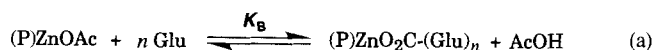
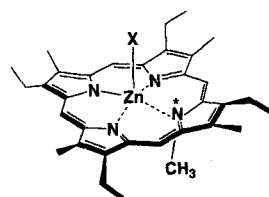


waren 74% (*S*)-**1a** bei einem  $c_0(\text{Glu})/c_0(\mathbf{1a})$ -Verhältnis von 10 mit L-PGA komplexiert, wohingegen nur 42% des (*R*)-Enantiomers komplexiert vorlagen. Die Anpassung der Veränderungen in den Spektren an Gleichung (a)<sup>[9]</sup> zeigte, daß in beiden



Fällen ungefähr zwei Aminosäureeinheiten an der Bindung eines Rezeptormoleküls beteiligt sind. Auf der anderen Seite war die Komplexbildungskonstante  $K_B$ , in Übereinstimmung mit der Gängigkeit der Helix (Tabelle 1), für (*S*)-**1a** ( $3.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) viel höher als die für (*R*)-**1a** ( $5.1 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ ). Mit diesen Komplexbildungskonstanten wurden die *ee*-Werte und die  $\Delta\Delta G$ -Werte der Reaktion zu 71% bzw.  $-1.0 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bestimmt.

In einer vorangegangenen Arbeit über die enantioselektive Bindung von *N*-Benzyloxycarbonylaminosäuren an **1a**<sup>[4]</sup> konnten wir eindeutig das Vorliegen von elektrostatischen ( $\text{Zn}^{2+} \cdots \text{O}_2\text{C}$ ) Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Rezeptor und den Substraten nachweisen. Damit im Zusammenhang steht, daß die freie Base von **1** unabhängig von der Acidität der Reaktionslösung nicht mit PGA in  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (3/1, v/v) wechselwirkte. Weiterhin war



**2a** X = OAc  
**2b** X = Cl

die Enantioselektivität bei der Reaktion von chiralem **2a**<sup>[10]</sup>, das keine zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen fähigen, in schlaufenartigen Molekülteilen eingebauten Amidfunktionen aufwies, vernachlässigbar klein (Tabelle 1, Nr. 8), obwohl beim Mischen von L-PGA ( $P = 84$ ) mit **2a** unter sauren Bedingungen Feststoffe ausfielen.

Schließlich sollte noch festgehalten werden, daß die Enantiomere von **1a** zur Trennung von rechts- und linksgängigen PGA-Helices verwendet werden können. So führte die Zugabe von (*S*)-**1a** unter sauren Bedingungen in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (3/1, v/v) zu einer äquimolaren Lösung von helicaler L-PGA ( $P = 84$ ) und D-PGA ( $P = 87$ ) bei einem  $c(\text{Glu})/c(\mathbf{1a})$ -Verhältnis von 2/1 zu Niederschlägen, deren wäßrige Lösungen (pH = 4.2) nach dem Entfernen des Rezeptors CD-Spektren lieferten, die für die rechtsgängige Helix charakteristisch waren. Die Hydrolyse dieser PGA-Probe<sup>[11]</sup> lieferte ein D/L-Glutaminsäuregemisch, in dem das L-Enantiomer angereichert war (L/D = 82/18). Unter basischen Bedingungen waren L-PGA und D-PGA in statistisch verteilten Knäuelkonformationen nicht mit (*S*)-**1a** trennbar.

Wir haben gezeigt, daß **1** der erste chirale Rezeptor ist, der die Gängigkeit von gelösten Poly(glutaminsäure)-Helices erkennt. Die weitere Erforschung der stereo- und sequenzselektiven Erkennung natürlicher Proteine mit dafür abgestimmten Metalloporphyrinrezeptoren ist lohnend.

