

- [14] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4370–4371.  
 [15] W. A. Hermann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemer, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1848.  
 [16] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158–163.  
 [17] R. F. Cunico, F. J. Clayton, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1480–1482.  
 [18] Gute Kristalle von **3a** und **3d** wurden erhalten, indem man Ethanol langsam in eine gesättigte Lösung von **3a** in Hexan bzw. **3d** in Hexan/Ethanol diffundieren ließ.  
 [19] Kristallstrukturanalysen: **3a**: Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer, MoK $\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71069$  Å),  $T = 125$  K; Kristallabmessungen  $0.52 \times 0.31 \times 0.45$  mm $^3$ ;  $C_{42}H_{66}$ ,  $M_r = 570.99$ ;  $a = 10.691(3)$ ,  $b = 14.697(3)$ ,  $c = 14.714(4)$  Å,  $\alpha = 60.29(2)$ ,  $\beta = 77.78(2)$ ,  $\gamma = 73.35(2)^\circ$ ,  $V = 1917.2(8)$  Å $^3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.98$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.05$  mm $^{-1}$ ; 5015 unabhängige Reflexe mit  $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , 3872 beobachtete mit  $F_0 \leq 4\sigma(F)$ ;  $R(F) = 0.0491$ ,  $R_w(F) = 0.0573$  [20]. **3d**: STOE-AED2-Diffraktometer, MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $T = 153$  K; Kristallabmessungen  $0.4 \times 0.2 \times 0.2$  mm $^3$ ;  $C_{36}H_{66}Si_6$ ,  $M_r = 667.43$ ;  $a = 13.288(6)$ ,  $b = 14.039(6)$ ,  $c = 14.760(6)$  Å,  $\alpha = 66.44(3)$ ,  $\beta = 67.88(3)$ ,  $\gamma = 68.95(3)^\circ$ ,  $V = 2267(2)$  Å $^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.978$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.204$  mm $^{-1}$ ; 7959 unabhängige Reflexe mit  $7 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; 5811 beobachtete mit  $F_0 \leq 4\sigma(F)$ ;  $R(F) = 0.0616$ ,  $R_w(F) = 0.1436$  [20]. **7**: STOE-AED2-Diffraktometer, MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $T = 153$  K; Kristallabmessungen  $0.6 \times 0.6 \times 0.5$  mm $^3$ ;  $C_{42}H_{78}$ ,  $M_r = 583.04$ ;  $a = 23.819(3)$ ,  $b = 23.819(3)$ ,  $c = 6.1908(12)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ;  $V = 3041.8(9)$  Å $^3$ ; rhomboedrisch, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.955$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.052$  mm $^{-1}$ ; 894 unabhängige Reflexe mit  $7 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ; 695 beobachtete mit  $F_0 \leq 4\sigma(F)$ ;  $R(F) = 0.0450$ ,  $R_w(F) = 0.1040$  [20]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100015 und -100016“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).  
 [20] SHELXTL-PLUS (Program System for Crystal Structure Solution and Refinement, Universität Göttingen).  
 [21] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.  
 [22] W. R. Roth, Universität Bochum, persönliche Mitteilung. Wir danken Professor Roth für die von ihm durchgeführten Rechnungen mit dem MM2-ERW-Programm.  
 [23] J. M. Bollinger, J. J. Burke, E. M. Arnett, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1310.  
 [24] Die Cyclovoltammogramme wurden aufgenommen von Prof. Dr. S. Bäuerle und Dipl.-Chem. M. Emge, Universität Ulm.  
 [25] J. O. Howell, J. M. Gonçalves, C. Amatore, L. Klansinc, R. M. Wightman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3968–3976.

