

Abb. 2. Kalottenmodelle zum Verständnis von 1: a) Raumerfüllung von [2.2]Paracyclophan, b) mit eingeschlossenem GaI (schwarz), c) zusätzlich mit verbrückendem Br₂-Atom (grau). – Aus a) bis c) geht unmittelbar hervor, daß die azentrische Anordnung von GaI im Käfig durch die Dimension des Cyclophan-Innenraums und die Radien von Ga²⁺ und Br²⁺ verursacht wird. Ein weiterer Br-Kontakt auf der „Rückseite“ des Moleküls wird durch die resultierende Verkleinerung der Cyclophan-Öffnung erschwert.

[C₆H₄CH₂CH₂]₂·AgClO₄, in dem das Metall nicht vollständig in den Liganden eintritt, sondern am Rande des Hohlraums plaziert bleibt, wo es drei η²-Beziehungen zu den Arenringen eingeht^[9]. Diese Unterschiede finden sich auch bei den [2.2]- und [3.3]Paracyclophan-Komplexen von Ga⁺, In⁺, Tl⁺ einerseits und Cu⁺, Ag⁺ andererseits^[4, 10] sowie bei einfachen Arenaddukten der gleichen Elemente^[1, 2, 7]. In diesen Befunden kann eine Bestätigung dafür gesehen werden, daß eine Einstufung der hier und früher vorgestellten Organometallverbindungen nach einfachen Solvations- oder van-der-Waals-Modellen nicht zutreffen kann, weil sich dadurch die klare η²-/η⁶-Differenzierung für d¹⁰- bzw. d¹⁰s²-Konfiguration nicht ohne Zusatzannahmen erklären läßt. Erstaunlich ist hier insbesondere, daß die Arenkoordination in 1 so effizient ist, daß alle acht im Kristall von Ga[GaBr₄] vorliegenden Ga⁺-Kontakte zu Bromatomen^[6] bis auf einen aufgegeben werden. In allen anderen bisher strukturell untersuchten Fällen sind mehrere Anion-Kontakte erhalten^[1].

Arbeitsvorschrift

140 mg (0.305 mmol) Ga₂Br₄ werden in 10 mL Toluol gelöst und mit einer Lösung von 100 mg (0.323 mmol) [2.2]Paracyclophan [11] in 3 mL Toluol versetzt. Dabei fällt 1 spontan als weißer, feinkristalliner Niederschlag aus. Umkristallisation aus 25 mL Benzol liefert 0.19 g reines Produkt (81% bezogen auf Ga₂Br₄), Fp = 176°C. Sehr vorsichtiges Abkühlen benzolischer Lösungen von 80 auf 20°C im Laufe von 100 h ergibt Einkristalle. – IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 1515, 1435, 812, 802, 584, 465, 275 (νGaBr) cm⁻¹. 1 zeigt in Benzol und Toluol bei 23°C keine meßbare elektrische Leitfähigkeit. Es liegen korrekte Elementaranalysen vor. ¹H-NMR-Spektren zeigen für die aus Löslichkeitsgründen sehr verdünnten Lösungen in Benzol oder Toluol scheinbar äquivalente CH₂- und CH-Protonen an. Vermutlich wird die Umgebung der Wasserstoffatome durch Austauschprozesse ausgeglichen. In polaren Medien tritt Umsolvatation unter Disproportionierung zu metallischem Gallium und Gallium(III) ein.

Eingegangen am 29. Januar,
ergänzte Fassung am 23. Februar 1987 [Z 2077]

[1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.

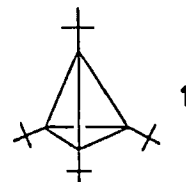
[2] S. H. Strauss, M. D. Noiro, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3850.

- [3] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 98 (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 757; W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *ibid.* 99 (1987) 68 bzw. 26 (1987) 74.
- [4] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 1647; *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1742.
- [5] W. Bublak, *Dissertation*, Technische Universität München 1987.
- [6] H. Schmidbaur, R. Nowak, W. Bublak, P. Burkert, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch. B42* (1987), im Druck; W. Hönle, A. Simon, G. Gerlach, *ibid.* 42 (1987), im Druck.
- [7] M. Uson-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 346.
- [8] Kristallstrukturdaten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, T = 22°C; monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 13.741(1), b = 11.856(1), c = 15.973(3) Å, β = 90.24(1)°, V = 2602.2 Å³, ρ_{ber} = 1.969 g cm⁻³, Z = 4, μ(MoK_α) = 81.6 cm⁻¹. 6162 gemessene Intensitäten, davon 5660 unabhängig (R_{int} = 0.02) und 2168 „beobachtet“ mit I ≥ 2.0 σ(I) (θ-2θ-Scan, Δω = 0.8 + 0.35 tanθ, (sinθ/λ)_{max} = 0.637, +h, +k, +l). Automatisierte Patterson-Methoden (SHELXS-86); R = 0.045, R_w = 0.030, w = 1/σ²(F_o), 271 Parameter, Δρ (max/min) = +0.78/-0.68 e/Å³ (SHELX-76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52324, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Cheautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 1346. Wir danken Prof. Baret für Hinweise und Kommentare (1986).
- [10] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1089.
- [11] I. Tabushi, H. Yamada, Z. Yoshida, R. Oda, *Tetrahedron* 27 (1971) 4871.

