

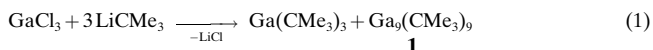
- [4] a) S. Sauer, A. Schumacher, F. Barbosa, B. Giese, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3685–3688; b) B. Giese, P. Wettstein, C. Stähelin, F. Barbosa, M. Neuburger, M. Zehnder, P. Wessig, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2722–2723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2586–2587.
- [5] Bei den Cyclisierungen der Triplett-diradikale unter Sensibilisierungsbedingungen in Lit. [4b] ist dies auch der Fall, und die *ee*-Werte gehen auf null zurück.
- [6] a) A. G. Griesbeck, A. Henz, K. Peters, E.-M. Peters, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 498–500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 474–476; b) A. G. Griesbeck, A. Henz, W. Kramer, J. Lex, F. Nerowski, M. Oelgemöller, K. Peters, E.-M. Peters, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 912–933.
- [7] M. Görner, A. G. Griesbeck, T. Heinrich, W. Kramer, M. Oelgemöller, *Chem. Eur. J.* **2001**, im Druck.
- [8] A. G. Griesbeck, F. Nerowski, J. Lex, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5213–5217.
- [9] D. E. Thurston, D. S. Bose, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 433–465.
- [10] Ein alternativer photochemischer Zugang zu dieser Substanzklasse: a) P. H. Mazzocchi, A. DeCamp Schuda, *Heterocycles* **1985**, 23, 1603–1606; b) M. A. Weidner-Wells, A. DeCamp, P. H. Mazzocchi, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5746–5758.
- [11] A. G. Griesbeck, W. Kramer, M. Oelgemöller, *Green Chem.* **1999**, 205–207.
- [12] H. de Koning, W. N. Speckamp, *Methods Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.*, 1952–, Vol. E21b, **1995**, S. 1953–2010.
- [13] Röntgenstrukturdaten: **4f-H** ($C_{19}H_{16}N_2O_3$ aus Aceton): $M = 320.3$, orthorhombisch, $a = 8.987(1)$, $b = 11.098(1)$, $c = 15.338(1)$ Å, $\beta = 90.62(1)^\circ$, Raumgruppe $P2_12_12_1$, 5037 gemessene Reflexe, 2093 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.069$, $R_w = 0.041$. **4g-H** ($C_{22}H_{20}N_2O_3 \cdot C_3H_6O$ aus Aceton): $M = 418.48$, orthorhombisch, $a = 10.043(1)$, $b = 11.512(1)$, $c = 18.511(1)$ Å, Raumgruppe $P2_12_12_1$, 12515 gemessene Reflexe, 3038 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.065$, $R_w = 0.040$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-150112 (**4f-H**) und -150113 (**4g-H**) 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).
- [14] HPLC-Analyse von **4f-H** und **4f-Cl**: CHIRACEL OD, Hexan/2-Propanol/HNEt₂ 80:20:0.1, $\Delta t_R = 11.0$ bzw. 10.1 min. Für die HPLC-Untersuchungen danken wir Herrn Dr. H.-J. Hamann, Humboldt-Universität zu Berlin.
- [15] a) V. Teetz, R. Geiger, H. Gaul, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4479–4482; b) H. Urbach, R. Henning, *Heterocycles* **1989**, 28, 957–965.
- [16] a) J. Gawronski, F. Kazmierczak, K. Gawronska, P. Skowronek, J. Waluk, J. Marczyk, *Tetrahedron* **1996**, 52, 13201–13214; b) J. Gawronski, F. Kazmierczak, K. Gawronska, U. Rychlewska, B. Nordén, A. Holmén, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12083–12091; c) P. Skowronek, J. Gawronski, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 4585–4590.
- [17] N. Berova, B. Borhan, J. G. Dong, J. Guo, X. Huang, E. Karnaukhova, A. Kawamura, J. Lou, S. Matile, K. Nakanishi, B. Rickman, J. Su, Q. Tan, I. Zanze, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 377–383.
- [18] Berechnungen auf einer SGI-O₂-Workstation mit Amber-Kraftfeld, implementiert in MacroModel 6.0 (F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 440–467).
- [19] a) D. P. Curran, S. Geib, N. DeMello, *Tetrahedron* **1999**, 55, 5681–5704; b) J. Clayden, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 986–988; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 949–951.
- [20] a) A. G. Griesbeck, H. Mauder, S. Stadtmüller, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 70–76; b) A. G. Griesbeck, S. Buhr, M. Fiege, H. Schmickler, J. Lex, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3847–3854; c) A. G. Griesbeck, H. Heckroth, J. Lex, *Chem. Commun.* **1999**, 1109–1110.
- [21] A. G. Griesbeck, H. Heckroth, H. Schmickler, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3137–3140.