## Enantioselektive Synthese von Doppel- und Tripelhelicaten mit Silber(I)-Zentren: die Rolle von Stapelwechselwirkungen\*\*

Christophe Provent, Sujatha Hewage, Guy Brand, Gérald Bernardinelli, Loïc J. Charbonnière und Alan F. Williams\*

Professor Werner Haerdi zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Bildung von helicalen Komplexen (Helicaten) durch einfaches Mischen von Liganden- und Metallsalzlösungen hat in

[\*] Prof. A. F. Williams, Dr. C. Provent, Dr. S. Hewage, Dr. G. Brand, Dr. L. J. Charbonnière

Département de chimie minérale, analytique et appliquée  
 Université de Genève

30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)

Telefax: Int. + 22/702-6069

E-mail: Alan.Williams@chiam.unige.ch

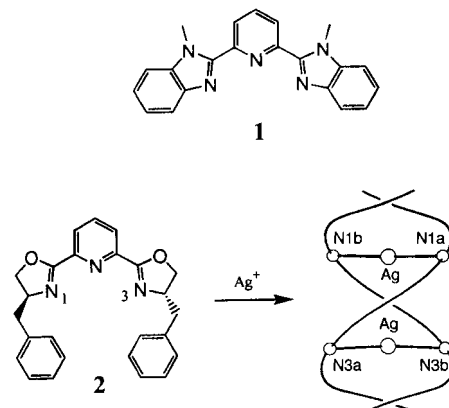
Dr. G. Bernardinelli

Laboratorium für Röntgenkristallographie der Universität de Genève

[\*\*] Diese Arbeit wurden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Programm Chiral2). Wir danken Werner Kloeit und Dr. Gérard Hopfgartner für die Aufnahme der ES-Massenspektren.

den letzten Jahren beträchtliches Interesse gefunden, denn die Reaktionen sind prototypisch für Selbstorganisationsvorgänge<sup>[1, 2]</sup> Obwohl diese Komplexe chiral sind, entstehen wegen der Kombination achiraler Liganden mit Metallkationen im allgemeinen Racemate. Enantioselektive Synthesen von Helicaten gelangen durch Einbringen chiraler Gruppen in die Brücke zwischen den beiden Metallzentren<sup>[3]</sup> oder in das Templat eines tripodalen<sup>[4]</sup> oder bipodalen<sup>[5]</sup> Ligandensystems oder durch Einführen eines chiralen Substituenten an der Peripherie eines Biscatechol-Liganden.<sup>[6]</sup> Wir beschreiben hier, wie Enantioselektivität auch durch Verwendung der leicht zugänglichen, chiralen Oxazolineinheit (IUPAC-Bezeichnung: Dihydrooxazol) als Ligand erzielt werden kann und welchen drastischen Einfluß die eingeführten chiralen Gruppen auf die Struktur haben können.

Vor einigen Jahren berichteten wir darüber, daß der Ligand **1** mit Kupfer(I)-Zentren den Komplex  $[Cu_2(1)_2]^{2+}$  mit Doppelhelixstruktur bildet, in dem jedes Kupferzentrum ungefähr linear durch zwei Benzimidazoleinheiten – eine von jedem Liganden – koordiniert ist.<sup>[7]</sup> Liganden wie **2**, die von Nishiyama und anderen<sup>[8–10]</sup> ursprünglich für die enantioselektive Katalyse entwickelt worden sind, ähneln **1** stark und sollten daher mit linear koordinierbaren Ionen wie Cu<sup>I</sup> und Ag<sup>I</sup> Doppelhelicate bilden. An Modellen ließ sich zeigen, daß die Konfiguration der Oxazolinreste die Konfiguration der Helix bestimmt: Ein (S,S)-Ligand wie **2** wird eine P- oder Δ-Helix bilden (Schema 1), da bei der alternativen Form, der M-Helix, die Oxazolinsubstituenten das Binden des zweiten Ligandenstrangs verhindern würden.



Schema 1. Die Ersatz der planaren Benzimidazoleinheiten in **1** durch chirale (S,S)-Benzoxazolineinheiten ( $\rightarrow$  **2**) führt zur spezifischen Bildung eines P-Doppelhelicates mit Ag<sup>I</sup>-Ionen.

