

- 2108–2110; R. Pr  t  t, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 337–339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 323–325; D. S. Clyne, Y. C. Mermet-Bouvier, N. Nomura, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7601–7611; D. Enders, R. Peters, J. Runsink, J. W. Bats, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1863–1866.
- [5] C. H. Heathcock in *Modern Synthetic Methods 1992* (Hrsg.: R. Scheffold), VCH/VCH, Basel/Weinheim, **1992**, S. 1–102 zit. Lit.
- [6] J.-C. Fiaud, J.-L. Malleron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1159–1160; B.   kermark, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, C41–C43.
- [7] E. Negishi, H. Matsushita, S. Chatterjee, R. A. John, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3188–3190.
- [8] a) B. M. Trost, E. Keinan, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2591–2594; b) B. M. Trost, C. R. Self, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 468–473.
- [9] B. M. Trost, G. M. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6759–6760.
- [10] U. Kazmaier, F. L. Zumpe, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1572–1574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1468–1470.
- [11] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253–266.
- [12] Die Phosphane **5a**, **5c**, **5d** sind im Handel erhältlich. Zur Herstellung von **5b** siehe: S. Hillebrand, J. Bruckmann, C. Kr  ger, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 75–78.
- [13] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654.
- [14] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-138291“ 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).
- [15] E. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 731–737.
- [16] Das Verhältnis von (*E*)-**8** zu (*Z*)-**8** wurde durch Umwandlung in die Silylenolether bei –78   C bestimmt. a) 7:93; b) 96:4.
- [17] Ausgehend von einem *E:Z*-Gemisch von 7:93 veränderte sich das Verhältnis zu 55:45.
- [18] S. J. Blarer, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1637–1654; (*R*)-**12**: [α]_D²⁰ = –8.6; (*S*)-**12** (Rohprodukt), hergestellt aus **6a**: [α]_D²⁰ = 6.8.
- [19] [Eu(hfc)₃] = Tris[3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-hydroxybutyliden)-D-campherato]europium (Aldrich).

Wasserstoffbrücken-gebundene Analoga von Cavitanden**

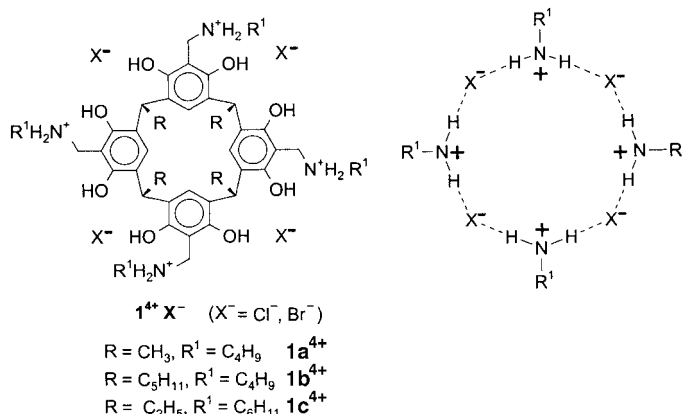
Alexander Shivanyuk,* Thomas P. Spaniol,
Kari Rissanen, Erkki Kolehmainen und Volker Böhmer

Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken werden häufig genutzt, um selbstorganisierte Strukturen zu entwerfen, die zu

- [*] Dr. A. Shivanyuk, Prof. Dr. K. Rissanen, Dr. E. Kolehmainen
Department of Chemistry, University of Jyväskylä
P.O. Box 35, 40351 Jyväskylä (Finnland)
Fax: (+358) 142602-501
E-mail: shivan@jyu.fi
- Dr. T. P. Spaniol
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Fachbereich Chemie und Pharmazie, Johannes-Gutenberg-Universität
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
- Dr. V. Böhmer
Abteilung Lehramt Chemie
Fachbereich Chemie und Pharmazie, Johannes-Gutenberg-Universität
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
- [**] Wir danken Herrn R. Kauppinen für seine Hilfe bei den NMR-Messungen. Diese Arbeit wurde von der Finnischen Akademie unterstützt.

molekularen Einschlüssen fähig sind.^[1] Intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Harnstoff-Funktionen sind insbesondere für die Stabilität von dimeren Calixaren-Kapseln verantwortlich,^[2] während der langsame Gastaustausch in selbstfaltenden Cavplexen durch einen Kranz intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen Amidgruppen verursacht wird.^[3]

