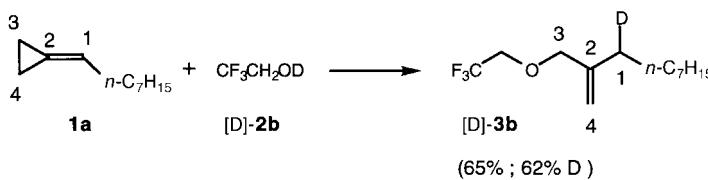


1 mit **4** würde dann in einer Addition ähnlich der Markovnikov-Reaktion zum Alkylpalladiumkomplex **5** führen, aus dem durch Öffnen der distalen Bindung im Cyclopropanring und Umlagerung die π -Allylpalladium-Verbindung **6** entstünde. Reduktive Eliminierung von Pd^0 aus **6** würde **3** liefern und den Katalysator regenerieren.

Die vorgeschlagene Addition und Bindungsspaltung sind mit den Mechanismen der palladiumkatalysierten Hydrocarbonierung^[1c] und Hydroaminierung^[2f] von Methylencyclopropanen in Einklang. Gestützt wird der hier vorgeschlagenen Mechanismus für die Hydroalkoxylierung durch die Reaktion von deuteriertem Trifluorethanol [D]-**2b** mit **1a** (Schema 4): Unter den gleichen Bedingungen wie oben ergab die Umsetzung [D]-**3b** in 65% Ausbeute und mit einem Deuteriumgehalt an C1 von 62%. Andere Kohlenstoffatome von **1a** wurden nicht deuteriert. Dieses Ergebnis spricht für die Hydropalladierung nach Markovnikov und den Bruch der distalen Bindung im Cyclopropanring.



Schema 4. Reaktion des Methylencyclopropanes **1a** mit deuteriertem Trifluorethanol [D]-**2b**. Reaktionsbedingungen siehe Schema 1.

Die hier beschriebene palladiumkatalysierte Addition von Alkoholen an Methylencyclopropane ist durch einen Bruch der distalen Bindung im Dreiring charakterisiert und verläuft daher hochregioselektiv. Sie unterscheidet sich erheblich von der palladiumkatalysierten Hydrostannylierung^[8] und der rhodiumkatalysierten Hydrosilylierung^[9] bei denen ein Bruch der proximalen Bindung erfolgt. Die hohe Regioselektivität und die Vielfalt an Alkoholen, die für die Hydroalkoxylierung von Methylencyclopropanen eingesetzt werden können, machen diese Reaktion zu einer vielseitigen Methode in der organischen Synthese.

Eingegangen am 18. Mai 1999 [Z13437]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3365–3367

Stichwörter: Allylether · C-C-Kupplungen · Hydroalkoxylierungen · Methylencyclopropane · Palladium

- [1] a) Y. Yamamoto, U. Radhakrishnan, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 199–207, zit. Lit.; b) S. Kamijo, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1747; c) N. Tsukada, A. Shibuya, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8123.
- [2] a) M. Al-Masum, M. Meguro, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6071; b) M. Meguro, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5421; c) L. Besson, J. Goré, B. Cazes, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3857; d) R. W. Armbruster, M. M. Morgan, J. L. Schmidt, C. M. Lau, R. M. Riley, D. L. Zabrowski, H. A. Dieck, *Organometallics* **1986**, *5*, 234; e) U. Radhakrishnan, M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1037; f) I. Nakamura, H. Itagaki, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6458; g) L. B. Wolf, K. C. M. F. Tjen, F. P. J. T. Rutjes, H. Hiemstra, H. E. Schoemaker, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5081.
- [3] a) M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3809; b) D. Rose, H. Lepper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 473; c) B. M.

Trost, W. Brieden, K. H. Baringhaus, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1335; d) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2230; e) C. Lambert, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5323.

- [4] a) S. Kamijo, M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 691; b) M. Julia, M. Nel, L. Saussine, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, C17.

[5] a) E. J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6793; b) H. Yagi, E. Tanaka, H. Ishiwatari, M. Hidai, Y. Uchida, *Synthesis* **1977**, 334; c) D. R. Coulson, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1483.

[6] Y. Inoue, Y. Ohtsuka, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3345.

