

stituenten sowie eine zusätzliche Wechselwirkung mit einem Br-Atom der zentralen CuBr_3^{2-} -Einheit vierfach koordiniert. Die Cu-N-Abstände (2.203(6)–2.334(6) Å) liegen im Bereich der bei *ortho*-chelatisierten Organokupfer-Verbindungen beobachteten Cu-N(sp^3)-Bindungslängen^[10]. Das zentrale Cu-Atom (Cu1) ist an alle drei Br-Atome gebunden und verzerrt trigonal umgeben, wobei die Cu-Br-Bindungslängen 2.389(2)–2.459(1) Å und die Br-Cu-Br-Winkel 114.97(6) (Br1-Cu1-Br2), 109.48(5) (Br1-Cu1-Br3) und 135.47(5) $^\circ$ (Br2-Cu1-Br3) betragen.

Nur drei andere Komplexe mit einem CuBr_3^{2-} -Ion wurden durch Röntgenbeugung charakterisiert; in all diesen Verbindungen liegen freie Dianionen mit beträchtlich kürzeren Cu-Br-Bindungslängen als in **7** vor (typischerweise 2.37 bis 2.39 Å)^[11]. Die Br-Atome in **7** haben zusätzliche Wechselwirkungen mit den $[\text{Cu}_2(4)]^{+}$ -Ionen; Br1 mit beiden Kationen (Bindungen zu Cu3 und Cu5) und Br2 und Br3 zu je einem Kation (Bindungen zu Cu4 bzw. Cu2). Wir glauben, daß man den Komplex **7** als fünfkerniges Cu^1 -Aggregat $[\{\text{Cu}_2(4)\}_2(\text{CuBr}_3^{2-})]$ betrachten muß, bei dem die zentrale dianionische Einheit zwei kationische Einheiten verbrückt. Die Bildung von Aggregaten ist bei Organokupfer-Verbindungen üblich, und dies wurde als eine vom Löslichkeitsgleichgewicht abhängige Zusammenlagerung von neutralen RCu^- , CuX^- , CuSR^- , CuH^- und RLi^- -Einheiten oder anionischen R_2Cu^- - und R_2Li^- -Einheiten diskutiert. Die Kombination von Cu_2R^+ - und CuBr_3^{2-} -Einheiten in **7** ist jedoch in der Kupferchemie ohne Beispiel. ^1H - und ^{13}C -NMR-Studien zeigten, daß die Struktur von **7** in Lösung der im Feststoff ähnelt, wobei aber Austauschprozesse stattfinden, die noch untersucht werden.

Diese Resultate aus der Cu^1 -Chemie zeigen die einzigartige Fähigkeit des monoanionischen fünfzähligen Liganden **4** zur Bindung von zwei Metallatomen; in **7** kann man sich die $\text{Cu}_2\text{C}_{ipso}$ -Bindung als Kombination aus einer neutralen Einheit mit einer 2e-2c-Cu-C_{ipso}-Bindung, an deren C_{ipso} ein Cu⁺-Ion angreift, vorstellen, wobei die gesamte Anordnung durch Chelatkoordination stabilisiert wird. Diese Vorstellung liegt unseren Versuchen zur Synthese von zweikernigen Organometall-Komplexen zugrunde, bei denen eine C_{ipso}-(M_{n+1})ⁿ⁺-Einheit mit relativ starken Metall-Kohlenstoff-Bindungen durch zusätzliche inter- und intramolekulare Koordination stabilisiert wird. Der Hohlraum der von Polyaminen aufgespannt wird, schließt dabei die Metalle so ein, daß ihr Abstand voneinander nur gering ist, wobei eine Seite noch frei zur Bindung von Anionen oder kleinen Neutralmolekülen bleibt.

Experimentelles

7: Zu einer Suspension von CuBr (0.55 g, 3.83 mmol) in Benzol (15 mL) wird eine Lösung von **6** (0.77 g, 1.92 mmol) in Benzol (15 mL) gegeben. Nach 1 h Rühren wird die gelbe Lösung zur Trockene eingeengt, und der Rückstand in Ether aufgenommen. Nach 2 d bei –20 °C werden gelbe Kristalle isoliert; 0.82 g, Ausbeute 73%.

