

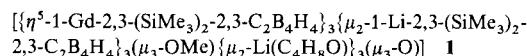
- H.-Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728–729; d) G. Helmchen, A. Krotz, K. T. Ganz, D. Hansen, *Synlett* **1991**, 257–259. e) Eine kurze Übersicht über diese Ligandenfamilie findet sich bei: C. Bolm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 556–558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 542–543.
- [6] Mehrere, kürzlich erschienene Veröffentlichungen behandeln Oxazolin-Metallkomplexe: a) M. Onishi, K. Isagawa, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 155–156; b) J. Hall, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1–6; c) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, T. Ranff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1173–1180; d) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, D. Glasmacher, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 717–726.
- [7] Der Ligand **1** wurde durch Acylierung von *tert*-Leucinol mit Dimethylmalonsäuredichlorid und anschließende Cyclisierung mit Triphenylphosphoran-Tetrachlorkohlenstoff-Triethylamin nach dem von Vorbrüggen et al. beschriebenen Verfahren (H. Vorbrüggen, K. Krolkiewicz, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4471–4474) in >60 % Gesamtausbeute hergestellt.
- [8] R. G. Solomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3300–3310.
- [9] Kristallographische Daten: Trigonal, *P*(1)2₁, *a* = 11.632(2), *c* = 15.554(7) Å, α = 90.0, β = 90.0, γ = 120.0°, *T* = 193 K, *Z* = 3. Die schweren Atome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen platziert und anisotrop verfeinert. Die endgültigen Werte für 136 Parameter aus 1228 zur Verfeinerung verwendeten Reflexen mit $F_0^2 > 3\sigma F_0^2$ betrugen *R* = 0.063 und *R_w* = 0.072. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] J. F. Modder, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1698–1700.
- [11] Beispiele: a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569; b) O. J. Gelling, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 917–919, zit. Lit.
- [12] J. F. Modder, J.-M. Ernsting, K. Vrieze, M. deWit, C. H. Stam, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1208–1214.
- [13] G. A. Lawrence, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17–33.
- [14] Die Bezeichnungen „R“ und „S“ der Verbindungen **3–6** beziehen sich auf die Konfiguration an C-1.
- [15] a) *trans*-2-Phenylcyclopropancarbonsäure: Y. Inoue, T. Sugita, H. M. Walborsky, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 1695–1699; b) *cis*-2-Phenylcyclopropancarbonsäure: T. Aratani, Y. Nakanishi, H. Nozaki, *ibid.* **1970**, *26*, 1675–1684.

Synthese und Struktur des ersten dreikernigen Halbsandwich-Carborangadolinium(III)-Clusters **

Von Aderemi R. Oki, Hongming Zhang
und Narayan S. Hosmane *

Der Cyclopentadienylligand und viele seiner C-substituierten Derivate sind in der metallorganischen Chemie weit verbreitet^[1]. Obwohl bereits nahezu alle s-, p-, d- und f-Elemente mit diesen Liganden komplexiert wurden, sind erst wenige Cyclopentadienylgadoliniumkomplexe strukturell charakterisiert worden^[2]. Dreikernige π-Organo-gadoliniumkomplexe sind darüber hinaus in der Literatur nicht beschrieben^[3]. Der erste Carborankomplex eines f-Elements ist der Urangkomplex $\{\text{Li}^+(\text{thf})_4\}_2\{\text{commo}-3,3'\text{-UCl}_2(3,1,2\text{-UC}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\}^{2-}$, dessen gewinkelte Sandwich-Struktur über eine Röntgenbeugungsanalyse bestimmt wurde^[4]. Seitdem wurden einige *closo*- und *commo*-Lanthanoidkomplexe (Halbsandwich bzw. Sandwich) mit *nido*-C₂B₉- und *nido*-C₂B₁₀-Carboranliganden beschrieben^[5]; Carborangadoliniumkomplexe waren bisher jedoch noch unbekannt. Wir berichten hier über die Herstellung und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des ersten *closo*-Carborangadolinium(III)-Clusters **1**. Soweit uns bekannt ist, handelt es sich

bei **1** auch um den ersten dreikernigen μ_3 -sauerstoffverbrückten Halbsandwich-π-Komplex von Gd^{III}.