[7] $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ reagierte mit Phenol zum Komplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{H})(\text{OPh})]\cdot\text{PhOH}$, der isoliert und eindeutig charakterisiert wurde: a) D. Braga, D. Sabatino, C. Di Bugno, P. Leoni, M. Pasquali, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, C46; b) C. Di Bugno, M. Pasquali, P. Leoni, P. Sabatino, D. Braga, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1390.

[8] M. Lautens, C. Meyer, A. Lorenz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10676.

[9] A. G. Bessmertnykh, K. K. Blinov, Y. K. Grishin, N. A. Donskaya, E. V. Tveritinova, N. M. Yur'eva, I. P. Beletskaya, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6069.

Ga₂₂[Si(SiMe₃)₃]₈: der größte metallatomzentrierte neutrale Metallcluster im Bereich der Hauptgruppenelemente**

Andreas Schnepf, Edgar Weckert, Gerald Linti und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Reinhart Ahlrichs zum 60. Geburtstag gewidmet

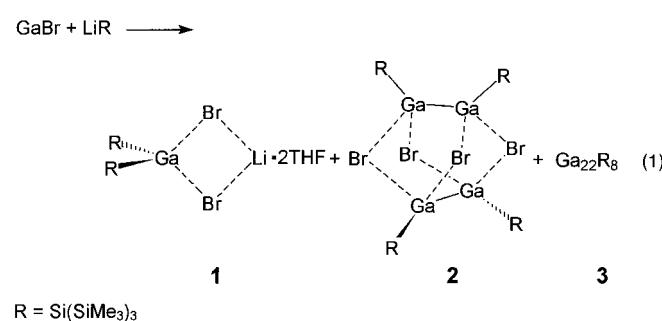
Metallatomcluster waren bis vor kurzem weitgehend auf den Bereich der Übergangsmetalle beschränkt.^[1] Mit der Herstellung eines Al₇₇-Clusters,^[2] des bislang größten Metallatomclusters, der röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde, haben wir einen neuen Weg zur Synthese derartiger Verbindungen aufgezeigt.^[3] Dabei gehen wir von metastabilen AlX/GaX-Lösungen (X = Cl, Br, I) aus, die bereits unter milden Bedingungen in das jeweilige Metall und das entsprechende Trihalogenid disproportionieren (z. B.: 3 GaBr → 2 Ga + GaBr₃).^[4] Durch Substitution des Halogenides mit geeigneten Liganden kann dieser Prozeß jedoch verzögert werden, so daß Metallatomclusterverbindungen als Zwischenstufen auf dem Weg zur Metallbildung abgefangen und zum Teil sogar kristallisiert werden können. Da die Herstellung der erforderlichen metastabilen Subhalogenidlösungen mit erheblichem apparativen Aufwand verbunden

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Schnepf, Priv.-Doz. Dr. G. Linti
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de
Priv.-Doz. Dr. E. Weckert
Institut für Kristallographie der Universität (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. Köppe danken wir für die Unterstützung bei den quantenchemischen Rechnungen und B. Pilawa für die Aufnahme des ESR-Spektrums.

ist,^[5] wurde diese Methode bisher nur in unserer Arbeitsgruppe angewendet. Die erzielten Erfolge bei der Herstellung ungewöhnlicher Spezies lassen jedoch für die Zukunft eine weitere Verbreitung dieser Technik erwarten. Heute berichten wir über einen Galliumcluster, in dem ein zentrales Galliumatom die sogar für „echte“ Metalle ungewöhnliche Koordinationszahl 13 einnimmt.

Nach der gemeinsamen Kondensation von nur bei hohen Temperaturen (ca. 1000 °C) und niedrigen Drücken (ca. 10⁻² mbar) thermodynamisch stabilem molekularem GaBr mit einem Toluol/THF-Lösungsmittelgemisch bei -196 °C erhält man beim Erwärmen auf -78 °C eine metastabile GaBr-Lösung, die bereits ab -20 °C in Gallium und GaBr₃ disproportioniert. Wird diese Lösung bei -78 °C mit in Toluol gelöstem Tris(trimethylsilyl)silyllithium (Hypersilyllithium) zur Reaktion gebracht, so bildet sich beim langsamem Erwärmen eine zunächst dunkelrote, später dunkelbraune bis fast schwarze, bei Raumtemperatur stabile Lösung [Gl. (1)].



Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum erhält man durch Extraktion des verbleibenden Feststoffes mit Pentan eine dunkelrotbraune Lösung, aus der zunächst farblose Kristalle von **1** ausfallen. Neben diesem Produkt der Oxidation der ursprünglichen Ga¹-Spezies wird unter bestimmten Umständen auch **2** als zweites Oxidationsprodukt beobachtet,^[6] welches isostrukturell zum entsprechenden Chlor-Derivat [GaClSi(SiMe₃)₃]₄^[7] ist. Nach Abtrennung der oxidierten Spezies **1** und **2** sollten folglich noch reduzierte, metallreiche Spezies isoliert werden können, in denen Gallium eine Oxidationszahl <1 aufweist. Durch Einengen des Pentanextraktes lässt sich tatsächlich mit **3** eine solche Verbindung in Form schwarzer, würfel- bis stäbchenförmiger Kristalle erhalten, deren ESR-Spektrum auf eine diamagnetische Verbindung schließen ließ. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Der Galliumkern des Clusters lässt sich dabei wie folgt beschreiben: Ein zentrales Galliumatom wird in großem Abstand (Mittelwert 294.2 pm) von 13 weiteren Galliumatomen umgeben. Die Dreiehnerschale, innerhalb der die Galliumatome einen mittleren Abstand von 286.7 pm aufweisen, zeigt dabei eine große Ähnlichkeit zur kuboktaedrischen Koordination (Koordinationszahl 12) von Metallen (M₃-M₆-M₃), wobei hier eine der M₃-Dreiecksflächen durch eine Ga₄-Vierecksfläche ersetzt wird (Abbildung 2).

Durch diese Variation bilden sich in der Dreiehnerschale acht Vierecksflächen, von denen jede durch ein ligandenträgendes Galliumatom in einem mittleren Abstand von 267.3 pm überkappt wird. Diese acht äußeren Galliumatome

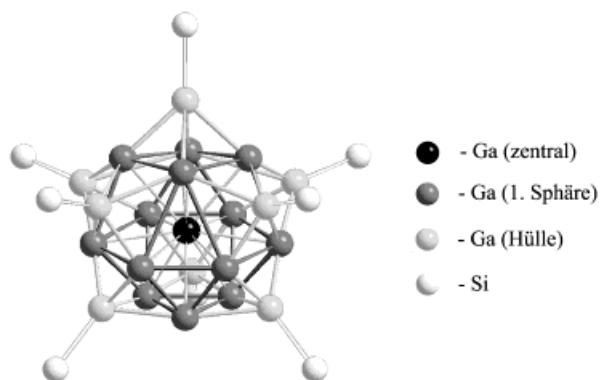


Abbildung 1. Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **3**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Trimethylsilylgruppen weggelassen. Mittelwerte der Bindungslängen [pm] in den einzelnen Bereichen von **3**: Ga (zentral)-Ga (1. Sphäre) 294.2(5), Ga-Ga (innerhalb der 1. Sphäre) 286.7(7), Ga (1. Sphäre)-Ga (Hülle) 267.3(6), Ga (Hülle)-Si 242.6(5).

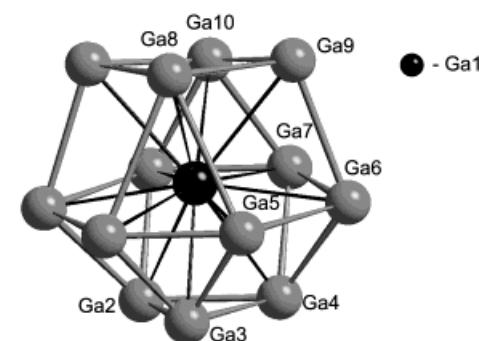


Abbildung 2. Erste Koordinationssphäre mit Zentralatom aus **3**: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ga1-Ga5 284.3(3), Ga1-Ga10 291.1(5), Ga1-Ga6 297.6(2), Ga1-Ga9 308.3(4), Ga1-Ga8 312.9(2), Ga9-Ga8 289.1(6), Ga9-Ga6 294.9(5), Ga8-Ga5 336.1(6), Ga6-Ga7 301.6(8), Ga6-Ga5 290.0(7), Ga6-Ga4 272.2(5), Ga4-Ga3 275.5(5); Ga2-Ga3-Ga4 60.9(2), Ga3-Ga5-Ga8 114.5(1), Ga5-Ga6-Ga7 114.2(1), Ga4-Ga6-Ga9 118.5(2), Ga8-Ga9-Ga10 90.3(1).