Hier beschreiben wir einen neuen Typ selbstorganisierter, konkaver Strukturen **1**⁴⁺·4X[–], bei dem der flache Sockel eines Resorcarens an dessen weitem Rand durch eine



cyclische Anordnung von jeweils vier über Wasserstoffbrücken gebundenen Halogenid- und Ammoniumionen ausgedehnt wird. Wir zeigen, dass **1**⁴⁺·4Cl[–], im Unterschied zu **1**⁴⁺·4Br[–], in CDCl₃ bestimmte Alkohole über Wasserstoffbrücken binden und in den π-basischen Hohlraum des Resorcarens einschließen kann.

Die Kondensation von Resorcarenen^[4] mit primären Aminen und Formaldehyd liefert die entsprechenden Tetrabenzoxazin-Derivative.^[5] Die anschließende Spaltung der Benzoxazin-Ringe mit HCl oder HBr (*n*-Butanol, 80   C) liefert die Tetraammoniumsalze **1**⁴⁺·4X[–] (X[–] = Cl[–],^[6] Br[–]) in 80–90 % Ausbeute.

Einkristalle von **1a**⁴⁺·4Cl[–] wurden aus MeCN/CH₂Cl₂ erhalten.^[7] Im Kristall nimmt **1a**⁴⁺ eine leicht verzerrte Cone-Konformation ein (Abbildung 1), die durch vier intramolekulare O–H    O–H-Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Das Stickstoffatom jeder Ammoniumgruppe bildet zwei Wasserstoffbrücken zu benachbarten Anionen, was zu einem sechzehngliedrigen Cl[–]    H–N⁺–H    Cl[–]-Ring oberhalb des weiten Randes des Resorcaren-Moleküls führt. Zusätzlich findet man zwei Wasserstoffbrücken zwischen den Chloridionen und den Resorcin-Hydroxygruppen innerhalb einer **1a**⁴⁺·4Cl[–] Einheit, während zwei weitere Hydroxygruppen Wasserstoffbrücken mit Chloridionen benachbarter **1a**⁴⁺·4Cl[–]-Komplexe bilden. Die **1a**⁴⁺·4Cl[–]-Struktur hat einen Hohlraum von 8.4 × 8.3 × 5.3   ³, in dem ein Acetonitril-Molekül eingeschlossen ist. Die Abstände zwischen dem Stickstoffatom des Acetonitrils (N105) und zwei Stickstoffatomen benachbarter Ammoniumgruppen (N101, N104) sind recht klein (Abbildung 1), vermutlich auf Grund von Ion-Dipol-Wechselwirkungen oder/und schwachen Wasserstoffbrücken zwischen Wirt- und Gastmolekül. Der flache Hohlraum des Resorcarens wird so durch die cyclische Anordnung

