

vergleichbar angenommen werden, zumal 1 und 2 im Kristall sehr locker und ohne diskrete Wechselwirkungen zwischen den Ionen gepackt sind<sup>[8]</sup>. Der starke Anstieg der RFF-Werte der Goldatome in den betrachteten Komplexen beim Übergang zur höheren Oxidationsstufe/Koordinationszahl (C.N.) ( $\text{Au}^I/\text{C.N. } 2$ ;  $\text{Au}^{III}/\text{C.N. } 4$ ) ist demnach eine direkte Folge der veränderten unmittelbaren Umgebung der Metallatome und damit von  $f_M$ .

Daraus wird deutlich, daß entgegen bisherigen Annahmen<sup>[12]</sup> nicht  $f_L$  der beherrschende RFF-Term ist, sondern daß vor allem  $f_M$  die Intensitäten der Mößbauer-Linien wesentlich mitbestimmt.

Die Schwingungsbewegungen einfacher Organogoldverbindungen sind mehrfach untersucht worden<sup>[12]</sup>. Normalkoordinatenanalysen zeigen, wie sich die Energien und Amplituden der Grundschwingungen durch den Übergang von der eindimensionalen (linearen) in die zweidimensionale (quadratische) Koordination ändern. Diese Änderungen unterscheiden sich besonders in der starken Anisotropie von denen beim Übergang zu einer tetraedrischen oder pseudo-trigonal-bipyramidalen Koordination. Dazu kommt in den Ylid-Komplexen die Komplikation der beträchtlichen Annäherung der benachbarten Goldatome senkrecht zu den C-Au-C-Achsen auf Abstände um oder sogar unter 3.00 Å<sup>[4]</sup>, durch die die effektive Koordinationszahl an jedem Goldatom weiter erhöht wird. Obwohl diese in den Formeln punktiert gezeichneten Wechselwirkungen schwächer sind als die regulären koordinativen Bindungen, reichen sie doch aus, um z. B. die Konformationen von Komplexen und ihre Packung im Kristall mitzuprägen<sup>[4, 5]</sup>. Es ist anzunehmen, daß dieses auf einen relativistischen Effekt zurückgehende Phänomen<sup>[13]</sup> auch das Rückstoßverhalten beeinflußt und in die RFF-Werte ein geht. In 4 entfällt diese Komponente durch die Au-CH<sub>2</sub>-Au-Verknüpfung, so daß es nicht überrascht, daß der Intensitätsquotient für 4/3 kleiner ist (Abb. 3) als für 1 oder 2 (jeweils intern).

Es ist bemerkenswert, daß sich auch an den röntgenographisch erhaltenen Schwingungsellipsoiden der Goldatome in  $1^{[8]}$  die stärkere Bewegung der beiden  $\text{Au}^{\text{-}}$ -Atome unmittelbar ablesen läßt. Eine quantitative Auswertung ist selbstverständlich nicht möglich.

Insgesamt zeigen die Daten, daß bei **1** und **2** durch die koordinative Einbindung des Goldatoms in ein quadratisches Ligandgerüst mit sekundären Bindungen zu weiteren Goldatomen der *RFF*-Parameter  $f_M$  stark ansteigt und zu erheblichen Intensitätsverschiebungen in den Mößbauer-Spektren führt. Wegen der speziellen Geometrien von **1** und **2** sind diese Verschiebungen weit größer als analoge Effekte bei anderen Komplexen.

Die Debye-Waller-Faktoren  $f_{\text{Au}}$  sind in einer der wenigen Studien zu diesem Thema bevorzugt mit der Molekülmasse korreliert worden, was aber nur bei einem Teil der untersuchten Verbindungen zu befriedigenden Resultaten geführt hat<sup>[1, 12]</sup>. Offenbar wird der bereits diskutierte Beitrag von Koordinationszahl und -geometrie<sup>[12]</sup> noch erheblich unterschätzt.

