

## Die Strukturen basenfreier monomerer Arylkupfer(I)- und -silber(I)-Verbindungen; zwei falsch charakterisierte Verbindungen?\*\*

Arne Haaland\*, Kristin Rypdal, Hans Peter Verne, Wolfgang Scherer und Werner Richard Thiel

1988 beschrieben Lingnau und Strähle die Synthese zweier basenfreier Arylkupfer- und Arylsilber-Verbindungen  $[M(Ar)]$  ( $Ar = 2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $M = \text{Cu}, \text{Ag}$ )<sup>[1]</sup>. Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten, daß beide Verbindungen im Kristall monomer vorliegen, und ergaben die Bindungslängen Cu-C 189.0(6) und Ag-C 190.2(5) pm<sup>[1]</sup>. Diese Bindungslängen sind bis heute die einzigen experimentell bestimmten Bindungslängen zwischen einfach koordinierten Kupfer- oder Silberzentren und Kohlenstoffatomen und somit wichtige Eckwerte für den Vergleich mit Cu-C- und Ag-C-Bindungslängen in komplexeren Strukturen.

Basenfreie Organokupfer(I)- und -silber(I)-Verbindungen liegen in der festen Phase im allgemeinen polymer vor. So bildet CuMes (Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, Mesyl) ein Pentamer mit einem zehngliedrigen Ring aus alternierenden Metall- und Kohlenstoffatomen der verbrückenden Arylgruppen sowie AgMes ein cyclisches Tetramer<sup>[2]</sup>; auch 2,4,6-Triisopropylphenyl- und Trimethylsilylmethylkupfer liegen beide im festen Zustand tetramer vor<sup>[3, 4]</sup>.

Die nahezu gleich langen, von Lingnau und Strähle bestimmten Cu-C- und Ag-C-Abstände überraschen. Bei den gasförmigen Hydriden MH(g) ist die Ag-H-Bindung mit 162 pm um 16 pm länger als die Cu-H-Bindung mit 146 pm; in den gasförmigen, monomeren Chloriden MCl(g) ist die Ag-Cl-Bindung mit 228 pm um 23 pm länger als die Cu-Cl-Bindung mit 205 pm<sup>[5]</sup>. Die Länge der Element-Kohlenstoff-Bindungen in einfachen Methylverbindungen der Elemente der vierten Periode von Zn bis Br streuen in einem verhältnismäßig engen Bereich von 193 bis 197 pm, während die von analogen Verbindungen der fünften Periode von Cd bis I in den Bereich von 211 bis 216 pm fallen. Die Bindungen von Kohlenstoffatomen zu einem Element der fünften Periode sind durchschnittlich 19 pm länger als die entsprechenden Abstände von Kohlenstoffatomen zu einem Element der vierten Periode derselben Gruppe<sup>[6]</sup>. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß bei einer Cu-C-Bindungslänge von 189 pm der Ag-C-Abstand ungefähr 208 pm betragen sollte.

Wir haben ab-initio-MO-Berechnungen an CuCH<sub>3</sub> und AgCH<sub>3</sub> durchgeführt, um zu prüfen, ob man mit Rechnungen an diesen Modellverbindungen die von Lingnau und Strähle

experimentell bestimmten Bindungslängen reproduzieren kann. Die Strukturoptimierung auf dem TZ/MP2-Niveau unter Einbeziehung aller Elektronen ergab die Bindungslängen von 191 pm für Cu-C und 218 pm für Ag-C. Da relativistische Effekte vernachlässigt wurden, sollte der Wert für die so bestimmte Ag-C-Bindungslänge um etwa 4 bis 8 pm zu groß sein.

Bevor wir unsere Berechnungen veröffentlicht hatten, publizierten Bauschlicher et al. genauere Rechnungen: Diese Rechnungen unter Einbeziehung aller Elektronen an CuCH<sub>3</sub> auf dem TZ+P/MCPDFT-Niveau ergaben einen optimierten Cu-C-Abstand von 193.6 pm, Berechnungen mit einem relativistischen Potential für die inneren Schalen (RCP) an AgCH<sub>3</sub> lieferten eine Ag-C-Bindungslänge von 214.6 pm<sup>[7]</sup>.