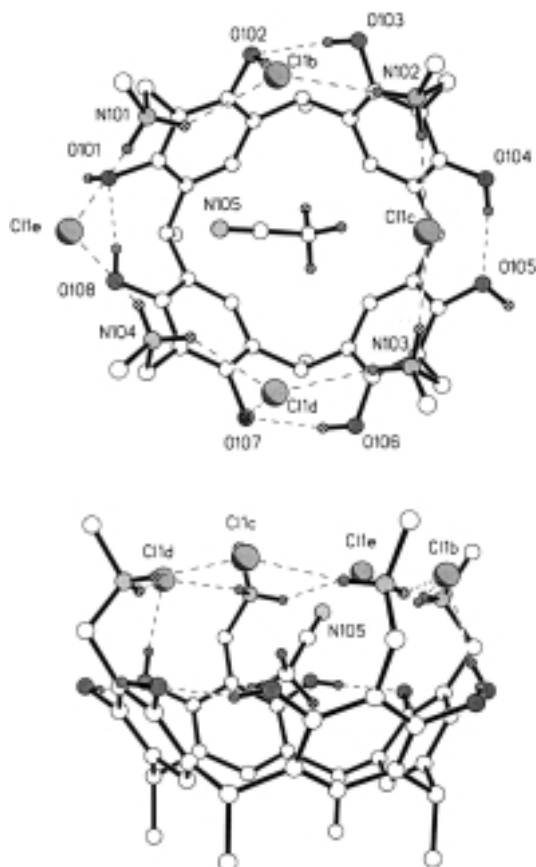


Abbildung 1. Einer der beiden kristallographisch unabhängigen $1a^{4+} \cdot 4Cl^{-}$ -Komplexe. Gezeigt ist jeweils nur das erste Kohlenstoffatom der Butylgruppen. Die C-gebundenen Wasserstoffatome der Resorcarenmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Wasserstoffbrücken sind durch gestrichelte Linien angedeutet, und Heteroatome sind dunkler gezeichnet. Oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [Å]: N104-Cl1d 3.098(2), N104-Cl1e 3.211(2), N102-Cl1c 3.193(2), N102-Cl1b 3.230(2), N103-Cl1d 3.181(2), N103-Cl1c 3.227(2), N101-Cl1b 3.205(2), N101-Cl1e 3.277(2), O107-Cl1d 2.976(2), O106-O107 2.722(2), O104-O105 2.639(2), O103-O102 2.674(2), O108-O101 2.646(2), N101-N105 3.149(4), N104-N105 3.088(3).

der Wasserstoffbrücken-gebundenen Ammoniumionen und Chloridionen deutlich erweitert.^[8]

Die 1H -NMR-Spektren von $1^{4+} \cdot 4Cl^{-}$ (500 MHz, 303 K) in $CDCl_3$ zeigen im Einklang mit der C_{4v} -symmetrischen Struktur einen Satz scharfer Signale für die Protonen des Resorcarengerüsts. Auf der Grundlage von NOE- und 1H - ^{15}N -GHSQC-Experimenten lassen sich das scharfe Singulett bei $\delta = 9.5$ und das breite Signal bei $\delta = 7.8$ (Abbildung 2a) den Protonen der OH- bzw. NH_2^{+} -Gruppen zuordnen. Die ungewöhnlich hohe chemische Verschiebung kann durch Wasserstoffbrücken zu den Chloridionen erklärt werden, die auch im Kristall beobachtet werden. Die 1H -NMR-Spektren von $1^{4+} \cdot 4Br^{-}$ sind denen der Chloridanaloga ähnlich (Abbildung 2b), was auf eine ähnliche Struktur beider Komplexe hindeutet. Das OH-Signal von $1^{4+} \cdot 4Br^{-}$ ist gegenüber dem entsprechenden Signal von $1^{4+} \cdot 4Cl^{-}$ um $\Delta\delta = 0.5$ hochfeldverschoben, vermutlich wegen der geringeren Basizität (und damit geringeren Neigung, als Wasserstoffbrückenakceptor zu fungieren) des Bromidions. Abkühlung auf 223 K bewirkt keine signifikante Änderung der 1H -NMR-Spektren von

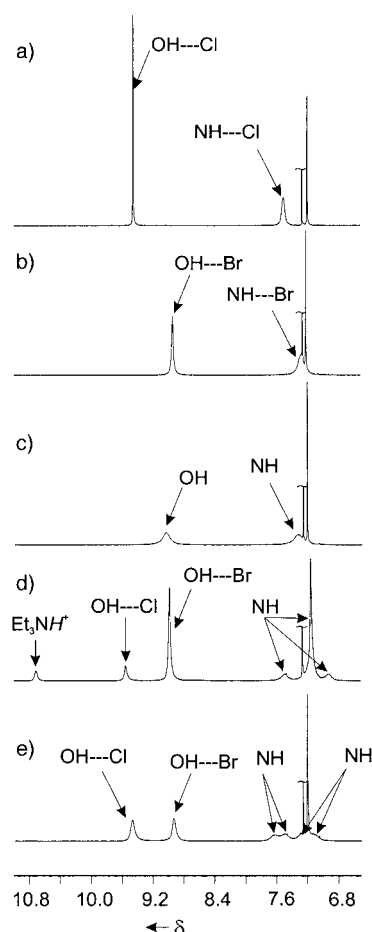


Abbildung 2. Tieffeld-Ausschnitt aus dem 1H -NMR-Spektrum ($[1^{4+} \cdot 4Cl^{-}] = [1^{4+} \cdot 4Br^{-}] = 10^{-2} M$; $CDCl_3$, 500 MHz): Das Signal für $CHCl_3$ ist abgeschnitten. a) $1^{4+} \cdot 4Cl^{-}$ bei 303 K; b) $1a^{4+} \cdot 4Br^{-}$ bei 303 K; c) $1a^{4+} \cdot 4Br^{-} + Et_3NH^{+}Cl^{-}$ bei 303 K; d) $1a^{4+} \cdot 4Br^{-} + Et_3NH^{+}Cl^{-}$ bei 223 K; e) $1^{4+} \cdot 4Cl^{-} + 1^{4+} \cdot 4Br^{-}$ bei 303 K.

