

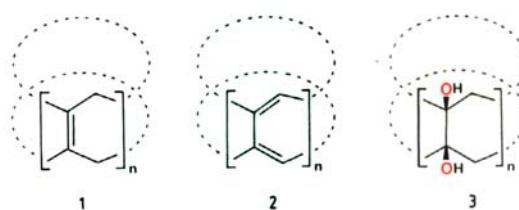
auch bei der Bildung von 1:1-Einschlußkomplexen von zahlreichen wasserlöslichen makrocyclischen Rezeptoren des Cyclophan-Typs, die (substituierte) Diphenylmethan-Reste enthalten, mit aromatischen Substraten, z. B. 2,7-Dihydroxynaphthalin und Pyren (K. Odashima, A. Itai, Y. Itaka, Y. Arata, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4347; J. Winkler, E. Coutouli-Argepoulou, R. Leppkes, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7198; F. Diederich, K. Dick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 715; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 957; F. Diederich, D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1984) 8037).

- [16] Daß [DQT·2BPh<sub>3</sub>] 2 in Acetonlösung als hochstrukturierter ternärer Komplex vorliegt, wird durch die Kristallisationsneigung nahegelegt. Für [DQT·2BPh<sub>3</sub>] 1 ergab sich bei der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Titration von [DQT·2PF<sub>6</sub>] mit nBu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> ein „Knie“ beim Molverhältnis DQT<sup>1+1</sup>:BPh<sub>3</sub><sup>0</sup> = 1:2.
- [17] Der Abstand von 6.9 Å zwischen C14 und C24' (und C14' und C24) in 2 (Abb. 1) könnte beispielsweise von einer OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- oder einer OCH<sub>2</sub>C≡C-C≡CCH<sub>2</sub>O-Einheit überbrückt werden. Derartige Verbindungen hätten eine gewisse Ähnlichkeit mit einigen in [13] und [14] erwähnten Makrocyclen.

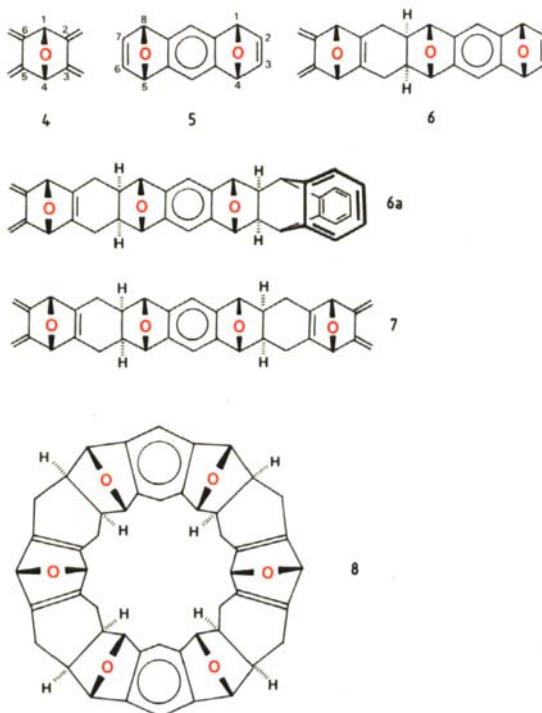
## Gürtel- und Kragenmoleküle: Ein Hexaepoxyoctacosahydro[12]cyclacen\*\*

Von Franz H. Kohnke, Alexandra M. Z. Slawin,  
J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams\*

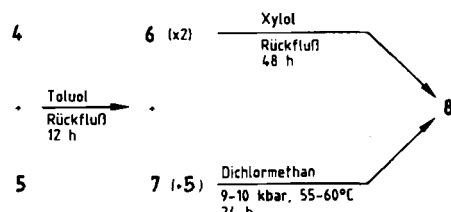
Seit geraumer Zeit<sup>[1]</sup> versuchen wir polyungesättigte Kohlenwasserstoffe vom Typ 1 herzustellen, bei denen 1,4-Cyclohexadien-Einheiten lateral über ihre C=C-Bindungen – gürtelartig – verknüpft sind<sup>[2]</sup>. Sie sollten einen einfachen Zugang zu faszinierenden neuen Verbindungen