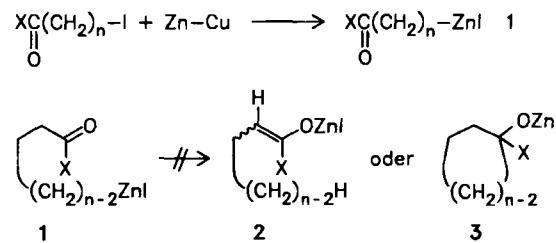
- [6] N. N. Greenwood, T. C. Gibb: *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London 1971, S. 9 ff.
  - [7] A. J. Rein, R. H. Herber, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 1021; dort frühere Arbeiten.
  - [8] H. Schmidbaur, C. Hartmann, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.
  - [9] J. D. Basil, H. H. Murray, J. P. Fackler, J. Tocher, A. M. Mazany, B. Trzcińska-Bancroft, H. Knachel, D. Dudis, T. J. Delord, D. O. Marler, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6908.
  - [10] P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1.
  - [11] H. Schmidbaur, C. Hartmann, J. Riede, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 1652.
  - [12] T. P. A. Viegers, J. M. Trooster, P. Bouting, T. P. Rit, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2074.
  - [13] P. Pykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.

## Synthese von $\beta$ -, $\gamma$ -, $\delta$ -, $\varepsilon$ - und $\zeta$ -Zinkketonen und deren übergangsmetallkatalysierte Reaktion mit Kohlenstoff-Elektrophilen\*\*

Von Yoshinao Tamaru\*, Hirofumi Ochiai,  
Tatsuya Nakamura und Zen-ichi Yoshida\*

Das Verhalten von Verbindungen, die sowohl ein nucleophiles als auch ein elektrophiles Zentrum enthalten, interessiert schon lange nicht nur um des Verständnisses willen, sondern auch aus praktischen Gründen. Metallsubstituierte Carbonylverbindungen sind dafür ein typisches Beispiel<sup>[1]</sup>. In den letzten Jahren konnte von *Kuwajima* et al.<sup>[2]</sup> und unserer Gruppe<sup>[3]</sup> gezeigt werden, daß  $\beta$ - und  $\gamma$ -Metallocester ( $M = Ti, Zn$ ) Kohlenstoff-Nucleophile sind, mit denen an der  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Position des Esters eine neue C–C-Bindung geschaffen werden kann<sup>[4]</sup>. Alle bisher beschriebenen  $\beta$ -Metallocetone jedoch sind entweder zu instabil (aus Alkali- und Erdalkalimetallocetonen entstehen Cyclopropanolate analog 3 ( $n=2$ ))<sup>[5]</sup> oder zu wenig reaktiv<sup>[6]</sup> ( $M = Sn^{[2a,7]}, Hg^{[8]}, Mn^{[9]}$ ) gegenüber Kohlenstoff-Elektrophilen<sup>[10]</sup>.  $\beta$ -Metallocetone mit  $M = Pd^{[11]}, Ni^{[12]}, Cu^{[13]}, Ag^{[13]}$  wurden als Zwischenstufen bei Carbonylierungen und oxidativen Dimerisierungen vorgeschlagen.