bilden ein leicht verzerrtes quadratisches Antiprisma (Abbildung 3), wobei die acht Hypersilylreste eine geschlossene Ligandenhülle um den Galliumkern aus 22 Atomen bilden. Diese vollständige Abschirmung des Metallkerns dürfte im wesentlichen der Grund für die ungewöhnliche Koordinationszahl 13 sein, denn eine kuboktaedrische Anordnung mit

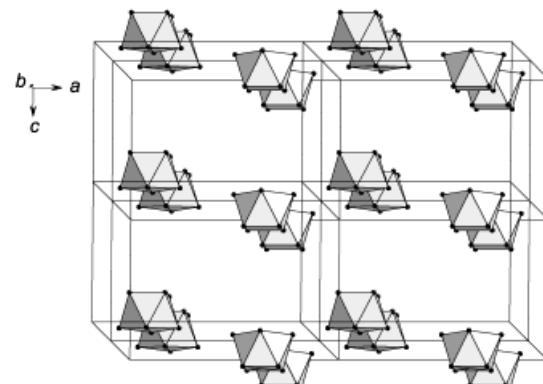


Abbildung 3. Anordnung der Ga₂₂-Einheiten im Kristall. Abgebildet sind die äußeren acht Galliumatome in Polyederdarstellung.

sechs Vierecksflächen würde nur eine unvollständige Umhüllung mit sechs Liganden erlauben.

Neben der rein sterisch begründeten Argumentation zur Struktur des Ga_{22} -Clusters, lässt sich auch eine elektronische ins Feld führen. So ergaben orientierende Dichtfunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen für Ga_{22}^{8+} ^[8] daß die 20 tiefliegenden Valenz-Molekülorbitale so zu energetisch gleichen Gruppen angeordnet sind, daß sie mit dem Jellium-Modell^[9] beschrieben werden können. Einen ersten Hinweis auf eine derartige elektronische Stabilisierung liefert bereits eine einfache Abzählung der Valenzelektronen; zählt man die acht äußeren Galliumatome als Ga^1 , so ergibt sich eine Gesamtzahl von 58 Elektronen ($14 \times 3 + 8 \times 2 = 58$), d.h., es resultiert ein „stabiler“ Jellium-Zustand.^[10]

Besonders bemerkenswert an **3** ist das zentrale Galliumatom, welches hier zu einer „metallischen“ Koordination von 13 weiteren Galliumatomen mit verständlicherweise großen Abständen „gezwungen“ wird, obwohl Gallium im elementaren Zustand eine eher nichtmetallische Koordination bevorzugt (Koordinationszahl: 6 + 1 (275 pm, 245 pm) in α -Gallium).

Somit geben die Struktur und die Bildung von **3** einen Hinweis darauf, daß Gallium auch eine bisher nicht gefundene metallische Struktur mit hoher Koordinationszahl einnehmen könnte. Wie bereits für den Al_{77} -Cluster ausführlich diskutiert wurde,^[2] weisen auch in **3** die Ga-Atome von innen nach außen unterschiedliche geometrische Umgebungen auf, und folglich sind auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften zu erwarten, so daß den inneren Galliumatomen ein mehr metallischer, den äußeren ein mehr molekularer Charakter (2e-2c-Bindungen) zugeschrieben werden muß. Die Verkürzung der Ga-Ga-Abstände in Richtung vom Zentrum zur Hülle ist chemisch plausibel; dennoch wurde nach unserer Kenntnis ein derartiger Trend bisher bei den wenigen strukturell bekannten Übergangsmetallatomclustern (z.B. $\text{Au}_{39}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{14}\text{Cl}_2$ ^[11]) nicht gefunden oder diskutiert.

Im Kristall ordnen sich die Ga_{22} -Einheiten zu einer verzerrt kubisch primitiven Struktur an, in der die entstehenden „Würfel“ aus Ga_{22} -Clustern so gegeneinander verkippt sind, daß sich gewellte Schichten bilden (Abbildung 3).

Nachdem das Synthesepotential von GaX - und AlX -Lösungen besonders durch die Bildung eines Al_{77} - sowie jetzt eines Ga_{22} -Clusters aufgezeigt werden konnte, möchten wir in Zukunft durch Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden versuchen, maßgeschneidert weitere derartige Clusterspezies zu erhalten. Außerdem soll durch verbesserte Synthesebedingungen versucht werden, die Ausbeute an derartigen Verbindungen zu steigern, damit physikalische Messungen (z.B. der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität) an den Kristallen von **3**, in denen jede Ga_{22} -Einheit von 32 Si-Atomen und 72 Methylgruppen umgeben ist, durchgeführt werden können.

