

[36] Allgemeines: Datensammlung auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86). Verfeinerung mit teXsan (Programmpaket zur Kristallstrukturanalyse, Molecular Structure Corporation). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden vor dem letzten Verfeinerungszyklus auf idealisierten Lagen mit einem Abstand von 0.95 \AA zu den an sie gebundenen Atomen eingeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlimm); E-mail: crysdats@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-406 212 ($[\text{Cu}^{(RKL6Br)}]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$) und CSD-406 213 ($[\text{Cu}^{(mrc16Br)}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{MeOH}$) angefordert werden.

Stereospezifität und Selbstselektivität bei der Herstellung eines chiralen molekularen Tetraeders durch Metall-vermittelte Selbstanordnung**

Eric J. Enemark und T. Daniel P. Stack*

Durch Metall-vermittelte Selbstanordnung entstandene Komplexe weisen Design-bedingt ein bestimmtes Metall-Ligand-Verhältnis auf, z.B. (M_nL_n) . Viele stöchiometrische Verhältnisse sind möglich $(M_2L_2, M_3L_3, M_4L_4, \dots)$, und neueren Ergebnissen zufolge kann die tatsächlich vorliegende Stöchiometrie eines supramolekularen Metallkomplexes nicht eindeutig vorausgesagt werden. Ein linearer, dreifach zweizählig koordinierender Ligand, mit dem dreikernige Tripelhelices mit oktaedrisch umgebenen Metallzentren hergestellt werden können (M_3L_3) ,^[1] läßt sich unter anderen Bedingungen auch zur Synthese von circularen Helices des Typs M_3L_5 verwenden.^[2] Kürzlich konnte mit einem zweifach zweizählig koordinierenden Liganden eine Mischung aus drei rasch äquilibrierenden Metallkomplexen $\{[Cu(L)]_n\}_n^{n+}$ erhalten werden $(n = 1-3)$.^[3] Mit einem anderen Liganden konnten gleichzeitig $\{[Fe(L)_3]_3\}^{6+}$ und $\{[Fe(L)_4]_4\}^{8+}$ synthetisiert werden.^[4] Weiterhin wurden die zwei- bzw. dreikernigen Komplexe $\{[Ag(L_a)]_2\}^{2+}$ und $\{[Ag(L_b)]_3\}^{3+}$ kristallographisch charakterisiert (L_a und L_b sind sehr ähnliche Bisoxazolin-Liganden).^[5] Die verschiedenen Stöchiometrien, die mit ähnlichen oder sogar gleichen Liganden erhalten werden können, weisen darauf hin, daß die dafür verantwortlichen Faktoren auf recht subtile Weise wirksam sind.

[*] Dr. T. D. P. Stack, E. J. Enemark
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)
Fax: (+1) 650-725-0259
E-mail: Stack@Leland.Stanford.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Shell-Foundation und dem Stanford Office of Technology and Licensing unterstützt. Wir danken Dr. Fred Hollander und Dr. Ryan Powers von der University of California (CHEXRAY, Berkeley) für die Kristallstrukturanalyse sowie der Massenspektrometrie-Abteilung am Department of Pharmaceutical Chemistry der University of California, San Francisco. – Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www/wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.

Supramolekulare Verbände, die aus oktaedrisch koordinierten Metallzentren und zweifach zweizähligen Liganden entstehen, liegen als $[M_{2n}(L)_{3n}]$ -Komplexe vor, wobei n die Werte 1,^[6-17] 2^[18-22] und 4^[23] annehmen kann. Dementsprechend liegen 2:3-, 4:6- bzw. 8:12-Komplexe vor. Bei früheren Untersuchungen einer Reihe von Galliumkomplexen, bei denen wir Bis(2,3-dihydroxybenzamid)-Liganden („Biscatecholamid“-Liganden) systematisch variierten (Abb. 1, Tabelle 1), erhielten wir ausschließlich 2:3-Komplexe des Typs

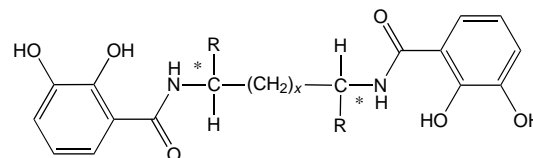
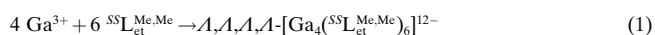


Abb. 1. Die in dieser Arbeit verwendeten Biscatecholamidliganden; zur Nomenklatur siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Nomenklatur der Liganden und Komplexe.