Ga₉(CMe₃)₉, ein wichtiger neuer Baustein in der Strukturchemie der Alkylelement(i)-Verbindungen E_nR_n (E = B–In)**

Werner Uhl,* Lars Cuypers, Klaus Harms, Wolfgang Kaim, Matthias Wanner, Rainer Winter, Rainer Koch und Wolfgang Saak

In jüngster Zeit wurden zahlreiche elementorganische Clusterverbindungen von Bor, Aluminium, Gallium und Indium publiziert. Die meisten dieser oft nur schwer und in geringen Mengen zugänglichen Verbindungen enthalten Clusteranionen wie [Al₇₇{N(SiMe₃)₂}₂₀]²⁻ oder [Ga₉{Si(SiMe₃)₃}₆]⁻.^[1] Einige neutrale metallreiche Cluster wurden synthetisiert, in denen die Zahl der Clusteratome die Zahl der Substituenten übersteigt, wie In₈Ar₄ (Ar = 2,6-Dimesitylphenyl) oder In₁₂{Si(CMe₃)₃}₈.^[2] Nach unserer Kenntnis existiert kein systematischer Ansatz zur Beschreibung ihrer Bildung und faszinierenden Strukturvielfalt. Element(i)-Verbindungen E_nR_n wurden bisher als Monomere ER oder als tetraedrische Cluster E₄R₄ isoliert,^[3] wobei R für sehr voluminöse Substituenten steht. Eine Neopentylgallium(i)-Verbindung wurde beschrieben,^[4] allerdings nicht in reiner Form isoliert und strukturell charakterisiert. Seit vielen Jahren verfolgen wir die Idee, die Größe der E^I-Cluster über den Raumanpruch der Substituenten zu steuern. Mit kleineren Resten sollten größere Cluster zugänglich sein, die wegen ihrer Bindungsverhältnisse und breiten präparativen Anwendbarkeit besondere Bedeutung haben. Die Neigung zur Disproportionierung bei mangelnder sterischer Abschirmung verhinderte aber bisher die Synthese entsprechender Verbindungen.

Die Reaktion von *tert*-Butyllithium mit Galliumtrihalogeniden liefert Tri(*tert*-butyl)gallium^[5] und über eine Redoxreaktion immer etwas elementares Gallium. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen versuchten wir, die partielle Reduktion von dreiwertigem Gallium auf einer intermediären Oxidationsstufe aufzuhalten. Wir erhielten schließlich eine grüne Lösung, aus der nach dem Abtrennen der Alkylgallium(III)-Verbindung schwarzgrüne Kristalle von **1** in 4% Ausbeute isoliert wurden [Gl. (1)]. Die trotz der



geringen Ausbeute leichte Zugänglichkeit von **1** erlaubte eine umfassende Charakterisierung. Die Kristallstrukturbestim-

[*] Prof. Dr. W. Uhl, Dipl.-Chem. L. Cuypers, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49)6421-282-5653
E-mail: uhl@chemie.uni-marburg.de

Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. M. Wanner, Dr. R. Winter
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

Dr. R. Koch, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

mung^[6] ergab ein dreifach überdachtes trigonales Prisma aus Galliumatomen (Abbildung 1). Die Ga-Ga-Abstände lassen sich in drei Bereiche einteilen: Kurze Abstände von im Mittel 258.8 pm bestehen zu den überdachenden Ga-Atomen, während an den Dreiecksflächen des Prismas etwas längere Abstände von 267.0 pm auftreten. Lange Ga-Ga-Abstände

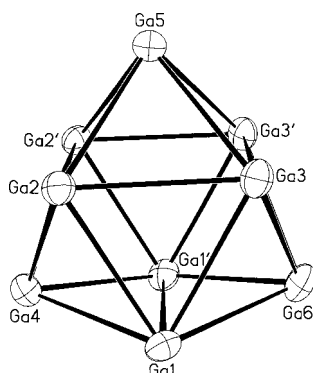


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1**; die *tert*-Butylreste sind der besseren Übersicht wegen nicht eingezeichnet. Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle ist wiedergegeben, für die Mittelwertbildung wurden beide Moleküle berücksichtigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga-Ga-Abstände zu den überdachenden Ga-Atomen Ga4, Ga5 und Ga6 (Ga7, Ga13 und Ga15): 256.9(1)–261.9(1) (Mittelwert 258.8); Ga-Ga-Abstände entlang der Dreieckskanten des Prismas zwischen den Atomen Ga1, Ga2 und Ga3 (Ga8, Ga9 und Ga13 sowie Ga10, Ga11 und Ga14): 264.06(9)–268.96(9) (Mittelwert 267.02); Ga1–Ga1' 300.7(1), Ga2–Ga2' 304.6(1), Ga3–Ga3' 291.2(1) [291.39(9)–306.6(1) im zweiten Molekül]; Ga–C 202.5.