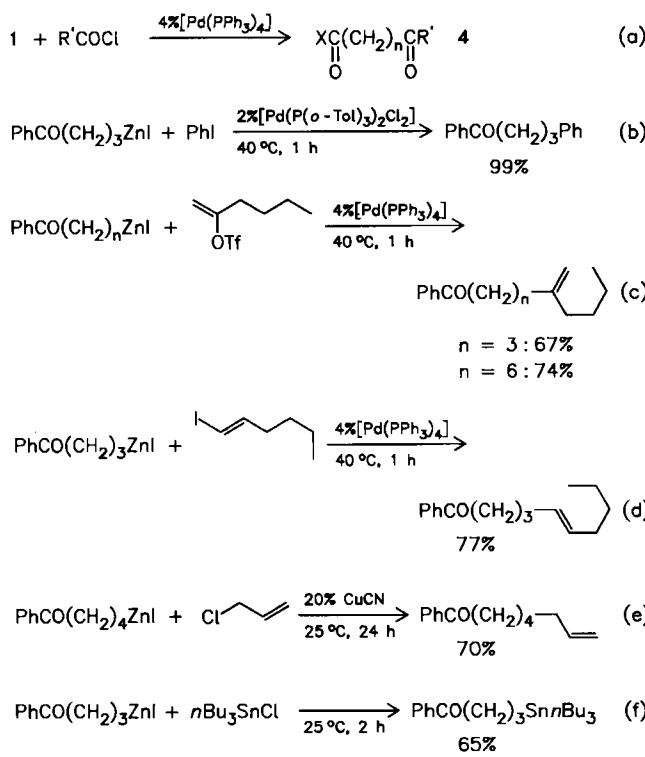
Wir berichten nun über  $\beta$ -Zinkketone und deren höhere Homologe (**1**; X = Alkyl, Aryl; n = 2–6), die ziemlich stabil sind und weder durch intramolekulare Protonenübertragung Zinkenolate **2** noch durch nucleophilen Angriff auf die Carbonylgruppe Zinkcycloalkanolate **3**<sup>[14]</sup> bilden. Sie



reagieren jedoch in Gegenwart eines Übergangsmetallkomplexes mit einer Reihe von Kohlenstoff-Elektrophilen. Dabei aktiviert der Katalysator entweder das Elektrophil [Gl. (a)–(d)] oder **1** oder auch beide Reaktanten [Gl. (e)]. Mit Tri-*n*-butylchlorstannan reagieren die Zinkketone **1** direkt [Gl. (f)]<sup>[14]</sup>.

[\*] Dr. Y. Tamaru, Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. H. Ochiai, T. Nakamura  
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University  
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur Japans gefördert (Nr. 60119002, 61125002, 61470094).



In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit gesättigten und ungesättigten (aromatischen und nicht-aromatischen) Säurechloriden unter  $\text{Pd}^0$ -Katalyse [Gl. (a)] zusammengefaßt<sup>[3a]</sup>. Ohne HMPA als Co-Solvans (HMPA : Eduktiodid = 1.67 : 1) läuft die Metallierung zu **1** nicht ab. Dimethylformamid und Dimethylacetamid

Tabelle 1. Acylierung von **1** unter  $\text{Pd}^0$ -Katalyse.

| Reak-tion | n | X  | Reaktionsbe-dingungen [a] | R' in<br>$\text{R}'\text{COCl}$ | $\gamma$ [b] | Ausbeute an <b>4</b><br>[%] [c] |
|-----------|---|----|---------------------------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|
| 1         | 2 | Et | 25°C, 1 h, HMPA           | Ph                              | 1.3          | 53 (40)                         |
| 2         | 2 | Et | 25°C, 1 h, HMPA           | $\text{C}_2\text{H}_5$          | 1.8          | 62 (34)                         |
| 3         | 3 | Ph | 40°C, 1 h, HMPA           | $\text{C}_2\text{H}_5$          | 1.3          | 80 (61)                         |
| 4         | 3 | Ph | 40°C, 1 h, HMPA           | $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$    | 1.3          | 90 (69)                         |
| 5         | 3 | Me | 25°C, 2 h, HMPA           | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$  | 1.7          | 85 (50)                         |
| 6         | 4 | Ph | 40°C, 2 h, HMPA           | Ph                              | 1.3          | 76 (58)                         |
| 7         | 4 | Ph | 40°C, 2 h, HMPA           | $\text{C}_2\text{H}_5$          | 1.3          | 77 (59)                         |
| 8         | 4 | Et | 40°C, 1 h, HMPA           | $\text{CH}_3$                   | 1.1          | 74 (67)                         |
| 9         | 5 | Ph | 40°C, 2 h, HMPA           | $\text{C}_2\text{H}_5$          | 1.2          | 85 (71)                         |
| 10        | 5 | Ph | 50°C, 2 h, DMA            | $\text{C}_2\text{H}_5$          | 1.2          | 63 (53)                         |
| 11        | 6 | Ph | 50°C, 2 h, HMPA           | $\text{C}_2\text{H}_5$          | 1.1          | 91 (82)                         |

[a] Für die Erzeugung von **1**; alle Reaktionsmischungen wurden zunächst 1 h bei 25°C gerührt. [b] Verhältnis von Eduktiodid zu Kohlenstoff-Elektrophil. [c] Bezogen auf das Säurechlorid. Die Werte in Klammern beziehen sich auf das Eduktiodid.