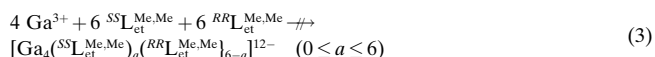
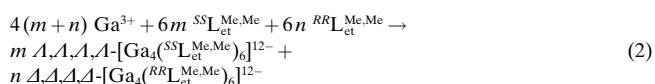
x	R	*	Ligand	Produkte
0	H	–	$L_{\text{et}}^{\text{H,H}}$	$A_4A-[Ga_2(L_{\text{et}}^{\text{H,H}})_3]_6^-/\Delta_4A-[Ga_2(L_{\text{et}}^{\text{H,H}})_3]_6^-$
0	Me	<i>S</i>	$SS_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$	$A_4A,A_4A-[Ga_4(SS_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_6]_{12}^-$
0	Me	<i>rac</i>	$rac_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$	$A_4A,A_4A-[Ga_4(SS_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_6]_{12}^-/\Delta_4A,A_4A-[Ga_4(RR_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_6]_{12}^-$
1	H	–	$L_{\text{pr}}^{\text{H,H}}$	$A_4A-[Ga_2(L_{\text{pr}}^{\text{H,H}})_3]_6^-/\Delta_4A-[Ga_2(L_{\text{pr}}^{\text{H,H}})_3]_6^-$
1	Me	<i>R</i>	$RR_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}}$	$A_4A-[Ga_2(RR_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}})_3]_6^-$
1	Me	<i>rac</i>	$rac_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}}$	$[Ga_2(RR_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}})_3]_6^- + [Ga_2(RR_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}})_2(SS_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}})]_6^- + [Ga_2(RR_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}})_3]_6^-$

$[\text{Ga}_2(\text{L})_3]^{6-}$ ($\text{L} = \text{L}_{\text{et}}^{\text{H,H}[11, 24]}$ $\text{L}_{\text{pr}}^{\text{H,H}[9, 25]}$ und ${}^{RR}\text{L}_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}[9]}$). Im Unterschied dazu entstanden mit ${}^{SS}\text{L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ und ${}^{rac}\text{L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ als Liganden 4:6-Komplexe [Gl. (1)], über die wir hier berichten



und die Strukturen aufweisen, die als „adamantanoide“^[19] oder als tetraedrische Cluster^[22] bezeichnet wurden.

Der $[\text{Ga}_4(\text{SSl}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_6]^{12-}$ -Komplex wurde im Festkörper und in Lösung charakterisiert; er entsteht stereospezifisch als tetraedrischer (*T*-symmetrischer) Cluster. Beeindruckend ist, daß bei Verwendung des Racemats des Liganden – und nicht etwa des enantiomerenreinen Liganden – ausschließlich ein Enantiomerenpaar homochiraler tetraedrischer Cluster entsteht [Gl. (2, 3)]. (Mit homochiral bezeichnen wir einen



Metallkomplex, der folgende Kriterien erfüllt: Jeder Ligand weist dieselbe Konfiguration auf, und alle Metallzentren sind identisch konfiguriert. Metallkomplexe, die nicht beide Kriterien erfüllen, bezeichnen wir als heterochiral.)

Bei der Reaktion von Ga^{3+} mit enantiomerenreinem $\text{SS}^{\text{Me,Me}}\text{L}_{\text{et}}$ im Verhältnis 2:3 entsteht ein einziger, hochsymmetrischer Metallkomplex (das ^1H -NMR-Spektrum des Pro-

dukts enthält nur einen Signalsatz). Dieser Komplex hat eine 4:6-Stöchiometrie und eine Tetraederstruktur, wobei jedes Metallzentrum Λ -konfiguriert ist: $\Lambda, \Lambda, \Lambda, \Lambda$ -[Ga₄(^{SS}L^{Me,Me}_{et})₆]¹²⁻. Im Kristall befindet sich das Zentrum des Anions von (Me₄N)₁₂[Ga₄(^{SS}L^{Me,Me}_{et})₆] · 42.5 H₂O auf einer *T*-symmetrischen Punktlage (Abb. 2). Eine dreizählige Achse verläuft durch jedes Metallzentrum und eine zweizählige durch jeden Liganden. Ein Drittel eines Metallzentrums und die Hälfte eines Liganden sind Teil der asymmetrischen Einheit. Die Λ -Konfiguration der vier Metallzentren ist durch die Konfiguration des enantiomerenreinen Liganden vorgegeben.^[26, 27] Gleiche Konfigurationen an jedem Metallzentrum führen zu einer molekularen Topologie, die insgesamt chiral ist. Eine derartige tetraedrische Topologie ist bereits von racemischen Metallkomplexen mit achiralen Liganden bekannt.^[18–19, 21] Auch ist eine achirale, *S*₄-symmetrische Form tetraedrischer Topologie mit zwei Λ - und zwei Δ -konfigurierten Metallzentren bekannt.^[20, 22]

Der hochsymmetrische Signalsatz des ¹H-NMR-Spektrums ist damit in Einklang, daß sich in Lösung stereospezifisch ein

einzigster tetraedrischer Cluster gebildet hat, der auch im Kristall vorliegt.^[28] Diese Stereospezifität ähnelt der, die bei der Bildung helicaler Metallkomplexe festgestellt wurde.^[5, 9, 13, 29–31] Der enantiomerenreine Ligand ^{RR}L^{Me,Me}_{pr} unterscheidet selektiv zwischen drei möglichen Diastereomeren (Λ, Λ ; Λ, Δ ; Δ, Δ) und bildet die linksgängige 2:3-Helix: Λ, Λ -[Ga₂(^{RR}L^{Me,Me}_{pr})₃]⁶⁻.^[9] Die stereospezifische Synthese von $\Lambda, \Lambda, \Lambda, \Lambda$ -[Ga₄(^{SS}L^{Me,Me}_{et})₆]¹²⁻ aus enantiomerenreinem ^{SS}L^{Me,Me}_{et} ist statistisch viermal weniger wahrscheinlich. Das erhaltene Isomer hätte an einer statistischen Mischung einen Anteil von 1/16, während Λ, Λ -[Ga₂(^{RR}L^{Me,Me}_{pr})₃]⁶⁻ 1/4 einer rein statistischen Mischung aus dreifach verbrückten 2:3-Komplexen ausmachen würde.