wie z. B. 2 und 3 bieten, die nicht nur Strukturen von intellektuellem Reiz haben<sup>[3]</sup>, sondern möglicherweise auch völlig neue physikalische und chemische Eigenschaften. Die ersten wichtigen Schritte auf dem Weg zu 1 mit n=12 sind nun durch wiederholte Diels-Alder-Reaktionen des Bisdiens 4 mit dem Bisdienophil 5, die beide leicht zugänglich sind<sup>[4,5]</sup>, erfolgreich abgeschlossen worden. Hier berichten wir über die Synthese des Hexaepoxyoctacosahydro[12]cyclacens 8 nach der in Schema 1 formulierten Strategie: Aus 4 und 5 wird über das 1:1-Addukt 6 und das 2:1-Addukt 7 schließlich 8 erhalten. Folgende Faktoren waren von Bedeutung: 1. Die Wahl der passend gekrümmten starren Edukte 4 und 5<sup>[6]</sup>; 2. die Rolle der Röntgenkristallographie bei der Charakterisierung der Schlüssel-Zwischenstufe 6 als Anthracenaddukt 6a, um letzte Zweifel bezüglich ihrer Struktur<sup>[7]</sup> auszuräumen; 3. die Anwendung hoher Drücke in flüssiger Phase<sup>[8]</sup>, um die kritische intramolekulare Diels-Alder-Reaktion<sup>[9]</sup>, die zu 8



führt, zu fördern; 4. das Vermögen der Röntgenkristallographie, 8 nicht nur strukturell zu charakterisieren, sondern auch zu zeigen, daß diese außergewöhnliche Verbindung Chloroform-Moleküle schichtartig einlagert.



Schema 1. Synthesestrategie für 8.

Die Wahl von 2,3,5,6-Tetramethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan 4 als Edukt hatte folgende Gründe: Es kann in Grammengen aus dem preiswerten Diels-Alder-Addukt aus Furan und Maleinsäureanhydrid hergestellt werden<sup>[4]</sup>; es bildet Monoaddukte mehr als hundertmal so schnell wie Bisaddukte<sup>[4,10,11]</sup>, weshalb die Reaktionen leicht durch Variation der Bedingungen gesteuert werden können; bei den Cycloadditionen mit Bisdienophilen (z. B. Benzochinon) überwiegt eines der beiden möglichen Diastereomere bei weitem<sup>[11]</sup> (z. B. >95:5). Die Wahl des *syn*-Isomers 5 von 1,4:5,8-Diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen als zweites Edukt hatte folgende Gründe: Es kann in Grammengen aus 1,2,4,5-Tetrabrombenzol und Furan hergestellt werden<sup>[5]</sup>; die relative Konfiguration ist durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> bestimmt worden; mit Anthracen wird nur *eines* der drei möglichen diastereomeren Bisaddukte gebildet<sup>[5]</sup>. 4 und 5 weisen noch zwei weitere wichtige Merkmale auf: 1. Sie sind starre Moleküle mit konkaven und konvexen Oberflächen; 2. die Sauerstoffbrücken lassen sich im Anschluß an Diels-Alder-Reaktionen gewöhnlich leicht entfernen<sup>[5]</sup>.

Betrachtung von Molekülmodellen ergab, daß sich von den vier möglichen diastereomeren 1:1-Addukten von 4 und 5 nur die beiden mit all-*syn*-Sauerstoffatomen dimerisieren lassen sollten. Tatsächlich entstanden bei der Cycloaddition 6 und ein Bisaddukt, dem anhand von <sup>1</sup>H- und

[\*] Dr. J. F. Stoddart, Dr. F. H. Kohnke [+]  
Department of Chemistry, The University  
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
London SW7 2AY (Großbritannien)

[+] Beurlaubt von der Universität von Messina.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der British Technology Group, der Royal Society, den Agricultural and Food sowie Science and Engineering Research Councils in Großbritannien und von der Accademia dei Lincei sowie der Universität von Messina in Italien gefördert.

