

- c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1440; d) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1837; e) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1840; f) T. N. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8003; g) R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1317*; h) X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, R. E. Powers, K. N. Raymond, E. H. Wang, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1303.
- [4] a) B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221; b) M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5179.
- [5] Da eine Helix per Definition chiral ist, ist der Begriff „meso-Helicat“ ein Widerspruch in sich (Oxymoron), den wir darum nicht benutzen. Stattdessen sprechen wir von „meso-Komplex“ oder „Mesocat“.
- [6] a) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2134; b) M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 615.
- [7] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996.
- [8] J. Xu, K. N. Raymond, P. W. Durbin, B. Kullgren, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2606.
- [9] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Al}_2\text{L}_3] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$  ( $\text{Al}_2\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{18} \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $M_r = 1736.36$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 17.2348(1)$ ,  $b = 20.7011(3)$ ,  $c = 21.4044(3)$  Å,  $\beta = 91.742(1)$ °,  $V = 7633.1(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 132$  K,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.305$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.317$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 3112.00$ . Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.25 \times 0.17$  mm<sup>3</sup>. Datensammlung mit einem Siemens-SMART-Diffraktometer, ausgerüstet mit einem CCD-Flächendetektor ( $\theta = 46.5$ °),  $\omega$ -Scans, Graphitmonochromator, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Von den gemessenen 15974 Reflexen waren 5458 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.026$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXL-97) und gegen  $F^2$  verfeinert. Lorentz- und Polarisationskorrektur, Korrektur für anomale Dispersion, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm XPREP (Ellipsoid-Modell,  $T_{\text{max.}} = 0.909$ ,  $T_{\text{min.}} = 0.847$ ). Alle Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme derer des ungeordneten Lösungsmittels (Chloroform und Cyclohexan), wurden anisotrop verfeinert. Den H-Atomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen.  $R_1 = 0.0526$ ,  $wR_2 = 0.1361$  für 5458 Reflexe ( $I > 2.00\sigma(I)$ ) mit 526 Parametern; max./min. Restelektronendichte  $+0.433/-0.375$  e Å<sup>-3</sup> [10b].
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Ga}_6\text{L}_3] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{12}$  ( $\text{Ga}_2\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{18} \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $M_r = 1930.36$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 13.6579(2)$ ,  $b = 17.1346(3)$ ,  $c = 18.5746(1)$  Å,  $\alpha = 81.992(1)$ ,  $\beta = 78.198(1)$ ,  $\gamma = 78.201(1)$ °,  $V = 4143.47(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.581$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 143$  K,  $F(000) = 2028.00$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.114$  mm<sup>-1</sup>. Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.25 \times 0.10$  mm<sup>3</sup>. Datensammlung mit einem Siemens-SMART-Diffraktometer, ausgerüstet mit einem CCD-Flächendetektor ( $\theta = 46.5$ °),  $\omega$ -Scans, Graphitmonochromator, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Von den 17438 gemessenen Reflexen waren 11616 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.024$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXL-97) und gegen  $F^2$  verfeinert. Lorentz- und Polarisationskorrektur, Korrektur für anomale Dispersion, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm XPREP (Ellipsoid-Modell,  $T_{\text{max.}} = 0.868$ ,  $T_{\text{min.}} = 0.757$ ). Alle Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme derer des ungeordneten Lösungsmittels (Chloroform und Cyclohexan), wurden anisotrop verfeinert. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen.  $R_1 = 0.0599$ ,  $wR_2 = 0.1557$  für 11596 Reflexe ( $I > 2.00\sigma(I)$ ) mit 1066 Parametern; max./min. Restelektronendichte  $+0.878/-1.123$  e Å<sup>-3</sup>. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-118969 und -118970 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Die Abstände zwischen dem Sauerstoffatom des eingeschlossenen Wassermoleküls und den sechs endohedralem Sauerstoffatomen der bindenden Hydroxypyridinonat-Einheiten in  $[\text{Al}_2\text{L}_3]$  betragen 2.905(6), 2.905(6), 2.915(3), 2.915(3), 2.996(6) und 2.996(6) Å.
- [12] Ein Anteil von 1 % H<sub>2</sub>O in einer [D<sub>6</sub>]DMSO-Lösung entspricht einer Konzentration von ca. 0.5 M, im Vergleich zur Komplexbildung liegt Wasser also in großem Überschuss vor. Der hydratisierte Komplex, der ein Molekül Wasser als Gast benötigt, kann sich in dieser wasserhaltigen [D<sub>6</sub>]DMSO-Lösung leicht bilden.
- [13] Das Helicat/Mesocat-Verhältnis im Gleichgewicht wurde über die Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale (500 MHz) einer 1.0 mM Lösung der [M<sub>2</sub>L<sub>3</sub>]-Komplexe in [D<sub>6</sub>]DMSO bestimmt.
- [14] Durch nichtlineare Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde die Funktion (3) minimiert. Dabei waren  $w_i =$
- $$R = \sum_{i=1}^n w_i (y_{\text{beob.}} - y_{\text{ber.}})_i^2 \quad (3)$$
- $1/\sigma_i^2 = (1/0.06 y_i)^2$  und  $y_{\text{ber.}} = K_{\text{DMSO}}[\text{DMSO}] + K_{\text{Wasser}}[\text{D}_2\text{O}]$ .  $K_{\text{DMSO}}$  und  $K_{\text{Wasser}}$  sind, wie oben beschrieben, Funktionen der entsprechenden Größen  $\Delta H$  und  $\Delta S$ . Der gewichtete  $R_w$ -Faktor, der dem Ausdruck  $[R/(\sum w_i y_{\text{beob.}}^2)]^{1/2}$  entspricht, beträgt 0.0855. Die angegebenen Standardabweichungen stammen aus der Varianz-Kovarianz-Matrix.
- [15] a) R. C. Fay, T. S. Piper, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 348; b) J. R. Hutchison, J. G. Gordon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1004.
- [16] S. S. Eaton, G. R. Eaton, R. H. Holm, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1116.
- [17] Wenn man den [M<sub>2</sub>L<sub>3</sub>]-Komplex in Gegenwart des Liganden im Überschuss erhitzt, findet, wie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, kein Austausch zwischen freiem und gebundenem Ligand statt.