Eingegangen am 8. Mai,  
veränderte Fassung am 11. September 1996 [Z9107]

**Stichworte:** Helices · Molekulare Erkennung · Polypeptide · Porphyrinoide

- [1] Ausgewählte Beispiele: a) J. K. Barton, *Science* **1986**, 233, 727–734; b) R. E. McKinnic, J. D. Choi, J. W. Bell, E. J. Gibbs, R. F. Pasternack, *J. Inorg. Biochem.* **1988**, 32, 207–224; c) M. Shionoya, E. Kimura, H. Hayashida, G. Petho, L. G. Marzilli, *Supramol. Chem.* **1993**, 2, 173–176.  
[2] Von einigen Rezeptoren ist bekannt, daß sie  $\alpha$ -Helix- oder  $\beta$ -Faltblattbildung durch Selbstorganisation auslösen: a) N. Voyer, D. Deschenes, J. Bernier, J. Roby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 134–136; b) M. Tabet, V. Labroo, P. Sheppard, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3866–3868; c) J. Albert,

S. Goodman, A. Hamilton, *ibid.* **1995**, 117, 1143–1144; d) S. R. LaBrenz, J. W. Kelley, *ibid.* **1995**, 117, 1655–1656.

- [3] Die Wechselwirkungen zwischen achiralen Rezeptoren und helicalem PGA sind intensiv untersucht worden: a) E. R. Blout, L. Stryer, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1411–1418; b) M. Hatano, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, 77, 72–78; c) R. F. Pasternack, A. Giannetto, P. Pagano, E. J. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7799–7800; d) S. Ikeda, T. Nezu, G. Ebert, *Biopolymers*, **1991**, 31, 1257–1263.  
[4] K. Konishi, K. Yahara, H. Toshishige, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1337–1344.  
[5] CD-spektroskopisch wurde der Helixanteil bei pH 3–8 anhand der CD-Intensitäten bei 222 nm zu 85–100% (bezogen auf den Literaturwert in Wasser) bestimmt: a) G. Holtzwarth, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 218–228; b) M. L. Tiffany, S. Krimm, *Biopolymers* **1968**, 6, 1379–1382.  
[6] Siehe Fußnote [a] in Tabelle 1.  
[7] Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in  $\text{CDCl}_3$  enthielt zwei ähnlich intensive Signale für die Diastereomere:  $\text{Zn}-\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$  ( $\delta = -1.90$  [(*R*)-**1**/D-Glu],  $-1.58$  [(*R*)-**1**/L-Glu]).  
[8] E. J. Spek, Y. Gong, N. Kallenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10773–10774.  
[9] Die Bildung von Essigsäure ( $\delta = 1.99$ ,  $\text{CH}_3$ ) unter Entfernung der axialen Acetatgruppe ( $\delta = -2.48$ ,  $\text{CH}_3$ ) des Rezeptors wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch durch Mischen von *rac*-**1a** sowie von (*S*)-**1a** mit L-PGA in  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$  (3/1, v/v) bestätigt.  
[10] a) H. Kubo, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1015–1017; b) K. Konishi, T. Sugino, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6487–6491.  
[11] S. Moore, W. H. Stein, *J. Biol. Chem.* **1951**, 192, 663–666.

## As<sub>2</sub>(AlCp\*)<sub>3</sub> – eine Verbindung mit polyedrischem As<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>-Gerüst\*\*

Carsten K. F. von Hähnisch, Christoph Üffing, Markus A. Junker, Achim Ecker, Boris O. Kneisel und Hansgeorg Schnöckel\*