Wird das THF-solvatisierte Salz Li₂[2,3-(SiMe₃)₂-C₂B₄H₄] **2**^[6] mit wasserfreiem GdCl₃ im molaren Verhältnis 2:1 in wasserfreiem THF versetzt und danach extrahiert, so fallen nach der Kristallisation des Produkts aus *n*-Hexan/THF (95:5, wasserfrei) hellgelbe, transparente, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von **1** in 58 % Ausbeute an. Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung können von **1** keine brauchbaren NMR-Spektren aufgenommen werden. Das IR-Spektrum von **1** in Lösung zeigt jedoch drei Strettschwingungen terminaler B-H-Gruppen (vermutlich wegen deren Wechselwirkung mit den Metallzentren). Derartige Feinstrukturen wurden schon in den IR-Spektren von *closo*-[1,1,1,1-(thf)₄-1,2,3-LnC₂B₉H₁₁] (Ln = Sm^{II}, Yb^{II})^[5c] beobachtet. Die Struktur von **1** konnte dann über eine Röntgenbeugungsanalyse zweifelsfrei ermittelt werden^[7].

Diese zeigt, daß der Cluster **1** aus sechs Carborankäfigen, drei THF-Molekülen, drei Gd- und sechs Li-Atomen aufgebaut und annähernd *C*₃-symmetrisch bezüglich der Achse durch die Atome O(100) und O(120) ist (Abb. 1). Die Metall-

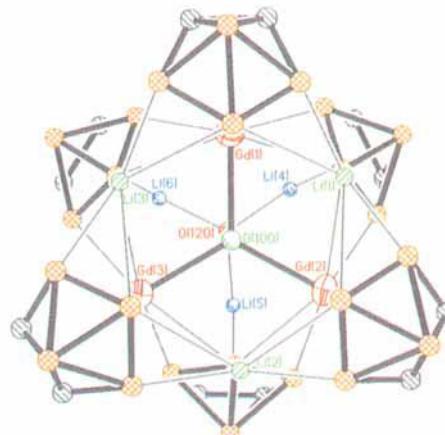


Abb. 1. Perspektivische Ansicht auf die C₂B₄-Carborankäfige und die gleichseitigen Dreiecke aus Gd- und Li-Atomen in **1**.

atome bilden ein dreifach überdachtes trigonales Prisma, wobei die Gd-Atome die Dachpositionen einnehmen. Die oberen und unteren Li₃-Dreiecksflächen [Li(1), Li(2) und Li(3) bzw. Li(4), Li(5) und Li(6)] sind parallel angeordnet (Diederwinkel 1.1°) und bilden mit der zentralen Gd₃-Dreiecksebene [Gd(1), Gd(2) und Gd(3)] einen Diederwinkel von 1.0 bzw. 1.4°. Das μ_3 -verbrückende Sauerstoffatom O(100) liegt nur 0.22 Å oberhalb der Gd₃-Ebene. Das Methoxysauerstoffatom O(120) verbindet unter Bildung eines Tetraeders die apicalen Li-Atome der drei unteren *closo*-Li-thiacarborane und liegt 0.72 Å unterhalb dieser Li₃-Ebene. Die Abstände zwischen den käfigverbrückenden und THF-solvatisierten Li-Atomen der oberen Ebene sind mit 4.04(3), 4.10(3) und 4.11(3) Å deutlich länger als die Abstände in der zentralen Gd₃-Ebene [3.772(2), 3.778(2) und 3.786(2) Å] und die in der unteren Li₃-Ebene [2.92(3), 2.96(3) und 2.94(3)]. Das Besondere dieser Struktur ist, daß die beiden *ecliptisch* zueinander stehenden Li-Dreiecke bezüglich der zentralen Ebene aus drei apicalen Gd-Atomen jeweils gestaffelt angeordnet sind (Abb. 1 und 2).

[*] Prof. Dr. N. S. Hosmane, Dr. A. R. Oki, Dr. H. Zhang

Department of Chemistry, Southern Methodist University
Dallas, TX 75275 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-9100048), der Robert A. Welch Foundation (Grant N-1016) sowie dem Petroleum Research Fund (von der American Chemical Society verwaltet) gefördert.