## Selbstaufbau eines dreidimensionalen $[\text{Ga}_6(\text{L}^2)_6]$ -„Zylinders“\*\*

Darren W. Johnson, Jide Xu, Rolf W. Saalfrank\* und Kenneth N. Raymond\*

Zahlreiche, attraktive Beispiele für supramolekulare, hochsymmetrische Metall-Ligand-Cluster sind bekannt.<sup>[1-5]</sup> Typisch für sie ist, daß sie aus zweizählig-symmetrischen Liganden und sorgfältig ausgewählten Metallionen durch Selbstaufbau entstehen. Dagegen gibt es weit weniger Beispiele für  $T$ -symmetrische  $[\text{M}_x\text{L}_y]$ -Cluster, die einen dreizählig-symmetrischen Liganden enthalten.<sup>[6-10]</sup>  $[\text{M}_6\text{L}_6]$ -Ringe und

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Fax: (+49) 9131-852-1155

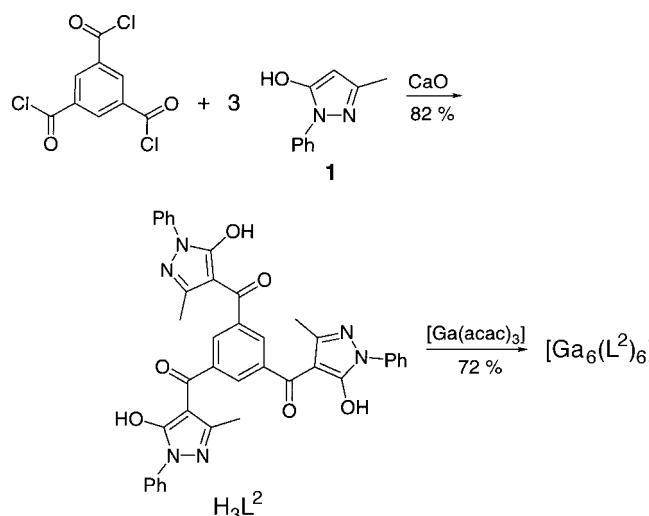
Prof. Dr. K. N. Raymond, D. W. Johnson, Dr. J. Xu  
Department of Chemistry, University of California  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
Fax: (+1) 510-486-1460  
E-mail: raymond@socrates.berkeley.edu

[\*\*] Coordination Number Incommensurate Cluster Formation, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-9709621; INT-9603212) und von der NATO (SRG951516) gefördert. Wir danken Dr. F. J. Hollander und Dr. D. L. Caulder für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse, Dr. A. J. Terpin für hilfreiche Diskussionen und Prof. C. Brückner für seine Unterstützung bei den Molecular-modeling-Studien. – 11. Mitteilung: Lit. [30].