Seit der erstmaligen Synthese<sup>[1]</sup> von  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  ( $\text{Cp}^*$ : Penta-methylcyclopentadienyl,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) wurde dieses vielseitige Reagens zur Herstellung neuer aluminiumorganischer Verbindungen genutzt. So konnten z.B. durch Umsetzung mit Selen und Tellur heterocubanartige Substanzen<sup>[2]</sup> und durch Reaktion mit  $\text{P}_4$  eine Verbindung hergestellt werden, in der  $\text{P}_4(\text{AlCp}^*)_6$ -Einheiten vorliegen<sup>[3]</sup>. Diese haben nicht die erwartete adamantanähnliche Struktur mit AlCp\*-verbrückten  $\text{P}_4$ -Tetraedern; vielmehr liegen zwei über eine gemeinsame Fläche verknüpfte Heterocubane vor, denen je ein Phosphoratom fehlt (vgl. Abb. 2). Die Halbierung dieser Moleküle würde zu  $\text{P}_2(\text{AlCp}^*)_3$  führen, für das eine trigonal-bipyramidale Struktur erwartet wird. Basierend auf vorläufigen Röntgenstrukturanalysen wurde eine solche Struktur von Roesky et al. für das analoge  $\text{Sb}_2(\text{AlCp}^*)_3$  vorgeschlagen, ohne daß geometrische Parameter angegeben werden konnten<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über die analoge Arsenverbindung  $\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3$  **1**, die laut Röntgenstrukturanalyse als Heteropolyeder mit trigonal-bipyramidaler Struktur vorliegt (Abb. 1).

Erhitzt man  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  mit  $(t\text{BuAs})_4$  in Toluol, wird unter Abspaltung von 2-Methylpropan und Isobuten **1** gebildet. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung langsam von gelb nach orange. Nach Filtration, Einengen und Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  kann **1** in Form gelber Kristalle erhalten werden.

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. C. K. F. von Hähnisch, Dipl.-Chem. C. Üffing, Dipl.-Chem. M. A. Junker, Dipl.-Chem. A. Ecker, Dipl.-Chem. B. O. Kneisel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe  
Telefax: Int. +721/608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für hilfreiche Diskussionen bei den quantenchemischen Resultaten sind wir Dr. R. Köppe zu Dank verpflichtet.

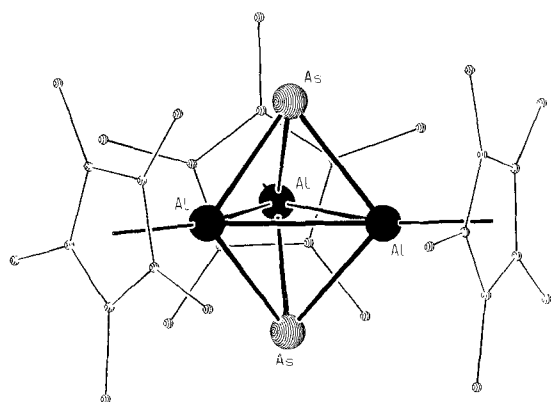


Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3$  **1** im Kristall (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt).

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> ergab, daß die Verbindung  $\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3$  **1** gebildet wurde (Abb. 1). Das  $\text{As}_2\text{Al}_3$ -Gerüst hat angenähert  $D_{3h}$ -Symmetrie. Die As-Al-Bindung ist mit 248 pm kürzer als bei bisher beschriebenen metallorganischen Verbindungen, bei denen dieser Abstand zwischen 249 und 257 pm liegt<sup>[6]</sup>.

Diese Verkürzung der As-Al-Bindung in **1** ist verständlich, denn in allen bekannten As-Al-Verbindungen haben sowohl Arsen als auch Aluminium die (höhere) Koordinationszahl 4<sup>[7]</sup>. Kürzlich wurde allerdings von der Verbindung  $(\text{Mes}^*\text{AlAsPh})_3$  ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) berichtet, in der sowohl die As- als auch die Al-Atome dreifach koordiniert sind. Folgerichtig liegt hier eine besonders kurze Al-As-Bindung von 243 pm vor<sup>[9]</sup>. Die kleinere Koordinationszahl führt deshalb auch in Zintl-Anionen  $[\text{Al}_2\text{As}_4]^{6-}$  zu kürzeren Al-As-Bindungen: terminal 233 bis 235 pm, verbrückend 243 bis 245 pm<sup>[10]</sup>.