Große Unterschiede der Spezifität von L^{Me,Me}_{et} und L^{Me,Me}_{pr}-Liganden sind die Folge, wenn die Liganden nicht enantiomerenrein, sondern als Racemat eingesetzt werden. Racemisches ^{rac}L^{Me,Me}_{pr} führt zu einer Mischung diastereomerer Metallkomplexe (Tabelle 1),^[9] während mit ^{rac}L^{Me,Me}_{et} in Lösung nur ein Enantiomerenpaar homochiraler Isomere entsteht: $\Lambda, \Lambda, \Lambda, \Lambda$ -[Ga₄(^{SS}L^{Me,Me}_{et})₆]¹²⁻ und $\Delta, \Delta, \Delta, \Delta$ -[Ga₄(^{RR}L^{Me,Me}_{et})₆]¹²⁻

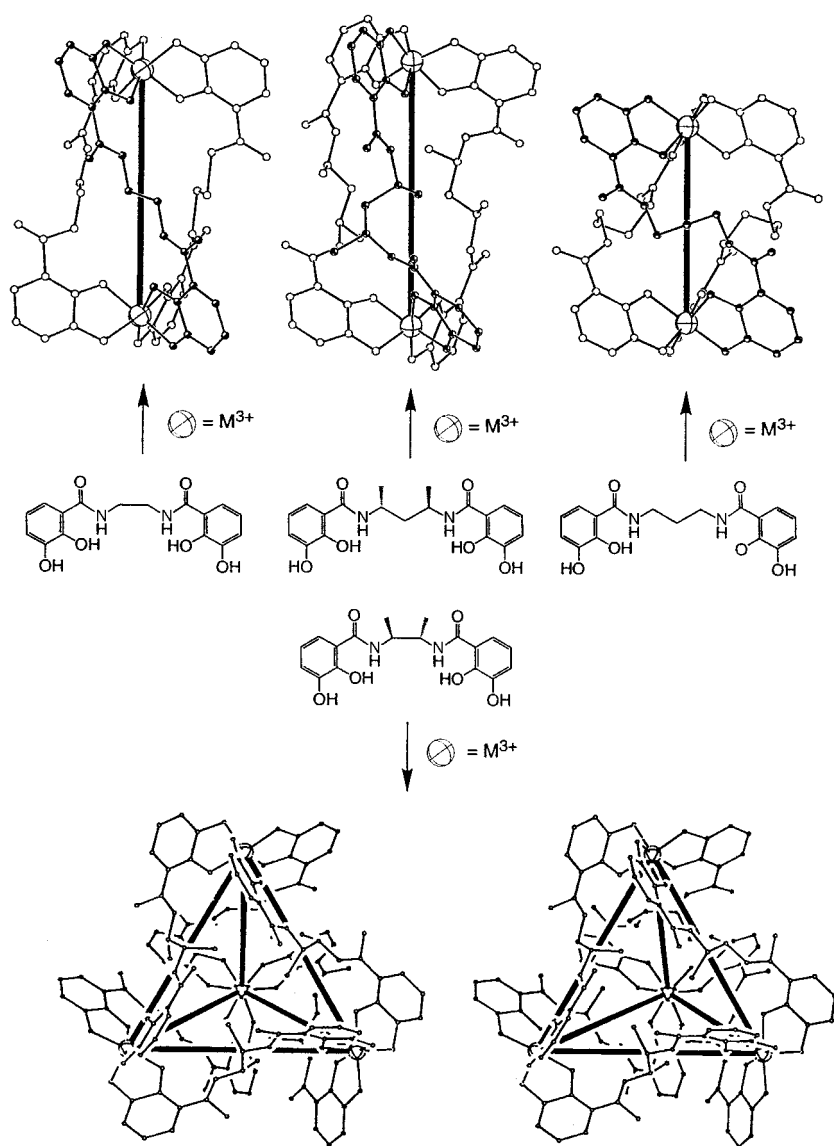


Abb. 2. ORTEP-Darstellungen der Strukturen der Komplexe, die mit den jeweiligen Liganden erhalten werden. Die Atome sind in Form idealisierter Kugeln dargestellt und die Metall-Metall-Verbindungsstellen durch dicke schwarze Striche gekennzeichnet. Während L^{H,H}_{et}, L^{H,H}_{pr} sowie ^{RR}L^{Me,Me}_{pr} helicaler 2:3-Metallkomplexe bilden (oben), führt die Synthese mit ^{SS}L^{Me,Me}_{et} zu einem tetraedrischen 4:6-Cluster (unten).