$1^{4+} \cdot 4X^{-}$, und die im Kristall vorhandenen $O-H \cdots O$ - und $O-H \cdots X^{-}$ -Wasserstoffbrücken lassen sich nicht unterscheiden. Generell ist die Struktur in Lösung jedoch im Einklang mit der cavitandartigen Struktur im Kristall, und es liegt ein seltenes Beispiel für die Bindung von vier Anionen^[9] durch ein einziges Rezeptormolekül vor.^[10]

Nach Zugabe von $Et_3NH^{+}Cl^{-}$ zur Lösung von $1^{4+} \cdot 4Br^{-}$ in $CDCl_3$ bei 303 K treten wegen des schnellen Anionenaustausches breite, gemittelte NH- und OH-NMR-Signale auf (Abbildung 2c). Bei 223 K verlangsamt sich dieser Austausch, und das OH-Signal spaltet sich in zwei Singuletts für die Hydroxygruppen auf, die Wasserstoffbrücken zu Cl^{-} - und Br^{-} -Ionen bilden (Abbildung 2d). Ihr Intensitätsverhältnis von etwa 1:4 entspricht annähernd dem $Cl:Br$ -Verhältnis.^[11] Das Signal der NH-Protonen wird in drei breite Peaks aufgespalten. Vermutlich liegt dies an der Bildung von Heterokomplexen, in denen beide Anionen an das gleiche Tetrakation gebunden sind. Der Anionenaustausch zwischen $1^{4+} \cdot 4Cl^{-}$ und $1^{4+} \cdot 4Br^{-}$ erfolgt selbst bei 303 K auf der NMR-Zeitskala langsam (Abbildung 2e). Dies verdeutlicht die Stabilität des Ringes aus Wasserstoffbrücken in $1^{4+} \cdot 4X^{-}$, der zum Austausch eines Anions zweimal aufbrechen muss. Obwohl sich die chemische Verschiebung der OH-Signale

nicht von der für reines $1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ und $1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Br}^-$ unterscheidet, deuten die vier breiten Signale der NH_2^+ -Protonen darauf hin, dass Heterokomplexe am Gleichgewicht beteiligt sind. Analoge ^1H -NMR-spektroskopische Ergebnisse wurden für $1\mathbf{a}^{4+} \cdot 4\text{X}^-$ und $1\mathbf{b}^{4+} \cdot 4\text{X}^-$ erhalten.

In Verbindung mit der Kristallstruktur legen diese ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an $1\mathbf{a}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ nahe, dass die Komplexe $1^{4+} \cdot 4\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) auch in CDCl_3 eine fest gebundene cavitandartige Struktur einnehmen, in der jedes Anion mit zwei Ammoniumionen und mit zwei benachbarten Hydroxygruppen der Resorcinringe über Wasserstoffbrücken verbunden ist. Man könnte daher erwarten, dass sich kleine Moleküle, die in den Hohlraum des Resorcaren passen und Wasserstoffbrücken zu Halogenidionen und/oder NH_2^+ -Gruppen bilden können, durch $1^{4+} \cdot 4\text{X}^-$ in unpolaren Lösungsmitteln einschließen lassen.

Tatsächlich bindet $1^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ in CDCl_3 eine Reihe von aliphatischen Alkoholen. Im System $1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-/\text{nBuOH}$ z. B. ist der Gastmolekülaustausch bei 223 K auf der NMR-Zeitskala (500 MHz) langsam. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält drei breite Signale für das komplexierte Butanolmolekül bei $\delta = 0.36$ (CH_2), -0.89 (CH_2) und -2.29 (CH_3 , $\Delta\delta = -3.1$), offensichtlich auf Grund des Einschusses in den π -basischen Resorcaren-Hohlraum (Abbildung 3 a).

