

basiert auf folgenden Voraussetzungen, die im gewählten System hervorragend erfüllt sind:

1. Möglichkeit zur Erzeugung des Carbanions durch Deprotonierung bei tiefer Temperatur.
2. Große, durch Tunneln verstärkte H/D-Isotopeneffekte.
3. Konfigurationsstabilität der carbanionischen Zwischenstufe.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 1.4 (2.0) Äquiv. (–)-Spartein oder TMEDA in 10 mL Ether wurden unter Rühren bei –70 bis –78 °C 1.4 (2.0) Äquiv. einer ca. 1.4 N Lösung von sBuLi in Cyclohexan/Isopentan injiziert; die Lösung wurde bei dieser Temperatur mit 2 mmol des in 2–4 mL Ether gelösten Carbamats versetzt, und nach 4 h (2.5 h) Röhren unter –70 °C wurde die angegebene Menge CH<sub>3</sub>OD, Me<sub>3</sub>SiCl oder CH<sub>3</sub>COOD hinzugefügt. Die Lösung wurde 16 h nachgeführ, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Nach der wäßrigen Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde das Produkt durch Chromatographie an Kieselgel (Ether/Pentan) gereinigt [4].

Eingegangen am 22. Oktober 1992 [Z 5636]

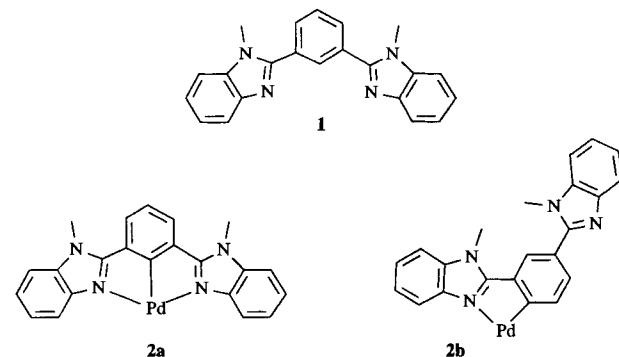
- [1] Übersichten: a) G. Lamaty in *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: E. Bunzel, C. C. Lee), Elsevier, Amsterdam, 1976, S. 33; b) K. T. Leffek, *ibid.* S. 89.
- [2] Übersichten: a) P. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall, London, 1980; b) L. B. Sims, D. E. Lewis in *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: E. Bunzel and C. C. Lee), Elsevier, Amsterdam 1984, S. 161.
- [3] E. S. Lewis, L. H. Funderburk, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 2322, zit. Lit.
- [4] a) F. Hintze, P. Tebben, D. Hoppe, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1422; b) F. Hintze, D. Hoppe, *Synthesis* 1992, 1216; c) J. Schwerdtfeger, D. Hoppe, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1505.
- [5] Kurze Übersicht: P. Knochel, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1486; Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1459.
- [6] 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart von 3.3 Mol-% Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-(+)-camphorato]praseodym(III) bestimmt. Wegen der Linienverbreiterung ist eine genauere Angabe der Werte nicht möglich.
- [7]  $[\alpha]_D^{20}$  (S)-5: –26.6 (*c* = 1.7, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (R)-7: +26.0 (*c* = 1.2, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>);  $[\alpha]_D^{20}$  (S)-7: –27.4 (*c* = 1.1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).
- [8] Dieser Befund liefert zugleich den Beweis für folgende Annahmen: Die Selektion des chiralen Basensystems sBuLi/(–)-Spartein ist kinetisch bestimmt. Das eintretende Deuteron nimmt, als Folge von doppelter Stereoretention und der Konfigurationsstabilität des Carbanions, die Position des zuvor abgelösten Protons ein.
- [9] Bei der von (–)-Spartein assistierten Deprotonierung von achiralen Alkylcarbamaten wurde bislang in allen Fällen eine hohe Präferenz zur Selektion des *pro-S*-Protons festgestellt [4, 5, 15].
- [10] Eine vollständige Monodeuterierung (> 99% D<sub>1</sub>, massenspektrometrisch bestimmt) wurde durch zweimalige Anwendung des Verfahrens erreicht.
- [11] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt (300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR).
- [12] Deuterierungsgrad 98.4% (300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR). Mit CH<sub>3</sub>OD erfolgt teilweise Zersetzung des Produkts (S)-7, Ausbeute 55–58%.
- [13] Dies ist zugleich der erste Nachweis eines in Lösung persistenten konfigurationsstabilen 1-Oxy-1-silyl-Carbanions [14].
- [14] a) Zu früheren experimentellen Hinweisen auf eine nur langsame Enantiomerisierung von racemischem 1-Methoxy-1-trimethylsilylmethylolithium siehe: G. Schmid, W. Hofheinz, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 624.
- [15] a) M. Paetow, H. Ahrens, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 5323; b) H. Ahrens, M. Paetow, D. Hoppe, *ibid.* 1992, 33, 5327.
- [16] (S)-10: 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.75 (dd, 1-H<sub>1</sub>), 0.66 (dd, 2-J(H,H) = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J(H,H; *trans*) = 3.4 Hz, <sup>3</sup>J(H,H; *cis*) = 6.7 Hz, 3-H<sub>1</sub>), 0.50 (dd, 3-H<sub>1</sub>);  $[\alpha]_D^{20}$  +9.2 (*c* = 1.0, Aceton); (S,S)-13: 200 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.75 (d, <sup>3</sup>J(H,H; *trans*) = 3.3 Hz, 1-H<sub>1</sub>), 0.48 (4S, 3-H<sub>1</sub>);  $[\alpha]_D^{20}$  +11.8 (*c* = 1.0, Aceton); (S,S)-15: 200 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.48 (0.46) (s, 3-H<sub>1</sub>);  $[\alpha]_D^{20}$  +7.0 (*c* = 1.1, Ether); (R,S)-17: 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.64 (s, 3-H<sub>1</sub>);  $[\alpha]_D^{20}$  –6.9 (*c* = 1.1, Ether).
- [17] Ermittelt durch GC-MS-Kopplung, chemische Ionisation mit NH<sub>3</sub> und Integration über die gesamte Peakfläche. Wir danken Herrn Dr. H. Luftmann, Münster, für diese Messungen.
- [18] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt in Gegenwart von 5.3 Mol-% Tris[3-heptafluorpropylhydroxymethylen)-(+)-camphoratoeuropium(III)] nach Überführung in den entsprechenden 1-Carbamoyloxy-1-cyclopentanocarbonylmethylester über das konfigurationsstabile 1-Anion von (S,R)-13.

