten hier über eine ungewöhnliche regio- und stereoselektive Makrocyclensynthese *via* intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. Ausgehend von diesem Befund läßt sich ein neuartiger Syntheseweg zu Anthracyclin-Vorläufern wie Daunomycinon^[4] entwickeln.



- 4, R = C₆H₅CO
- 5, R = H
- 6, R = (CH₂)₃OH
- 7, R = (CH₂)₃OCOCH=CH₂
- 8, R = (CH₂)₆Br
- 9, R = (CH₂)₆OCOCH=CH₂

Das Mesylat **2**, das aus **1** erhalten werden kann^[5], reagiert mit KO^tBu zum Phenolat **3**; Umsetzung mit Benzoylchlorid und Oxidation mit Dichlordicyanbenzochinon ergeben **4** (95%, Fp = 148–149°C). Nach einfachen Molekülmodellen sollte eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion

* Prof. Dr. P. Vogel, Dr. J. Tamariz
Institut de chimie organique, Université de Lausanne
2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

** Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der Commission Fédérale des Bourses und der Hoffmann-La Roche AG unterstützt.