erhält man für die auf den Dreiecken senkrecht stehenden Kanten des Prismas (298.8 pm), sie deuten auf nur schwache Wechselwirkungen hin. Die Galliumatome weisen somit innerhalb des Clusters einheitlich eine Konnektivität von vier auf. Zum Vergleich betragen die Ga-Ga-Einfachbindungslängen in Tetraalkyldigallium-Verbindungen Ga_2R_4 ungefähr 250 pm^[7] und in Alkyl-substituierten tetraedrischen Tetragallanen Ga_4R_4 etwa 270 pm.^[8]

Verbindung **1** ist thermisch bemerkenswert beständig und zersetzt sich erst oberhalb von 228 °C unter Abscheidung von Gallium. An der Luft ist sie in pulverisierter Form etwa 30 Minuten ohne Zersetzung haltbar. Das UV/Vis-Spektrum zeigt zwei Absorptionen im sichtbaren Bereich bei 480 und 600 nm. Im Vergleich zu Gallium(III)-Verbindungen werden die Protonen der *tert*-Butylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum um etwa 0.3 ppm nach tiefem Feld verschoben ($\delta = 1.48$). Die an Gallium gebundenen Kohlenstoffatome weisen mit $\delta = 100.4$ eine extrem starke Tieffeldverschiebung auf ($\delta < 30$ in Verbindungen mit dreiwertigem Gallium). Ähnliches wurde bei den E_4R_4 -Clustern mit Trisilylmethylresten beobachtet, wenn auch mit $\delta = 60$ –64 weniger ausgeprägt.^[8] Der Ga-C-Valenzschwingung wird im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 513 cm⁻¹ zugeordnet. Die Aufnahme eines ⁷¹Ga-NMR-Spektrums gelang wegen des Quadrupolmomentes von Gallium und der geringen lokalen Symmetrie um jedes Galliumatom nicht.

Nach cyclovoltammetrischen Untersuchungen ist die Aufnahme eines Elektrons elektrochemisch vollständig reversibel; sie führt in *o*-Difluorbenzol oder Dichlormethan unter Farbaufhellung zum entsprechenden Radikalanion **2**.^[9] Das

bei Raumtemperatur beständige Radikalanion **2** wird erst bei einem um nahezu 1 V negativeren Potential in einem irreversiblen Zweielektronenschritt weiter reduziert. Abkühlen auf –78 °C erbrachte keine sichtbare Verbesserung des Reversibilitätsverhaltens. Die Oxidation erfolgt ebenso völlig irreversibel in einem Mehrelektronenprozess, wobei die Stromhöhe näherungsweise dem Verlust jeweils eines Elektrons aus jedem Galliumatom entspricht.

Die ESR-spektroskopische Charakterisierung von **2** war aufgrund schneller Relaxation nur bei sehr tiefen Temperaturen möglich.^[9] Ursache hierfür ist vermutlich die relativ hohe Symmetrie von **2**, die zur Besetzung eng beieinander liegender, teilweise entarteter Orbitale durch das ungepaarte Elektron und damit zu energetisch nahe benachbarten Zuständen führt. Ähnliches wurde für verzerrt oktaedrische Hexaborate $[\text{B}_6\text{X}_6]^{n-}$ (X = Halogen) festgestellt.^[10] Auch die *g*-Komponentenaufspaltung von **2** (2.173, 2.06, 1.95) ähnelt der von z. B. $[\text{B}_6\text{Br}_6]^{4-}$ (2.15, 2.09, 1.88).^[10] Damit weisen diese Daten auf eine Verteilung des ungepaarten Elektrons über zumindest große Teile des Clustergerüsts hin; entsprechend ist eine Hyperfeinaufspaltung durch die Isotope ⁶⁹Ga und ⁷¹Ga (jeweils $I = 3/2$) wegen der Überlappung zahlreicher erwarteter Linien nicht nachweisbar.