### Eine trimere, durch Cyclopalladierung erhalten Koordinationsverbindung mit einem hydrophoben Hohlraum \*\*

Von Stéphane Rüttimann, Gérald Bernardinelli und Alan F. Williams\*

Die supramolekulare Koordinationschemie ist ein Forschungsgebiet, dessen Entwicklung rasch voranschreitet und das Synthesewege zu komplexen molekularen Systemen bietet, die der Kombination strukturierter Ligand/Kationen mit eindeutigem stereochemischem Bedarf entspringen. Zwar galt bisher das Hauptaugenmerk der Synthese helicaler Komplexe<sup>[1]</sup> und Knotenverbindungen<sup>[2]</sup>, doch sollte es prinzipiell möglich sein, durch geschickte Wahl von Ligand und Metall-Ion eine Vielfalt an Strukturen zu erzeugen. Wir beschreiben nun Synthese und Struktur eines Dreikernkomplexes mit einem hydrophoben Hohlraum, der sich durch Cyclometallierung mit anschließender Selbstorganisation bildet.

Mit Palladium(II)-Ionen sind leicht Cyclometallierungsreaktionen möglich<sup>[3]</sup>, und die Cyclometallierung des Liganden 1,3-Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)benzol mbzimpH **1**<sup>[4]</sup> könnte zu zwei Produkten führen, die einem geschlossenen (Metallierung in 2-Stellung, **2a**) oder einem offenen System (Metallierung in 6-Stellung, **2b**) entsprechen. Letzteres enthält eine unkomplexierte Benzimidazol-Einheit, die ein weiteres Kation koordinieren kann, was den Aufbau einer größeren supramolekularen Einheit ermöglicht.



Schema 1. Der Ligand mbzimpH **1** und zwei mögliche Arten der Cyclopalladierung: in 2-Stellung (**2a**) oder in 6-Stellung (**2b**).

Die Umsetzung von mbzimpH **1** mit Pd(OAc)<sub>2</sub> in Eisessig führt zu einer gelben Lösung, aus der ein gelber Feststoff, der Komplex **3**, in 88% Ausbeute isoliert werden kann. Die Elementaranalyse von **3** ist in Einklang mit einer Formulierung als Cyclometallierungsprodukt [Pd(mbzimp)(OAc)], und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO) zeigt Signale von elf aromatischen Protonen in unterschiedlicher Umgebung, was die Abspaltung eines Protons während der Cyclometallierung bestätigt und die Struktur **2a** mit symmetrisch koordiniertem Liganden ausschließt.