Eingegangen am 3. September 1992 [Z 5553]

- [1] a) G. R. Newkome, F. R. Fronczek, W. A. Deutsch, T. Kawato, D. K. Kohli, W. E. Puckett, B. D. Olivier, G. Chiari, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3423; b) J. R. Briggs, A. G. Constable, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1225; c) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, *2*, 682; d) H. Rimml, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C 52.
- [2] D. M. Grove, G. van Koten, H. J. C. Ubbels, *Organometallics* **1982**, *1*, 1366; H. C. L. Abbenhuis, D. M. Grove, P. van der Sluis, A. L. Spek, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 446; P. L. Alsters, H. J. Teunissen, J. Boersma, G. van Koten, *ibid.* **1990**, *109*, 487; P. L. Alsters, J. Boersma, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 675; G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.

- [3] E. Wehman, C. J. M. Erkamp, D. M. Knotter, J. T. B. H. Jastrzebski, C. H. Stam, G. van Koten, *Organometallics* **1989**, *8*, 94.
- [4] W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. H. H. van der Zeijden, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 431.
- [5] H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, H. F. Haarman, D. M. Grove, E. Horn, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 996.
- [6] I. C. M. Wehman-Ooyevaar, G. M. Kapteijn, D. M. Grove, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht. Die Publikation beschreibt die Synthese, Eigenschaften und Röntgenstrukturanalyse von **6**. Verbindung **6** ist das erste Beispiel einer monomeren Organolithiumverbindung, die ein zusätzliches Äquivalent Lithiumbromid enthält.
- [7] **7:** ^1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6 , 24 °C): δ = 6.9–6.8 (m, 3, Ar-H), 2.75 (brs, NCH₃), 2.2 (br.m, CH₂-CH₂), 1.9 (brs, N(CH₃)₂), Ar-CH₂-N-Protonen nicht beobachtet; ^{13}C -NMR (50.32 MHz, C_6D_6 , 24 °C): δ = 151.7 (Ar-C2 und 6), 128.4 (Ar-C4), 127.1 (Ar-C3 und 5), 69.4 (Ar-CH₂-N), 59.2 (-CH₂), 52.4 (br, -CH₂-), 47.6 (-N(CH₃)₂), 46.4 (NCH₃), C_{ipso} nicht beobachtet.
- [8] Kristalldaten für **7**: $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Br}_3\text{Cu}_2\text{N}_8 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, M_r = 1242.54, braune, plättchenförmige Kristalle ($0.86 \times 0.43 \times 0.08$ mm³), monoklin, Raumgruppe $P2_1$ mit a = 11.132(1), b = 14.969(1), c = 15.232(2) Å, β = 90.33(1) $^\circ$, V = 2537.9(4) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.626 g cm⁻³, $F(000)$ = 1260, $\mu(\text{Mo}_\text{K})$ = 44.5 cm⁻¹, 6055 unabhängige Reflexe ($1.34 < \theta < 27.5^\circ$; ω /2-Scan; T = 295 K) wurden mit einem Enraf-Nonius CAD-4T-Diffraktometer mit rotierender Anode unter Verwendung monochromatischer Mo_K-Strahlung (λ = 0.71073 Å) gemessen. Lorentz-, Polarisations- und Intensitätskorrektur entsprechend dem linearen Abklingen (19.5%) der Kontrollreflexe sowie Absorptionskorrektur (DIFABS; Korrekturbereich 0.759–1.237). Die Struktur wurde mit Patterson- (SHELXS-86) und Fourier-Methoden gelöst. Sechs Kohlenstoffatome (C28, C29, C30, C34, C35 und C36) sind um zwei Positionen fehlgeordnet (Verhältnis 52:48). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, Konvergenz bei R = 0.0312, wR = 0.0326, w = 1/[$\sigma^2(F) + 0.000343F^2$] für 4322 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$ und 577 Parameter. Die absolute Struktur wurde durch Verfeinerung mit entgegengesetzten anomalen Dispersionsfaktoren ($-\mu'$) überprüft, R = 0.0362, wR = 0.0408. Eine Differenz-Fourier-Karte zeigte außerhalb –0.36 und 0.43 e Å⁻³ keine Restelektronendichte. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] G. van Koten, J. G. Noltes, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, Kap. 14.
- [10] G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 283.
- [11] S. Jagner, G. Helgesson, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 10, zit. Lit.