Die Al-Al-Abstände in **1** sind mit 283 pm nur wenig größer als die in Verbindungen mit typischen Al-Al-Bindungen, z.B. in  $\text{R}_2\text{AlAlR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ) mit 266 pm<sup>[11]</sup> und  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  mit 277 pm<sup>[11]</sup>. Dies spricht für das Vorliegen von Al-Al-Bindungen. Allerdings stehen für die neun Bindungen im  $\text{As}_2\text{Al}_3$ -Gerüst nur zwölf Elektronen zur Verfügung, d.h. es resultiert ein Elektronenmangel, so daß die Bindungsverhältnisse im  $\text{As}_2\text{Al}_3$ -Polyeder ähnlich denen in *closo*-Boranen sind.

Anders als im  $\text{As}_2\text{Al}_3$ -Gerüst liegen im analogen  $\text{P}_2\text{B}_3$ -Gerüst von  $\text{P}_2[\text{BN}(\text{iPr})_2]_3$  **2** klassische 2e2c-Bindungen und damit wegen der starken B-N-Rückbindung nur schwache B-B-Wechselwirkungen vor<sup>[12]</sup>. Dies wird durch die verglichen mit einer normalen B-B-Einfachbindung ( $\text{B}_2\text{Cl}_4$ : 175 pm)<sup>[13]</sup> um ca. 30 % größeren B-B-Abstände (223 pm) gestützt und konnte durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden<sup>[14]</sup>. Da deren Ergebnisse im wesentlichen mit den kürzlich publizierten quantenchemischen Ergebnissen über  $(\text{BX})_n(\text{Y})_2$ -Moleküle<sup>[15]</sup> übereinstimmen, wird auf eine ausführliche Beschreibung verzichtet. Die für die Interpretation der Bindungsverhältnisse in **1** entscheidenden Ergebnisse werden jedoch im folgenden vorgestellt:

Durch SCF-Rechnungen für die Modellverbindung  $\text{P}_2(\text{BNH}_2)_3$ <sup>[16]</sup> werden die aus dem Experiment erwarteten schwachen B-B-Wechselwirkungen bestätigt:  $d(\text{BB}) = 222$  pm (wie in **2**). Wegen der sehr aufgeweiteten B-B-Bindung können die Bindungsverhältnisse ausschließlich durch 2e2c-B-P-Bindungen beschrieben werden.

Bei Substitution der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Wasserstoffatome, bei denen keine Rückbindung möglich ist, verkürzt sich der Bor-Bor-Abstand um 25 pm auf 197 pm und die Bindungsverhältnisse können eher durch 2e3c-Verknüpfungen (wie die in einem *closo*-Polyeder) beschrieben werden.

Für die analoge AlP-Verbindung  $\text{P}_2(\text{AlH})_3$  **3** sind die Verhältnisse laut quantenchemischer Rechnungen nicht so übersichtlich, denn wegen der verringerten Stabilisierung durch Mehrzentrenbindungen muß zusätzlich eine dimere Verbindung  $\text{P}_4(\text{AlH})_6$  **4** diskutiert werden. Eine solche Verbindung mit einem  $\text{P}_4\text{Al}_6$ -Gerüst konnten wir kürzlich nach Umsetzung von  $\text{P}_4$  mit  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  experimentell nachweisen. Für Verbindung **4** sind zwei Isomere, **4a** ( $T_d$ ) und **4b** ( $C_{2h}$ ), denkbar (siehe Abb. 2), wobei das mit  $T_d$ -Struktur, **4a**, laut quantenchemischer Rechnungen etwas energiereicher sein sollte<sup>[3]</sup>.

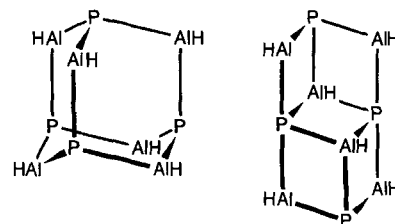


Abb. 2. Strukturisomere von  $\text{P}_4(\text{AlH})_6$ : **4a** (links) und **4b** (rechts).