[Tabelle 1 und Gl. (2), (3)]. Dies wird dadurch belegt, daß das ^1H -NMR-Spektrum der aus $\text{rac-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ erhaltenen Metallkomplexe identisch mit dem von enantiomerenreinem $[\text{Ga}_4(\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_6]^{12-}$ ist. Bedingt durch ihre Chiralität ordnen sich die Liganden stereospezifisch und selbstselektiv in einem Gleichgewicht an. Dies erfordert eine sehr hohe Spezifität, da insgesamt 112 Isomere möglich sind, wenn man alle Kombinationen berücksichtigt, die mit vier verschiedenen Metallkonfigurationen sowie sechs Ligandenkonfigurationen und -orientierungen möglich sind.^[32] Das erhaltene Enantiomerenpaar macht einen Anteil von 2/1024 an der hypothetischen statistischen Mischung aus.^[33]

Untersuchungen von Ga^{3+} -Komplexen mit einfachen alkylverbrückten Biscatechol- und Biscatecholamidliganden lieferten keine Hinweise auf die Bildung eines $[\text{Ga}_{2n}(\text{L})_{3n}]^{6n-}$ -Komplexes mit $n \neq 1$ ^[9–11, 13–15]. Daher sollten die Faktoren untersucht werden, die die Stabilität des größeren $[\text{M}_4(\text{L})_6]$ -Komplexes mit $\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ erhöhen. Die konzeptionelle Modifizierung der bekannten $[\text{Ga}_2(\text{L}_{\text{et}}^{\text{H,H}})_3]^{6-}$ -Struktur^[24] ermöglicht eine einfache Konformationsanalyse des hypothetischen 2:3-Komplexes $[\text{Ga}_2(\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_3]^{6-}$, da sowohl $\text{L}_{\text{et}}^{\text{H,H}}$ als auch $\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ eine aus zwei Kohlenstoffatomen bestehende Brücke zwischen den Catecholamidgruppen aufweisen. Dieser Analyse nach bestehen ungünstige sterische Wechselwirkungen, die in $[\text{Ga}_4(\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_6]^{12-}$ nicht vorliegen. Im Stammkomplex $[\text{Ga}_2(\text{L}_{\text{et}}^{\text{H,H}})_3]^{6-}$ ist die Rotation um die Bindungen des Ligandenrückgrats stark eingeschränkt.^[11] Infolgedessen sollten die Torsionswinkel des Ligandenrückgrats von $[\text{Ga}_2(\text{L}_{\text{et}}^{\text{H,H}})_3]^{6-}$ beim hypothetischen $[\text{Ga}_2(\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_3]^{6-}$ im wesentlichen unverändert sein. Diese Torsionswinkel betragen 180° (N-C¹-C²-N, Abb. 3a), 120° (C-N-C¹-C², Abb. 3b), 240° (C-N-C¹-H¹, Abb. 3b) und 0° (C-N-C¹-H², Abb. 3b).

Mit diesen Einschränkungen läßt sich der hypothetische helicale Komplex $[\text{Ga}_2(\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_3]^{6-}$ leicht dadurch visualisieren, daß zwei Methylgruppen anstelle der beiden Atome H¹ oder H² eingeführt werden. Die Substitution beider H¹-Atome (Abb. 3c) führt zu der Konformation, die sterisch für die N-C¹-Bindung am günstigsten ist, während die Substitu-

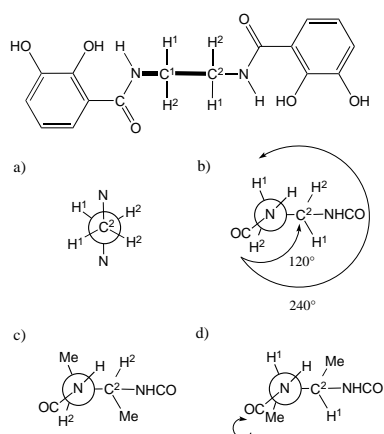


Abb. 3. a) Newman-Projektion entlang der C¹-C²-Bindung, die in der oben gezeigten Strukturformel fett dargestellt ist. In (b), (c) und (d) sind Projektionen entlang der N-C¹-Bindung gezeigt (ebenfalls fett dargestellt). a, b) Darstellung der Ligandenfragmente in der Struktur von $[\text{Ga}_2(\text{L}_{\text{et}}^{\text{H,H}})_3]^{6-}$ im Kristall. c, d) Die Modifizierung von $[\text{Ga}_2(\text{L}_{\text{et}}^{\text{H,H}})_3]^{6-}$ führt zum hypothetischen $[\text{Ga}_2(\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_3]^{6-}$ -Komplex.