Darstellung und Struktur von zwei hochreaktiven Intermediaten: $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cu}_5\text{Cl}_4\text{R}_2]$ und $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{AlCl}_3\text{R}]$, $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ **

Von Andreas Heine und Dietmar Stalke*

Der hohe sterische Anspruch und die gute Löslichkeit der entstehenden Produkte in organischen Solventien machen den Tris(trimethylsilyl)silyl-Liganden von Gilman und Smith^[11] zum vielseitigen Liganden sowohl in der Übergangsmetall-^[2–4] als auch in der Hauptgruppenchemie^[5–8]. Aufgrund dieser Tatsachen sowie der stark elektronenschiebenden Eigenschaften der Si(SiMe₃)₃-Einheit schien uns diese auch zur Stabilisierung von Intermediaten geeignet.

Die Bedeutung von Silylgruppen in der organischen Synthese ist zwar unbestritten, man weiß jedoch sehr wenig über die Strukturen von Intermediaten bei der Lithiumcuprat-Reaktion^[9, 10]. Dies und eine Arbeit von Eaborn et al. aus dem Jahre 1983 über die Darstellung und Struktur des Li-

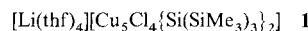
[*] Dr. D. Stalke, Dipl.-Chem. A. Heine
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

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

thiumcuprates $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cu}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ ^[11] ermutigten uns, $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ ^[12] mit Cu^1Cl bei -78°C umzusetzen.

Die Reaktionsmischung wurde ohne Aufarbeitung bei -30°C aufbewahrt. Dabei fiel ein braunes Pulver aus, und in diesem Pulver (LiCl , Cu^1Cl_2 und elementares Kupfer) wuchsen tief purpurfarbene Kristalle. Nach 14 d hatte sie die für die Röntgenstrukturanalyse nötige Qualität und wurden direkt aus der Mutterlauge bei ca. -30°C auf den Goniometerkopf montiert. Bei Temperaturen geringfügig oberhalb -30°C zersetzen sie sich spontan.

Nach der Strukturanalyse hat die Verbindung die Formel **1**^[13] (Abb. 1). Diese nicht vorhersagbare Bruttoformel



kann a posteriori als $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cu}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ mit vier zusätzlichen Cu^1Cl -Einheiten erklärt werden. Nach dem Ende der Reaktion wird dieses Lithiumsilylcuprat, ähnlich dem von Eaborn et al. beschriebenen, das Hauptprodukt sein, obwohl wir das noch nicht mit letzter Sicherheit belegen können. Abbildung 1 zeigt das Cuprat-Ion. Soweit wir wissen, ist **1** das erste strukturell charakterisierte Silylcuprat^[14], eine Substanzklasse, die in der organischen Synthese mehr und mehr Anwendung findet, wobei die entsprechenden Verbindungen *in situ* erzeugt werden. Bislang ist nur eine andere

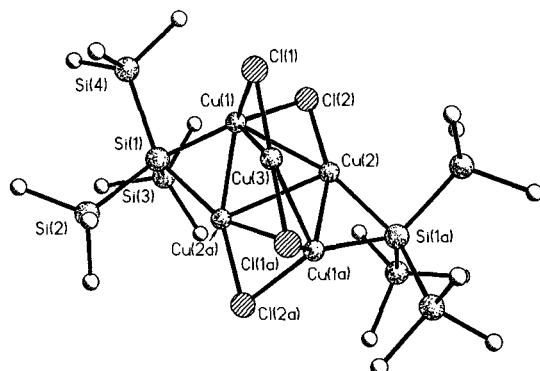


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Si(1)-Cu(1) 2.348(3), Si(1)-Cu(2a) 2.334(3), Cu(1)-Cu(2a) 2.403(2), Cu(1)-Cu(2) 2.654(2), Cu(1)-Cu(3) 2.736(2), Cu(2)-Cu(2a) 2.952(3), Cu(1)-Cl(1) 2.321(3), Cu(3)-Cl(1) 2.127(4), Cu(1)-Cl(2) 2.358(3), Cu(2)-Cl(2) 2.185(3), Si-Si 2.353(4)*; Cu(1)-Si(1)-Cu(2a) 61.75(7), Si(1)-Cu(1)-Cu(2a) 58.86(8), Si(1)-Cu(2a)-Cu(1) 59.40(8), Si-Si-Si 109.96(16)*. Die mit * markierten Werte sind Durchschnittswerte.