Wie aus diesen Rechnungen geschlossen wurde, ist die Dimerisierung von **3** zum weniger stabilen **4a** stark exotherm ( $-184 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den experimentellen Befunden, da ein Monomer mit der trigonalbipyramidalen Struktur von **3** bisher nicht erhalten wurde.

Bei der Substitution von Phosphor durch Arsen scheinen sich die Bindungsverhältnisse zu ändern: es läßt sich nur die monomere Einheit  $\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3$  **1** nachweisen. Wir führten dies zunächst auf eine Stabilisierung durch Elektronendelokalisierung im  $\text{As}_2\text{Al}_3$ -Gerüst entsprechend den Wadeschen Vorstellungen über *closo*-Borane zurück. Wie quantenchemische Rechnungen für den H-substituierten Grundkörper  $\text{As}_2(\text{AlH})_3$  **1a** und dessen Dimer mit Adamantanstruktur  $\text{As}_4(\text{AlH})_6$  **5** ergaben, ist die Dimerisierungsenergie mit  $-144 \text{ kJ mol}^{-1}$  noch deutlich negativ<sup>[18]</sup>. Um die Bindungsverhältnisse in monomeren  $\text{As}_2(\text{AlR})_3$ -Verbindungen zu verstehen, haben wir für Moleküle mit  $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{NH}_2, \text{Cp}$  (**1a-d**) SCF-Rechnungen durchgeführt. Für die Verbindungen **1a-d** können fünf bis sechs der obersten besetzten MOs dem Gerüstelektronensystem zugeordnet werden, z.B. für **1a**:  $9a'' = -0.298$ ,  $6e'' = -0.330$ ,  $10e' = -0.383$  a.u. Das fehlende  $a_1$ -MO ist um weitere 0.05 a.u. energieärmer als das fünfte bindende MO. Für **1c** und **1d** gibt es allerdings noch zwei bis drei MOs, deren Energie etwas größer ist als die des tiefstliegenden  $a_1$ -MOs des  $\text{As}_2\text{Al}_3$ -Gerüsts und die überwiegend AlR-Bindungen sowie einsamen Elektronenpaaren des Stickstoffatoms zuzuordnen sind. In allen Fällen sind die den einsamen Elektronenpaaren des As zugeordneten MOs durch eine energetische Absenkung von 0.18–0.25 a.u. (je nach Substituent) weitgehend vom Gerüstelektronensystem separiert. Die geringfügigen Änderungen zwischen **1a-d** in der elektronischen Struktur<sup>[19]</sup> deuten auf ähnliche geometrische Bindungsverhältnisse hin. So wird die Al-Al-Bindungslänge kaum beeinflusst: 279 (**1a**), 277 (**1b**), 280 (**1c**), 293 pm (**1d**). Die besonders langen Al-Al-Bindungen bei der Cp-Substitution (**1d**) sind laut früheren Ergebnissen für  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  zu erwarten.

Für **1a-d** lassen auch die Populationsanalysen auf eine deutliche Elektronendelokalisierung und damit auf *closo*-Verbindungen schließen. So sind die SEN-Werte (Zahl gemeinsamer Elektronen)<sup>[20]</sup> für die Al-Al-Wechselwirkung zwar erwartungsgemäß mit ca. 0.2 schwach<sup>[21]</sup>, allerdings resultieren zusätzlich erhebliche 3c-Al-As-Al-Populationen<sup>[22]</sup>. Die Partialladungen aus Roby-Davidson-Populationsanalysen für Aluminium und Arsen variieren je nach Substituent von +0.3 bis 0.45 bzw.  $-0.3$  bis  $-0.45$ .