tion der H²-Atome durch Methylgruppen (Abb. 3d) zur energiereichsten Konformation führt. Die Stabilitäten aller Konformationen korrelieren mit den Abständen zwischen den Amid-Carbonylsauerstoffatomen und den C²-Atomen einerseits sowie den Methylgruppen andererseits. Berechnungen zufolge beträgt der Energieunterschied zwischen den beiden Konformationen $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[34] Da $[\text{Ga}_2\text{L}_3]^{6-}$ -Komplexe sechs solcher N-C¹-Einheiten enthalten, sollten nach diesen Berechnungen Metallkomplexe, bei denen die H¹-Atome substituiert wurden, um 16 kcal mol^{-1} stabiler sein als die, bei denen die H²-Atome substituiert wurden. Dieser Energieunterschied reicht aus, daß quantitativ die ersteren Komplexe gebildet werden. Allerdings ist die Substitution der H¹-Atome im hypothetischen 2:3-Komplex nicht möglich, da Methylgruppen unterschiedlicher Liganden im Komplexinnern ungünstig miteinander wechselwirken würden. Infolgedessen würde doch die weniger stabile Konformation (Substitution von H²) entstehen, es würde also eine gespannte Konformation mit einem C-N-C¹-Me-Torsionswinkel nahe 0° vorliegen (Abb. 3c).

Das größere innere Volumen eines 4:6-Komplexes reicht aus, daß die Methylgruppen nach innen ausgerichtet sein können, ohne daß ungünstige Wechselwirkungen zwischen den Liganden auftreten. Demzufolge ist eine bevorzugte N-C¹-Konformation möglich – kristallographisch wurden zwei Konformationen bestimmt, deren Torsionswinkel 250° und 300° betragen. Auch führen die nach innen gerichteten Methylgruppen im $[\text{Ga}_4(\text{L})_6]^{12-}$ -Komplex zu einer zusätzlichen Stabilisierung gegenüber dem hypothetischen $[\text{Ga}_2(\text{L})_3]^{6-}$ -Komplex. In einem 4:6-Komplex sind die hydrophoben Methylgruppen alle im Hohlraum des Metallkomplexes angeordnet, während sie in einem 2:3-Komplex nach außen in das wäßrige Solvens ragen würden. An dieser einfachen Analyse werden zwei bedeutende Faktoren klar: Eine hinsichtlich der Torsionswinkel günstige Konformation und gut gepackte hydrophobe Baueinheiten – die Methylgruppen von $\text{L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ – führen zum $[\text{M}_4(\text{L})_6]$ -Komplex und nicht zu Komplexen des Typs $[\text{M}_2(\text{L})_3]$, wie sie mit dem Liganden $\text{L}_{\text{et}}^{\text{H,H}}$ entstehen, der keine Methylgruppen enthält.

Ein interessanter Unterschied zwischen $\Lambda, \Lambda, \Lambda, \Lambda$ - $[\text{Ga}_4(\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_6]^{12-}$ und dem zuvor beschriebenen Λ, Λ - $[\text{Ga}_2(\text{RR-L}_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}})_3]^{6-}$ besteht in der umgekehrten Beziehung zwischen der Konfiguration der Liganden und der des Metallzentrums [(S)- Λ gegenüber (R)- Λ]. Diese Umkehrung korreliert mit der Umkehrung der bevorzugten Anordnung der Methylgruppen in beiden Verbindungen. Im 4:6-Komplex sind sie nach innen gerichtet, im helicalen 2:3-Komplex hingegen nach außen,^[35] und folglich weisen die Metallzentren entgegengesetzte Konfigurationen auf.

Experimentelles

$\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ und $\text{rac-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$: Die Liganden wurden nach Literaturangaben^[36] durch die Reaktion eines aktivierten 2,3-Dimethoxybenzoesäurederivats mit dem Diamin (0.5 Äquiv.) und anschließendes Entschützen mit BBr_3 hergestellt. Die zur Synthese von $\text{rac-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ und $\text{SS-L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ verwendeten racemischen bzw. enantiomerenreinen Diamine wurden nach Literaturangaben hergestellt.^[26] ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 12.48$ (s, 2 H; OH), 9.17 (s, 2 H; OH), 8.50 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2 H; NH), 7.28 (pseudo-d, $J =$

8.1 Hz, 2 H; H_a), 6.90 (pseudo-d, $J = 7.7$ Hz; H_c), 6.68 (pseudo-t, $J = 7.9$ Hz, 2 H; H_b), 4.27 (m, 2 H; CHMe), 1.20 (d, $J = 6.3$ Hz, 6 H; CHMe). Fastatom-bombardment (FAB)-MS: $m/z = 361.1$ (ber.); 361.2 (gef.).

$K_{12}[Ga_4(^{SS}L_{et}^{Me,Me})_6]$ und $K_{12}[Ga_4(^{rac}L_{et}^{Me,Me})_6]$: Die Metallkomplexe wurden durch Umsetzen des Liganden (6 Äquiv.) mit $[Ga(acac)_3]$ (4 Äquiv.) und der Base (KOH oder R_4NOH , 12 Äquiv.) hergestellt (acac = Acetylacetonat). Das Lösungsmittel und entstandenes acacH wurden i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in H_2O gelöst und bei $85^\circ C$ äquilibriert, bis das folgende 1H -NMR-Spektrum erhalten werden konnte (≤ 3 h). 1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta = 6.87$ (pseudo-d, $J = 8.2$ Hz, 2 H; H_a), 6.44 (pseudo-d, $J = 7.4$ Hz; H_c), 6.30 (pseudo-t, $J = 7.8$ Hz, 2 H; H_b), 3.53 (m, 2 H; CHMe), 0.91 (d, $J = 6.2$ Hz, 6 H; CHMe).