<sup>13</sup>C-NMR-Daten die relative Konfiguration 7 zugeordnet wurde (Schema 1). Die Daten stehen mit der C<sub>2v</sub>-Symmetrie in Einklang und unterstreichen die konfigurative Verwandtschaft (ähnliche chemische Verschiebungen) zwischen 7 und 6, dessen relative Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> des Anthracenaddukts 6a (Abb.

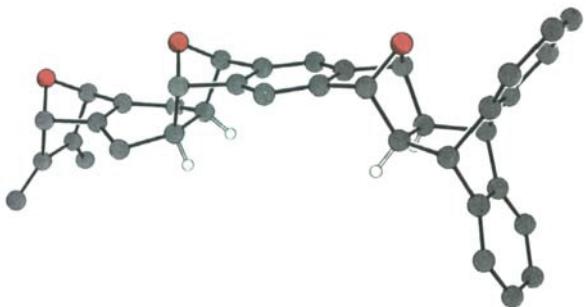


Abb. 1. Struktur von 6a im Kristall (H = weiß, C = grau, O = rot). Kristalldaten: triklin,  $a = 14.399(4)$ ,  $b = 15.220(7)$ ,  $c = 17.274(8)$  Å,  $\alpha = 86.29(4)$ ,  $\beta = 79.63(3)$ ,  $\gamma = 66.38(3)$ ,  $V = 3412$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe P1, Z = 4 (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, beide mit derselben relativen Konfiguration),  $\rho = 1.20$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 20$  cm<sup>-1</sup>, 4582 unabhängige Reflexe [ $|F_0| > 3\sigma(F_0)$ ,  $\theta \leq 50^\circ$ ],  $R = 0.14$ . In der Elementarzelle sind vier ungeordnete  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -Moleküle in sechs diskreten Orientierungen eingeschlossen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die vier Methin-H-Atome gezeigt.

1) nachgewiesen wurde. Unter verschärften thermischen Bedingungen dimerisierte 6, wenn auch in sehr niedriger Ausbeute, zu 8 (Schema 1)<sup>[13]</sup>. Viel bessere Ausbeuten (20%) an 8 ergab die Umsetzung von 7 mit 5 unter hohem Druck; außerdem wurde die Struktur von 7 durch diese

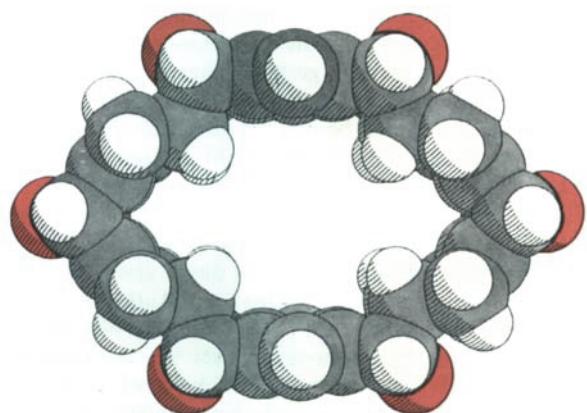
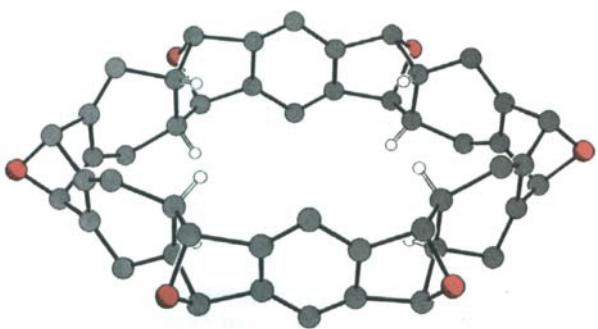


Abb. 2. Oben: Struktur von 8 im Kristall (H = weiß, C = grau, O = rot). Kristalldaten: monoklin,  $a = 12.250(5)$ ,  $b = 21.247(12)$ ,  $c = 14.279(11)$  Å,  $\beta = 110.59(5)$ ,  $V = 3479$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 2,  $\rho = 1.36$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 70$  cm<sup>-1</sup>, 1689 unabhängige Reflexe [ $|F_0| > 3\sigma(F_0)$ ,  $\theta \leq 50^\circ$ ],  $R = 0.196$ . In der Elementarzelle sind 12 ungeordnete  $\text{CHCl}_3$ -Moleküle in 16 diskreten Orientierungen eingeschlossen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die acht Methin-H-Atome gezeigt. – Unten: Raumfüllende Darstellung der Struktur von 8 (H = weiß, C = grau, O = rot).