Wir entschlossen uns daher, Kopien der hinterlegten Röntgenbeugungsdaten von Lingnau und Strähle anzufordern und die Strukturverfeinerungen zu wiederholen<sup>[8]</sup>. Abbildung 1 oben zeigt die für [Ag(Ar)] bestimmte Struktur. Die gemittelten

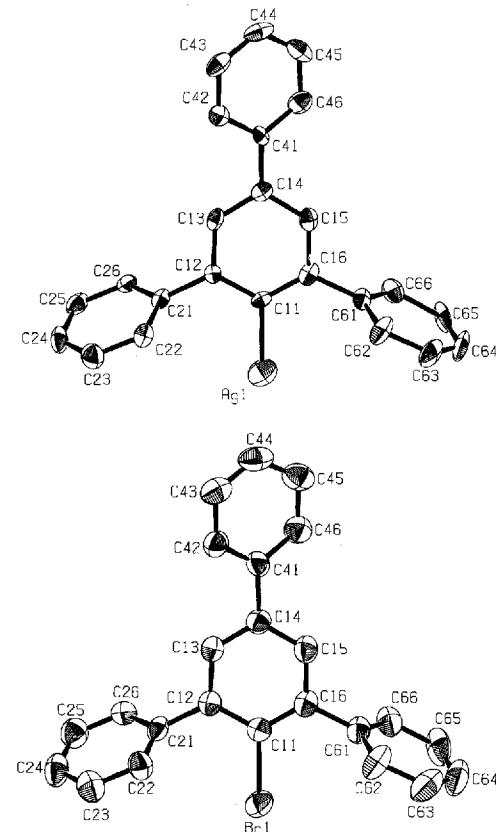


Abb. 1. Oben: Die publizierte Struktur von  $[\text{Ag}(\text{Ar})]$  [1] im Kristall, ohne Wasserstoffatome; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit (PLATON-Zeichnung, Messung bei Raumtemperatur, Extinktionskorrektur und empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) durchgeführt).  $U_{eq(C)} = 3.2 \times 10^2 \text{ pm}^2$ ,  $U_{eq(M)} = 5.8 \times 10^2 \text{ pm}^2$ ,  $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o| = 0.082$ ,  $R_w = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_c|^{1/2} = 0.107$ . Unten: Strukturmodell von BrAr, wie es sich aus der Verfeinerung der an  $[\text{Ag}(\text{Ar})]$  gesammelten Daten ergibt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50% (keine Extinktionskorrektur; Gewichtungsschema ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ),  $U_{eq(C)} = 5.1 \times 10^2 \text{ pm}^2$ ,  $U_{eq(Br)} = 5.5 \times 10^2 \text{ pm}^2$ ,  $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o| = 0.041$ ,  $R_w = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_c|^{1/2} = 0.030$ ).

[\*] Prof. A. Haaland, Dr. K. Rypdal, H. P. Verne  
Department of Chemistry, University of Oslo  
Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo 3 (Norwegen)  
Telefax: Int. + 2285-5441

Dipl.-Chem. W. Scherer, Dr. W. R. Thiel  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/32093473

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem VISTA-Programm von STATOIL und der Norwegian Academy of Science and Letters gefördert. Wir danken Herrn Prof. J. Strähle für hilfreiche Korrespondenz.

thermischen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome,  $U_{eq(C)} = 3.2 \times 10^2 \text{ pm}^2$ , sind ungewöhnlich klein im Vergleich zum entsprechenden Wert des Metallatoms,  $U_{eq(M)} = 5.8 \times 10^2 \text{ pm}^2$ . Ein solches Verhältnis zwischen den thermischen Parametern deutet darauf hin, daß das Metallatom falsch identifiziert wurde<sup>[11]</sup>. Offensichtlich ist die Elektronendichte an der Position des Silberatoms viel kleiner als die berechnete. Die thermischen Parameter der Metall- und Kohlenstoffatome wurden durch die Verfeinerungen nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate so angepaßt, daß die Diskrepanz reduziert wird. Lingnau und Strähle führten auch eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) durch und verfeinerten den sekundären Extinktionsparameter (wie in den Kopien der hinterlegten kristallographischen Daten erwähnt wird), was zu einer weiteren Abnahme der Diskrepanz führt. Verfeinerungen der Struktur ohne eine Extinktionskorrektur und unter Verwendung eines Gewichtungsschemas  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  ergeben unvernünftige anisotrope thermische Auslenkungsparameter, die ebenfalls auf schlechte Daten oder auf ein falsches Modell hindeuten.