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

deren höhere Homologe wurden ausgehend von Triethanolamin synthetisiert.<sup>[11]</sup> Fujita und Mitarbeiter haben starre  $C_3$ -symmetrische Liganden sowohl zum Aufbau von  $[M_6L_4]$ -Metallamakrocyclen<sup>[12]</sup> als auch eines käfigartigen  $[M_3L_2]$ -Komplexes<sup>[13]</sup> eingesetzt.

Über den rationalen Entwurf von Synthesen zum Aufbau symmetrischer Metall-Ligand-Cluster haben wir berichtet.<sup>[14]</sup> Ein Beispiel hierfür ist der tetraedrische  $(HNEt_3)_8[Ti_4(L^1)_4]$ -Cluster, der einen dreizählig-symmetrischen, dreifach zweizähnigen Catecholamid-Baustein enthält.<sup>[6]</sup> Im Verlauf unserer Bemühungen, diese Methode zum Aufbau von  $[M_4L_4]$ -Tetraederstrukturen zu verallgemeinern, synthetisierten wir den starren, dreizählig-symmetrischen, dreifach zweizähnigen Pyrazolonliganden  $H_3L^2$  (Schema 1).



Schema 1. Synthese des Metall-Ligand-„Zylinders“  $[Ga_6(L^2)_6]$ .

Im folgenden beschreiben wir einen  $[Ga_6(L^2)_6]$ -„Zylinder“ mit idealisierter  $D_3$ -Symmetrie, der zufällig entstanden war. Bei dem Zylinder, der aus dreizählig-symmetrischen Liganden aufgebaut ist, handelt es sich um eine neuartige Form von Metall-Ligand-Clustern.

Die gut bekannten Pyrazolonliganden wurden vor kurzem zum Selbstaufbau von  $M_2L_3$ -Helicaten, die Lanthan(III)-Ionen enthalten, eingesetzt.<sup>[15–18]</sup> In Schema 1 ist die Synthese des dreizählig-symmetrischen, Tris- $\beta$ -Diketon-Liganden  $H_3L^2$  beschrieben. Der  $C_3$ -symmetrische Ligand entsteht in hohen Ausbeuten bei der Umsetzung von 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on **1** mit 1,3,5-Benzoltricarbonyltrichlorid und Calciumoxid in Dioxan bei 85 °C unter Inertgas.  $H_3L^2$  reagiert mit einer Vielzahl von Acetylacetonaten unter Bildung hochsymmetrischer, dreidimensionaler Metall-Ligand-Cluster.<sup>[19]</sup>

Beispielsweise erhielten wir bei der Umsetzung von  $H_3L^2$  mit  $[Ga(acac)_3]$  ( $acac =$  Acetylacetonat) in DMSO bei 90 °C nach 16 Stunden einen mikrokristallinen Niederschlag. Laut Elementaranalyse handelt es sich bei dem erhaltenen Produkt um einen Cluster der Zusammensetzung  $[Ga_n(L^2)_n]$ , der auf den ersten Blick für ein hochsymmetrisches Molekül ein zu komplexes  $^1H$ -NMR-Spektrum lieferte. Bei einem Metall-

Ligand-Cluster mit  $T$ -Molekülsymmetrie (z.B. einem mit  $[Ga_4(L^2)_4]$ -Stöchiometrie) sind alle vier Liganden äquivalent, und man erwartet daher nur einen Satz von Signalen, die gegenüber denen des freien Liganden verschoben sind.<sup>[6, 20]</sup>

Zu unserer Überraschung beobachteten wir aber eine Verdreibachung sowohl der  $^1H$ - als auch der  $^{13}C$ -NMR-Signale (Abbildung 1). Dies deutete darauf hin, daß jeder der drei Arme des Liganden ( $L^2$ )<sup>3–</sup> sich von den anderen unterscheidet