Die Gd-Metallatome jeder *closo*-Gadolinacarboran-Einheit sind η^5 an die Käfigatome gebunden, und die Abstände der Gd-Atome zu den Ecken und den Flächenmittnen der C_2B_3 -Ringe liegen zwischen 2.71(2) und 2.80(2) bzw. 2.38 und 2.4 Å. Die Abstände zu den Flächenmittnen der C_2B_3 -Ringe in **1** sind damit etwas kürzer als diejenigen in den Strukturen von $[(\eta^5-C_5H_5)_3Gd(thf)]^{[8]}$, $\{(\eta^5-C_5H_5)_2GdBr\}_2^{[9]}$, $\{(\eta^5-C_5H_5)Gd\}_5(\mu_2\text{-OMe})_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu_5\text{-O})$ **3**^[3] und denjenigen im polymeren Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)_2GdBr]_\infty^{[9]}$. Die *closo*-Gadolinacarborane sind auch über $[\text{Li}^+(\text{thf})]$ -Einheiten verbrückt. Die Li-B-Abstände liegen hier zwischen 2.24(3) und 2.40(2) Å. Der für **1** ermittelte Durchschnittswert für die Gd-O(100)-Bindung von 2.193(7) Å erscheint, wenn man ihn mit den Gd-($\mu_5\text{-O}$)-Abständen von 2.42(1) Å in der Struktur von **3**^[3] vergleicht, für ein dreifach verbrückendes O-Atom plausibel.

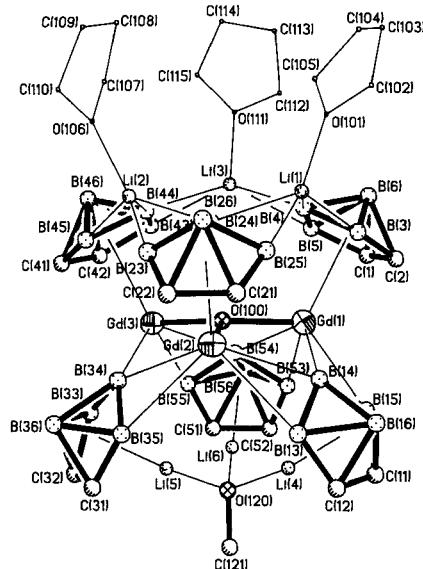


Abb. 2. Seitenansicht von **1** mit Atomnumerierung. Die $C_{5H_5}\text{-SiMe}_3$ -Gruppen wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Gd(1)-Zentrum 1 [C(1) bis B(5)] 2.379, Gd(2)-Zentrum 3[C(21) bis B(25)] 2.386, Gd(3)-Zentrum 5[C(41) bis B(45)] 2.399, Gd(1)-O(100) 2.196(7), Gd(2)-O(100) 2.196(7), Gd(3)-O(100) 2.186(7), Li(4)-Zentrum 2[C(11) bis B(15)] 1.83, Li(5)-Zentrum 4[C(31) bis B(35)] 1.89, Li(6)-Zentrum 6[C(51) bis B(55)] 1.82, Li(4)-O(120) 1.87(3), Li(5)-O(120) 1.80(3), Li(6)-O(120) 1.87(2), O(120)-C(121) 1.43(3), Gd(1)-B(Li-Carboran) 2.69(2)–2.87(2), Gd(2)-B(Li-Carboran) 2.66(1)–2.91(2), Gd(3)-B(Li-Carboran) 2.69(2)–2.87(2), Li(1)-B(Gd-Carboran) 2.24(3)–2.38(3), Li(2)-B(Gd-Carboran) 2.33(3)–2.39(3), Li(3)-B(Gd-Carboran) 2.33(3)–2.40(2); Zentrum 1-Gd(1)-O(100) 115.9, Zentrum 3-Gd(2)-O(100) 115.9, Zentrum 5-Gd(3)-O(100) 116.4, Gd(1)-O(100)-Gd(2) 118.4(3), Gd(1)-O(100)-Gd(3) 119.2(3), Gd(2)-O(100)-Gd(3) 119.6(3), Zentrum 2-Li(4)-O(120) 169, Zentrum 4-Li(5)-O(120) 173, Zentrum 6-Li(6)-O(120) 168, Li(4)-O(120)-Li(5) 105(1), Li(4)-O(120)-Li(6) 105(1), Li(5)-O(120)-Li(6) 107(1), Li(4)-O(120)-C(121) 114(1), Li(5)-O(120)-C(121) 116(1), Li(6)-O(120)-C(121) 109(1).