Verfeinerungen, die auf den „Ag-Daten“ und auf der Annahme beruhen, daß der Kristall aus reinem [Cu(Ar)] besteht (was eine kleinere Elektronendichte am Metallatom bedeutet), verließen ohne Schwierigkeiten und ergaben eine deutliche Verbesserung der Anpassung (Tabelle 1) und ein vernünftiges Verhältnis der thermischen Auslenkungsparameter:  $U_{eq(C)}/U_{eq(M)} = 0.88$ <sup>[11c]</sup>. Verfeinerungen, die auf einer angenommenen Zusammensetzung BrAr beruhen (isomorpher Ersatz von Silber durch Brom) ergeben eine noch bessere Anpassung (Tabelle 1 und Abb. 1 unten).

Tabelle 1. Gitterparameter der Elementarzelle, wie sie aus den Kristallstrukturverfeinerungen der von Lingnau und Strähle [1] hinterlegten Daten erhalten wurden (als Ag-Daten und Cu-Daten bezeichnet) und die von uns bestimmten Daten von BrAr (Br-Daten) [a].

Datensatz	postulierte Zusammensetzung	E-C-Bindungslänge [b] [pm]	R ( $R_s$ )	Parameter
Ag-Daten	[Ag(Ar)]	188(1)	0.106 (0.112)	bei 18 °C: $P2_1/c$ ;
	[Cu(Ar)]	188.5(7)	0.051 (0.042)	$a = 1063.6(2)$ ,
	BrAr	189.5(5)	0.041 (0.030)	$b = 1510.5(4)$ ,
Cu-Daten	[Ag(Ar)]	191(2)	0.118 (0.118)	$c = 1253.4(4) \text{ pm}$ ;
	[Cu(Ar)]	188.4(5)	0.043 (0.036) [c]	$\beta = 113.55(2)^\circ$ ;
	BrAr	190.6(5)	0.046 (0.036) [c]	$V = 1846 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Br-Daten	[Ag(Ar)]	187(2)	0.107 (0.108)	bei 23 ± 1 °C: $P2_1/c$ ;
	[Cu(Ar)]	187.6(6)	0.042 (0.032) [c]	$a = 1068.0(2)$ ,
	BrAr	189.2(5)	0.047 (0.034) [c]	$b = 1509.4(1)$ ,

[a] Es wurden mit jedem Datensatz drei Verfeinerungen ausgeführt, eine unter der Annahme, daß der Kristall aus reinem [Ag(Ar)] besteht, eine unter der Annahme, daß er aus reinem [Cu(Ar)] besteht, und eine unter der Annahme, daß er aus reinem BrAr besteht. Verfeinerungen, die eine Zusammensetzung [Ag(Ar)] annehmen, wurden ohne Extinktionskorrektur und mit einem Gewichtungsschema  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  mit isotropen thermischen Verschiebungsparametern für die Kohlenstoffatome durchgeführt; die Verfeinerung anisotroper thermischer Verschiebungsparameter ergab unvernünftige Resultate (siehe Text). [b] Ag-C-, Cu-C- oder Br-C-Bindung. [c] Die Atomformfaktoren von Cu und Br sind offensichtlich ähnlich, als daß eine Unterscheidung der beiden Elemente auf der Basis von Röntgendiffrakten möglich wäre [12].

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Daten nicht von einem Kristall, der aus reinem [Ag(Ar)] bestand, stammen können.

Lingnau und Strähle stellten die beiden Arylmetall-Komplexe aus Arylbromid BrAr her, das mit Magnesium in Tetrahydrofuran zur Grignard-Verbindung (Ar)MgBr umgesetzt wurde, deren Reaktion mit festem CuCl oder AgCl kristallines, farbloses und luftstables [Cu(Ar)] bzw. [Ag(Ar)] in einer Ausbeute von 65 bzw. 52 % ergab. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalysen hinsichtlich des C- und H-Gehalts, aber offensichtlich nicht hinsichtlich des Metall- und Br-Gehalts charakterisiert<sup>[1]</sup>.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der beiden Verbindungen in CDCl<sub>3</sub> sind offensichtlich ununterscheidbar; so wurden beispielweise identische  $\delta$ -Werte für alle Kohlenstoffatome der beiden Verbindungen angegeben (Tabelle 2)<sup>[1b]</sup>. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren enthalten eine Anzahl von Signalen zwischen  $\delta = 7.36$

Tabelle 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von [Cu(Ar)] und [Ag(Ar)] (wie von Lingnau und Strähle [1b] berichtet) und von BrAr (von uns ermittelt).