Reaktion zweifelsfrei bestätigt<sup>[14]</sup>. Die Struktur von 8 (Abb. 2)<sup>[12]</sup> entbehrt angesichts der sechs an der äußeren Oberfläche des starren Kragenmoleküls verteilten Sauerstoffatome nicht einer gewissen Eleganz. Das Molekül hat ein kristallographisches Symmetriezentrum, so daß die beiden Benzolringe parallel angeordnet sind (Abstand 7.9 Å). Wie erwartet sind die acht endo-Methin-H-Atome der vier benzoanellierten Oxanboronen-Systeme alle zum Zentrum des starren Molekülfangs gerichtet. Die einzelnen Moleküle bilden im Kristall keine fortlaufenden Kanäle, sondern sind unter sandwichartigem Einschluß von Chloroform-Molekülen in parallelen Schichten annähernd Kante an Kante angeordnet<sup>[17]</sup>.

Der Weg für die Darstellung vieler makropolycyclischer Derivate und Analoga von 8 ist nun vorgezeichnet. Aus den Zwischenprodukten der Synthese können obendrein neue stabartige Moleküle mit linear anellierten Ringen<sup>[15]</sup> sowie keilförmigen Spalten und Rinnen<sup>[16]</sup> hergestellt werden. Schließlich ist noch die Frage zu beantworten, welche Faktoren die „Fern-Stereoselektivitäten“<sup>[18]</sup> bei den Diels-Alder-Reaktionen verursachen.

#### Arbeitsvorschrift

6/7: Das Bisdien 4 (3.37 g, 23.1 mmol) und das Bisdienophil 5 (2.43 g, 11.5 mmol) wurden in Toluol (245 mL) unter Rückfluß erhitzt (12 h); nach Chromatographie ( $\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$ , EtOAc-Petrolether) erhielt man das 1:1-Addukt 6 [1.0 g, 24%, umkristallisiert aus  $\text{CHCl}_3$ -MeOH,  $F_p > 300^\circ\text{C}$ ; m/z (EIMS) 356; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.85$  (m), 2.33 (m), 2.61 (m), 4.91 (s), 4.97 (br. s), 4.98 (s), 5.08 (s), 5.63 (m), 7.02 (m), 7.08 (s); alle Signale haben gleiche Intensitäten (2 H); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.7$ , 43.2, 82.3, 85.1, 85.3, 100.9, 112.0, 143.1, 143.1, 143.3, 144.2, 168.6] und das 2:1-Addukt 7 [3.63 g, 61%, aus EtOAc umkristallisiert,  $F_p > 300^\circ\text{C}$ ; m/z (EIMS) 502; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.81$  (m, 4 H), 2.33 (m, 4 H), 2.61 (m, 4 H), 4.92 (s, 4 H), 4.97 (br. s, 4 H), 4.99 (s, 4 H), 5.09 (s, 4 H), 6.99 (s, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.7$ , 43.2, 85.0, 85.3, 100.9, 110.2, 143.1, 144.2, 144.6].

6a: 6 (100 mg, 0.28 mmol) wurde mit Anthracen (156 mg, 0.88 mmol) unter Rückfluß (48 h,  $\text{N}_2$ ) in Xylo (5 mL) erhitzt; Ausbeute an Rohprodukt nach Chromatographie ( $\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ): 17 mg, 11%. Für Röntgenkristallographie geeignete farblose Kristalle [ $F_p > 300^\circ\text{C}$ , m/z (Kationen-FAB-MS) 535 für  $(M + \text{H})^+$ ] erhielt man durch Dampfdiffusion ( $\text{CHCl}_3$ - $\text{ClICH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -Petrolether).