Kristallstrukturanalyse von $(Me_4N)_{12}[Ga_4(^{SS}L_{et}^{Me,Me})_6] \cdot 42.5 H_2O$: Kristalle wurden durch Diffundieren von Aceton in eine Acetonitril/Wasser-Lösung erhalten. Mit 8192 Reflexen ($3^\circ < 2\theta < 46.5^\circ$) wurde die Elementarzelle bestimmt ($a = 35.3133(3)$ Å, $V = 44036.80$ Å³, $Z = 8$); die Auslöschungsregeln führten zu den kubischen Raumgruppen $F23$ (Nr. 196) und $F432$ (Nr. 209). Von insgesamt 51272 bei 117 K mit ω -Abtastung auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer (Graphit-monochromatisierte $MoK\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $3^\circ < 2\theta < 46.5^\circ$) aufgenommenen Reflexen waren 5275 unabhängig und führten zur Raumgruppe $F23$ (Nr. 196). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86). Viele Atome waren fehlgeordnet. Die Struktur wurde als orthogonaler Zwilling (50:50) in der Raumgruppe $F23$ angesehen, der sich unter Verwendung von Fehlernunungen leicht in der Raumgruppe $F432$ modellieren ließ. Diese Fehlernunungen wurden mit Hilfe starrer Gruppen mit verminderten Besetzungen modelliert. Die Gallium-, die koordinierenden Sauerstoff-, die Amidstickstoff- sowie die verbrückenden Kohlenstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Amidsauerstoffatome und gut geordnete Sauerstoffatome des Solvens wurden ebenfalls anisotrop verfeinert. Alle anderen Solvensatome wurden isotrop verfeinert, und starre Gruppen wurden mit jeweils einem isotropen Parameter verfeinert. Die Volle-Matrix-Verfeinerung von 137 Parametern, basierend auf Daten, die sich ausschließlich auf die Raumgruppe $F23$ bezogen ($3^\circ < 2\theta < 46.5^\circ$, 5275 Reflexe), konvergierte mit folgenden R -Werten: $R_1 = 0.088$ ($I > 4\sigma(I)$), 1470 Reflexe, davon 912 ausschließlich für $F432$), $wR_2 = 0.213$. Die absolute Konfiguration wurde anhand der des Liganden (S,S) zugeordnet.^[26, 27] Alle Berechnungen wurden mit dem teXsan-Programmpaket der Molecular Structure Corporation durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407967 angefordert werden.

Eingegangen am 29. September 1997 [Z10982]

Stichwörter: Chiralität • Gallium • Selbstorganisation

- [1] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 764–768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 703–706.
- [2] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1838–1840.
- [3] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1997**, 1323–1324.
- [4] F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, *Chem. Commun.* **1996**, 551–553.
- [5] C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1346–1348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1287–1289.
- [6] R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6540–6546.
- [7] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1530–1533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1490–1492.
- [8] D. Zurita, P. Baret, J.-L. Pierre, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1143–1146.
- [9] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1082–1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 996–998.
- [10] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2285–2287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2134–2137.
- [11] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2719–2720.