Verfolgt man die Titration einer Lösung von (S,S)-2,6-Bis(4-benzoxazolin-2-yl)pyridin **2** in  $[D_3]$ Acetonitril mit  $AgBF_4 \cdot H-NMR$ -spektroskopisch, ist zunächst die Bildung eines Komplexes der Stöchiometrie  $[Ag(2)_2]^+$  erkennbar. Bei Zugabe weiterer Ag<sup>I</sup>-Ionen verbreitern sich die Signale und werden bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1 wieder schmaler; danach verändert eine weitere Zugabe von Ag<sup>I</sup>-Ionen die Signale nicht mehr. Dies ist in Einklang damit, daß sich der Komplex  $[Ag(2)_2]^+$  bildet. Elektrospray(ES)-Massenspektren des Komplexes in Acetonitril enthielten Signale bei  $m/z$  505.3 ( $[Ag(2)]^+$ , 100%), 901.4 ( $[Ag(2)_2]^+$ ) und 1097.3 ( $[Ag_2(2)_2](BF_4)]^+$ ). Aus den Peakabständen 0.5 des Signals bei  $m/z$  505.3 folgt, daß es sich in Wirklichkeit um eine doppelt geladene Spezies handelt, was das Vorliegen des Komplexes  $[Ag_2(2)_2]^{2+}$  bestätigt; dem Isotopenmuster zufolge ist allerdings auch eine kleine Menge  $[Ag(2)]^+$ -Ionen vorhanden, was wir auf Fragmentierungen im

Massenspektrometer zurückführen, denn nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt nur ein Komplex vor. Das Vorhandensein nur eines Diastereomers bestätigt, daß die Helixbildung enantioselektiv verläuft. Das CD-Spektrum verändert sich bei der Komplexbildung drastisch: Der freie Ligand liefert eine schwache, negative Bande bei 296 nm ( $\Delta\epsilon = -0.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), der Komplex  $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$  dagegen eine starke, positive Bande bei 301 nm ( $\Delta\epsilon = 10.15 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Diese entspricht einer neuen Schulter im UV/Vis-Spektrum des Komplexes, die einem Metall  $\rightarrow$  Ligand-Charge-Transfer-Übergang zugeschrieben wird ( $\epsilon = 1547 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> von  $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_2$ -Kristallen – diese wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Acetonitrillösung der Verbindung erhalten – ergab eine Doppelhelixstruktur ähnlich der von  $[\text{Cu}_2(\mathbf{1})_2]^{2+}$ , allerdings mit *P*( $\Delta$ )-Helicität (Abb. 1 a), in der  $\mathbf{2}$  als doppelt einzähniger Ligand fungiert. Die Silber(I)-Ionen sind linear durch zwei Oxazo-

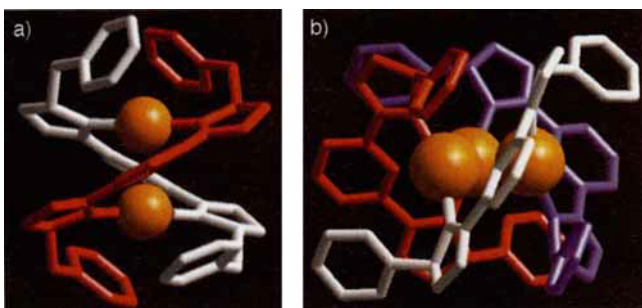
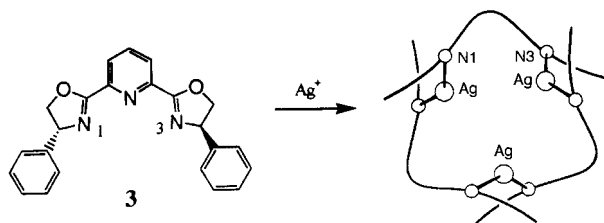


Abb. 1. a) Ansicht von  $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$  senkrecht zur Helixachse. b) Ansicht von  $[\text{Ag}_3(\mathbf{3})_3]^{3+}$ . Die kristallographische dreizählige Achse steht senkrecht auf dem aus den drei Silberionen gebildeten gleichseitigen Dreieck. Beide Ansichten wurden mit dem Programmpaket Cerius2 erzeugt.