Experimentelles

In einen 250-mL-Rundkolben werden 1 g $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiLi} \cdot 2\text{THF}$ (2.5 mmol, 1 Äquiv.) in 20 mL Toluol vorgelegt. Zu dieser Lösung werden bei -78°C 9.2 mL einer 0.3 M GaBr -Lösung in Toluol/THF (2.76 mmol, 1.1 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird danach langsam auf Raumtempera-

tur erwärmt, dabei wird die Lösung dunkelrot bis schwarz. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt, und die Reaktionsprodukte werden mit Pentan extrahiert. Aus dem dunkelbraunen Pentanextrakt fallen zunächst farblose Kristalle der Verbindung **1** aus. Nach dem Abfiltrieren dieser Kristalle und weiterem Einengen des Pentanextrakts erhält man schwarze Kristalle von **3** (ca. 30 mg, 10%).

1: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = 0.54$ (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = 5.07$ (CH_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = -6.65$; MS (70 eV): m/z (%): 644 (3, $M^+ - \text{LiBr} \cdot 2\text{THF}$), 629 (19, $M^+ - \text{LiBr} \cdot 2\text{THF} - \text{CH}_3$), 316 (100, $\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$).

2: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = 0.421$ (s), 0.472 (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = 4.394$ (CH_3), 4.679 (CH_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = -7.94$ (3 Si), -123.08 (1 Si); MS (70 eV): m/z (%): 1335 (4, $M^+ - \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), 1320 (2, $M^+ - \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3 - \text{CH}_3$), 1262 (2, $\text{Ga}_4\text{Br}_3(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_3$), 715 (5, $\text{Ga}_2\text{Br}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$), 316 (100, $\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$).

Die Strukturen von **1–3** wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxtl (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen).

Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{GaBr}_2\text{Si}_6\text{LiO}_2\text{C}_{26}\text{H}_{70}$, $M_r = 710.42$. Kristallabmessungen $0.73 \times 0.36 \times 0.15$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/c$, $a = 13.595(3)$, $b = 17.070(3)$, $c = 20.687(4)$ Å, $\alpha = 104.69(3)^\circ$, $V = 4643.7(16)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.270$ g cm $^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 2.541$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max.}} = 50.04^\circ$, 8186 gemessene Reflexe, 8186 unabhängige Reflexe, Absorptionskorrektur: semiempirisch (min./max. Transmission 0.3517/0.5328), $R_1 = 0.0635$, $wR_2 = 0.1381$. Stoe-Stadi4-Diffraktometer (Mo $_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, 150 K).

Kristallstrukturdaten von **2**: $\text{GaBrSi}_4\text{C}_9\text{H}_{27}$, $M_r = 397.30$. Kristallabmessungen $0.2 \times 0.57 \times 1.15$ mm, tetragonal, Raumgruppe $P\bar{4}2(1)c$, $a = 18.018(3)$, $b = 18.018(3)$, $c = 14.481(3)$ Å, $V = 4701.3(14)$ Å 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.123$ g cm $^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 3.056$ cm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 8252 gemessene Reflexe, 2954 unabhängige Reflexe, Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.344/0.553), $R_1 = 0.0486$, $wR_2 = 0.1405$. Stoe-Stadi4-Diffraktometer (Mo $_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, 150 K).

Kristallstrukturdaten von **3**: $\text{Ga}_{22}\text{Si}_{32}\text{C}_{72}\text{H}_{216}$, $M_r = 3515.17$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.4 \times 0.6$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnmm$, $a = 23.741(3)$, $b = 24.557(2)$, $c = 15.9999(12)$ Å, $V = 9328.1(14)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.252$ g cm $^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 3.347$ cm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max.}} = 44.80^\circ$, 37953 gemessene Reflexe, 6333 unabhängige Reflexe, Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.25142/0.34044), $R_1 = 0.0716$, $wR_2 = 0.2371$. Stoe-IPDS-Diffraktometer (Mo $_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, 200 K).