- [12] B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7221–7222.
- [13] M. Albrecht, *Synlett* **1996**, 565–567.
- [14] M. Albrecht, H. Röttle, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1264–1268.
- [15] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1299–1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1208–1210.
- [16] V. A. Grillo, E. J. Seddon, C. M. Grant, G. Aromí, J. C. Bollinger, K. Folting, G. Christou, *Chem. Commun.* **1997**, 1561–1562.
- [17] A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 15–19.
- [18] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 851–853.
- [19] R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 292–294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 311–314.
- [20] R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1223–1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1179–1182.
- [21] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Muther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1697–1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1621–1623.
- [22] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1166–1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1084–1086.
- [23] P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361–1362. Ein Gutachter wies darauf hin, daß der beschriebene 8:12-Komplex ein zweidimensionaler Ring ist und daß ein dreidimensionaler „molekularer 8:12-Würfel“ ebenfalls möglich ist.
- [24] Die in Lit.^[11] angegebene Kristallstruktur ist die von $(Et_4N)_6[Fe_2(L_{et}^{H,H})_3] \cdot 10H_2O$; die Struktur der Galliumverbindung ist dazu isomorph. Strukturdaten von $(Et_4N)_6[Ga_2(L_{et}^{H,H})_3] \cdot 10H_2O$: $P3_221$ (Nr. 154) oder $P3_21$ (Nr. 152), $a = 16.441(4)$, $c = 35.512(7)$ Å, $V = 8400(4)$ Å³, $Z = 3$, $R(R_w) = 0.073(0.069)$.
- [25] Nachdem wir erstmals über diesen Komplex berichtet hatten,^[9] konnte dessen Struktur im Kristall bestimmt werden. Strukturdaten von $(TMI)_3[Ga_2(L_{pr}^{H,H})_3] \cdot 14H_2O$: $R3c$ (Nr. 167), $a = 20.047(6)$, $c = 36.527(3)$ Å, $V = 12721(5)$ Å³, $Z = 6$, $R(R_w) = 6.1(5.6)$. TMI = Tetramethyldihydroimidazolinium.
- [26] F. H. Dickey, W. Fickett, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 944–951.
- [27] R. D. Gillard, *Tetrahedron* **1965**, 21, 503–506.
- [28] Ein einziger Signalsatz ist auch mit einer fluktuierenden Spezies in Einklang sowie mit einer weniger symmetrischen, deren Signale dieselben chemischen Verschiebungen aufweisen. Wegen der langen Zeiten, die zur Einstellung des Gleichgewichts, d. h. zum Entstehen des Komplexes, erforderlich sind und wegen des Fehlens von Fluktuation in $[Ga_2(L_{et}^{H,H})_3]^{6-}$ und $[Ga_2(L_{pr}^{H,H})_3]^{6-}$ ist ein fluktuierendes Verhalten auch hier unwahrscheinlich. Das Fehlen von Fluktuationen in $[Ga_2(L_{et}^{H,H})_3]^{6-}$ und $[Ga_2(L_{pr}^{H,H})_3]^{6-}$ wird an den Signalen diastereotoper Kerne in den 1H -NMR-Spektren dieser Komplexe deutlich. Signale diastereotoper Protonen sind in den Spektren von $[Ga_4(^{SS}L_{et}^{Me,Me})_6]^{12-}$ und in $[Ga_2(^{RR}L_{pr}^{Me,Me})_3]^{6-}$ nicht vorhanden, und wir gehen bei diesen Verbindungen nicht von diastereotopen Protonen aus. Auch das Vorhandensein einer weniger symmetrischen Verbindung ist unwahrscheinlich, da davon ausgegangen werden müßte, daß sich bei dieser die Methyl- und Methylenprotonen des Ligandenrückgrats in vielen unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden würden.
- [29] J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5880–5881.
- [30] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1843–1852.
- [31] R. W. Saalfrank, M. Decker, F. Hampel, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1309–1313.
- [32] Viele Kombinationen der beiden Enantiomere des Liganden sind möglich: $[Ga_4(^{SS}L_{et}^{Me,Me})_a(^{RR}L_{et}^{Me,Me})_{6-a}]^{12-}$ ($0 \leq a \leq 6$). Ist mehr als ein Enantiomer eines Liganden in einem Metallkomplex vorhanden ($2 \leq a \leq 4$), können die Liganden in vielen Orientierungen relativ zueinander angeordnet werden. (Eine Liste aller möglichen Isomere befindet sich in den Hintergrundinformationen im WWW.)

- [33] Andere Beispiele für Selbstselektivität bei Selbstanordnungen siehe: R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398; D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1508–1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1439–1442; M. A. Masood, E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *ibid.* **1998**, *110*, 974–977 bzw. **1998**, *37*, Nr. 7.
- [34] AM1-Berechnungen wurden unter Verwendung einer idealisierten Isopropylformamideinheit durchgeführt.
- [35] Die gegenüber der von $^{55}\text{I}^{\text{Me,Me}}_{\text{et}}$ um ein Kohlenstoffatom längere Brücke in $^{RR}\text{I}^{\text{Me,Me}}_{\text{pr}}$ bedingt einen zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad im Ligandenrückgrat. Dieser ermöglicht eine nach außen gerichtete Anordnung von Methylgruppen unter gleichzeitiger Beibehaltung eines günstigen C-N-C'-Me-Torsionswinkels. Dieser Rotationsfreiheitsgrad spielt wahrscheinlich auch eine bedeutende Rolle hinsichtlich der mangelnden Selektivität von racemischem $\text{I}^{\text{Me,Me}}_{\text{pr}}$.
- [36] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6115–6125.

Al-Atome gegen B₄-Tetraeder – eine überraschende Substitutionsmöglichkeit in den τ -Boriden $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ und $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$ **

Harald Hillebrecht* und Martin Ade

Die Festkörperchemie des Bors zeichnet sich durch ungewöhnliche Vielfalt aus, die hauptsächlich durch die Neigung des Bors zur homonuclearen Wechselwirkung und zur Bildung von Clustern bedingt ist.^[1] Isolierte Boratome werden normalerweise nur in metallreichen Boriden mit Verhältnissen M:B > 2 beobachtet. Hier bilden die dem kubischen Cr₂₃C₆-Typ (*Fm3m*, *cF112*^[2]) zuzuordnenden Phasen („ τ -Boride“) mit ca. 80 Verbindungen die mit Abstand größte Gruppe.^[3] Meist werden ternäre Verbindungen der Zusammensetzungen $\text{M}_{20}\text{M}'_3\text{B}_6$ oder $\text{M}_{21}\text{M}'_2\text{B}_6$ beobachtet, wobei die Mehrheitskomponente M häufig Ni oder Co ist, seltener Cr, Mn, Fe, Ru, Re oder Ir. Als Minderheitskomponente M' treten Hauptgruppenmetalle (Li, Mg, Al, Ga, In, Ge, Sn, Sb), Seltenerdmetalle (Er, Lu, Tm) oder ebenfalls Übergangsmetalle auf. Aber auch einige Carbide, Silicide,^[4] Germanide,^[4] Phosphide^[5] und binäre Boride (Fe_{23}B_6 ,^[6] Co_{23}B_6 ^[7]) konnten diesem Strukturtyp zugeordnet werden. Die Cha-