Wie in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt, verbrückt jedes Lithiacarboran zwei Gd-Atome der zentralen Ebene, wobei die Gd-B-Abstände zwischen 2.66(1) und 2.91(2) Å liegen. Die Lithiumatome unterhalb der Gd₃-Ebene sind η^5 an die C_2B_3 -Carboraneinheiten gebunden; die Abstände zwischen den Li-Atomen und den Flächenmittnen der C_2B_3 -Ringe variieren zwischen 1.82 und 1.89 Å. Der durchschnittliche Li-C-Abstand [2.17(3) Å] ist jedoch deutlich kürzer als der durchschnittliche Li-B-Abstand mit 2.36(3) Å. Solche Verschiebungen wurden, auch wenn sie hier etwas ausgeprägter sind, bereits in den Strukturen der Lithiumkomplexe mit 1,2-Diborabenzol und 2-Boratanaphthalenid gefunden^[10]. Da jeder der sechs Carboranliganden zweifach negativ geladen ist, gleichzeitig aber drei Gd^{III}- und sechs Li^I-Metallatome

zugegen sind, sorgen eine zusätzliche an die apicalen Lithiumatome des unteren Dreirings der *closo*-Lithiacarborane gebundene MeO⁻-Einheit [Li-O(120) = 1.85(3) Å, Li-O(120)-Li = 106(1), Li-O(120)-C(121) = 113(1) $^\circ$ (Durchschnittswerte)] sowie eine nahezu in der zentralen Gd₃-Ebene liegende, alle drei Gd-Atome trigonal-planar verbrückende O²⁻-Einheit für die Ladungskompensation [Gd-O(100)-Gd = 119.1(3) $^\circ$ (Durchschnittswert)]. Eine Veröffentlichung über dreikernige Lanthanoidkomplexe des Typs $[\text{Ln}_3(\mu\text{-pzMe}_2)_6(\eta^2\text{-pzMe}_2)_3\{(\mu_3\text{-O})\text{Na}_2(\text{solv})_2\}]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$, solv = THF; $\text{Ln} = \text{Ho}$, solv = pzMe₂, pz = Pyrazolyl) legt nahe, daß Komplexe mit trigonal-planar konfigurierten $[(\mu_3\text{-O})\text{Ln}_3]^{+}$ -Einheiten auch mit anderen Lanthanoidmetallen als Gd^{III} synthetisiert werden können^[11].

Die genaue Herkunft des $\mu_3\text{-OMe}$ -Liganden und des $\mu_3\text{-O}$ -Atoms in **1** ist noch nicht bekannt. Wenn das MeO⁻-Ion bei Raumtemperatur langsam in einer THF-Spaltung durch Organoalkalimetallverbindungen entsteht^[12], könnte eine ähnliche Reaktion bei der Bildung von **2** zwischen THF und *t*BuLi als Nebenreaktion auftreten. Wir haben nicht nur den Cluster **1** in reproduzierbarer Ausbeute herstellen können, sondern auch das Samarium-Analogon, dessen Molekülstruktur laut Einkristallröntgenbeugungsanalyse mit der von **1** übereinstimmt^[1,3].

Die reaktiven Lithiacarboraneinheiten legen nahe, daß **1** mit drei weiteren Äquivalenten MX₂ (M = Metall der p-, d- oder f-Elemente in der Oxidationsstufe +II, X = Halogen) zu einer Reihe neuartiger, gemischtmetallischer und stapelförmig angeordneter dreikerniger Clustersystemen reagieren könnte, die dann einen neuen Dreiring aus Metallatomen enthielten, der von zwei Gadoliniumclustern – unter Bildung einer gewinkelten Sandwichstruktur – umgeben wäre. Versuche hierzu sind im Gange.

Experimentelles

1: 6.4 mmol **2** [6] werden bei 0 °C mit 3.18 mmol wasserfreiem GdCl₃ (0.84 g), gelöst in wasserfreiem Benzol (25 mL) für 24 h zur Reaktion gebracht. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt nach gelb. Das heterogene Produktgemisch wird im Vakuum mit einer Fritte filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Zurück bleibt ein blaßgelber Feststoff, der in einer Mischung aus Hexan/THF (95:5) aufgenommen wird. Nach Filtration im Vakuum wird das Lösungsmittelgemisch langsam entfernt; es fällt in 58 % Ausbeute in Form hellgelber, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle an (1.3 g, 0.61 mmol, mäßig löslich in polaren und unpolaren Solventien, $F_p = 100$ –103 °C). Aufgrund der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit konnten von **1** keine reproduzierbaren Analysendaten erhalten werden. IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2500 (sh), 2360 (vs, br), 2250 (s, br) (B-H).

Eingegangen am 27. November 1991 [Z 5037]

CAS-Registry-Nummern:
1, 139524-17-7; **2**, 137627-93-1; GdCl₃, 10138-52-0.