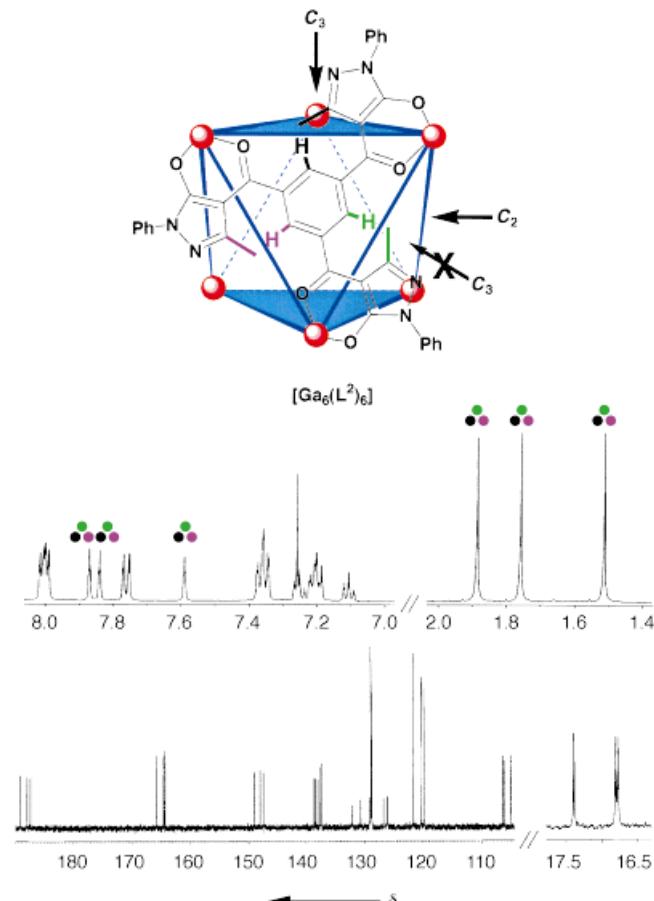


Abbildung 1.  $^1H$ - (oben) und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (unten) von  $[Ga_6(L^2)_6]$  in  $CDCl_3$ . Die Spektren zeigen die Verdreibachung der Ligandsignale bei der Komplexbildung. Die gut aufgelösten je drei Signale der unterschiedlichen Methyl- und Phenylprotonen sind durch farbige Markierungen hervorgehoben.

und daher die  $C_3$ -Symmetrie des Liganden durch die Metallkomplexbildung aufgehoben wird. Keines der Isomere eines Tetraeders (d.h. mit  $S_4$ - oder  $C_3$ -Symmetrie) würde ein Spektrum wie das gemessene liefern.<sup>[21, 22]</sup> Außerdem entspricht das Molekülion im Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum ( $m/z$  4472.4) einem Komplex der Zusammensetzung  $[Ga_6(L^2)_6]$ .<sup>[23]</sup>

Die sechskeinige Struktur (Abbildung 1) steht im Einklang sowohl mit der überraschenden Zusammensetzung, die FAB-massenspektroskopisch ermittelt wurde, als auch mit den komplizierten NMR-Spektren. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren des  $[Ga_6(L^2)_6]$ -Komplexes in  $CDCl_3$  zeigen für die komplexbundenen Liganden in bezug auf den freien Liganden eine Verdreibachung aller Signale. Beispielsweise

stammen die drei Singulette (Abbildung 1, dargestellt in Schwarz, Violett und Grün) zwischen 7.5 und 8 ppm von den Phenylprotonen des 1,3,5-trisubstituierten Phenylkerns. In dem Strukturvorschlag für den  $[Ga_6(L^2)_6]$ -Komplex führen die  $C_3$ -Achse und die dazu senkrechten  $C_2$ -Achsen der  $D_3$ -Punktgruppe die sechs Liganden durch Symmetrieroberungen ineinander über (Abbildung 1). Es verläuft jedoch keine  $C_3$ -Achse durch das Ligandenzentrum. Folglich sind die drei Ligandarme nicht identisch.