rakterisierung der τ -Boride erfolgte meist röntgenographisch mit Pulvermethoden. Untersuchungen an Einkristallen wurden bislang nur für $\text{Ni}_{20}\text{Li}_3\text{B}_6$ ^[8] und $\text{Co}_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$ ^[9] beschrieben.

Das System Ni/Al/B nimmt innerhalb der τ -Phasen eine Sonderstellung ein. Zunächst liegt eine ungewöhnlich große Variation der Gitterkonstanten vor, je nach Synthesetemperatur von 10.484 Å bis 10.552 Å (800 °C)^[10] oder von 10.48 Å bis 10.62 Å (1000 °C).^[11] Weiterhin ist die Variation der Gitterkonstanten mit einer beträchtlichen Phasenbreite bezüglich des Borgehaltes verbunden (10.48 Å: $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$; 10.62 Å: $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{12}$). Stadelmaier et al. vermuteten als Ursache für die Vergrößerung der Gitterkonstanten bei zunehmendem Borgehalt^[10] den für die Strukturchemie der Übergangsmetallboride außergewöhnlichen Ersatz von isolierten, quadratisch-antiprismatisch koordinierten Boratomen durch B₂-Paare. Zur eindeutigen Klärung der strukturellen Prinzipien für die Variation des Borgehaltes erfolgten daher Strukturanalysen auf der Basis von Einkristalldaten im gesamten Existenzbereich der τ -Phase.^[12] In Tabelle 1 ist ein Teil der Ergebnisse zusammengefasst. Die Zusammensetzungen wurden aus der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren erhalten und stehen in Einklang mit den jeweiligen Synthesebedingungen (siehe Experimentelles).

Tabelle 1. Ergebnisse der Strukturanalysen der τ -Boride im System Ni/Al/B: $\text{Ni}_{20+x}\text{Al}_{3-x}\text{B}_{6+8y}$ (Zusammensetzung aus Verfeinerung der Besetzungsfaktoren).

Zusammensetzung	Gitterkonstante	x	y
$\text{Ni}_{20.51(2)}\text{Al}_{2.49(2)}\text{B}_6$	10.4859(2)	0.51(2)	0 ^[a]
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$	10.5110(4)	0 ^[a]	0 ^[a]
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_{2.73(2)}\text{B}_{7.08(8)}$	10.5193(6)	0 ^[a]	0.13(2)
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_{2.40(4)}\text{B}_{8.4(2)}$	10.5689(2)	0 ^[a]	0.30(2)
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_{1.12(3)}\text{B}_{13.5(1)}$	10.5895(3)	0 ^[a]	0.94(2)
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_{1.19(3)}\text{B}_{13.2(1)}$	10.5922(6)	0 ^[a]	0.91(2)
$\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$	10.6167(3)	0 ^[a]	1 ^[a]

[a] Wert fixiert.

Bezogen auf den Cr₂₃C₆-Typ repräsentiert $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ eine ternäre Ordnungsvariante (Abb. 1). Die beiden Ni-Lagen bilden eine NaCl-analoge Anordnung von Ni₈-Würfeln (32f) und Ni₁₂-Kuboktaedern (48h). Die Al-Positionen befinden sich im Zentrum der Kuboktaeder (4a) und in vierfach überkappten Friauf-Polyedern (Abb. 2a), die dort entstehen, wo jeweils vier Dreiecksflächen der Kuboktaeder und vier Ecken der Würfel zusammentreffen (Lage 8c). Die Boratome (24e) sind quadratisch-antiprismatisch koordiniert und liegen jeweils zwischen den quadratischen Flächen von Kuboktaeder und Würfel. Ausgehend von $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ erklärt sich die Variation der Zusammensetzung durch zwei unterschiedliche Substitutionen der Al-Atome.

Bei zunehmendem Ni-Anteil wird ein Teil der Al-Atome auf der 4a-Lage durch Ni-Atome ersetzt: $\text{Ni}_{20+x}\text{Al}_{3-x}\text{B}_6$. Diese Art der Substitution ist bei τ -Boriden und τ -Carbiden sehr weit verbreitet.^[3] Da Nickel einen kleineren Atomradius hat (Al: 1.432 Å, Ni: 1.246 Å^[13]), führt dies auch zu einer kleineren Gitterkonstante. Für den von uns für einen Ein-

[*] Prof. Dr. H. Hillebrecht,^[+] Dr. M. Ade
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

[+] Neue Adresse:
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49) 0228-735660

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. Dr. G. Thiele (Freiburg) für Unterstützung.