Kristalle von **3** konnten in Acetonitril gezüchtet werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß diese die Zusam-

\* Dr. A. F. Williams, Dr. S. Rüttimann  
Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée  
Université de Genève  
30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)

Dr. G. Bernardinelli  
Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Université de Genève

\*\* Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert (Stipendium-Nummer 20.30139.90).

mensetzung  $[Pd_3(mbzimp)_3(OAc)_3] \cdot 9 CH_3CN$  haben, also den cyclischen Komplex  $[Pd_3(mbzimp)_3(OAc)_3]$  enthalten, den man als Trimer von **2b**, des Produkts der 6-Metallierung, ansehen kann. Acetat-Ionen besetzen dabei die vierte Koordinationsstelle an den Palladiumatomen. Dieses Trimer kann man näherungsweise als gleichseitiges Dreieck beschreiben, dessen Eckpunkte von Palladiumatomen besetzt sind und dessen Kanten von den Liganden gebildet werden (Abb. 1).

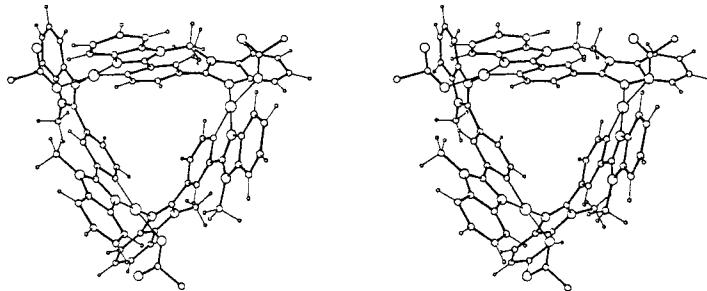


Abb. 1. Stereoansicht des Trimers 3 (ORTEP [11]). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Gast Acetonitril nicht gezeigt.

Jedes Palladiumatom ist annähernd quadratisch-planar umgeben, und seine Koordinationssphäre wird gebildet vom N-C-Chelatring, der bei der Cyclometallierung entsteht, der freien Benzimidazol-Einheit eines zweiten Liganden (*trans* zum Stickstoff des Chelatrings) und einem einzähnigen Acetato-Liganden (*trans* zum Kohlenstoff des Chelatrings) (Abb. 2).

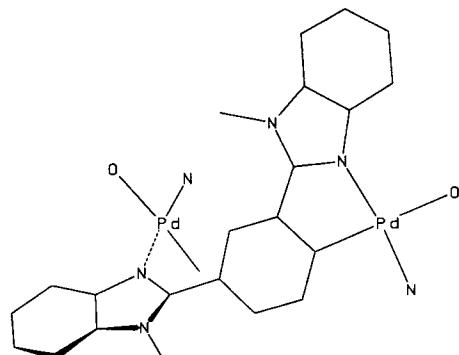


Abb. 2. Eine Ligandeneinheit von 3. Gezeigt ist die Koordinationssphäre des Palladiumatoms und die Konformation des Liganden.

Die vier direkt am Palladium gebundenen Atome liegen nicht exakt in einer Ebene, sondern sind um ca. 0.1 Å aus der besten Ebene in Richtung Tetraedergeometrie ausgelenkt; das Palladiumatom liegt mit einer Abweichung von 0.1 Å in dieser Ebene. Die Pd-O-Bindungen (Durchschnitt 2.15 Å) sind deutlich länger als die Pd-C- (Durchschnitt 1.98 Å) und die Pd-N-Bindungen (Durchschnitt 2.03 Å), was vermutlich auf den starken *trans*-Effekt der Pd-C- $\sigma$ -Bindung zurückzuführen ist. Der Chelat-, „Bißwinkel“ (81.1°) und die Pd-N- sowie Pd-C-Bindungslängen ähneln denen im Cyclopalladiereungsprodukt von 6-Phenyl-2,2'-bipyridin<sup>[5]</sup>. Die drei Palladiumpositionen sind innerhalb der Meßgenauigkeit identisch; die größten Abweichungen werden für den schwach gebundenen Acetato-Liganden beobachtet (Tabelle 1).