(DMA) können auch als Co-Solventien verwendet werden, aber HMPA ist am besten geeignet, da es nicht nur die Metallierung zu **1** stark erleichtert, so daß sie bei niedrigerer Temperatur vollständig ist, sondern auch **1** zu stabilisieren scheint<sup>[15]</sup> (vgl. die Reaktionen 9 und 10 in Tabelle 1). Generell gilt, daß die zur Metallierung erforderliche Temperatur mit der Zahl n der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Iodid steigt. Die niedrigen Ausbeuten der Reaktionen 1 und 2 lassen sich zumindest teilweise auf eine gewisse Instabilität des Eduktiodids zurückführen<sup>[16]</sup>. Da das Säurechlorid im Überschuß Produktgemische ergab, wurde es in der Regel in geringem Unterschluß eingesetzt.

Die Reaktionen (b), (c)<sup>[18]</sup>, (d) und (e)<sup>[19]</sup> wurden analog zu Reaktion (a) durchgeführt<sup>[20]</sup>. Die Reaktion (d) ist stereospezifisch: Aus *cis*- (Reinheit 99%)<sup>[21]</sup> und *trans*-1-Iod-

1-hexen (98%)<sup>[22]</sup> wurde *cis*- bzw. *trans*-4-Nonenyl-phenylketon erhalten (68 bzw. 77% Ausbeute, Reinheit ≥ 95%).

Durch die hier vorgestellte Zinkketon-Methode wird der Zugang zu einigen Zielmolekülen deutlich verkürzt. Die Regio- und Stereospezifität der  $\text{Cu}^1$ -katalysierten Allylierung [Gl. (e)] sowie Reaktionen mit anderen Elektrophilen werden zur Zeit untersucht.

Abschließend sei noch auf die Struktur von **1** eingegangen<sup>[15]</sup>. Das IR-Spektrum von **1** ( $n=3$ , X = Ph) in Benzol/HMPA zeigt eine einzige, sehr starke CO-Absorptionsbande bei  $\bar{\nu}=1675 \text{ cm}^{-1}$  (bei dieser Wellenzahl absorbiert auch das Eduktiodid), während **1** ( $n=2$ , X = Et) bei  $\bar{\nu}=1690 \text{ cm}^{-1}$  und damit bei etwas kleineren Wellenzahlen als das Eduktiodid ( $\bar{\nu}=1710 \text{ cm}^{-1}$ ) absorbiert. Diese Befunde sprechen dafür, daß die Zinkketone keine oder nur sehr schwach gebundene Chelate bilden<sup>[23]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Die Erzeugung von **1** und seine Umsetzung mit Säurechloriden wurden als Eintopfreaktion durchgeführt. Exemplarisch sei die Vorschrift für Reaktion 3 von Tabelle 1 gegeben.

110 mg (1.7 mmol) Zink-Kupfer-Paar [17] und 356 mg (1.3 mmol) 3-Iodpropyl-phenyl-keton werden in 4 mL wasserfreiem Benzol und 0.5 mL HMPA unter  $\text{N}_2$  1 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 40°C gerührt. Anschließend werden nacheinander die Lösungen von 46 mg (0.04 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  in 1 mL Benzol und 163 mg (1.0 mmol) Octanoylchlorid in 1 mL Benzol bei 40°C zugegeben. Die Mischung wird weitere 2 h bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von Ether, Waschen mit 1 N HCl und wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  werden die Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie über Silicagel (Hexan-Ethylacetat-Gradient) gereinigt. Man erhält in 80% Ausbeute 1-Phenyl-1,5-dodecanion.