Gaseinschlußkristalle von Tetra-tert-butyltetrahydran und dessen Deformationsdichte**

Von Hermann Irgartinger*, Reiner Jahn, Günther Maier und Rolf Emrich

Nachdem wir die Struktur von Tetra-tert-butyltetrahydran 1 aufgeklärt hatten^[1], wollten wir durch Tieftemperatur-Röntgenbeugung bei 103 K die Deformationsdichte in 1 nach der X-X-Methode^[2] bestimmen. Dabei fanden wir,



daß die bei 213 K gezüchteten, hexagonalen Kristalle Stickstoffmoleküle auf Gitterplätzen eingeschlossen hatten. Das zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel war vorher durch Einleiten eines Stickstoffstroms von gelöstem Sauerstoff befreit worden. Die Stickstoffmoleküle sind auf den Zentren der dreizähligen Drehinversionsachsen fehlgeordnet. Um für die Bestimmung der Deformationsdichte Fehlordnungseffekte zu vermeiden, züchteten wir bei 213 K Argon-Clathrate^[3]. Diese Gaseinschlußkristalle werden ausschließlich durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Bisher waren solche Clathrate nur in Kristallen mit Wasserstoffbrückenbindungen bekannt^[4]. In der hexagonal dichtesten Kugelpackung von 1 (Abb. 1) gibt es

[*] Prof. Dr. H. Irgartinger, Dr. R. Jahn
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1
Prof. Dr. G. Maier, Dr. R. Emrich
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

zwei Sorten von Oktaederlücken im Verhältnis 1:2. Die Oktaederlücken, die jeweils nur von einer der vier *tert*-Butylgruppen pro Tetraedranmolekül umgeben sind, schließen die Gasmoleküle bzw. -atome ein. Die übrigen Lücken sind dafür zu klein. Im Packungsdiagramm (Abb. 1) sind

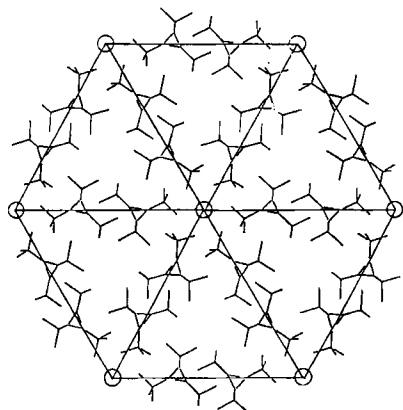


Abb. 1. Packungsdiagramm der Argon-Einschlußkristalle von 1 (Projektion entlang *c*); Argonatome durch Kreise markiert.

die Positionen der Argonatome durch Kreise markiert. Die Belegung im verwendeten Kristall betrug 26%. Beim Erwärmen der Kristalle in der Mutterlauge über 220 K beobachtet man unter dem Mikroskop, daß Gasblasen aus den Kristallen austreten und aus der Lösung herausperlen. Die Kristalle werden trüb: Ohne die stützenden Gaseinschlüsse bricht das Gitter zusammen. Auf der Basis der Tieftemperaturdaten können die beiden spiegelbildlichen Torsionsfehlordnungslagen der *tert*-Butylgruppen, die in die von Argonatomten belegten Lücken ragen, getrennt verfeinert werden. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Fehlordnungslagen beträgt 26°. Aus den thermischen Parametern ergibt sich für die *tert*-Butylgruppen eine Torsionsschwingung von 9°, die sich durch dynamische Schwingung oder statische Fehlordnung erklären läßt. Im Vergleich zur Messung bei 213 K^[1] sind die Bindungslängen wegen der Verfeinerung mit Reflexen hoher Ordnung^[3] weitgehend frei von Effekten, die durch die Abweichung der Bindungselektronen von der kugelsymmetrischen Elektronendichteverteilung um die Atome entstehen^[2].

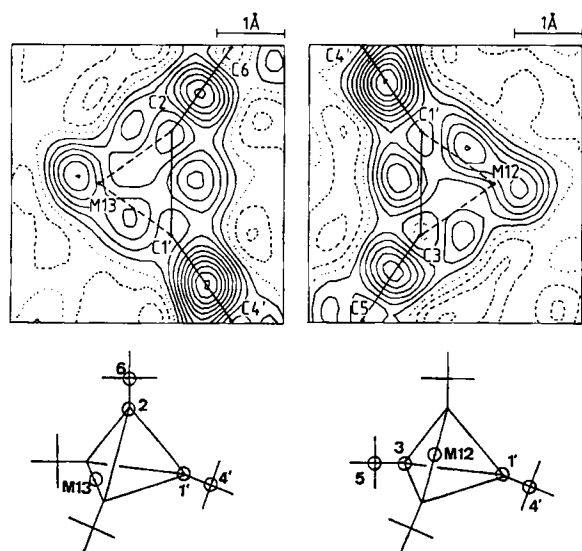


Abb. 2. Deformationsdichten von 1 [3]. Schnitte jeweils entlang einer Bindung und senkrecht zur gegenüberliegenden Bindung des Tetraeders. Die in den Formeln mit Kreisen markierten Atome und Bindungsmittelpunkte liegen in der jeweiligen Schnittebene. Kontur-Intervall 0.05 e Å⁻³.