lin-N-Atome koordiniert ( $\overline{d}(\text{Ag-N})$  2.18(2) Å, N-Ag-N 177(2)°), und die Pyridinringe sind viel weiter entfernt ( $\overline{d}(\text{Ag-N}_{\text{Pyridin}})$  2.82(5) Å). Der Ag-Ag-Abstand ist mit 2.985(2) Å etwas länger als der Cu-Cu-Abstand in  $[\text{Cu}_2(\mathbf{1})_2]^{2+}$  (2.854(2) Å),<sup>[7]</sup> was wahrscheinlich eine Folge der relativen Größe des Silberions ist. Der Komplex ist annähernd  $D_2$ -symmetrisch mit pseudozweizähligen Achsen durch die Silberionen und die Pyridinringe. Die Benzolringe können als Verlängerung des Ligandenstrangs angesehen werden, und sie sind leicht zur Helixachse geneigt. Einer davon zeigt eine schwache Stapelwechselwirkung mit dem Pyridinring des zweiten Liganden (Winkel zwischen den Ebenen 12.8°, mittlerer Abstand 3.62 Å), die anderen sind aber nicht an derartigen Wechselwirkungen beteiligt.

Mit (*R,R*)-2,6-Bis(4-phenyloxazolin-2-yl)pyridin  $\mathbf{3}$  statt  $\mathbf{2}$  als Ligand würde man die Bildung einer *M*-Doppelhelix erwarten. Die Röntgenstrukturanalyse der farblosen, tetraedrischen Kristalle, die beim Eindiffundieren von *tert*-Butylmethylether in eine Lösung der Verbindung in Acetonitril erhalten wurden, ergab aber, daß  $[\text{Ag}_3(\mathbf{3})_3](\text{BF}_4)_3$ <sup>[11]</sup> entstanden war (Schema 2).



Schema 2. Das (*R,R*)-Bis(phenyloxazolinyl)pyridin  $\mathbf{3}$  bildet mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen ein Tripelhelicat.

Der Komplex (Abb. 1 b) hat kristallographische  $C_3$ -Symmetrie und besteht aus einem gleichseitigen Dreieck aus Silberionen (Abb. 2), dessen Seiten von den Liganden überbrückt werden. Jeder Ligand bindet über seine Oxazolin-N-Atome ( $\overline{d}(\text{Ag-N})$

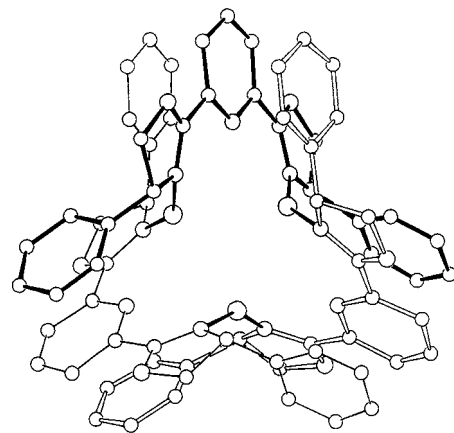


Abb. 2. Ansicht von  $[\text{Ag}_3(\mathbf{3})_3]^{3+}$  entlang der dreizähligen Achse. Die drei Ligandenstränge können anhand der unterschiedlichen Wiedergabe ihrer Bindungen unterschieden werden.

2.16(2) Å), und auch hier sind die Pyridinringe deutlich weiter entfernt ( $\text{Ag-N}_{\text{Pyridin}}$  2.65(2) und 2.82(5) Å). Die Silberionen sind nicht streng linear koordiniert (N-Ag-N 153.3(6)°); der Ag-Ag-Abstand von 3.001(2) Å liegt nahe bei dem von  $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$ . Jeder Ligand bindet an ein Metallzentrum auf der Unterseite und an eines auf der Oberseite des Silberions. Die Struktur kann daher als Tripelhelix angesehen werden, in der sich die Liganden um die dreizählige Achse winden und durch Koordination an das  $\text{Ag}_3$ -Dreieck am Platz gehalten werden. Wegen der Konfiguration des Liganden liegen im Kristall nur *P*-Helices vor. Alternativ kann man von einer toroidalen Helix sprechen, die der pentameren Spezies ähnelt, die kürzlich von Lehn et al. beschrieben wurde,<sup>[12]</sup> und in der die drei Silberionen ein Polygon aufspannen, um dessen Seiten die Liganden „gewickelt“ sind. In der Doppelhelixstruktur von  $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$  ist die Bindung zwischen Oxazolinsubstituent und -ring ungefähr entlang der Helixachse ausgerichtet, in der Tripelhelix von  $[\text{Ag}_3(\mathbf{3})_3]^{3+}$  dagegen ist diese Bindung äquatorial und damit senkrecht zur Helixachse angeordnet. Dies ermöglicht eine starke Stapelwechselwirkung zwischen den Strängen, wobei die Pyridinringe nahezu parallel zu den Benzolringen der jeweils anderen Liganden angeordnet sind (Winkel zwischen den Ebenen 4.9(1) und 6.1(1)°, mittlerer Ebenenabstand 3.37(9) und 3.44(11) Å).