Die Benzimidazol- und die Phenylringe der Liganden sind weitgehend planar. Der Phenylring und die Benzimidazol-Einheit des Chelatrings liegen nahezu in einer Ebene (durchschnittlicher Winkel zwischen den Ebenen 5°); die freie

Tabelle 1. Strukturdaten von 3 [a].

Parameter	A	B	C	Durchschnitt
Pd-N1 [Å]	2.00(1)	2.01(2)	2.04(1)	2.02
Pd-C [Å]	1.98(1)	1.99(1)	1.96(1)	1.98
Pd-N2 [Å]	2.02(1)	2.04(1)	2.06(1)	2.04
Pd-O [Å]	2.21(2)	2.12(2)	2.12(1)	2.15
N1-Pd-C [°]	81.0(6)	81.7(7)	80.5(5)	81.1
N1-Pd-N2 [°]	172.0(5)	174.4(5)	174.0(5)	173.5
N1-Pd-O [°]	99.5(6)	95.0(5)	92.7(4)	95.7
C-Pd-N2	91.9(6)	93.2(6)	93.6(5)	92.9
C-Pd-O	165.7(5)	171.9(6)	167.0(5)	168.2
N2-Pd-O	88.3(5)	90.3(5)	93.6(5)	92.9
Ligandenauslenkung [Å] [b]	0.19	0.12	0.15	
Pd-Auslenkung [Å] [c]	0.11	0.06	0.07	
ph-bzim <sub>Chelat</sub> [°]	1.6(4)	7.5(6)	6.9(5)	5.3
ph-bzim <sub>frei</sub> [°]	47.7(5)	49.2(6)	48.5(5)	48.5

[a] N1: Stickstoff-Donorzentrum im Chelatring; N2: Stickstoff-Donorzentrum der freien Benzimidazol-Einheit; ph-bzim<sub>Chelat</sub>: Winkel zwischen der Ebene des Phenylrings und der Benzimidazol-Einheit des Chelatrings; ph-bzim<sub>frei</sub> = Winkel zwischen den Ebenen des Phenylrings und der zweiten Benzimidazol-Einheit. [b] Maximale Auslenkung der vier koordinierenden Atome aus der besten Ebene. [c] Auslenkung des Palladiumatoms aus der besten Ebene durch die koordinierenden Atome.

Benzimidazol-Einheit ist dagegen um einen durchschnittlichen Winkel von 48.5° gegen die Phenylgruppe geneigt. Aus der Ähnlichkeit der drei Koordinationsstellen und der drei Ligandkonformationen resultiert eine nichtkristallographische  $C_3$ -Symmetrie des Trimers. Dieses ist chiral, seine Enantiomere wurden jedoch nicht getrennt. Abbildung 1 zeigt, daß das Trimer in seinem Zentrum einen Hohlraum enthält, und dieser wird im Kristall von einem Acetonitril-Molekül besetzt, wie die MOLCAD-Darstellung des Komplexes<sup>[6]</sup> (Abb. 3) zeigt. Die Acetonitril-Methylgruppe befindet sich am „Boden“ des sich verjüngenden Hohlraumes, die Pd-C<sub>Methyl</sub>-Abstände betragen jedoch alle mehr als 4 Å, und agostische Pd-H-Wechselwirkungen können daher ausgeschlossen werden.

Die offensichtliche Bevorzugung einer Metallierung in 6-Stellung röhrt wahrscheinlich von der sterischen Hinderung durch die zweite Benzimidazol-Einheit her; die einzige bisher bekannte Kristallstruktur eines Komplexes mit dem Liganden **1** zeigt, daß das Wasserstoffatom an C6 dem an der Benzimidazol-Einheit koordinierten Metall-Ion am nächsten kommt<sup>[4]</sup>. Obwohl man erwarten könnte, daß eine Koordinationsweise begünstigt sein sollte, bei der **1** als dreizähniger

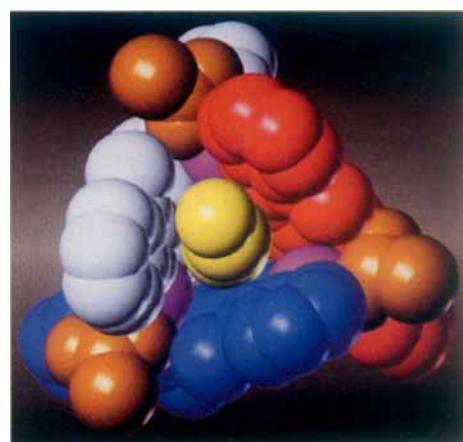


Abb. 3. Computerdarstellung (MOLCAD [6]) des Trimers. Die drei Liganden sind in rot, weiß und blau wiedergegeben, die Palladiumatome in pink, der Guest Acetonitril in gelb und die Acetato-Liganden in braun.

