

- 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-Benzylmethyl- und -mandelsäureester ebenfalls die (*E*)-Konfiguration postuliert; P. A. Bartlett, D. J. Tanzella, 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, CDCl₃, 5°C): 0.18 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.96 (s, 9 H, rBu), 4.68/4.72 (AB, $J=11.7$ Hz, 2 H, OCH₂), 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.

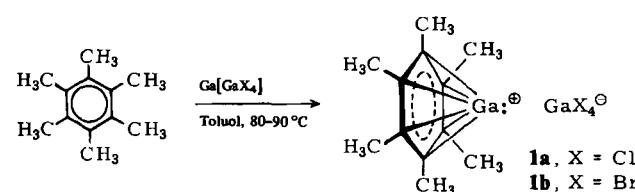
Herstellung und Struktur von (η^6 -Hexamethylbenzol)gallium(I)-tetrabromogallat(III): π -Komplex und *nido*-Cluster

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 GaX₂ (X = Cl, 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 Ga¹Ga^{III}X₄ charakterisiert werden konnten^[3], andererseits aber ihre Dioxan-Komplexe zu Verbindungen X₂Ga—GaX₂·(C₄H₈O₂)₂ mit Metall-Metall-Bindung umgedeutet werden mußten^[4], blieb die Natur der Wechselwirkung von „GaCl₂“ und „GaBr₂“ 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 Tl[AlCl₄]^[5].

Nach der Aufklärung der benzolreichsten Phase im System Ga[GaCl₄]/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 Ga₂Cl₄ oder Ga₂Br₄ 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 Ga₂X₄·C₆Me₆ ab (1a, X = Cl, Fp = 168°C; 1b, X = 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 (Aren)₂Ga¹⁺-Struktureinheiten bilden^[6,7]. Wichti-

tig ist weiter, daß das Hexamethylbenzol dem im Medium angebotenen Toluol als Ligand offensichtlich vorgezogen wird. Lösungen von 1a in CD₂Cl₂ zeigen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum die Signale des Hexamethylbenzolligan- den: δ(CH₃) = 7.90, δ(CH₃) = 17.15, δ(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 Me₆C₆Ga¹⁺ und Anionen GaBr₄[–].

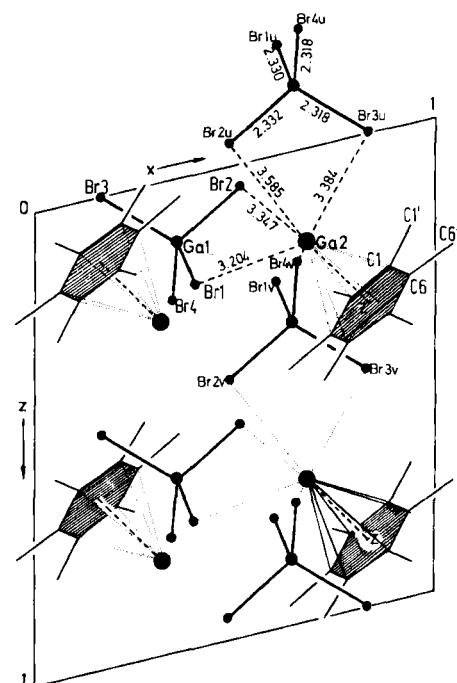


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von Ga₂Br₄·C₆(CH₃)₆ 1b entlang der kristallographischen y-Achse. Zur besseren Übersicht sind nur für zwei der Ga¹⁺-Atome (Große Kreise, Ga2) die Kontakte zu ihren Nachbarn eingezeichnet. Ergänzende Parameter: Ga2–Br4v 3.347, Ga2–C1 2.871, Ga2–C2 2.915, Ga2–C3 2.897, Ga2–C4 2.869, Ga2–C5 2.896, Ga2–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, – ½ + y, ½ – 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 Ga¹⁺-Zentrum (Ga2) hauptsächlich am Kohlenwasserstoff fixiert, und zwar 2.522 Å senkrecht über der Mitte des sechsgliedrigen Rings. Der Mittelwert der Ga2–C-Abstände beträgt 2.888(18) Å. Die restliche Koordinationssphäre von Ga2 besteht aus fünf Bromatomen, die von drei unterschiedlichen GaBr₄-Tetraedern stammen (Abb. 1). Zwei der „Ligandtetraeder“ wirken chelatbildend, eines ist nur einzähnig gebunden. Die zugehörigen Ga2–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 CH₃-Gruppen bringen dieses Muster besonders deutlich zum Ausdruck^[9].

Zur theoretischen Beschreibung der Bindung des Arens an Ga¹⁺ 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).