Die Strukturverfeinerung von **3** ergibt, daß der innere Ga_{14} -Kern in zwei ineinander gestellten Orientierungen vorliegt (Verteilung 50:50), welche sich durch eine Spiegelebene ineinander überführen lassen. Diese Fehlordnung erscheint plausibel, bedenkt man, daß die Ga_8R_8 -Hülle (quadatisch antiprismatisch) eine höhere Symmetrie aufweist als der Ga_{14} -Kern, so daß es innerhalb der Hülle für den Ga_{14} -Kern zwei Lagen (Ga_{14+} , Ga_{14-}) gibt, die im Mittel zu einer 50:50-Fehlordnung führen. Auch die Strukturanalyse in Raumgruppen niedrigerer Symmetrie ($P2(1)mn$, $Pm2(1)n$, $P2(1)2(1)2$ und Pn) führte jeweils zu derselben Fehlordnung, so daß die Interpretation schlüssig erscheint. Die Fehlordnung scheint jedoch nicht vollkommen statistisch zu sein, da bei genauer Analyse der Meßdaten zusätzliche Reflexe geringer Intensität, in denen ca. 10% der Gesamtintensität lokalisiert ist, gefunden werden. Unter Annahme einer Überstruktur würde dies zu einer Versiebenfachung der c -Achse ($c = 111.95$ Å) führen. Da jedoch unter dieser Annahme ganze Netzebenen im reziproken Raum keine messbare Intensität zeigen würden, läßt sich nicht entscheiden, ob es sich hier um eine Überstruktur oder vielleicht um eine inkomensurabile Modulation in Richtung c handelt. Eine genauere Betrachtung dieses Sachverhalts ist mit den gegebenen experimentellen Möglichkeiten nicht möglich. Daher wurde die Struktur vorerst in der kleinen Zelle mit $c = 15.999$ Å als fehlgeordnete Struktur verfeinert. Es ist zu erwarten, daß dieses Ergebnis der gemittelten Struktur entspricht. In zukünftigen Untersuchungen soll geklärt werden, welches Phänomen sich hinter den zusätzlichen Reflexen verbirgt.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-125675 (**1**), -125676 (**2**) und -125677 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten

können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 22. Juni 1999 [Z13599]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381–3383

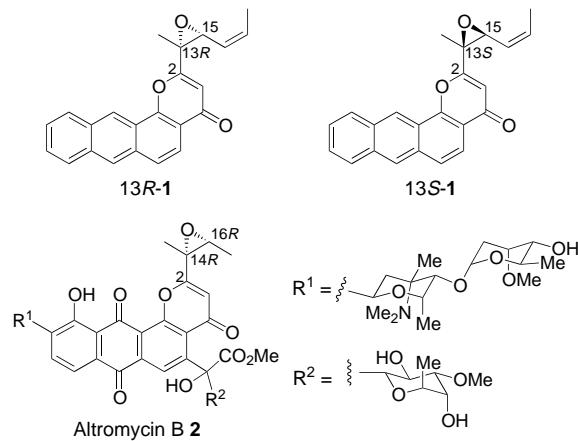
Stichwörter: Cluster · Gallium · Jellium-Modell · Metall-Metall-Wechselwirkungen