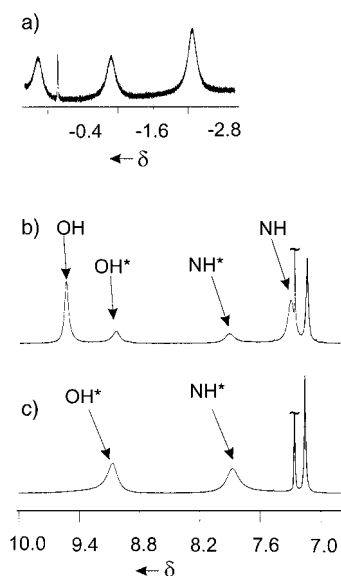


Abbildung 3. Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ in Gegenwart von nBuOH bei 223 K ($[1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-] = 10^{-2}\text{M}$; CDCl_3 , 500 MHz): a) Signale der abgeschirmten Butylreste; b) Bereich der aromatischen Protonen für $[\text{nBuOH}]/[1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-] = 1$; c) Arenbereich für $[\text{nBuOH}]/[1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-] = 10$. NH - und OH -Signale des Komplexes mit nBuOH sind durch einen Stern markiert. Die Zuordnung der Signale basiert auf ^1H - ^{15}N -GHSQC Experimenten.

Durch die Komplexierung werden die OH - und NH -Signale von $1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ zu höherem bzw. tieferem Feld verschoben (Abbildung 3b). Dies kann durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen der OH -Gruppe des n -Butanols und dem polaren, weiten Rand von $1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ erklärt werden.^[12] Grundsätzlich könnten dies sowohl $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ - als auch $\text{HO} \cdots \text{H}_2\text{N}^+$ -Wechselwirkungen sein, doch lassen die NMR-Daten keinen eindeutigen Schluss zu.

Die Intensität der Signale des Komplexes nimmt mit steigendem Gehalt an n -Butanol zu, und bei einem $[\text{nBuOH}]/[1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-]$ -Verhältnis von 10 lässt sich kein freies $1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ mehr nachweisen (Abbildung 3b). Die Integration geeigneter Signale ergibt eine Zusammensetzung von $1:1$ für den Einschluss-Komplex und Stabilitätskonstanten von $47 \pm 5\text{M}^{-1}$ bei 213 K und $29 \pm 5\text{M}^{-1}$ bei 223 K.

Eine ähnliche Komplexierung wurde auch für n -Propanol, 2-Butanol, 2-Methyl-2-propanol ($t\text{BuOH}$) und Cyclopentanol beobachtet. Bei einer 1:1-Mischung von nBuOH und $t\text{BuOH}$ werden beide Komplexe im Verhältnis 1:1 gebildet, eine Selektivität für den Einschluss in den Hohlraum von $1^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ ließ sich nicht beobachten. Für Ethanol, 2-Propanol, n -Pentanol, n -Hexanol und Cyclohexanol lassen sich nur die charakteristischen Verschiebungen der NH - und OH -Signale, aber keine starken Hochfeldverschiebungen für die CH -Protonen der Gastmoleküle beobachten. Diese Ergebnisse lassen sich dadurch erklären, dass die Alkylgruppen hier schlechter in den Hohlraum von $1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ passen. Während Et - und $i\text{Pr}$ -Gruppen für einen effizienten Einschluss zu klein sind, sind n -Pentyl-, n -Hexyl- und Cyclohexyl-Einheiten zu groß.

Die Komplexierung von Alkoholen hängt auch vom Anion ab, und zwischen $1\mathbf{c}^{4+} \cdot 4\text{Br}^-$ und ROH tritt in CDCl_3 keine Wechselwirkung auf. Dies könnte auf schwächere $\text{O}-\text{H} \cdots \text{X}^-$ -Wasserstoffbrücken zurückzuführen sein und/oder auf einen wegen der Blockierung durch die voluminöseren Bromidionen kleineren intramolekularen Hohlraum.