Zum zweifelsfreien Beweis einer zylindrischen Form des Komplexes wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, die ergab, daß der Komplex  $[Ga_6(L^2)_6]$  im Kristall als ein Metall-Ligand-„Zylinder“ in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle vorliegt (Abbildung 2).<sup>[24]</sup> Obwohl das Molekül keine kristallographische Symmetrie

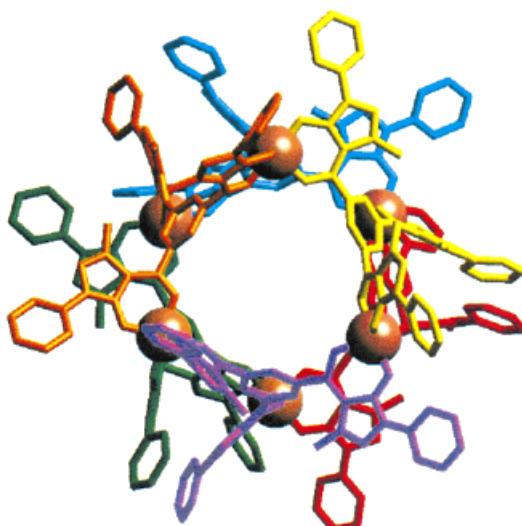


Abbildung 2. Struktur von  $[Ga_6(L^2)_6]$  im Kristall (Ansicht entlang der pseudo- $C_3$ -Achse). Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde jeder Ligand in einer anderen Farbe dargestellt; die Galliumionen sind als hellbraune Kugeln wiedergegeben.

aufweist, hat es bei idealisierender Betrachtung  $D_3$ -Molekülsymmetrie.<sup>[25]</sup> Die Galliumatome definieren ein verzerrtes trigonales Antiprisma, in dem die sechs Liganden die äquatorialen Flächen des Zylinders bilden, wobei die Deck- und die Grundfläche unbesetzt bleiben. Das Antiprisma ist entlang der pseudo- $C_3$ -Achse gestaucht. Die Ga-Ga-Abstände an den Deck- und Bodenflächen betragen zwischen 9.71 und 9.95 Å (Mittelwert 9.82 Å). Dagegen liegen die Ga-Ga-Abstände zwischen Deck- und Bodenfläche im Bereich von 8.62 bis 8.94 Å (Mittelwert 8.78 Å). Daher sind die unbesetzten Deck- und Boden-Dreiecksflächen größer als die mit Liganden besetzten Äquator-Dreiecksflächen. Der Abstand zwischen Boden- und Deckfläche beträgt 6.70 Å (Abbildung 3), während der mittlere Abstand zweier gegenüberliegender Äquator-Dreiecke des Antiprismas 7.88 Å beträgt. Der mittlere Verdrillungswinkel des trigonalen Antiprismas beträgt 36.2°; ein ideales trigonales Antiprisma hätte einen Verdrillungswinkel von 60°, ein trigonales Prisma einen von 0°.

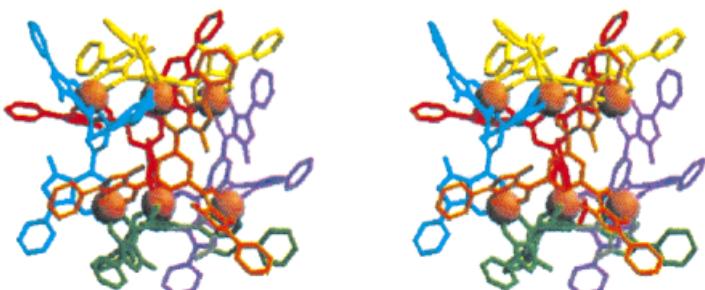


Abbildung 3. Stereoansicht der Struktur von  $[Ga_6(L^2)_6]$  entlang der pseudo- $C_2$ -Achse des Clusters. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde jeder Ligand in einer anderen Farbe dargestellt; die Galliumionen sind als hellbraune Kugeln wiedergegeben.

Das Produkt liegt sowohl im Festkörper als auch in Lösung als Racemat aus homochiralen ( $\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta$  bzw.  $\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda$ ), sechskernigen Clustern vor. Man beobachtet im Rahmen der NMR-Zeitskala zwischen –40 und 120 °C keinerlei Umwandlung in die verschiedenen anderen Isomere. Möglicherweise ist eine Umwandlung der einzelnen Spezies wegen der starken chiralen Kopplung zwischen den Metallzentren langsam. Dies ist Gegenstand weiterer umfassender Untersuchungen.<sup>[22, 26, 27]</sup>

Molecular-modeling-Studien<sup>[28]</sup> zufolge sollte der Ligand ( $L^2$ )<sup>3-</sup> auch tetraedrische  $[M_4L_4]$ -Cluster bilden können, obwohl in diesem Falle die Metallzentren näher (8.5 Å) beieinander liegen würden als bei einem Zylinder (9.82 Å) und dadurch die Methylgruppen an den Pyrazolringen in enge Nachbarschaft zu den Phenylzentren geraten würden. Demzufolge ist eine zylindrische Struktur enthalpisch, eine tetraedrische Struktur dagegen entropisch begünstigt. Wir untersuchen gegenwärtig analoge Liganden mit dem Ziel, geräumigere „Zylinder“ oder Tetraeder aufzubauen, um so die relative Bedeutung dieser thermodynamischen Kräfte zu bestimmen.