Die Deformationsdichten wurden jeweils in Schnitten (Abb. 2) entlang einer Tetraederbindung und durch den Mittelpunkt der gegenüberliegenden Tetraederbindung berechnet. Schnitte mit Maxima in speziellen Lagen (Spiegelebenen) haben wir wegen der größeren Standardabweichung ($\sigma(\rho) = 0.06 \text{ e Å}^{-3}$ gegenüber 0.04 e Å^{-3} in allgemeinen Lagen) nicht zur Diskussion herangezogen. Die Dichtemaxima der Tetraederbindungen sind um 0.37 Å von der Bindungsachse nach außen verschoben. Dies entspricht einer Biegung dieser Bindungen um 26°. Die Tetraedranbindung ist somit eine der am stärksten gebogenen C-C-Bindungen^[5]. Theoretische Berechnungen^[6] ergeben Biegungen der gleichen Größenordnung. Ein Kreisbogen über das Dichtemaximum zwischen zwei Tetraedran-C-Atomen ist 1.7 Å lang, während der Abstand zwischen den Atomen 1.497 Å beträgt. Die Dichtemaxima der Bindungen zwischen den Tetraedran-C-Atomen und den quartären C-Atomen der *tert*-Butylgruppen (Abb. 2) liegen exakt auf den Verbindungslinien zwischen den Atomen. Dies gilt auch für die C_{quart}-C_{Methyl}-Bindungen der *tert*-Butylgruppen.

Eingegangen am 15. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 22. Januar 1987 [Z 2011]

- [1] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 993.
- [2] P. Coppens, *Angew. Chem.* 89 (1977) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 32.
- [3] Kristallographische Daten des Argon-Clathrats von 1 bei 103 K: Kristallzucht bei 213 K aus Ethylacetat, gesättigt mit Argon: C₂₀H₃₆ + 0.086 Ar; $a = 15.732(2)$, $c = 13.923(1)$ Å; hexagonale Raumgruppe P6₃/m; $Z = 6$; $\rho_{\text{verf.}} = 0.94 \cdot 10^3 \text{ g/m}^3$; drei unabhängige Datensätze mit insgesamt 12 515 Intensitäten (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator); $\sin(\theta/\lambda) = 0-0.60 \text{ Å}^{-1}$: 1109 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$) zur Berechnung der Deformationsdichten; $\sin(\theta/\lambda) = 0.65-1.15 \text{ Å}^{-1}$: 637 beobachtete Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$) für die Verfeinerung mit Reflexen hoher Ordnung (C anisotrop, Vollmatrix); $R = 0.06$. (Die Atomlagen und isotropen thermischen Parameter der H-Atome wurden mit Reflexen niedriger Ordnung ($\sin(\theta/\lambda) \leq 0.65 \text{ Å}^{-1}$; $R = 0.04$) verfeinert.) Bindungslängen (T = Tetraeder): C_T-C_T 1.497, C_T-C_{quart} 1.498, C_{quart}-C_{Methyl} 1.529 Å; Standardabweichungen 0.003, 0.004, 0.006 Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52295, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol: *Inclusion Compounds*, Academic Press, Bristol (England) 1984.
- [5] H. Irngartinger, A. Goldmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 769.
- [6] a) T. Loerzer, R. Machinek, W. Lüttke, L. H. Franz, K.-D. Malsch, G. Maier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 878; b) K. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 539.

ENDOR-Untersuchung biologisch relevanter organischer Radikale in inversen Micellen**

Von Norbert Bretz, Ingrid Mastalsky, Martin Elsner und Harry Kurreck*

Das Interesse an *inversen Micellen* („mit dem Wasser innen“) nimmt aus mehreren Gründen zu:

a) Enzyme können üblicherweise nur in wässrigem Milieu eingesetzt werden, da sie durch hydrophobe Wechsel-

[*] Prof. Dr. H. Kurreck, Dipl.-Biochem. N. Bretz, I. Mastalsky, Dipl.-Chem. M. Elsner
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[**] Wir danken Herrn Dr. B. Kirste für hilfreiche Diskussionen und Unterstützung bei den Spektrensimulationen. N. B. dankt Herrn Prof. F. Müller, Universität Wageningen, für einen anregenden Forschungsaufenthalt in dessen Laboratorium. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.