Ligand fungiert und die von einer Metallierung in 2-Stellung herführt, kann der zweite Chelatring sich erst nach der Metallierung bilden; falls die Metallierung irreversibel in 6-Stellung stattfindet, kann **2a** nicht entstehen. Das erste Metallierungsprodukt ist daher **2b**, das eine frei bewegliche Benzimidazol-Einheit aufweist, die als Donor wirken kann und darüber hinaus zwei Koordinationsstellen am Palladium enthält; eine Oligomerisierung scheint daher möglich. Die in hohen Ausbeuten verlaufende Zusammenlagerung, die ausschließlich zum Trimer führt, resultiert vermutlich aus der recht starren räumlichen Anordnung der Donor- und Acceptorzentren: **2b** hat nur einen inneren Freiheitsgrad, die Drehung um die Bindung zwischen dem Phenylring und der nicht-chelatisierenden Benzimidazol-Einhcit. Bemerkenswerterweise nimmt die frei bewegliche Benzimidazol-Einheit die Koordinationsstelle *trans* zum Chelat-Stickstoffatom eher ein als die leichter zu besetzende Koordinationsstelle *trans* zum aromatischen Kohlenstoffatom. Die Chiralität des Hohlraums in diesem Komplex eröffnet die Möglichkeit einer interessanten Wirt-Gast-Chemie, die wir gegenwärtig in Lösung untersuchen<sup>[7]</sup>.

### Experimentelles

Palladium(II)-acetat [8] und **1** [4] wurden nach bekannten Methoden hergestellt. Eine Lösung von 0.112 g (0.5 mmol) Palladium(II)-acetat in Essigsäure (5 mL) wurde zu einer Lösung von **1** 0.169 g (0.5 mmol) in Essigsäure gegeben und anschließend 26 h unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Reaktionsmischung wurde abgekühlt und filtriert, um einen zitronengelben Niederschlag (40 mg) zu entfernen. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeelegt, worauf 220 mg **3** als gelbgrünes Pulver zurückblieben (88%). Gelbe, zur Röntgenbeugung geeignete Kristalle wurde durch langsames Verdampfen einer Acetonitril-Lösung von **3** bei 40 °C erhalten. Korrekte Elementaranalyse für  $\text{PdC}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$ .

Ein gelber Kristall ( $0.20 \times 0.20 \times 0.35$ ) wurde in einem Kapillarröhrchen mit etwas Mutterlauge eingeschmolzen.  $M_r = 626$ , triklin. Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 14.241(2)$ ,  $b = 16.962(2)$ ,  $c = 19.467(4)$  Å,  $\alpha = 82.40(1)$ ,  $\beta = 84.73(1)$ ,  $\gamma = 70.94(1)$ °, basierend auf 25 Reflexen ( $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ ),  $V = 4400(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Datensammlung bei Raumtemperatur, Philips-PW-100-Diffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $6^\circ < 2\theta < 40^\circ$ , 8174 unabhängige Reflexe. Strukturlösung mit Direkten Methoden [9], weitere Berechnungen mit XTAL [10] und ORTEP [11]. Verfeinerung mit vollständiger Matrix von einem Drittel der Atome in der asymmetrischen Einheitszelle (maximale Zahl der Variablen = 280). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert außer denen der Lösungsmittelmoleküle. Ein Kohlenstoffatom eines der neun Lösungsmittelmoleküle konnte nicht lokalisiert werden.  $R$ -Wert aus der letzten Verfeinerung = 0.072 ( $R_w = 0.05$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ) für 5704 beobachtete Reflexe ( $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 31. August 1992 [Z 5546]

- [1] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. MacB. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095; E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1256; A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490.
- [2] J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319; C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154.
- [3] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- [4] S. Rütimann, C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230.
- [5] E. C. Constable, R. P. G. Henney, T. A. Leese, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 513.
- [6] J. Brickmann, *MOLCAD Molecular Modelling Package*, Technische Hochschule Darmstadt, **1990**.
- [7] R. F. Carina, A. F. Williams, unveröffentlicht.
- [8] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**, S. 17.
- [9] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 87*, Universities of York, Großbritannien und Louvain, Belgien, **1987**.
- [10] *XTAL 3.0 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia und Maryland, **1990**.
- [11] C. K. Johnson, ORTEPII Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1976**.