8: Reaktion ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 9–10 kbar, 55–60°C, 200 h) von 7 (373 mg, 0.74 mmol) mit 5 (156 mg, 0.74 mmol) lieferte nach Chromatographie ( $\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$ , MeOH) 8 [105 mg, 20%, aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert,  $F_p > 300^\circ\text{C}$ ; m/z (Kationen-FAB-MS) 713 für  $(M + \text{H})^+$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$  (m, 4 H), 2.32 (m, 8 H), 2.63 (m, 8 H), 4.89 (s, 8 H), 5.08 (s, 4 H), 6.98 (s, 4 H); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.1$ , 44.2, 84.8, 86.6, 110.1, 144.6, 152.5], das in sehr geringer Ausbeute (maximal 3.5%) auch beim Erhitzen von 6 unter Rückfluß (48 h,  $\text{N}_2$ ) in Xylo erhalten wurde. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Ein-Kristalle erhielt man durch langsames Verdampfen einer Lösung von 8 in Chloroform bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 16. Juni 1987 [Z 2299]

[1] Entschiedene Förderer höchst spekulativer Projekte sind rar. Bei diesem waren es Dr. R. D. Handscombe (Universität von Sheffield) und Prof. Dr. G. Stagno d'Alcontres (Universität von Messina). Wir danken ihnen für ihre moralische Unterstützung und allen Doktoranden, die im Laufe der Jahre in unserem Laboratorium in Sheffield Ausgangsmaterialien für das „verrückte Molekül“ hergestellt haben, für ihre von Enthusiasmus getragenen Anstrengungen. – Einer der Autoren (J. F. S.) dankt dem Leverhulme Trust für ein Research Fellowship.

[2] Vor kurzem wurden für Gürtelmoleküle aus 1,4-Cyclohexadien-Einheiten Kraftfeldrechnungen durchgeführt (R. W. Alder, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 1849). Verbindungen des Typs 1 wurden dort als [n]Beltene bezeichnet. Die Spannungsenergie pro 2-Buten-1,2,3,4-tetralin-Einheit nimmt den Rechnungen zufolge vom [3]Belten zum [12]Belten monoton ab. Bezüglich der Komplexierung kleiner Moleküle führten Berechnungen zu der Voraussage, daß beispielsweise für Acetylen [9]Belten der optimale molekulare Rezeptor sein sollte.

[3] Mit Blick auf die Zukunft der Cyclophanchemie hat F. Vöggle die Herausforderung hervorgehoben, die die Synthese der [n]Cyclacene 2 bietet (*Top. Curr. Chem. ("Cyclophanes II")* 115 (1983) 157); die [n]Cyclacene sind als eine neue Stoffklasse – möglicherweise handelt es sich um neuartige eindimensionale Leiter – auch von erheblichem theoretischem Interesse (S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 7236).