$\delta^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ [M(Ar)] [b]	Zuordnung [a]	$\delta^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ [M(Ar)] [b]	Zuordnung [a]
144.13	C-12,16	141.99	C-21
139.85	C-14	139.50	C-41
129.49	C-22,26	128.87	C-43,45
128.67	C-13,15	127.94	C-23,25
127.76	C-44	127.58	C-24
126.98	C-42,46	122.11	C-11

[a] Nach Lit. [1b]. [b] M = Cu, Ag.

und 7.66 mit einem intensiven Singulett bei  $\delta = 7.58$ , das den Atomen H-3 und H-5 zugeordnet wurde. Die IR-Spektren sind ebenfalls sehr ähnlich. Beide zeigen eine Bande bei 490 cm<sup>-1</sup>, die der M-C-Valenzschwingung zugeordnet wurde<sup>[1b]</sup>. Die Schmelzpunkte werden mit 121 (Cu) und 116 °C (Ag) angegeben<sup>[1b]</sup>. Die beiden Verbindungen sind isotyp (Tabelle 1).

Es erscheint daher möglich, daß Lingnau und Strähle versehentlich die Kristalle der Arylkupfer- und der Arylsilber-Verbindung vertauscht haben. Möglicherweise sind die Ag-Daten auch an einem Kristall gesammelt worden, der bedeutende Mengen der Ausgangsverbindung BrAr enthielt<sup>[13]</sup>.

Obwohl Organokupfer- und Organosilber-Verbindungen im allgemeinen sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sind, wird jedoch [Cu(Ar)] und [Ag(Ar)] als luftstabil beschrieben<sup>[1]</sup>. Auch sind Organosilber-Verbindungen meist lichtempfindlich, aber dieses Verhalten wird in Lit.<sup>[11]</sup> nicht erwähnt. Wir entschieden uns daher, BrAr herzustellen, um seine Eigenschaften mit jenen, die für die Metall-Analoga beschrieben wurden, zu vergleichen.

Wir fanden, daß das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von BrAr nicht von den für [Cu(Ar)] und [Ag(Ar)] berichteten Spektren<sup>[1b]</sup> zu unterscheiden sind ( $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in Tabelle 2); selbst die Verschiebungen des *ipso*-C-Atoms C11 sind für alle drei Verbindungen bis auf  $\Delta\delta = 0.03$  gleich. Das IR-Spektrum von BrAr ähnelt ebenfalls jenen von [Cu(Ar)] und [Ag(Ar)], die in Lit.<sup>[1b]</sup> abgebildet sind. BrAr liefert eine Absorptionsbande bei 494 cm<sup>-1</sup>, vergleichbar mit derjenigen bei  $\tilde{\nu} = 490 \text{ cm}^{-1}$  von [Cu(Ar)] und [Ag(Ar)], die wir einer out-of-plane-Gerüstschwingung zuschreiben<sup>[14a]</sup>. Die C-Br-Valenzschwingung aromatischer Kohlenwasserstoffe befindet sich normalerweise im Bereich zwischen 1030 und 1075 cm<sup>-1</sup><sup>[14b]</sup>. Wir beobachteten im IR-Spektrum von BrAr eine Absorptionsbande bei 1073 cm<sup>-1</sup>, die auch in den IR-Spektren der Arylmetall-Verbin-

dungen auftritt<sup>[1b]</sup>. Die Schmelzpunkte, die an aus Chloroform/Ethanol-Gemischen kristallisiertem [Cu(Ar)] und [Ag(Ar)] gemessen wurden, sind mit dem Schmelzpunktbereich von aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiertem BrAr in Einklang (siehe *Experimentelles*). Die Kristallstrukturen der drei Verbindungen sind isotop (siehe Tabelle 1)<sup>[15]</sup>. Die Verfeinerung der Kristallstruktur von BrAr ergibt einen C-Br-Abstand von 189.2(5) pm<sup>[14]</sup>, der mit dem durch Gasphasenelektronenbeugung bestimmten Wert von 189.8(1) pm in Monobrombenzol vergleichbar ist<sup>[17]</sup>.