Die Ag-N-Bindungslängen der beiden Komplexe unterscheiden sich nicht signifikant, und die Konformationen der Bis(oxazolin)pyridin-Einheiten in  $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$  und  $[\text{Ag}_3(\mathbf{3})_3]^{3+}$  sind nahezu gleich. Einzig mit dem Vorhandensein von Stapelwechselwirkungen in  $[\text{Ag}_3(\mathbf{3})_3]^{3+}$  kann der bemerkenswerte Strukturunterschied vernünftig erklärt werden. Obwohl Stapelwechselwirkungen schon häufig in Helicaten nachgewiesen wurden,<sup>[1,2]</sup> sind die hier vorgestellten Komplexe unseres Wissens das erste Beispiel dafür, daß das Auftreten oder Fehlen dieser Wechselwirkungen einen Einfluß auf die Struktur zu haben scheint. Es sei angemerkt, daß die Verwendung einzähniger statt zwei- oder dreizähniger Liganden bei diesem Selbstorganisationsprozeß einen zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad (die Rotation um die Ag-N-Bindung) liefert. Dieser ermöglicht es dem System, eine Anordnung einzunehmen, bei der die sekun-

dären Stapelwechselwirkungen maximiert werden, ohne daß eine zu starke Spannung für die koordinative Bindung entsteht. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen einer früheren Untersuchung, die besagten, daß die Bildung von Doppel- oder Tripelhelices mit einem gegebenen Liganden durch die bevorzugte Koordinationsgeometrie des Metallzentrums gesteuert wird.<sup>[13]</sup>  $[\text{Ag}_3(3)_3](\text{BF}_4)_3$  hat wegen der engen Stapelung eine sehr kompakte Struktur und kristallisiert in einer kubischen Raumgruppe, wobei die Kristalldichte 8% höher ist als bei  $[\text{Ag}_2(2)_2](\text{BF}_4)_2$ . In Lösung scheint das trimere Kation allerdings instabil zu sein, denn ES-Massen- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zufolge dissoziiert das Komplex-Ion teilweise zu  $[\text{Ag}_3(3)_2]^{2+}$ . Derzeit untersuchen wir diesen Vorgang.

### Experimentelles

Die Liganden **2** und **3** wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert<sup>[8,9]</sup>. Bei einer typischen Komplexsynthese wurden Lösungen von 0.5 mmol Ligand in 5 mL Dichlormethan und von 0.5 mmol  $\text{AgBF}_4$  in 5 mL Methanol gemischt und 15 min gerührt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedunstet und der Rückstand in 5 mL Acetonitril aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von unlöslichem Material wurden Kristalle durch Eindiffundieren von Diethylether in die Acetonitrillösung gezüchtet.

$[\text{Ag}_2(2)_2](\text{BF}_4)_2$ : Schmp. 205–210 °C (Zers.); Elementaranalyse ber. für  $\text{Ag}_2\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_8$ : C 50.71, H 3.92, N 7.10%; gef.: C 50.58, H 3.96, N 7.10%.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_3]\text{MeCN}$ , TMS, 22 °C):  $\delta$  = 2.49 (dd,  $J$  = 11.5, 14.1 Hz, 2H), 3.12 (dd,  $J$  = 2.8, 14.1 Hz, 2H), 4.15 (dq, 2H), 4.45 (dd, 2H), 5.19 (dd, 2H), 6.48 (t, 2H), 6.73 (t, 4H), 6.99 (d, 4H), 8.16 (d, 2H), 8.33 (t, 1H).