Die vier Ammoniogruppen am weiten Rand der Resorcaren bewirken somit eine Komplexierung von vier Anionen in einem bemerkenswert stabilen, über Wasserstoffbrücken gebundenen Kranz. Diese Komplexe $1^{4+} \cdot 4\text{X}^-$ können als Analoga von Cavitanden angesehen werden,^[13] die in Abhängigkeit vom Anion verschiedene Alkohole in CDCl_3 komplexieren können. Die nahezu unbegrenzte strukturelle Vielfalt, die mögliche Chiralität^[5] und die einfache Synthese von $1^{4+} \cdot 4\text{X}^-$ machen diese Systeme zu einer viel versprechenden Gruppe selbstorganisierter Rezeptoren.

Eingegangen am 3. April 2000 [Z14935]

- [1] M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1647–1668.
- [2] a) B. C. Hamman, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1326–1329; b) O. Mogck, E. F. Paulus, V. Böhmer, I. Thondorf, W. Vogt, *Chem. Commun.* **1996**, 2533–2534.
- [3] D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12216–12225.
- [4] Eine Übersicht über Resorcaren: P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, 52, 2663–2704.
- [5] a) Y. Matsushita, T. Matsui, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7433–7437; b) W. Iwanek, J. Mattay, *Liebigs Ann.* **1995**, 1463–1469; c) M. T. El Gihani, H. Heaney, A. M. Z. Slawin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 4905–4908; d) R. Arnecke, V. Böhmer, E. F. Paulus, W. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3286–3287.
- [6] K. Airola, V. Böhmer, E. F. Paulus, K. Rissanen, C. Schmidt, I. Thondorf, W. Vogt, *Tetrahedron* **1997**, 10709–10724.
- [7] Kristallographische Messungen bei 173.0(2) K mit einem Kappa-CCD-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). Direkte Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 (G. M.

Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, 1997). Die fehlgeordneten Teile der Butylreste und ein Wassermolekül mit teilweise Besetzungsgrad wurden isotrop verfeinert, es erfolgte keine Absorptionskorrektur. $C_{52}H_{80}N_4O_8Cl_4 \cdot 2MeCN \cdot 1.75 H_2O$; Kristallgröße $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/a$, $a = 22.4419(3)$, $b = 22.9653(5)$, $c = 24.8565(4) \text{ Å}$, $\beta = 113.457(9)^\circ$, $Z = 4$, $V = 12263.7(4) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.217 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 50.02^\circ$, $\mu = 0.25 \text{ mm}^{-1}$, 1485 Parameter, $R = 0.1172$ (für 14640 Reflexe $I > 2\sigma(I)$), $wR(F^2) = 0.3185$ für alle 21494 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.044$), $S = 1.057$, min./max. Restelektronendichte = $-0.52/0.79 \text{ e Å}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142155“ 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).

- [8] Zur Ausdehnung des Resorcaren-Hohlraums durch Wasserstoffbrücken-gebundene Pyridinbasen: a) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6931–6932; b) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **1999**, 181–182; c) L. R. MacGillivray, H. A. Spinney, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *Chem. Commun.* **2000**, 517–518.
- [9] Zur Erkennung von Anionen: F. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646.
- [10] Vergleiche z. B.: W. Xu, J. J. Vittal, R. J. Puddephat, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8362–8371.
- [11] Das umgekehrte Verhältnis von 4:1 wurde für diese Signale bei $[Et_3NH^+Br^-][1c^{4+} \cdot 4Cl^-] = 1$ beobachtet.
- [12] Dies ist damit in Einklang, dass in $CDCl_3$ keine Wechselwirkung zwischen Acetonitril und $1c^{4+} \cdot 4Cl^-$ auftritt.
- [13] D. J. Cram, S. Karbach, H.-E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2229–2237.

Synthese der quadratisch-planaren Galliumverbindung $K_2[Ga_4(C_6H_3-2,6-Trip)_2]$ (Trip = $C_6H_2-2,4,6-iPr_3$): die Rolle der Alkalimetallionen-Wechselwirkungen bei der Struktur des Galliumclusters**

Brendan Twamley und Philip P. Power*

Ein- oder zweidimensionale, molekulare Galliumcluster mit exakter Elektronenzahl können prinzipiell zu Verbindungen mit Gallium-Gallium-Mehrfachbindungen reduziert werden. Zum Beispiel liefert die Reduktion von Tetraorganogallanen die Radikalanionen $[R_2GaGaR_2]^- \cdot$ **1**^[1] und **2**^[2]

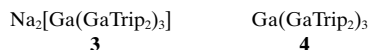


1: R = Trip **2**: R = CH(SiMe₃)₂

[*] Prof. P. P. Power, Dr. B. Twamley
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Fax: (+1) 530-752-8995
E-mail: pppower@ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) unterstützt. Das Diffraktometer (Bruker SMART 1000) wurde durch die NSF teilfinanziert (Instrumentation Grant CHE-9808259).