Eingegangen am 21. April,  
veränderte Fassung am 27. Juli 1987 [Z 2208]

- [1] Wichtigste Übersichten über Syntheseäquivalente für  $\beta$ -Metallocarbonylverbindungen: a) N. H. Werstiuk, *Tetrahedron* 39 (1983) 205; b) D. Hoppe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 932; c) I. Ryu, N. Sonoda, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* 43 (1985) 112.
- [2] a) E. Nakamura, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7360; b) I. 106 (1984) 3368; c) H. Oshino, E. Nakamura, I. Kuwajima, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2802; d) E. Nakamura, J. Shimada, I. Kuwajima, *Organometallics* 4 (1985) 641; e) E. Nakamura, H. Oshino, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3745; siehe auch f) H.-U. Reissig, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2981.
- [3] a) Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, K. Tsubaki, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5559; b) Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *ibid.* 27 (1986) 955.
- [4] Zu  $\beta$ -lithiierten Amiden siehe a) P. Beak, J. E. Hunter, Y. M. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6350; b) P. E. Eaton, G. Castaldi, *ibid.* 107 (1985) 724.
- [5] a) D. P. G. Hamon, R. W. Sinclair, *Chem. Commun.* 1968, 890; b) A. A. Ponaras, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3105.
- [6] Weder Tri-*n*-butyl-3-benzoylpropylstannan noch Tri-*n*-butyl-2-ethoxy-carbonylethylstannan, die gemäß Reaktion (f) erhalten wurden, reagieren unter den von uns beschriebenen Bedingungen mit Benzoylchlorid.
- [7] a) R. E. Hutton, J. W. Burley, *J. Organomet. Chem.* 156 (1978) 369; b) R. A. Howie, E. S. Paterson, J. L. Wardell, J. W. Burley, *ibid.* 259 (1983) 71.
- [8] a) A. DeBoer, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4008; b) I. Ryu, K. Matsumoto, M. Ando, S. Murai, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4283.
- [9] a) M. A. Bennet, G. B. Robertson, R. Watt, P. O. Whimp, *Chem. Commun.* 1971, 752; b) B. L. Booth, S. Casey, R. P. Critchley, R. N. Haszeldine, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) 301; siehe auch c) P. DeShong, G. A. Slough, *Organometallics* 3 (1984) 636.
- [10] Addition eines  $\beta$ -Oxradikals, das aus der entsprechenden Quecksilberverbindung erhalten wurde, an Olefine: a) B. Giese, G. Kretzschmar, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 965; b) B. Giese, H. Horler, W. Zwick, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 931.
- [11] a) S. Brewis, P. R. Hughes, *Chem. Commun.* 1965, 489; *ibid.* 1966, 6; *ibid.* 1967, 71; b) Y. Tamaru, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1188; c) T.-W. Lai, A. Sen, *Organometallics* 3 (1984) 866.
- [12] I. Ryu, I. Rhee, M. Ryang, H. Omura, S. Murai, N. Sonoda, *Synth. Commun.* 14 (1984) 1175.
- [13] I. Ryu, M. Ando, A. Ogawa, S. Murai, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7192.

- [14] Die Umsetzung von **1** ( $n=4$ ,  $X=\text{Ph}$ ) mit 2.3 Moläquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ergab in 51% Ausbeute 1-Phenylcyclopenten. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  die Cyclisierung von **1** zu Zinkcycloalkanaten **3** unterstützt.

[15] Bei der Aufnahme des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **1** ( $n=3$ ,  $X=\text{Ph}$ ) in  $\text{CDCl}_3/\text{Benzol}/\text{DMA}$  wurde eine Intensitätsabnahme und Verbreiterung des Signals beobachtet, das den zinkbenachbarten Methylemprotonen zuzuordnen ist ( $\delta=0.29$  (t),  $J=7.3$  Hz). Ein derartiger Hinweis auf eine allmähliche Zersetzung von **1** wurde in  $\text{CDCl}_3/\text{Benzol}/\text{HMMPA}$  nicht gefunden.