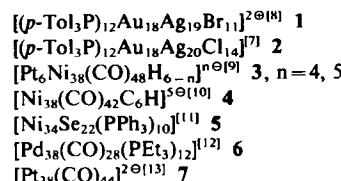
- [4] Anfangs stellten wir **4** aus 3,4-Furandicarbonsäuredimethylester und Acetylendicarbonsäuredimethylester in einer Sechsstufensynthese dar (P. Vogel, A. Florey, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 200). Später wandten wir die ergiebige Vierstufensynthese, ausgehend vom Diels-Alder-Addukt von Furan und Maleinsäureanhydrid an (C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *ibid.* 63 (1980) 1149). Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Zwischenprodukts 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester bestätigte, daß es in all-*exo*-Konfiguration vorliegt (F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [5] Die Darstellung von 1,4:5,8-Diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen aus 1,2,4,5-Tetrabrombenzol und Furan sowie die chromatographische Isolierung erfolgten nach einer freundlicherweise von Prof. Dr. H. Hart zur Verfügung gestellten detaillierten Arbeitsvorschrift (persönliche Mitteilung, 1986), die einige wesentliche Zusatzinformationen zu der bereits veröffentlichten (H. Hart, N. Raja, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4357) enthält. Wir schlossen auf das Vorliegen des *syn*-Isomers **5** über die Röntgenstrukturanalysen einer zu **5** isomeren Verbindung. Obwohl sich die von uns erhaltenen Kristalldaten (F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse) vollständig von denen unterscheiden, die in der oben genannten Veröffentlichung von Hart et al. für das *anti*-Isomer von **5** angegeben sind, zeigten die Daten doch, daß die Kristalle ausschließlich Moleküle mit *anti*-Struktur enthalten. Diese beiden Kristallstrukturen müssen also verschiedenen Kristallmodifikationen (Polymorphie) entsprechen.
- [6] Diese Prinzipien nutzten andere (siehe beispielsweise D. J. Cram, *Science* 219 (1983) 1177; H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1979; D. J. Cram, K. D. Stewart, I. Goldberg, K. N. Trueblood, *ibid.* 107 (1985) 2574) bei der Synthese von Hohlraum-Molekülen. – Ein Beispiel für ein Molekül, das ähnlich wie **8** „krallenartige“ Struktur hat, ist Cucurbituril; es kann leicht aus Harnstoff, Glyoxal und Formaldehyd hergestellt werden (W. A. Freeman, M. L. Mock, N.-Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1416). Cucurbituril bildet Wirt-Gast-Komplexe in Lösung (W. C. Mock, N.-Y. Shih, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3618; 51 (1986) 4440) und katalysiert 1,3-dipolare Cycloadditionen (W. L. Mock, T. A. Mirra, J. P. Wepsic, T. L. Manimaran, *ibid.* 48 (1983) 3619).
- [7] Mit der Röntgenstrukturanalyse von **6a** (Abb. 1) wurde nicht nur die Stereochemie von **6** nachgewiesen, sondern auch gezeigt, daß Anthracen die dienophile Doppelbindung von **6** bevorzugt von der *exo*-Seite her angreift. Dies legt nahe, daß das 1:2-Addukt aus **5** und Anthracen (H. Hart, N. Raja, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4357) *exo*-*exo*-Konfiguration hat.
- [8] Aufgrund des negativen Aktivierungsvolumens wird die Diels-Alder-Reaktion durch Druckerhöhung beschleunigt (kürzlich erschienene Übersicht: N. S. Isaacs, A. V. George, *Chem. Br.* 23 (1987) 47). Wir danken Prof. S. V. Ley (Imperial College, London), der unsere Bedenken, diese Methode anzuwenden, zerstreute, und Dr. N. S. Isaacs (SERC High Pressure Service Facility, Universität von Reading), der uns bei der Darstellung von **8** half.
- [9] Obwohl intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen mit flexiblen Trienen im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht wurden (neuere Übersicht: E. Ciganek, *Org. React.* 32 (1984) 1), gilt dies nicht für sehr starre Moleküle mit Dien- und Dienophil-Einheiten.
- [10] P.-A. Carrupt, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4533; Y. Bessière, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 232.
- [11] A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, J. H. A. Stibbard, P.-A. Carrupt, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1983) 2095; J.-M. Tornare, P. Vogel, A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 2195.
- [12] Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans, CuK $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Ein Kristall der Verbindung **8** wurde unter Chloroform in ein Lindemann-Kapillarröhrchen eingeschmolzen, das so auseinandergezogen wurde, daß der Kristall im Lösungsmitteldampf verblieb; eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Beide Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst und anisotrop verfeinert; die *R*-Werte sind, insbesondere bei **8**, infolge starker Unordnung durch eingeschlossene Lösungsmittel hoch. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.
- [13] Das Monoaddukt **6** ist instabil und polymerisiert. Daher bevorzugen wir die Synthese von **8** über das Bisaddukt **7**, das bei -20°C unter Lichtausschluß einige Monate ohne Zersetzung gelagert werden kann.
- [14] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen und passende spektroskopische Daten. Wir sind Herrn P. R. Ashton für EI- und FAB-Massenspektren (Spektrometer: Kratos MS80RF) und Dr. C. M. Spencer für Hochfeld-NMR-Spektren (Spektrometer: Bruckner WH400) sehr dankbar. Ferner danken wir Dr. A. D. McNaught (The Royal Society of Chemistry, London) für seine Hinweise zur Benennung dieser neuen Verbindungen mit Trivialnamen und systematischen Namen.
- [15] Siehe beispielsweise R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 373; L. L. Miller, A. D. Thomas, C. L. Wilkins, D. A. Weil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 661.
- [16] Siehe beispielsweise G. A. Russell, N. K. Suleman, H. Iwamura, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1560; E. Lipczynska-Kochany, H. Iwamura, *Chem. Lett.* 1982, 1075; C. S. Wilcox, L. M. Greer, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1865.
- [17] Diese Clathratbildung erklärt den augenblicklichen Verlust von Chloroform und das Kollabieren der Kristalle bei ihrer Entfernung aus der Mutterlauge.
- [18] Einige ausgezeichnete Übersichtsartikel zu diesem Thema findet man in: W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems containing  $\pi$ -Electrons*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL, USA 1983.