### Superaustausch über orthogonale magnetische Orbitale in organischen Triradikalen vom $\pi$ -Typ: Quartettgrundzustand in $[\text{Ga}(3,5\text{-dtbsq})_3]^{**}$

Von David M. Adams, Arnold L. Rheingold, Andrea Dei und David N. Hendrickson\*

Der Entwurf molekularer Ferromagnete ist von beträchtlichem Interesse<sup>[1]</sup>. Paramagnetische Baueinheiten müssen dabei so miteinander verknüpft werden, daß ihre magnetischen Orbitale<sup>[2]</sup> orthogonal zueinander sind. Dies gelang mit Cu<sup>II</sup>-V<sup>IV</sup>-Ketten<sup>[3]</sup>, Polycarbenen<sup>[4]</sup> und einem Ti<sup>IV</sup>-Komplex mit zwei Semichinon-Anion-Analoga als dreizähnigen Liganden<sup>[5]</sup>. Wir berichten nun über das Auftreten ferromagnetischer Austauschwechselwirkungen zwischen den drei *ortho*-Semichinon-Liganden in  $[\text{Ga}(3,5\text{-dtbsq})_3]$  **1**, wobei  $3,5\text{-dtbsq}^- = 3,5\text{-Di-}tert\text{-butyl-1,2-benzosemichinon-Anion}$  mit  $S = 1/2$ .

Gallium (0.570 g) und 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon (1.00 g) wurden unter Argon zu 50 mL entgastem Toluol gegeben, und die heterogene Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei trat ein deutlicher Farbumschlag vom Grüngelb des Chinons zum Blaugrün des Semichinons auf. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 24 h bei dieser Temperatur belassen. Das überschüssige Gallium wurde anschließend abfiltriert und die Mutterlauge durch Überblasen von  $\text{N}_2$  langsam zwei Tage eingeengt, wobei schwarzgrüne, kubische Kristalle von **1** (0.30 g) ausfielen.

Das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1**<sup>[6]</sup> ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Galliumatom ist von drei 3,5-dtbsq<sup>-</sup>-Liganden umgeben, die über eine kristallographische  $C_3$ -Achse miteinander in Beziehung stehen. Die Strukturparameter komplexierter *ortho*-Chinone sind cha-

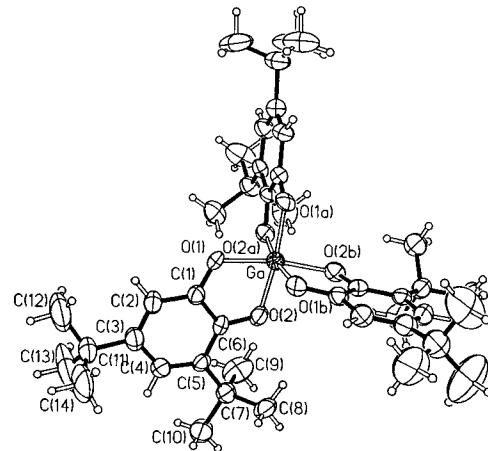


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga-O(1) 1.963(8), Ga-O(2) 1.992(6); O(1)-Ga-O(2) 82.6(3), O(1)-Ga-O(1a) 92.6(3), O(1)-Ga-O(2a) 95.8(3), O(1)-Ga-O(2b) 170.4(3), O(2)-Ga-O(2a) 89.7. Der Torsionswinkel zwischen den  $\text{GaO}_2\text{C}_2$ -Ebenen beträgt 95.7° im Uhrzeigersinn um die dreizählige Achse.

[\*] Prof. Dr. D. N. Hendrickson, D. M. Adams, Prof. A. Dei<sup>[+]</sup>  
Department of Chemistry-0506  
University of California at San Diego  
La Jolla, CA 92093-0506 (USA)

Prof. Dr. A. L. Rheingold  
Department of Chemistry, University of Delaware  
Newark DE 19716 (USA)

[+] Gastwissenschaftler von der Università di Firenze, Firenze (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert (Grant No. CHE-9115286 für D. N. H.).