Basierend auf diesen experimentellen und quantenchemischen Untersuchungen an **1**, dessen Derivaten und anderen homologen Verbindungen kann festgestellt werden, daß es auch bei schwereren Hauptgruppenelementen heteropolyedrische Verbindungen vom *closo*-Borantyp gibt. Allerdings sind bereits für Moleküle mit  $P_2Al_3$ -Gerüst und trigonal-bipyramidaler Struktur die Mehrzentrenbindungsbeiträge deutlich kleiner als für analoge Borverbindungen.

### Experimentelles

Die  $^1H$ -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker-AC-250-Spektrometer aufgenommen (Lösungsmittel:  $C_6D_6$ ,  $\delta(C_6D_6H) = 7.16$ ). Bei Raumtemperatur wurden 40 mg (0.077 mmol)  $(tBuAs)_4$  [23] in 8 mL Toluol gelöst und zu 50 mg (0.077 mmol)  $(Cp^*Al)_4$  gegeben. Die klare, hellgelbe Lösung wurde abwechselnd bei 60° und 115°C getempert und auf Raumtemperatur abgekühlt, dabei gewinnt die Farbe an Intensität. Nach Filtration und Einengen der Lösung im Vakuum erhält man eine orangefarbene Lösung, aus der bei –25°C gelbe Kristalle von **1** erhalten werden.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung weisen außer den Signalen der Ausgangssubstanzen Resonanzlinien auf, die *iso*-Buten,  $Cp^*H$  und 2-Methylpropan zugeordnet werden können. Ein Signal, das um 0.04 verglichen mit dem  $(Cp^*Al)_4$ -Signal tieffeldverschoben ist ( $\delta = 1.94$ ), wird auf dessen Kosten intensiver und wird Verbindung **1** zugeordnet.

$^{27}Al$ -NMR-spektroskopisch läßt sich kein Signal detektieren. Im Hochvakuum des Massenspektrometers läßt sich **1** ab ca. 160°C unzersetzt verdampfen und bildet im Massenspektrum bei 180°C den Basispeak.

MS (EI, 70 eV, 180°C):  $m/z$  (rel. Int.): 636 (100,  $M^+$ ), 501 (10), 474 (18), 399 (4), 324 (15), 162 (27), 121 (14).

Eingegangen am 24. Juni 1996 [Z 9267]