## Cluster aus Clustern: Struktur des 37atomigen Clusters $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}]^{2\ominus}$ und eine neuartige Serie von Superclustern aus eckenverknüpften Ikosaedern\*\*

Von Boon K. Teo\*, M. C. Hong, Hong Zhang und D. B. Huang

Das Verständnis von Bildung und Eigenschaften kleiner Metallaggregate oder Cluster ist eine Voraussetzung für weitere technische Fortschritte – von der Lösung von Materialproblemen in der Mikroelektronik<sup>[1-3]</sup> bis zur gezielten Katalyse<sup>[4]</sup> in der chemischen Industrie. Synthese und Strukturaufklärung von Metalclustern können nicht nur dazu beitragen, die wichtige Frage nach dem Zusammenhang zwischen metallischem Verhalten und Partikelgröße<sup>[5]</sup> zu beantworten, sondern ebenso darüber hinaus auch den Weg für die Entwicklung neuer Materialien mit außergewöhnlichen physikalischen oder chemischen Eigenschaften.

Kürzlich haben wir einen 25-<sup>[6]</sup> und einen 38atomigen<sup>[7]</sup> Gold-Silber-Cluster synthetisiert und strukturell charakterisiert. Im folgenden berichten wir nun über einen neuen Cluster aus 37 Atomen, die Titelverbindung **1**<sup>[8]</sup>, die bei der Reaktion einer Mischung aus *p*-Tol<sub>3</sub>P, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgAsF<sub>6</sub> und HBr mit NaBH<sub>4</sub> in Ethanol als AsF<sub>6</sub>-Salz entsteht (Tol = Toluol). **1** ist der zweitgrößte, bisher strukturell charakterisierte Au-Ag-Cluster (übertroffen wird er nur von **2**<sup>[7]</sup>). Andere Beispiele für Metalcluster ähnlicher Größe sind **3-7**<sup>[9-13]</sup>.



Das  $[\text{P}_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}]$ -Grundgerüst des Clusters **1**, das eine nahezu ideale  $C_{3v}$ -Symmetrie hat, ist in Abbildung 1a dargestellt. Der Cluster enthält zwei Typen von Au-Atomen: 12 befinden sich auf der Oberfläche und 6 im Inneren. Die 12 Tri(*p*-tolyl)phosphan-Liganden sind an die 12 äußeren Au-Atome gebunden, und die 11 Bromid-Liganden (6 zweifach-überbrückend, 4 dreifach-überbrückend und 1 endständig) sind an die Ag-Atome koordiniert.

[\*] Prof. Dr. B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang  
Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago  
P.O. Box 4348, Chicago, IL 60680 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Petroleum Research Fund (No. 18873-AC3) der American Chemical Society gefördert. B. K. T. dankt der University of Illinois at Chicago für einen Campus Research Board Award sowie für die teilweise Förderung dieser Arbeit durch Starthilfemittel.