- [1] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982; b) *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, New York, 1987; c) *Dictionary of Organometallic Compounds* (Hrsg.: J. E. Macintyre), Chapman & Hall, New York, 1984, sowie die Supplement-Bände 1–5, 1985–89; d) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988, zit. Lit.
- [2] a) R. D. Rogers, L. M. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *416*, 201–290; b) W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 131–177; c) W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803–835; d) W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423, zit. Lit.
- [3] Dreikernige Gd-π-Komplexe sind zwar bisher nicht bekannt, kürzlich wurde aber der fünfkernige Gd-π-Komplex **5** hergestellt und strukturell charakterisiert. H. Schumann, G. Kociok-Kohn, J. Loebel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *581*, 69.
- [4] F. R. Fronczek, G. W. Halstead, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1769.
- [5] a) M. J. Manning, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4458; b) R. Khattar, C. B. Knobler, S. E. Johnson, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1970; c) M. J. Manning, C. B. Knobler, R. Khattar, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1991**, *30*, 2009.
- [6] A. R. Oki, H. Zhang, N. S. Hosmane, *Organometallics* **1991**, *10*, 3964.

[7] Kristalldaten für **1**: C₆₁H₂₀₃O₂₄Si₁₂Gd₃Li₆, $M = 2127.1$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 16.035(7)$, $b = 16.883(6)$, $c = 23.903(9)$ Å, $\alpha = 89.04(3)$, $\beta = 88.87(3)$, $\gamma = 67.95(3)^{\circ}$; $V = 5996(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.178 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.844 \text{ mm}^{-1}$. Von 10077 mit einem Nicolet-R3m/V-Diffraktometer (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $2\theta = 3.5\text{--}38^{\circ}$, 230 K) erhaltenen Reflexen waren 9563 unabhängig und 8103 wurden als beobachtet eingestuft [$I > 3.0 \sigma(I)$]. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit der Scheratommethode, Blockverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXTL-Plus (G. M. Sheldrick, *Structure Determination Software Program Package*, Siemens Analytical X-ray Instruments. Inc., Madison, WI, USA, 1990). Alle Nichtwasserstoffatome, ausgenommen die des fehlgeordneten THF [O(101), C(102) bis C(105)] wurden anisotrop verfeinert. Die Bindungen des fehlgeordneten THF-Moleküls wurden während der Verfeinerung konstant gehalten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nicht bestimmt. Die Verfeinerung der Struktur von **1** konvergierte bei $R = 0.053$, $WR = 0.081$ und GOF = 2.78. Die maximale/minimale Restelektronendichte betrug 0.94 bzw. $-0.85 \text{ e/}\text{\AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56000, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] R. D. Rogers, R. V. Bynum, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 65.
- [9] W. Lamberts, H. Lueken, U. Elsenhans, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *121*, 81.
- [10] a) G. E. Herberich, B. Hessner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642; b) P. Paetzold, N. Finke, P. Wennek, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 167.
- [11] H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1033.
- [12] R. L. Letsinger, D. F. Pollart, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6079, zit. Lit.
- [13] A. R. Oki, H. Zhang, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.

mere von HB sind in Bezug auf exakte Strukturdaten und als Modelle zum Test der Hypothese, wonach PHB am Aufbau von Ionenkanälen durch Zellmembranen bis hin zum Einschleusen von DNA in genetisch kompetente Einzeller beim Klonieren beteiligt sein soll^[6], von Interesse.

Wir fanden nun einen verblüffend einfachen Weg, um direkt aus preiswertem PHB^[7] das Triolid **1** [(*R,R,R*)-4,8,12-Trimethyl-1,5,9-trioxadodeca-2,6,10-trion] in 20-g-Mengen herzustellen: unter sorgfältig eingehaltenen Bedingungen geht das Polymer säurekatalysiert bei 100 °C in Toluol/1,2-Dichlorethan unter Bildung von Oligoiden in Lösung; das Triolid ist die Hauptkomponente und kann (nach Entfernen saurer Verunreinigungen durch Waschen mit Natriumcarbonatlösung) destillativ abgetrennt und in ca. 50% Ausbeute in kristalliner Form ($F_p = 110.0\text{--}110.5$ °C) isoliert werden^[8]. Aus der Kristallstrukturanalyse des Triolids (Abb. 1) geht hervor, daß die drei Carbonylgruppen, beinahe parallel zueinander, in dieselbe Richtung weisen und sich förmlich für die Komplexierung eines Ions anbieten^[9].