- [1] a) *Clusters and Colloides* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**; b) D. M. P. Mingos, *Structure and Bonding 87, Structural and Electronic Paradigms in Cluster Chemistry*, Springer, Berlin, **1997**.
- [2] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [3] Vor kurzem wurde von Wiberg et al. für einen In_{12} -Cluster auch eine andere Herstellungsmethode vorgestellt: N. Wiberg, T. Blanc, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839.
- [4] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [5] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [6] Zur Kristallisation des dimeren Digallans wird der Pentanextrakt zur Trockne eingeengt und anschließend in Heptan aufgenommen. Aus dem Heptanextrakt erhält man das dimere Digallan in Form farbloser Stäbchen.
- [7] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 550.
- [8] Um einen Einblick in die elektronische Struktur von **3** zu erhalten, wurde eine quantenchemische DFT-Rechnung zur Modellverbindung $Ga_{22}(SiH_3)_8$ durchgeführt. Die berechneten Strukturparameter entsprechen im wesentlichen denen der Kristallstrukturanalyse. Die Abstände des zentralen Galliumatoms zu den umgebenden 13 Galliumatomen der ersten Koordinationssphäre betragen im Mittel 302.7 pm, der HOMO-LUMO-Abstand ist 1.32 eV. Um einen Überblick in die Orbitalabfolge des Clusterkerns zu erhalten, wurde eine DFT-Rechnung für Ga_{22}^{8+} (mit der Geometrie der Galliumatome in $Ga_{22}(SiH_3)_8$) durchgeführt. Die Abfolge der Orbitalenergien lässt sich zumindest mit den ersten vier Niveaus (d.h. 40 der 58 Elektronen) des Jellium-Modells in Einklang bringen (–9.5 (entspricht s), –38.1 bis –37.9 (entspricht p), –36.4 bis –34.6 (entspricht s+d), –33.9 bis –31.0 (entspricht f+p), –30.8 bis –29.5 eV). Diese RI-DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm paket TURBOMOLE unter Verwendung des BP86-Funktionalen und SV(P)-Basisätzen durchgeführt.^[12] Dabei wurde für $Ga_{22}(SiH_3)_8$ die parallelisierte Programmversion auf der IBM-SP2-Workstation des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe verwendet.
- [9] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. deHeer, W. Saunders, M. Y. Chan, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2124.
- [10] Andere Abzählregeln, wie sie sonst erfolgreich in der Clusterchemie angewendet werden, scheinen bei der Beschreibung von **3** nicht hilfreich zu sein, obwohl der Ga_{22} -Cluster der ursprünglich von Cotton^[13] vorgeschlagenen Definition eines Metallatomclusters besonders nahe kommt, da in **3** den 70 Ga-Ga-Bindungen nur 8 Ga-Si-Bindungen, d.h. Ga-Ligand-Wechselwirkungen gegenüberstehen. Dies bedeutet somit, daß die Eigenschaften des Clusterkerns weitgehend von den Metall-Metall-Bindungen bestimmt werden, denen von Anfang an das Hauptinteresse in der Clusterchemie galt.
- [11] B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2743.
- [12] a) TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) Parallelversion von TURBOMOLE für IBM SP2: M. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746; c) Funktional BP86: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822; d) RI-DFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [13] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *389*.

Spezifische Alkylierung von Guanin, das einer Ausbuchtung von einem Nucleotid gegenüberliegt: eine chemische Sonde für DNA-Ausbuchtungen

Kazuhiko Nakatani,* Akimitsu Okamoto und Isao Saito*

Wechselwirkungen zwischen Wirkstoffen und DNA an Ausbuchtungen von Nucleotiden (nucleotide bulges) wurden intensiv untersucht, weil die Stabilisierung solcher Strukturen durch Intercalatoren für die Zunahme von Rasterverschiebungsmutationen in der DNA verantwortlich gemacht wird.^[1] Außerdem wurde nachgewiesen, daß an RNA-Ausbuchtungen gebundene Wirkstoffe die Bindung des Tat-Proteins an die *trans*-aktivierende Region (TAR) verhindern.^[2] Chemische Modifikationen von DNA- und RNA-Ausbuchtungen durch intercalierende und spaltende Agentien finden vorwiegend in der Nähe der Ausbuchtung statt; dies liegt daran, daß sich Intercalationskomplexe am Ort der Ausbuchtung leichter bilden als am Bindungsort des Wirkstoffs.^[3, 4] Wir berichten hier, daß der chirale, DNA-alkylierende Intercalator **13R-1** ein bemerkenswerter Wirkstoff ist, der spezifisch einer Ausbuchtung gegenüberliegendes Guanin (G) alkyliert und deshalb als chemische Sonde für den Nachweis einer Ausbuchtung eingesetzt werden kann.



Das DNA-alkylierende Agens **1**^[5, 6] wurde als Aglycon-Modell von Altromycin B **2** entworfen.^[7] Dieses Pluramycin-Antibioticum^[8] „fädeln“ sich zwischen die DNA-Basenpaare „ein“ und alkyliert Guanin an der Position N7 durch den elektrophilen Angriff des Epoxids.^[9] Wir haben kürzlich berichtet, daß das Enantiomer mit einer 13S-Epoxideinheit in einer 5'-GG3'-Sequenz mit hoher Selektivität den 5'-Guaninrest alkyliert, während das 13R-1-Enantiomer nur eine sehr geringe Reaktivität aufweist.^[5] Durch Molecular-

[*] Prof. Dr. K. Nakatani, Prof. Dr. I. Saito, Dr. A. Okamoto
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Faculty of Engineering, Kyoto University
und
CREST, Japan Science and Technology Corporation
Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-5676
E-mail: nakatani@sbchem.kyoto-u.ac.jp
saito@sbchem.kyoto-u.ac.jp