Schließlich haben wir die Cu-Daten und die Ag-Daten mit den Br-Daten verglichen, indem wir jeweils einen Skalierungsfaktor mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für jene Reflexe berechneten, die in beiden Datensätzen auftreten; dies sind 621 Reflexe im Falle der Ag- und Br-Daten bzw. 646 Reflexe im Falle der Cu- und Br-Daten. Die Ag-Daten ergaben einen Skalierungsfaktor von 30.7(1.6) und ein  $R_w$ -Wert von 0.050; die Cu-Daten lieferten einen Skalierungsfaktor von 22.2(2.2) und ein  $R_w$ -Wert von 0.052. Wir glauben, daß diese Übereinstimmung zu stark ist, um die Möglichkeit auszuschließen, daß alle drei Datensätze an Kristallen derselben Zusammensetzung gemessen wurden.

Wir folgern daraus: 1) Der von Lingnau und Strähle<sup>[1]</sup> zur Bestimmung der Molekülstruktur von [Ag(Ar)] verwendete Kristall bestand nicht aus reinem [Ag(Ar)]. Wir vermuten, daß der Kristall teilweise oder vollständig aus dem Edukt BrAr bestand. 2) Der von Lingnau und Strähle<sup>[1]</sup> zur Bestimmung der Molekülstruktur von [Cu(Ar)] verwendete Kristall bestand möglicherweise zum Teil oder vollständig aus dem Edukt BrAr. Wir schlagen vor, daß die Untersuchung wiederholt werden sollte, bevor die Ergebnisse von Lingnau und Strähle als gesichert gelten können.

### Experimentelles

1-Brom-2,4,6-triphenylbenzol (BrAr): 10.0 g (32.7 mmol) 1,3,5-Triphenylbenzol wurden in einem 250 mL-Zweihalskolben, versehen mit einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter, in 100 mL CS<sub>2</sub> gelöst. Nach der Zugabe von 0.1 g Eisenpulver wurden 5.49 g (34.3 mmol) Brom tropfenweise hinzugefügt und die Mischung 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und die Lösung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 10.6 g (84%). Das Produkt ist gaschromatographisch rein (GC/MS). Elementaranalyse: ber. (gef.): C 74.82 (73.99), H 4.45 (4.42). Schmp.: 128.5 °C aus Isopropanol (Lit. [18]: 129–130 °C); 109 °C aus Ethanol (Lit. [18]: 108 °C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.70 (H-42,46), 7.65 (H-13,15), 7.60 (H-22,26), 7.54 (H-23,25), 7.50 (H-43,45), 7.49 (H-24), 7.43 (H-44). <sup>13</sup>C-NMR: siehe Tabelle 2.

Ein eingegangen am 11. Juli 1994 [Z 7119]

- [1] a) R. Lingnau, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 436; b) R. Lingnau, Dissertation, Universität Tübingen, **1990**.
- [2] E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, *8*, 1067.
- [3] D. Nobel, G. van Koten, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 208.
- [4] J. A. J. Jarvis, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 999.
- [5] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV, Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.
- [6] A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **1983**, *97*, 115.
- [7] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399.
- [8] Die Röntgenbeugungsdaten von [Ag(Ar)] und [Cu(Ar)], im Text „Ag-Daten“ bzw. „Cu-Daten“ genannt, waren beim Fachinformationszentrum Karlsruhe hinterlegt worden [1]. Wir erhielten 1560 ([Ag(Ar)]) bzw. 1772 ([Cu(Ar)]) unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ . Die Anzahl der Reflexe, die hinterlegt wurden, ist somit kleiner als die von Lingnau und Strähle angegeben (1710 bzw. 1946 Reflexe). Wir entfernten zwei Reflexe aus dem Datensatz von [Cu(Ar)], die systematisch ausgelöscht sein sollten. Die  $R$ -Werte der publizierten und der hinterlegten Daten sind im Falle von [Ag(Ar)] etwas unterschiedlich. Eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) beider Datensätze wurden von Lingnau und Strähle durchgeführt. Es wurden keine weiteren Korrekturen vorgenommen. Alle Berechnungen wurden auf einer DECstation 5000/25 mit den Programmen CRYSTALS [9] und PLATON [10] durchgeführt.