$[\text{Ag}_3(3)_3](\text{BF}_4)_3$ : Schmp. 220–225 °C (Zers.); Elementaranalyse ber. für  $\text{Ag}_3\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_5\text{B}_3\text{F}_{12}$ : C 48.97, H 3.39, N 7.45%; gef.: C 49.08, H 3.54, N 7.66%.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_3]\text{MeCN}$ , TMS, 22 °C):  $\delta$  = 4.32 (br., t, 2H), 4.98 (br., t, 2H), 5.17 (br., 2H), 7.08 (br., 2H), 7.22–7.25 (m, 6H), 8.15 (d, 2H), 8.24 (t, 1H).

Eingegangen am 27. Januar 1997 [Z 10039]

**Stichworte:** Chiralität • Helixstrukturen • N-Liganden • Silber

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, Kap. 9.
- [2] A. F. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 9.
- [3] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843; E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996.
- [4] J. Libman, Y. Tor, A. Shanz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5880.
- [5] C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1830.
- [6] M. Albrecht, *Synlett* **1996**, 565; B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221.
- [7] C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2920.
- [8] H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500.
- [9] R. Nesper, P. Pregosin, K. Püntener, M. Wörle, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2239.
- [10] D. A. Evans, J. A. Murry, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5814.
- [11] Für beide Strukturanalysen gilt: Für die Verfeinerungen wurden Reflexe mit  $|F_o| > 4\sigma(F_o)$  verwendet, es wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen<sup>[14]</sup> durchgeführt, für die Strukturlösung wurden Direkte Methoden (MULTAN 87<sup>[15]</sup>) und eine Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung (XTAL 3.2<sup>[16]</sup>) genutzt, und H-Atome wurden auf berechneten Lagen eingeführt. –  $[\text{Ag}_2(2)_2](\text{BF}_4)_2$ : Farblose Kristalle,  $0.28 \times 0.29 \times 0.38 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1$ ,  $a = 11.762(2)$ ,  $b = 18.863(2)$ ,  $c = 12.4234(7) \text{ Å}$ ,  $\beta = 117.179(4)^\circ$ ,  $V = 2452.0(5) \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.60 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ ,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$ ,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan,  $T = 170 \text{ K}$ , 6687 gemessene Reflexe, 6130 unabhängige, eingeschlossen Friedel-Paare, 5942 wurden in der Verfeinerung verwendet ( $\mu = 7.116 \text{ mm}^{-1}$ ,  $A_{\text{min}}^* = 3.187$ ,  $A_{\text{max}}^* = 8.971$ ), 651 Parameter,  $R = 0.060$ ,  $wR = 0.069$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o) + 0.0001(F_o)^2$ ); min./max. Restelektrodenichte  $-1.91/2.63 \text{ e Å}^{-3}$ ; Flack-Parameter<sup>[17]</sup>  $x = 0.01(2)$ . –  $[\text{Ag}_3(3)_3](\text{BF}_4)_3$ : Farblose Kristalle,  $0.10 \times 0.22 \times 0.25 \text{ mm}^3$ , kubisch,  $P2_13$ ,  $a = 18.669(1) \text{ Å}$ ,  $V = 6507(1) \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.73 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.7107 \text{ Å}$ ,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan,  $T = 295 \text{ K}$ , 6734 gemessene Reflexe, eingeschlossen Friedel-Paare, 3046 unabhängige, 2247 wurden in der Verfeinerung verwendet ( $\mu = 0.991 \text{ mm}^{-1}$ ,  $A_{\text{min}}^* = 1.169$ ,  $A_{\text{max}}^* = 1.244$ ), 296 Parameter,  $R = 0.049$ ,  $wR = 0.049$  ( $w = 1$ ); min./max. Restelektrodenichte  $-1.73/0.73 \text{ e Å}^{-3}$ . Flack-Parameter<sup>[17]</sup>  $x = 0.12(12)$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100149“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos

bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [12] B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838.
- [13] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440.
- [14] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1035.
- [15] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hill, L. Lessinger, D. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson: MULTAN 87, Universitäten von York (England) und Louvain-la-Neuve (Belgien), 1987.
- [16] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart: XTAL 3.2 User's Manual, Universitäten von Western Australia, Genf und Maryland, 1992.
- [17] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 500.