[16] R. D. Miller, D. R. McKean, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2305.

[17] R. D. Smith, H. E. Simmons in H. E. Baumgarten (Hrsg.): *Organic Syntheses, Col. Vol. V*, Wiley, New York 1973, S. 855.

[18] J. K. Stille, *Angew. Chem.* 98 (1986) 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 508.

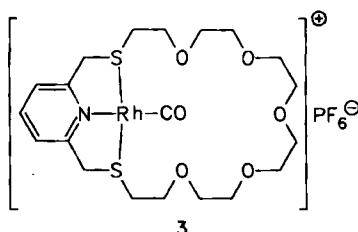
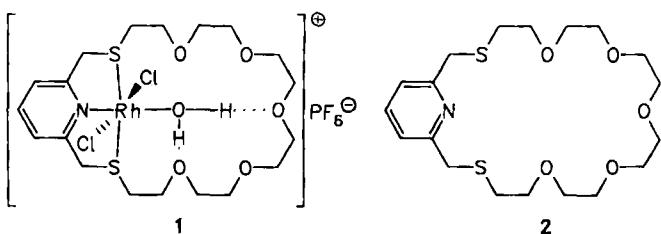
[19] Vor der Zugabe von Allylchlorid wurde das Zinkketon unter  $\text{N}_2$  von unumgesetztem Zink abfiltriert.

[20] Der Faktor  $\gamma$  betrug bei diesen Versuchen 1.05, und die in den Gleichungen angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das jeweilige Elektrophil. Alle Produkte sind spektroskopisch charakterisiert (IR-,  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, hochaufgelöstes Massenspektrum) und ergaben korrekte Elementaranalysen.

[21] A. Alexakis, G. Cahiez, J. F. Normant, *Org. Synth.* 62 (1984) 1.

[22] G. Zweifel, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2753.

[23] Durch Chelatisierung wird die Absorption der CO-Streckschwingung um  $40-80 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben [2d, 7].



bei 3 könnte durch ein Kippen des Ringes hervorgerufen werden, bei dem die Polyetherkette über den Rh-CO-Vektor klappt.

## **Simultane primäre und sekundäre Koordination eines neutralen Liganden in einem makrocyclischen Rhodium(III)-Komplex\*\***

Von George Ferguson\*, Karen E. Matthes und  
David Parker\*

Die Bindung eines neutralen Liganden an ein Metallzentrum innerhalb eines makrocyclischen Komplexes ist in der Koordinationschemie makrocyclischer Systeme nicht ungewöhnlich. Es gibt jedoch nur sehr wenige Beispiele<sup>[1]</sup>, in denen der Komplex durch sekundäre Bindung des neutralen Liganden an das Rezeptormolekül stabilisiert wird. Bei Untersuchungen zur Erforschung der Rezeptoreigenschaften heterotoper makrocyclischer Liganden<sup>[2]</sup> haben wir nun den bemerkenswerten Rh<sup>II</sup>-Komplex **1** charakterisiert. Er enthält ein Wassermoleköl, das an das Metallzentrum gebunden ist, und wird durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen diesem Wassermoleköl und der Polyetherkette stabilisiert.

Reaktion des Makrocyclus **2<sup>[3]</sup>** mit Rhodiumtrichlorid in siedendem Methanol und anschließende Zugabe von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> führen zum orangen, kristallinen Komplex **1**. Das FAB-Massenspektrum von **1** (8 keV, Ar-Atome, Glycerin) zeigt Peaks bei *m/z* 608 [ $M^+$ ], 573 [ $M^+ - Cl$ ], 555 [ $M^+ - Cl, - H_2O$ ] und 520 ( $M^+$  bedeutet hier: Kation von **1** - H). Der Komplex **1** kann auch durch Luft-Oxidation des kationischen Carbonylrhodium(I)-Komplexes **3** in chloridge-sättigtem Methanol erhalten werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sind die benzylischen Methylenprotonen diastereotop ( $\delta = 4.92, 2.70$ ). Dieser Befund ist mit stereogenen Schwefelzentren mit stabiler Konfiguration in Einklang. Dieses Verhalten lässt sich aber mit dem von Verbindung **3** in Lösung nicht vereinbaren: **3** zeigt bei 298 K in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein austauschverbreitertes Spektrum (CH<sub>2</sub>S- und CH<sub>2</sub>O-Resonanzen) und bei Kühlung scharfe Signale ( $\Delta G_c = 63.8$  kJ/mol). Die Inversion am Schwefel