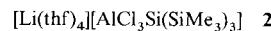
Si-Cu-Bindungslänge durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt worden – die in $[\text{Ph}_3\text{SiCu}(\text{PMe}_3)_3]$ ^[15]; darüber hinaus ist in **1** das zentrale Siliciumatom Si(1) an einer sehr ungewöhnlichen Bindung beteiligt. Si(1) ist an die drei Trimethylsilyl-Gruppen und an zwei Kupferatome gebunden und somit fünffach koordiniert; μ_2 -verbrückte Silylgruppen sind sehr selten^[16], analog gebundene Alkyl- oder Arylgruppen jedoch bereits gut bekannt. Die beiden Si-Cu-Bindungen in **1** sind gleich lang (2.348(3) und 2.334(3) \AA) und genauso lang wie die entsprechende Bindung in $[\text{Ph}_3\text{SiCu}(\text{PMe}_3)_3]$ (2.340(2) \AA).

Das Molekül hat C_2 -Symmetrie. Die verbrückte Cu(1)-Cu(2a)-Bindung ist mit 2.403(2) \AA die bei weitem kürzeste der Cu-Cu-Bindungen in **1** und 0.25 \AA kürzer als die nächst längere (Cu(1)-Cu(2) 2.654(2), Cu(1)-Cu(3) 2.736(2), Cu(2)-Cu(2a) 2.952(3) \AA). Obwohl von Verbindungen, in denen die Kupferatome durch Chelatliganden in einen engen Kontakt gezwungen werden, kürzere Cu-Cu-Abstände (2.348(1) und

2.361(1) \AA ^[17-19]) bekannt sind, ist dies der kürzeste Cu-Cu-Abstand in einem Cu_5 -Komplex, der nicht auf Chelateffekten beruht^[20]. Deshalb kann die Bindung im nahezu gleichseitigen Dreieck SiCu_2 als Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung beschrieben werden. Die Cu(1)-Cu(2)- und die Cu(1)-Cu(3)-Bindungen werden μ_2 von Chloratomen verbrückt. Der lange Cu(2)…Cu(2a)-Vektor ist nicht verbrückt.

In einer weiteren Reaktion setzten wir $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ mit AlCl_3 bei -78°C um. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur und anschließend sofort auf -30°C gebracht. Bei dieser Temperatur begannen nach 2 d farblose, kristalline Blöcke zu wachsen, die bei ca. -50°C direkt aus der Mutterlauge auf den Goniometerkopf montiert wurden. Bei Temperaturen geringfügig oberhalb -15°C wandeln sich diese Blöcke in ein weißes, unlösliches Pulver um. Vermutlich verlässt koordiniertes THF den Gitterverband, und das Lithium-Kation wird durch das Anion unter Bildung eines Kontaktionspaars koordiniert.

Das Reaktionsprodukt ist das Aluminat in **2**^[13] mit wiederum $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ als Gegenion (Abb. 2). Dieses Moleköl



kann als ein Intermediat in der Reaktion zu $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAlCl}_2]_2$, das vom gleichen Strukturtyp wie Al_2Cl_6 wäre, angesehen werden. Die Struktur von **2** belegt, daß die ursprüngliche Si-Li-Bindung des Startmaterials $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ geöffnet und eine neue Si-Al-Bindung gebildet wird, wobei die AlCl_3 -Einheit intakt bleibt und ohne daß LiCl ausfällt. Verglichen mit dem relativ harten Lithiumatom ist AlCl_3 offensichtlich die bessere Lewis-Säure. Die Si(1)-Al(1)-Bindung mit 2.446(1) \AA stimmt mit bekannten Werten^[21] gut überein, ist jedoch ca. 0.2 \AA kürzer als die durchschnittliche Si-Li-Bindung in $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ (2.644 \AA)^[22].

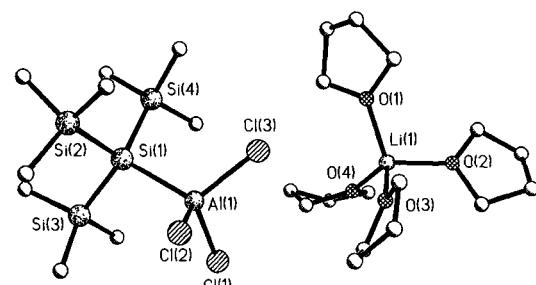


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si(1)-Al(1) 2.446(1), Si-Si 2.341(1)*, Al-Cl 2.165(1)*, Si-Si-Si 109.96(4)*, Cl-Al-Cl 106.34(6)*. Die mit * markierten Werte sind Durchschnittswerte.