**Stichworte:** Aluminiumverbindungen • Arsenverbindungen • Cluster • Heteropolyeder

- [1] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [2] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729.
- [3] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 199.
- [4] S. Schulz, T. Schoop, H. W. Roesky, L. Häming, A. Steiner, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 919.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $C_{37}H_{53}Al_3As_3 \cdot \{ (As_2(AlCp^*)_3 \cdot C_7H_8) \}$ ;  $M_r = 728.57$ ; Kristallabmessungen:  $0.2 \times 0.2 \times 0.2$  mm;  $T = 200$  K; Zellabmessungen:  $a = 20.951(6)$ ,  $b = 10.973(9)$ ,  $c = 16.770(8)$  Å,  $\beta = 103.50(5)^\circ$ ,  $V = 3751.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.290$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(MoK_\alpha) = 1.875$  mm<sup>-1</sup>;  $\omega$ -Scan-Abtastmodus ( $\Delta\omega = 1.1^\circ$ ),  $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , 5072 Reflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE STADI4) gemessen ( $MoK_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator), 2443 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0365$ ), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [24]), 1766 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  zur Vollmatrix-Verfeinerung von 263 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $|F^2|$  benutzt (SHELXL-93 [25]), H-Atome nach dem Reiter-Modell mit fixiertem isotropen  $U$ ; Gewichtungsschema:  $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0421 P)^2 + 9.9719 P$ , wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ;  $R1$  ( $F > 4\sigma(F)$ ) = 0.0365, gewichteter  $R$ -Wert (alle Daten):  $wR2 = 0.1085$ , Restelektrendichte: max. 0.454, min. 0.252 e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) sind in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-118“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] a) N. A. Bailey, P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1575; b) D. E. Heaton, R. A. Jones, K. B. Kidd, A. H. Cowley, C. M. Nunn, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1901; c) R. L. Wells, A. T. McPhail, T. M. Speer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 63; d) *Organometallics* **1992**, *11*, 960; e) J. A. L. Cooke, R. L. Wells, P. S. White, *ibid.* **1995**, *14*, 3562; f) J. A. L. Cooke, A. P. Purdy, R. L. Wells, P. S. White, *ibid.* **1996**, *15*, 84.
- [7] Bei dieser Betrachtung werden für Aluminium nur die elektronegativen Liganden, nicht aber die Bindungen zu weiteren Al-Atomen (z.B. in **1**) berücksichtigt. Eine Verbindung, in der trotz vierfach koordinierter As- und Al-Atome eine besonders kurze As-Al-Bindungslänge von 246 pm vorliegt, ist  $(Me_2Si)_2As-AlCl_3$  [8].
- [8] R. L. Wells, C. G. Pitt, A. T. McPhail, A. P. Purdy, R. B. Shafieezad, R. B. Hallock, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1989**, *131*, 45.
- [9] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791.
- [10] M. Somer, D. Thiery, K. Peters, L. Walz, M. Hartweg, T. Popp, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 789.
- [11] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [12] G. L. Wood, E. N. Duesler, C. K. Narula, R. T. Paine, H. Nöth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 496.
- [13] M. Atoji, W. N. Lipscomb, P. J. Wheatley, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1176; M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, *ibid.* **1957**, *27*, 196; R. R. Ryan, K. Hedberg, *ibid.* **1969**, *50*, 4986.
- [14] Rechenmethode: HF-SCF, TURBOMOLE (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165). Standardbasissätze aus der TURBOMOLE-Bibliothek: H: TZP (5s)/[3s] {311} + (1 p),  $\eta_p = 0.8$ ; B: TZP (10s6p)/[6s3p] {51111/411} + (1 d),  $\eta_d = 0.5$ ; C: TZP (7s4p)/[3s2p] {511/31} + (1 d),  $\eta_d = 0.8$ ; N: TZP (10s6p)/[6s3p] {51111/411} + (1 d),  $\eta_d = 1.0$ ; Al: TZP (12s9p)/[7s5p] {51211/51111} + (1 d),  $\eta_d = 0.3$ ; P: TZP (12s9p)/[7s5p] {512111/51111} + (1 d),  $\eta_d = 0.45$ ; Cl: TZP (12s9p)/[7s5p] {512111/51111} + (1 d),  $\eta_d = 0.65$ ; As: TZP (17s13p6d)/[6s5p2d] {842111/64111/51} + (1 d),  $\eta_d = 0.293$ .