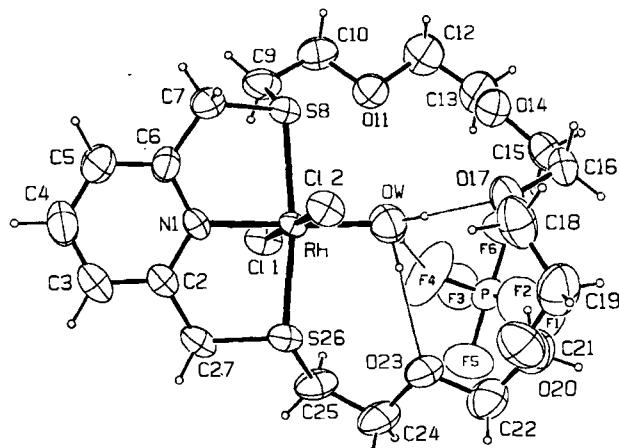


Abb. 1. Struktur von I im Kristall. Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 10.767(2)$ ,  $b = 23.479(4)$ ,  $c = 11.577(2)$  Å,  $\beta = 95.04(1)^\circ$ ,  $V = 2915.4$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{her}} = 1.72$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1528$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 10.3$  cm $^{-1}$ ; 4637 unabhängige Reflexe, CAD4-Diffraktometer,  $2\theta \leq 54^\circ$ , Absorptionskorrektur, 2103 Parameter verfeinert,  $R = 0.024$ ,  $R_w = 0.032$ . Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Rh-N1 2.025(4), Rh-OW 2.070(4), Rh-C11 2.332(1), Rh-C12 2.330(1), Rh-S8 2.329(1), Rh-S26 2.327(1), OW···F4 3.133(6), OW···O17 2.986(6), OW···O23 3.128(6); S8-Rh-S26 166.76(5), OW-Rh-N1 178.2(2), C11-Rh-C12 179.50(5). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Im Kristall von 1 ist das Rh<sup>III</sup>-Zentrum oktaedrisch koordiniert (Abb. 1). Die Verzerrung des Oktaeders kommt hauptsächlich dadurch zustande, daß die Längsachse abgeknickt ist ( $S8\text{-Rh-S}26$  166.76(5) $^\circ$ ), und dies wiederum resultiert aus den kleinen „Bißwinkeln“ der beiden Fünfringchelate. Das koordinierte Wassermolekül ist fest an das Rh<sup>III</sup>-Zentrum<sup>[4]</sup> gebunden (Rh-OW 2.070(4) Å), wodurch die in Richtung Polyetherkette weisenden O-H-Bindungen stärker polarisiert werden. Differenzelektronendichte-Diagramme bei  $R=0.025$  zeigen, daß sich die beiden Wasser-H-Atome über drei Positionen verteilen und drei Wasserstoffbrücken bilden (die Besetzungen wurden aus den Peakdichten abgeleitet und betragen 0.80, 0.72 und 0.48): zwei Brücken zu O17 und O23 innerhalb des Kations und die dritte Brücke zu einem Fluoratom des

[\*] Prof. G. Ferguson

Department of Chemistry, University of Guelph  
Guelph N1G 2W1, Ontario (Canada)

**Dr. D. Parker, K. E. Matthes**  
**Department of Chemistry, University of Durham**  
**South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)**

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council of the United Kingdom und vom NSERC (Canada) gefördert.