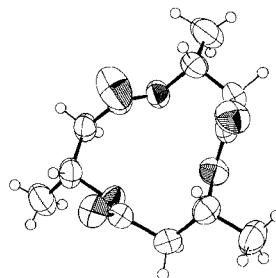


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [13] der Struktur von **1** im Kristall [14]. Die Ellipsoide der thermischen Schwingungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Die Radien der Wasserstoffatome wurden willkürlich gewählt.

Das Triolid von (*R*)-3-Hydroxybuttersäure – direkte Herstellung aus Polyhydroxybutyrat und Bildung eines Kronen-Estercarbonyl-Komplexes mit Na-Ionen

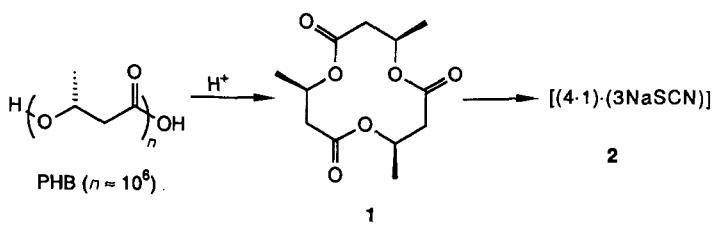
Von Dieter Seebach*, Hans-Martin Müller,
H. Michael Bürger und Dietmar A. Plattner

Neben den Polypeptiden, Polynukleotiden und Polysacchariden sind die Poly(hydroxylalkanoate) (PHA) eine Klasse von Biopolymeren, deren Bedeutung in Biochemie und Medizin man erst in allerneuester Zeit zu erkennen beginnt^[1, 2]. Der am längsten bekannte Vertreter dieser Substanzklasse, der Poly-(*R*)-3-hydroxybuttersäureester (PHB)^[3], hat jedoch bereits als Komponente des biologisch abbaubaren Plastikmaterials BIOPOL seinen Weg bis in die Tagespresse gemacht^[4]. Mischungen von Oligoiden der 3-Hydroxybuttersäure (HB) wurden unter den Makrolactonisierungsbedingungen von Yamaguchi und Shanzer erhalten, wobei einheitliche Verbindungen aus drei bis zehn HB-Einheiten, allerdings nur in kleinen Mengen, durch chromatographische Trennung zugänglich waren^[5]. Lineare und cyclische Oligo-

In der Tat kristallisieren aus Lösungen des Triolids und Alkalimetallsalzen in Acetonitril Komplexe verschiedener Zusammensetzung aus. So erhielten wir für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Komplexes **2** aus **1** und NaSCN.

Der in Abbildung 2 dargestellte Ausschnitt aus der Struktur zeigt, daß sie kronenartige Komplexe enthält, in denen ein Natrium-Ion auf den drei Carbonylsauerstoffatomen des Triolids sitzt (Na-O-Abstände 2.44, 2.50 und 2.53 Å). Ein Vergleich der Konformationen des Liganden mit koordiniertem und ohne Natrium (Abb. 2, unten) belegt, daß dieser sich dem Ion „anpaßt“, indem die Sauerstoffatome in Richtung Natrium zusammenrücken (Ion-Dipol-Wechselwirkung).

Während es zahlreiche Strukturen gibt, in denen Keto- und Amidcarbonylsauerstoffatome als Liganden an Alkalimetall-Ionen fungieren^[10] oder Ether- und Estercarbonylsauerstoffatome bei der Komplexierung miteinander kooperieren^[11] oder zwar nur Estercarbonylsauerstoffatome an der Komplexierung beteiligt sind, aber auch noch andere funktionelle Gruppen im Cyclus vorkommen (siehe die Komplexierung von Alkalimetall-Ionen an Depsipeptiden, vor allem an Valinomycin^[12]), sind uns keine Alkalimetallkomplexe mit cyclischen Liganden, die nur Esterfunktionen enthalten, bekannt. Andererseits werden bei dem von Reusch vorgeschlagenen Ca-Polyphosphat-PHB-Ionenkanal Ca-Ionen durch Estercarbonylgruppen komplexiert^[6].



[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. H.-M. Müller, Dipl.-Chem. H. M. Bürger, Mag. rer. nat. D. A. Plattner
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Experimentelles

Eine Mischung aus PHB (36 g) und Toluol-4-sulfinsäure-Monohydrat (15.5 g, 81.5 mmol) wurde 20 h in 750 mL Toluol/1,2-Dichlorethan (4:1) unter Rühren am Rückfluß erhitzt, und anschließend das Wasser während 15 h azeotrop aus