Der durchschnittliche Si-Si-Si-Winkel in **2** von 109.96° deutet an, daß die Si-Al-Bindung viel kovalenter ist als die Si-Li-Bindung. Der spitzere Si-Si-Si-Winkel in $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ von 102.43(8)° und in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \cdot 1.5 \text{ DME}$ (DME = Dimethoxyethan) von 104°^[23] ist ein Indiz dafür, daß die Bindung hier ionischer ist. Das freie Elektronenpaar am Siliciumatom des $\geq \text{Si}^- \text{Li}(\text{thf})_3$ -Fragments verkleinert den Si-Si-Si-Winkel um mehr als 7°. Die sterisch nicht so anspruchsvolle, kovalentere $\geq \text{Si}-\text{AlCl}_3$ -Bindung führt zu einem Si-Si-Si-Winkel von ca. 110° (2).

Gegenwärtig versuchen wir, weitere Intermediate in beiden Reaktionen zu isolieren.

Experimentelles

- 1: Eine Lösung von 1.88 g $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ (modifizierte Darstellung nach [12]) (4.0 mmol in 5 mL Pentan) wurde über einen Zeitraum von 2 h bei -78°C zu 1 g CuCl (10.1 mmol in THF) gegeben. Es bildete sich eine tief purpurfarbene Lösung, zu der, nach Entfernen des Pentan/THF-Gemisches, kaltes Toluol gegeben wurde. Anschließend wurde die Lösung auf -30°C gebracht. Ein braunes Pulver aus LiCl , $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ und Cu begann langsam auszufallen. Nach 14 d bei -30°C wurden quaderförmige, luftempfindliche und thermolabile Blöcke von 1 erhalten. Ausbeute $\leq 20\%$, Zersetzung bei $T \geq -30^\circ\text{C}$, Farbe: tief purpur. Wegen der extremen Empfindlichkeit der Substanz konnten keine spektroskopischen Daten erhalten werden.
- 2: Eine Lösung von 2.0 g $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ (modifizierte Darstellung nach [12]) (4.3 mmol in 25 mL Toluol) wurde über einen Zeitraum von 2 h bei -78°C zu 0.5 g AlCl_3 (3.8 mmol Suspension in 20 mL Toluol) gegeben. Die Lösung wurde 7 h bei -78°C , anschließend 10 h bei 0°C und letztlich 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei -30°C bildete sich ein weißer Niederschlag in der klaren Lösung, der mit 3 mL kalten THF wieder in Lösung gebracht wurde. Nach 2 d wurden bei -30°C klare, farblose Kristalle von 2 erhalten. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = 0.217$ (s, 27 H; $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), 1.776, 3.618 (32 H, THF); $^{29}\text{Si-NMR}$ (THF/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = -155.66$ ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), -11.468 (SiMe_3).

Eingegangen am 3. September 1992 [Z 5554]

- [1] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245–253; b) H. Gilman, C. L. Smith, *ibid.* **1968**, *14*, 91–101.
- [2] J. Arnold, T. D. Tiley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2106–2109.
- [3] J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 223–230.
- [4] H. Piana, H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 63–67.
- [5] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, C11–C13.
- [6] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3525–3528.
- [7] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1776–1777.
- [8] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1480–1482.
- [9] H. O. House, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 59–67.
- [10] M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, *9*, 1720–1722.
- [11] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, C23–C25.
- [12] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1–3.
- [13] Kristalldaten von 1: $C_{34}\text{H}_{88}\text{Si}_3\text{Cu}_4\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Li}$, $M_r = 1250.19$, monoklin, Raumgruppe $C2$, $a = 26.103(6)$, $b = 9.320(3)$, $c = 14.758(4)$ Å, $\beta = 123.97(2)^\circ$, $V = 2977.6(10)$ Å 3 , $Z = 2$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.394$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 1300$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.13$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen $0.5 \times 0.4 \times 0.2$ mm nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ durchgeführt. Von den 2095 gesammelten Reflexen waren 2083 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum: 0.85 bzw. -0.45 eÅ $^{-3}$, $R_1 = 0.044$ und $wR_2 = 0.113$ (alle Daten), die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters (H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876) auf 0.02(3) bestimmt. – 2: $C_{25}\text{H}_{59}\text{AlCl}_3\text{LiO}_4\text{Si}_4$, $M_r = 676.35$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.606(2)$, $b = 13.699(2)$, $c = 13.754(2)$ Å, $\alpha = 87.40(2)$, $\beta = 86.59(2)$, $\gamma = 89.33(2)^\circ$, $V = 1992.7(3)$ Å 3 , $Z = 2$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.127$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 728$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.397$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Die Intensitätsbestimmungen wurden an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen $0.6 \times 0.6 \times 0.4$ mm nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ durchgeführt. Von den insgesamt 7543 Reflexen waren 7012 unabhängig und wurden absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum: 0.34 bzw. -0.20 eÅ $^{-3}$, $R_1 = 0.045$ und $wR_2 = 0.109$ (alle Daten). Beide Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [24] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert (SHELXL-92) [25]. Die Wasserstoffatome-Positionen wurden nach einem Reitermodell, in dem CH_3 -Gruppen um ihre lokale dreizähliges Achse rotieren können, verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [14] Cambridge Crystallographic Database, Version **1992**.
- [15] A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1396–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1349.
- [16] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *6042*–6047.
- [17] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 419–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 409.
- [18] R. Schmid, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *44*, 105–109.