Durch quantenchemische Rechnungen an der Methylverbindung Ga_6Me_6 , **1a** ließen sich die Strukturparameter von **1** mit den drei charakteristischen Abstandsbereichen und der Streckung des Clusters in Richtung der dreizähligen Achse bestätigen.^[11] Zum Vergleich wurde das elektrochemisch reversibel erzeugbare und im ESR-Experiment nachgewiesene Radikalanion **2a** berechnet.^[11] Bemerkenswerterweise verhalten sich die Galliumcluster ähnlich wie die entsprechenden Borverbindungen $[\text{B}_6\text{X}_6]^{n-}$ (X = H, Halogen; $n = 0, 1, 2$).^[12] Die Aufnahme eines Elektrons führt zu einer Verstärkung der Ga-Ga-Wechselwirkung entlang der Kanten des trigonalen Prismas und zu einer Stauchung des Clusters (Ga-Ga: 298.2 pm in **1a** und 281.6 pm in **2a**). Die Abstände zu den überdachenden Ga-Atomen bleiben nahezu unverändert (256.3 (**1a**) und 254.4 pm (**2a**)), während die Kanten der Dreiecke des Prismas aufgeweitet werden (267.3 (**1a**) und 275.1 pm (**2a**)), sodass im Monoanion ein nahezu gleichseitiges trigonales Prisma vorliegt.

Mit der Verbindung **1** wurde erstmals der Einfluss des Raumanpruchs der Substituenten auf die Clustergröße verifiziert. Dies wird die Suche nach anderen Alkylelement(II)-Verbindungen mit kleinen Substituenten auch im Hinblick auf die Realisierung neuer Strukturen stimulieren. Ferner öffnet die Synthese von **1** den Zugang zu einer den Polyboraten analogen Chemie. Wie für die Verbindungen E_4R_4 ausführlich dokumentiert,^[3] ist mit einer breiten präparativen Anwendung zu rechnen, besonders dort, wo der hohe Raumanpruch der zuvor eingesetzten Derivate Reaktionen verhinderte.

Experimentelles

n-Pentan und *n*-Hexan wurden über LiAlH_4 getrocknet. 7.33 g (0.042 mol) frisch sublimiertes GaCl_3 werden mit 90 mL *n*-Hexan aufgenommen und innerhalb 1 h mit 78 mL einer 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Die Mischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum bei

Raumtemperatur abdestilliert. Bei gleicher Temperatur und einem Druck von 10^{-3} Torr wird anschließend Tri(*tert*-butyl)gallan in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert (Ausbeute: 6.83 g, 68 %). Der grüne Rückstand wird in 25 mL Pentan gelöst und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedunstet, der Rückstand sorgfältig evakuiert und aus *n*-Pentan oder Diisopropylether umkristallisiert (Ausbeute: 0.19 g, 4 %). Zersetzung (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare) bei 228 °C. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.48$; $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 100.4$ (GaC), 32.2 (CH_3); IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1465 vs, 1387 w, 1358 vs, 1308 m, 1242 vs ($\delta(\text{CH}_3)$); 1188 w, 1158 vs, 1005 m ($\nu_s(\text{C}_3\text{C})$); 984 m, 937 m (CH_3 -Rockingschwingungen); 805 vs ($\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{C})$); 513 m ($\nu(\text{GaC})$); UV/Vis (*n*-Hexan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 245 (4.6), 480 (3.5), 600 (2.9).

Eingegangen am 12. Oktober 2000 [Z15944]