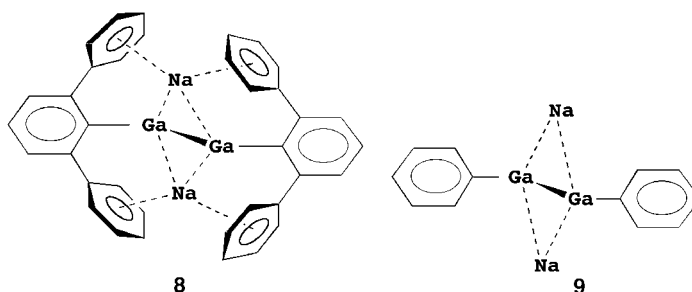
Die Ga-Ga-Bindungen sind in **1** und **2** um 0.14–0.17 Å kürzer als in den neutralen Ausgangsverbindungen. EPR-Daten sprechen dafür, dass das ungepaarte Elektron in einem π -Orbital lokalisiert ist, was zu einer formalen Bindungsordnung von 1.5 führt. Jedoch führt der Versuch des Hinzufügens eines zweiten Elektrons zu **1** zur Bildung des Trigallylgallan-Salzes **3**, das kürzere Ga-Ga-Bindungen (durchschnittlich 2.39 Å) aufweist als die nicht reduzierte Spezies **4** (durchschnittlich 2.47 Å). Dies ist im Einklang mit einer formalen Bindungsordnung von 1.33.^[3]



Ein wichtiger Aspekt der Struktur von **3** ist, dass die kürzeste der drei Ga-Ga-Bindungen von der Komplexbildung durch das Na⁺-Ion herrührt, das sich zwischen den Trip-Substituenten oberhalb der Bindung befindet. Parallele Arbeiten zur direkten Reduktion von Terphenyl-Galliumdiha-logeniden lieferten die ungewöhnlichen cyclischen Verbindungen **5**^[4a] und **6**^[4b] (Mes = $C_6H_2-2,4,6-Me_3$) oder das dimere **7**.^[5] Diese zeigen ebenfalls ähnliche Alkalimetall-Aryl-Wech-



selwirkungen entlang der Ga-Ga-Bindung(en). Die Beschreibung von **7** als „Gallin“ auf der Basis der kurzen Ga-Ga-Bindung (2.319(3) Å) hat jedoch kontroverse Diskussionen hervorgerufen,^[6] da die Na⁺-Aryl-Wechselwirkung ebenfalls den verringerten Ga-Ga-Abstand verursacht haben könnte.^[7] DFT-Rechnungen^[8] an den Modellverbindungen für **7**, Na₂[(GaC₆H₃-2,6-Ph₂)₂] **8** und Na₂[(GaPh)₂] **9**, deuten darauf hin,



dass solche Effekte für die Struktur von Bedeutung sind, zumal die Ga-Ga-Bindung in **8** (2.362 Å), in der Na⁺-Aryl-Wechselwirkungen auftreten, um ca. 0.12 Å kürzer ist als in **9** (2.461 Å), in der keine solchen Wechselwirkungen auftreten.

In einer früheren Arbeit^[9] wurde vorgeschlagen, dass der strukturelle Einfluss des Na⁺-Ions in **7** durch die Synthese eines solvensgetrennten Salzes des Typs $[NaL_n]_2[(GaC_6H_3-2,6-Trip)_2]$ (L = Komplexligand; z. B. Kronenether oder Kryptand) ohne Na⁺-Aryl-Wechselwirkungen untersucht werden könnte. Leider sind keine Verbindungen dieses Typs bekannt. Eine Alternative stellt die Variation des Alkalimetallions selbst dar. Im Wesentlichen sollte, wenn die Ga-Ga-Einheit in **7** stabil ist, das Auswechseln oder Entfernen des Alkalimetall-Gegenions eine ähnliche Struktur hervorrufen.