## Charakterisierung der Struktur eines Benzophenonketylkomplexes\*\*

Zhaomin Hou,\* Xueshun Jia, Mikio Hoshino und Yasuo Wakatsuki

Zwar ist die Bildung von Ketylen über die Ein-Elektronen-Reduktion von Ketonen seit über einhundert Jahren bekannt,<sup>[1,2]</sup> allerdings wurden die Strukturen dieser wichtigen hochreaktiven Verbindungen nur selten charakterisiert – abgesehen von Fluorenonketylen, die von uns isoliert wurden.<sup>[3]</sup> Die Isolierung und Charakterisierung neuer Ketylkomplexe ist nach wie vor von großer Bedeutung und großem Interesse. Benzophenonketyl gehört zu den bekanntesten und besonders häufig genutzten Ketylen.<sup>[1,2,4]</sup> Frühere Versuche zur Isolierung eines Benzophenonketyls durch Verwendung von Reduktionsmitteln mit Titan und Lanthaniden in niedrigen Oxidationsstufen waren nicht erfolgreich.<sup>[4–6]</sup> So liefert die Reaktion von  $[\text{CpTiCl}_2]$  mit Benzophenon in THF/Ether rasch das entsprechende Pinacolkupplungsprodukt.<sup>[6]</sup> Mit sterisch anspruchsvollen Titan-(II)-Reduktionsmitteln – wie  $[\text{Ti}(\text{OSi}t\text{Bu}_3)_3]$  – wurde die Pinacolkupplung zwar unterdrückt, aber es kam zur Dimerisierung von Benzophenon über die Kupplung des *para*-Kohlenstoffatoms einer Phenylgruppe mit dem Carbonylkohlenstoffatom eines anderen Moleküls.<sup>[50]</sup> Zwar wurden sterisch anspruchsvolle Lanthanid-haltige Reduktionsmittel, wie  $[\text{Ln}(\text{OAr})_2(\text{L})_n]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$ ,  $\text{Ar} = 2,6\text{-}t\text{Bu-4-Me-C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{L} = \text{thf}, \text{hmpa}$ ),<sup>[3a,b]</sup>  $[\text{R}_2\text{Sm}]$  ( $\text{R} = \text{BH}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})_3$ )<sup>[7]</sup> oder  $\text{Ln/hmpa}$ ,<sup>[3d]</sup> erfolgreich bei der Herstellung von Fluorenonketylkomplexen eingesetzt,<sup>[3]</sup> doch lieferten sie in Reaktionen mit Benzophenon keine charakterisierbaren Benzophenonketylen – in einigen Fällen wurden sogar Produkte einer Wasserstoffabstraktion erhalten. Gemäß dieser Befunde sind Benzophenonketylen außerordentlich reaktiv und viel instabiler als die entsprechenden Fluorenonketylen. Durch Verwendung unterschiedlicher Reduktionsmittel stellten wir fest, daß charakterisierbare Benzophenonketylen durch die Bindung an ein Calcium(II)-Ion mit hmpa-Liganden isoliert werden können. Wir beschreiben hier die Isolierung und Charakterisierung eines Bis(benzophenonketyl)calciumkomplexes – der erste Benzophenon- und gleichzeitig der erste Erdalkalimetall-Ketylkomplex, dessen

\* Dr. Z. Hou, Dr. X. Jia, Dr. M. Hoshino, Dr. Y. Wakatsuki  
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)  
Hirosawa 2–1, Wako, Saitama 351-01 (Japan)  
Telefax: Int. + 48/462-4665  
E-mail: hou@postman.riken.go.jp

\*\* Diese Arbeit wurde zum Teil durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.