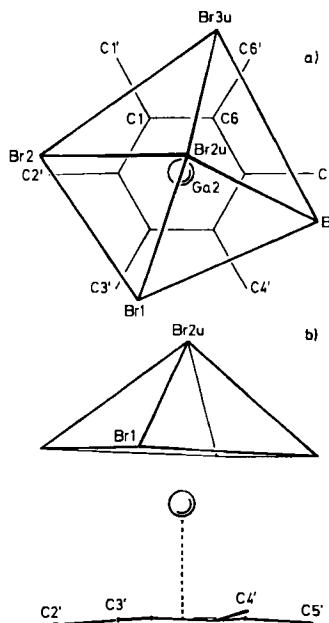


Abb. 2. Die Koordinationsphäre eines einzelnen Ga^1 -Atoms. a) Projektion senkrecht zur besten Ebene durch den C_6 -Ring; b) Seitenansicht der gleichen Einheit.

der Cluster-Formalismus an. Erstes betont im qualitativen MO-Schema die Wechselwirkung der gefüllten bindenden Orbitale a_1 und e_1 des Arens (C_6) mit den leeren symmetrieequivalenten sp_z - und p_x/p_y -Orbitalen von Ga^1 . Über die isoelektronische Beziehung wird so die Verwandtschaft mit den bekannten Aren-Komplexen von Sn^{11} erkennbar^[10]. Im Cluster-Formalismus kann $\text{Me}_6\text{C}_6\text{Ga}^{\oplus}$ 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 $(\text{C}_6\text{R}_6)_2\text{Ga}^{\oplus}$ -Komplexen^[6] zeigt, daß die Metall-Aren-Bindung in **1a, b** wesentlich fester ist als in Bis(benzol)gallium(I) und Bis(mesitylen)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 $\text{C}_6\text{Me}_6 > \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{Me} > \text{C}_6\text{H}_6$ verständlich. Der Ligand C_6H_6 ist so locker gebunden, daß er schon bei Raumtemperatur unter verminderter Druck quantitativ entfernt werden kann^[6]. Allerdings sind der induktiven Beeinflussung zusätzlich sterische Effekte sowie Symmetriephänomene überlagert.

Eingegangen am 22. August 1983 [Z 527]

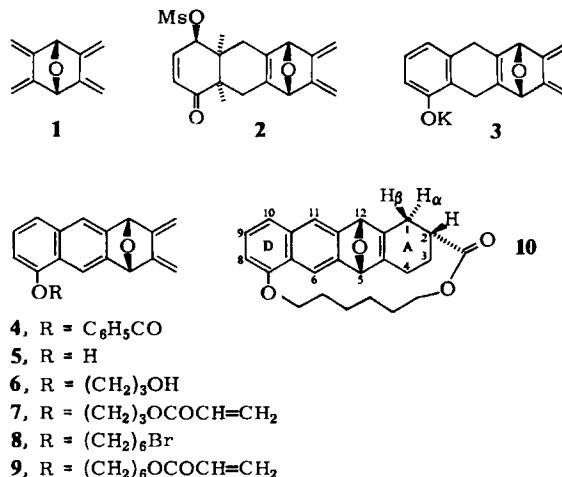
- [1] Lecoq de Boisbaudran, *C. R. Acad. Sci.* 93 (1881) 294; vgl. auch I. A. Sheka, I. S. Chans, T. T. Mityureva: *The Chemistry of Gallium*, Elsevier, Amsterdam 1966; N. N. Greenwood, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 5 (1963) 91.
- [2] S. M. Ali, F. M. Brewer, J. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. 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, $P2_1/c$; Gitterkonstanten (bei -40°C): $a = 10.906(3)$, $b = 13.994(5)$, $c = 12.415(4)$ Å, $\beta = 103.90(2)^\circ$; $Z = 4$. Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), 2448 unabhängige Reflexe ($\theta_{\max} = 48^\circ$) mit $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$; empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, $\mu = 113.6$ 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 $\text{C}1$ bis $\text{C}6$ gehörenden besten Ebene (bezogen auf die abc-Basis): $5.408x + 5.089y + 8.024z - 7.610 = 0$. Abweichungen der Atome von ihr: $\text{C}1 - 0.018$, $\text{C}2 0.016$, $\text{C}3 0.005$, $\text{C}4 - 0.024$, $\text{C}5 0.022$, $\text{C}6 - 0.001$, $\text{C}1' - 0.041$, $\text{C}2' 0.123$, $\text{C}3' 0.067$, $\text{C}4' - 0.127$, $\text{C}5' 0.138$, $\text{C}6' 0.016$, $\text{Ga}2 - 2.522$ Å. Winkel zwischen der Ebenennormale und dem Vektor von $\text{Ga}2$ 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.



Das Mesylat **2**, das aus **1** erhalten werden kann^[5], reagiert mit $\text{KO}t\text{Bu}$ zum Phenolat **3**; Umsetzung mit Benzoylchlorid und Oxidation mit Dichlorodicyanobenzochinon ergeben **4** (95%, $\text{Fp} = 148-149^\circ\text{C}$). 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.