- [15] J. K. Burdett, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11939.
- [16] 1 a.u.  $\approx 1$  Hartree  $\approx 2625.5$  kJ mol<sup>-1</sup>.  $P_2(BNH_2)_3$ :  $D_{3h}$ -Symmetrie; Energie (total): –922.606859 a.u.; Bindungslängen [pm]: P-P 307.8, B-B 221.9, P-B 196.0, B-N 139.2, N-H 99.3.  $P_2(BH_3)_3$ :  $D_{3h}$ -Symmetrie; Energie (total): –757.290877 a.u.; Bindungslängen [pm]: B-H 118.1, P-B 191.5, B-B 197.5, P-P 307.8.
- [17]  $P_2(AlH)_3$ :  $D_3$ -Symmetrie; Energie (total): –1409.079110 a.u.; Bindungslängen [pm]: Al-H 156.9, P-Al 236.3, Al-Al 272.8.  $P_4(AlH)_4$ :  $T_d$ -Symmetrie; Energie (total): –2018.228374 a.u.; Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al-H 157.6, P-Al 233.6, Al-P-Al 98.5, P-Al-P 128.5; Dimerisierungsenergie: –184.2 kJ mol<sup>-1</sup>.  $P_4(AlH)_4$ :  $C_{2h}$ -Symmetrie; vgl. Lit. [3].
- [18] Die Bildung eines verglichen mit dem Dimer instabilen monomeren  $As_2(AlCp^*)_3$  **1** muß also kinetisch und möglicherweise durch die andere Herstellungsweise, d. h. durch Verwendung von  $(tBuAs)_4$  anstelle von  $As_4$ , bedingt sein.  $As_2(AlH)_3$  **1a**:  $D_{3h}$ -Symmetrie; Energie (total): –5196.017199 a.u.; Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: As-As 373.2, Al-H 157.1, As-Al 246.6, Al-Al 279.2, As-Al-As 98.4.  $As_4(AlH)_6$  **5**:  $T_d$ -Symmetrie; Energie (total): –103923.088140 a.u.; Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al-H 157.8, As-Al 243.8, Al-As-Al 97.12, As-Al-As 130.62; Dimerisierungsenergie: –144.2 kJ mol<sup>-1</sup>.
- [19] Energien der obersten besetzten MOs (a.u.), Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **1a** ( $D_{3h}$ ):  $9a'_2 = -0.298$ ,  $6e'' = -0.330$ ,  $10e' = -0.383$ ,  $12a'_1 = -0.440$ . **1b** ( $D_{3h}$ ):  $11a'_2 = -0.322$ ,  $8e'' = -0.348$ ,  $16e' = -0.431$ ,  $16a'_1 = -0.473$ . As-As 374.1, As-Al 246.3, Al-Al 277.5, Al-Cl 209.7, As-Al-As 98.8. **1c** ( $D_{3h}$ ):  $10a'_2 = -0.282$ ,  $7e'' = -0.313$ ,  $2a'_2 = -0.408$ ,  $12e' = -0.420$ ,  $14a'_1 = -0.432$ . As-As 372.7, As-Al 246.8, Al-Al 280.3, Al-N 176.6, As-Al-As 98.1, As-Al-N 131.0, H-N-H 110.6. **1d** ( $C_{3v}$ ):  $31a_1 = -0.240$ ,  $33e = 0.249$ ,  $32e = -0.332$ ,  $30a_1 = -0.347$ ,  $8a_2 = -0.348$ ,  $31e = -0.370$ ,  $30e = -0.385$ ,  $29a_1 = -0.394$ . As-As 366.0, As-Al 249.1, Al-Al 292.6, Al-C 229.1, 233.0, 228.5, As-Al-As 94.6.
- [20] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33; R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. unserer Zeit* **1985**, *19*, 120.
- [21] **1a**: 0.23, **1b**: 0.16, **1c**: 0.21, **1d**: 0.27.
- [22] **1a**: 0.11, **1b**: 0.08, **1c**: 0.11, **1d**: 0.13.
- [23] A. Tzschach, V. Kiesel, *J. Prakt. Chem.* **1971**, *313*, 259; statt mit Natrium wurde mit Magnesium reduziert.
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, *J. Appl. Crystallogr.*, eingereicht.

## Das erste über Sulfoniumgruppen gebundene Phenylpolymer\*\*

Eishun Tsuchida\*, Kimihisa Yamamoto, Kenji Miyatake und Yukio Nishimura

Arylsulfoniumsalze sind in großem Umfang als photoaktive kationische Initiatoren<sup>[1–3]</sup> und zur photochemischen Generierung von Protonensäuren in der Lithographie<sup>[4]</sup> verwendet wor-

[\*] Prof. Dr. E. Tsuchida, Dr. K. Yamamoto, Dr. K. Miyatake, Dr. Y. Nishimura  
Department of Polymer Chemistry  
Advanced Research Institute for Science and Engineering  
Waseda University, Tokyo 169 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/3209-5522  
E-mail: eishun@cifi.waseda.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde teilweise durch das Ministry of Education, Science, Sport and Culture (Japan) (Grant-in-Aid for scientific research Nr. 07651006 und 085410 und International Scientific Research Program: Joint Research Nr. 08044174) und durch die Tokuyama Science Foundation unterstützt.