Wir haben hier die Entstehung des neuen zylindrischen  $[Ga_6(L^2)_6]$ -Metal-Ligand-Clusters beschrieben, den wir beim Versuch, tetraedrische  $[M_4L_4]$ -Chelate zu synthetisieren, zufällig entdeckt haben. Der  $[Ga_6(L^2)_6]$ -Komplex wurde vollständig, unter anderem auch röntgenographisch charakterisiert. Der „Zylinder“ weist eine Tasche auf, deren Größe der von Cyclodextrinen ähnelt. Dies läßt eine interessante Wirt-Gast-Chemie erwarten, wie wir sie bei Verbindungen fanden, über die wir kürzlich berichtet haben.<sup>[20, 29–31]</sup>

### Experimentelles

Allgemeines: Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Chemikalien so eingesetzt, wie sie von Aldrich bezogen wurden. Die Synthese von  $H_3L^2$  ist in den Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag beschrieben. Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-DRX-500-Spektrometer aufgenommen. Die Massenspektren und Elementaranalysen (CHN) wurden in der Service-Abteilung des College of Chemistry, University of California, Berkeley, angefertigt.

$[Ga_6(L^2)_6]$ : Man tropft eine Lösung von Gallium(III)-acetylacetonat (0.37 g, 1 mmol) in DMSO (10 mL) zu einer Suspension von  $H_3L^2 \cdot H_2O$  (0.73 g, 1.05 mmol) in DMSO (30 mL) und röhrt das Reaktionsgemisch unter Stickstoff 16 h bei 90 °C. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit DMSO gewaschen und ca. 14 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Nach 2 d erhält man aus DMF für eine röntgenographische Kristallstruktur-

analyse geeignete, rote Kristallblöcke (Ausbeute 72 %):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.51$  (s, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 7.12 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.22 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.22 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.27 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.37 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.38 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.78 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.86 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 8.02 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 8.03 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.77$ , 16.80, 17.38, 104.89, 106.02, 106.30, 119.87, 120.34, 121.68, 126.10, 126.21, 126.76, 128.78, 128.91, 128.92, 129.09, 130.67, 132.06, 137.39, 137.42, 137.55, 137.99, 138.37, 138.60, 147.40, 148.02, 148.91, 164.22, 164.47, 165.66, 187.30, 187.92, 189.12; Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z$  (Nitrobenzylalkohol(NBA)-Matrix): ber. für  $[\text{Ga}_6(\text{L}^2)_6\text{H}]^+$ : 4472.4, gef.: 4474; ber. für  $[\text{Ga}_6(\text{L}^2)_6\text{H}_2]^{2+}$ : 2236.7, gef.: 2237; Elementaranalyse (%: Kristalle aus  $\text{CHCl}_3/\text{Pentan}$ ): ber. für  $[\text{Ga}_6(\text{L}^2)_6] \cdot 4\text{C}_5\text{H}_{12}$ : C 64.64, H 4.81, N 10.28; gef.: C 64.55, H 4.82, N 10.21.

Eingegangen am 12. April 1999 [Z13275]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2882–2885