- [9] D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *Crystals User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, **1986**.
- [10] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [11] a) G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination*, Wiley-Interscience, New York, **1989**, Kap. 16.4.; b) S. M. Rothstein, M. F. Richardson, W. D. Bell, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 969; c) J. K. Burdett, *The Importance of Accurate Structure Determination in Inorganic Chemistry in Accurate Molecular Structures* (Hrsg.: A. Domenicano, I. Hargittai), International Union of Crystallography, Oxford University Press, Oxford, **1992**, S. 498.
- [12] D. T. Cromer, J. T. Waber, *Int. Tables X-Ray Crystallogr.* **1974**, *IV*, Table 2.2B.
- [13] Auf diese Möglichkeit wies uns zuerst Prof. J. Strähle hin.
- [14] a) G. Varsanyi, *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, Akadémiai Kladó, Budapest, **1974**; b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [15] BrAr kristallisiert aus einer gesättigten Ethanol-Lösung bei 23 °C in Form dünner farbloser Plättchen (längste Ausdehnungen entlang der kristallographischen Achsen: 0.035 × 0.45 × 0.55 mm). Gitterkonstanten wurden aus der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anhand von 25 automatisch zentrierten Reflexen bei großen Beugungswinkel bestimmt ( $30.0^\circ < 2\theta < 36.5^\circ$ ):  $a = 1068.0(2)$ ,  $b = 1509.4(1)$ ,  $c = 1251.3(2)$  pm,  $\beta = 113.634(7)^\circ$ ,  $V = 1848 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Messung bei  $23 \pm 1$  °C,  $\rho_{ber.} = 1.385$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 22$  cm<sup>-1</sup>,  $F_{000} = 784$ ,  $Z = 4$ , monoklines Kristallsystem, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4,  $\lambda = 71.073$  pm (Mo<sub>Kα</sub>, Graphit-Monochromator), gemessen von  $1.0^\circ < \theta < 25^\circ$ ,  $\omega$ -Scan, Scanbreite ( $1.4 + 0.3 \tan \theta$ )° ( $\pm 25\%$ ) vor und nach jedem Reflex zur Bestimmung des Untergrundes,  $t_{max} = 60$  s, Reflexe zur Kontrolle der Orientierung wurden alle 200 Reflexe, die Intensität von drei Reflexen alle 3600 s überprüft. 6733 gemessene ( $\pm h, +k, \pm l$ ), 2879 unabhängige Reflexe, von denen 1607 eine Intensität  $I > 3\sigma(I)$  besaßen. Eine numerische Absorptionskorrektur, basierend auf 7 indizierten Kristallflächen, wurde durchgeführt ( $T_{max}/T_{min}$ : 51.4/85.8 %), 226 Parameter in der Verfeinerung (Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren); alle 25 Nicht-Wasserstoff-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert; alle Wasserstoff-Atome wurden in berechneten Positionen platziert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt, aber nicht verfeinert; shift/error < 0.0001.  $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o| = 0.047$ ,  $R_w = [w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.034$ , Restelektronendichte: +7.6/−5.6 × 10<sup>5</sup> Δe pm<sup>-3</sup>. Alle Berechnungen wurden auf einer DECstation 5000/25 mit den Programmen SDP [16], CRYSTALS [9] und PLATON [10] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58457 angefordert werden.
- [16] B. A. Frenz, „The Enraf-Nonius CAD4 SDP System“, *Computing in Crystallography*, DELFT University Press, Delft, **1978**.
- [17] A. Almenningen, J. Brunvoll, M. V. Popik, S. Sokolkov, L. V. Vilkov, S. Samdal, *J. Mol. Struct.* **1985**, *127*, 85.
- [18] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, *EIII 5*, Springer, Berlin, **1965**, S. 2564.

### Kurze Synthese eines neuartigen C<sub>3</sub>-symmetrischen Rezeptors für die sequenzselektive Bindung von Peptiden\*\*

Seung Soo Yoon und W. Clark Still\*

Einer der aufregendsten neueren Fortschritte auf dem Gebiet der molekularen Erkennung ist die Entwicklung synthetischer Rezeptoren oder Wirtmoleküle, die Biopolymere sequenzselektiv binden<sup>[1]</sup>. Zu den selektivsten Rezeptoren gehört die C<sub>3</sub>-symmetrische Verbindung **1**<sup>[2]</sup>. Sie bindet Biooligomere, wie Glycoside sowie N- und C-geschützte Peptide, mit hoher Selektivität hinsichtlich Stereochemie und funktioneller Gruppen. Bei einfachen Peptiden beispielsweise bindet **1** die L-Peptidreste mit

[\*] Prof. W. C. Still, S. S. Yoon  
Department of Chemistry, Columbia University  
New York, NY 10027 (USA)  
Telefax: Int. + 212/932-1289

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (CHE92 08254) gefördert.