- [19] G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 283–301, zit. Lit.
- [20] P. G. Edwards, R. W. Gellert, M. W. Marks, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2072–2073.
- [21] M. L. Sierra, V. S.J. de Mel, J. P. Oliver, *Organometallics* **1989**, *8*, 2312–2316.
- [22] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [23] G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29–42.
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92*, Göttingen, **1992**.

Selbstorganisation von Multikomponentensystemen: spontane Bildung eines zylinderförmigen Komplexes aus fünf Liganden und sechs Metall-Ionen**

Von Paul Baxter, Jean-Marie Lehn*, André DeCian und Jean Fischer

Unter Selbstorganisation versteht man die spontane Bildung eines wohldefinierten, diskreten supramolekularen Verbandes aus einem gegebenen Satz von Einzelkomponenten unter bestimmten Bedingungen. „Vorprogrammierte“ Systeme sind Voraussetzung für den Ablauf solcher Prozesse, beruhen diese doch zum einen auf der Information, die in den Einzelkomponenten gespeichert ist, zum anderen auf einem Wechselwirkungsalgorithmus, der über molekulare Erkennung wirksam wird^[1, 2]. Die an Selbstorganisation beteiligten Spezies können organisch oder anorganisch sein. Bei der Bildung supramolekularer Verbände aus Metall-Ionen und Liganden müssen letztere ein „sterisches Programm“ enthalten, das von den Metall-Ionen „gelesen“ wird, wobei sie einem Algorithmus folgen, der durch ihre Koordinationsgeometrie gegeben ist. Die Selbstorganisation einer bestimmten supramolekularen Struktur umfaßt drei Phasen: Erkennung der Einzelkomponenten untereinander, richtige Orientierung, um Wachstum zu ermöglichen, Termination des Prozesses, der zu einem diskreten supramolekularen Verband führt^[1–3].

Die Bildung doppelhelicaler Metallkomplexe, der Helicate^[3–6], resultiert aus der Selbstorganisation von Oligobipyridin(bpy)-Ketten und Cu^{+} - oder Ag^{+} -Ionen, wobei diese tetraedrisch koordiniert sind^[3–5]. Substituierte Oligo-bpy-Ketten oder ähnliche Liganden können sich zusammen mit Metall-Ionen, die bevorzugt oktaedrisch koordiniert sind, sogar zu tripelhelicalen Komplexen zusammenlagern^[7, 8]. Geschlossene anorganische Strukturen wurden beispielsweise bei der Selbstorganisation von Ni^{2+} -I^{9a} und Cu^{2+} -Ionen^[9b] mit Liganden vom Bis- β -diketon-Typ, von vier Pt^{II}-Metallkomplexfragmenten mit vier 4,4'-bpy-Gruppen^[10] sowie von vier Cu^{+} -Ionen mit vier Bispyridylpyridazin-Liganden erhalten^[11].

An der Selbstorganisation zu Helicates und verwandten Systemen ist jeweils nur ein Typ von Liganden und Metall-

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. P. Baxter
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Dr. A. DeCian, Prof. Dr. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA 422 und URA 424) gefördert. P. B. dankt der Royal Society of Chemistry für ein einjähriges Europa-Postdoktorandenstipendium. Wir danken Prof. G. Wipff und E. Engler, Straßburg, für die Farbbilder.