**Stichwörter:** Clusterverbindungen • Gallium • Käfigverbindungen • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, zit. Lit.
- [2] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185, zit. Lit.; „Ligand and Metal Control of Self-Assembly in Supramolecular Chemistry“: R. W. Saalfrank, B. Demleitner in *Perspectives in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. P. Sauvage), Vol. 5 (*Transition Metals in Supramolecular Chemistry*), WILEY-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1–51, zit. Lit.
- [3] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005, zit. Lit.
- [4] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502, zit. Lit.
- [5] B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *11*, 1707, zit. Lit.
- [6] C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1837.
- [7] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469.
- [8] A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, P. Thornton, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1443.
- [9] P. J. Stang, B. Olenyuk, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *Organometallics* **1997**, *16*, 3094.
- [10] S. L. James, M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, *21*, 2323.
- [11] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482.
- [12] M. Fujita, S. Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2082.
- [13] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649.
- [14] K. N. Raymond, D. L. Caulder, R. E. Powers, T. Beissel, M. Meyer, B. Kersting, *Proc. of the 40th Robert A. Welch Found. on Chem. Res.* **1996**, *40*, 115.
- [15] L. Yang, R. Yang, *Polyhedron* **1995**, *14*, 507.
- [16] B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1668.
- [17] X. C. Dong, F. C. Liu, Y. L. Zhao, *Acta Chim. Sin. Engl. Ed.* **1983**, *41*, 848.
- [18] J. Xu, S. Petoud, C. Brückner, **1999**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] Daneben wurden zahlreiche Cluster mit V, Fe, Ga, In, Th und La synthetisiert. Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung von  $[\text{Ga}_6(\text{L}^2)_6]$ , der ersten vollständig charakterisierten Verbindung dieser Systeme. Zu Einzelheiten der entsprechenden Lanthan- und Thoriumcluster siehe: J. Xu, K. N. Raymond, **1999**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] D. L. Caulder, R. E. Powers, T. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1840.
- [21] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084.
- [22] T. Beissel, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4200.
- [23] Im Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum tritt ein intensitätsschwaches Signal auf, das einer  $[\text{Ga}_6(\text{L}^2)_6]$ -Spezies zugeordnet werden kann. Diese Stöchiometrie würde man für einen tetraedrischen Cluster erwarten. Es gibt jedoch keinen zusätzlichen (NMR-spektroskopischen oder dünnenschichtchromatographischen) Hinweis auf die Existenz einer derartigen Verbindung in Lösung. Wir vermuten daher, daß es sich hier vielmehr um ein Fragment handelt, das erst im Massenspektrometer entstanden ist.
- [24] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Ga}_6(\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_6)] \cdot 13.5\text{ DMF} \cdot 3.5\text{ H}_2\text{O} \cdot x\text{ Lösungsmittel}$ : Messung auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Flächenzähler;<sup>[32]</sup> Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.10 \times 0.08$  mm;  $T = -132^\circ\text{C}$ ; Graphitmonochromator,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å); monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 24.8178(3)$ ,  $b = 39.0554(7)$ ,  $c = 31.3024(5)$  Å,  $\beta = 93.721^\circ$ ,  $V = 30277(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.601$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 11146$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.192$  Mg m $^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 37.9^\circ$ . Zahl der gemessenen Reflexe 79223, Zahl der unabhängigen Reflexe 23948 ( $R_{\text{int.}} = 0.1412$ ).  $R_1 = 0.139$  für 12941 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  (12941 Friedel-unabhängige Daten, 2070 Parameter, 1706 Restraints,  $2.04^\circ < 2\theta < 37.9^\circ$ );  $wR_2 = 0.3613$  und GOF = 1.768 für alle 23948 Daten; max./min. Restelektronendichte  $+1.176/-0.663$  e Å $^{-3}$  (der größte Differenzpeak entspricht dem Untergrund in der Nähe von stark fehlgeordneten Solvensmolekülen). Einzelheiten zur Fehlordnung der Struktur können den Hintergrundinformationen entnommen werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-117432“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB1 2EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [25] Den Röntgenstrukturdaten für den analogen  $[\text{In}_6(\text{L}^2)_6]$ -Cluster zu folge kristallisiert dieses Molekül in der Raumgruppe  $P3$  und ist kristallographisch bedingt  $C_3$ -symmetrisch. Über Einzelheiten hierzu werden wir an anderer Stelle berichten.
- [26] J. Xu, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *XXIII. International Symposium on Macrocyclic Chemistry* **1998**, PSA-55.
- [27] A. J. Terpin, D. W. Johnson, M. Ziegler, K. N. Raymond, **1999**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [28] CAChe Version 4.0, Oxford Molecular Group, Inc., USA, **1997**. Für die Galliumionen wurde eine feste Koordinationsgeometrie angenommen. Zur Geometrieminimierung der Struktur wurden MM3-Kraftfeld-Parameter verwendet.
- [29] T. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8003.
- [30] M. Scherer, D. L. Caulder, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1587.
- [31] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621.
- [32] SMART Area Detector Software Package, V4.050, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, **1995**.