- [1] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379; W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2644; A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1637; A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1676.
- [2] B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 383. N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikvar, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 839; G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.
- [3] S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2202. Übersicht zu tetraedrischen Clustern: W. Uhl, *Rev. Inorg. Chem.* **1998**, 18, 239.
- [4] O. T. Beachley, Jr., M. J. Noble, R. D. Allendoerfer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 32.
- [5] R. A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2809.
- [6] Kristallstruktur von **1**: Kristalle aus Toluol bei -30°C ; $\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{Ga}_9 \cdot 0.33 \text{ C}_7\text{H}_8$, orthorhombisch, Raumgruppe Pnnm; $a = 1900.73(5)$, $b = 2181.55(4)$, $c = 3751.45(7)$ pm, $V = 15555.5(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.498 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen: $0.50 \times 0.45 \times 0.36$ mm, Stoe-IPDS-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $T = 193 \text{ K}$, Messbereich: $3.9 < 2\theta < 52.0^\circ$, 335 Belichtungen, $\Delta\phi = 0.6^\circ$, 15480 unabhängige Reflexe, 11165 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $\mu = 4.62 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, verwendete Programme: SHELXTL PLUS REL 4.1 und SHELXL-97, 746 Parameter, $R1 = 0.045$ und $wR2$ (alle Messwerte) = 0.127, max./min. Restelektronendichte $2.77/-3.02 \times 10^{-3} \text{ e \AA}^{-3}$. **1** kristallisiert mit 1.5 unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, jeweils ein Molekül liegt speziell auf einer kristallographischen Spiegelebene. Die Toluolmoleküle sind stark fehlgeordnet, ihre Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-150591“ 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).
- [7] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 289; X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 717.
- [8] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364; W. Uhl, A. Jantschak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 263.
- [9] Cyclovoltammogramm von **1** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ oder 1,2-Difluorbenzol/ $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K: Reversible Reduktion bei $E(1/2) = -1.74 \text{ V}$ (vs. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ / [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^0$); irreversible Zweielektronenreduktion bei -2.70 V ; irreversible Mehrelektronenoxidation bei 0.40 V (100 mVs^{-1}). ESR-Spektrum von elektrochemisch in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K erzeugtem **2** in glasartig gefrorener Lösung bei 3.4 K: $g_1 = 2.173$, $g_2 = 2.06$, $g_3 = 1.95$. Aufgrund schneller Relaxation konnte bereits bei 110 K kein Signal mehr detektiert werden.
- [10] $[\text{B}_6\text{X}_6]^{n-}$ (X = Halogen): V. Lorenzen, W. Preetz, F. Baumann, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4011.

- [11] Die Modellverbindungen **1a** und **2a** wurden vorläufig auf dem HF/6-31G*-Niveau mit dem Programmpaket Gaussian 98 optimiert. Dieses Niveau hat sich in der Vergangenheit als zuverlässig erwiesen und liefert sehr gute Geometrien für Galliumverbindungen. Ga_9Me_9 **1a**: Ga-Ga-Abstandsbereiche: 255.1–257.6 pm zu den verbrückenden Ga-Atomen (Mittelwert 256.3 pm), 266.6–268.4 pm für die Dreieckskanten (Mittelwert 267.3 pm) und 294.7–303.1 pm für die Prismenkannten parallel zur dreizähligen Achse (Mittelwert 298.2 pm); Ga-C 197.7 pm (Mittelwert). $[\text{Ga}_9\text{Me}_9]^-$ **2a**: Ga-Ga-Abstandsbereiche: 253.8–255.1 pm zu den verbrückenden Ga-Atomen (Mittelwert 254.4 pm), 274.7–275.5 pm für die Dreieckskanten (Mittelwert 275.1 pm) und 280.8–282.7 pm für die Prismenkannten parallel zur dreizähligen Achse (Mittelwert 281.6 pm); Ga-C 200.3 pm (Mittelwert).

- [12] L. M. McKee, Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4781; H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Höhle, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiß, R. K. Kremer, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1059.

Stereoselektive Mehrfachfunktionalisierung von Pyrylium-Salzen durch Dominoreaktionen mit 2-Siloxybuta-1,3-dienen**

Uwe Beifuss,* Kim Goldenstein, Frank Döring, Christopher Lehmann und Mathias Noltemeyer

Die Entwicklung von Mehrkomponenten-Dominoreaktionen, mit denen sich mehrere einfache Edukte in einem Schritt stereoselektiv in komplexe Zielverbindungen, etwa anellierte oder verbrückte Polycyclen, umwandeln lassen, ist besonders attraktiv.^[1] Pyrylium-Salze sind leicht zugängliche, reaktive Heteroarene, die bevorzugt mit Nucleophilen reagieren. Außer Umsetzungen, die unter Erhaltung des Rings ablaufen, sind auch solche bekannt, bei denen sich die Primäraddukte durch Ringöffnung oder anschließende Ringtransformation stabilisieren.^[2] Dagegen kennt man nur wenige stereoselektive Reaktionen, die ausgehend von Pyrylium-Salzen zu komplexen Ringsystemen führen. Eine Ausnahme sind die zunächst unter anderem von den Arbeitsgruppen von Sammes und später von Wender, Mascareñas und Magnus zu einem attraktiven Zugang zu verschiedenen Ringsystemen und Naturstoffen entwickelten 1,3-dipolaren Cycloadditionen von 3-Oxidopyrylium-Salzen.^[3]

Ein Konzept, mit dem sich Produkte höherer Komplexität in diastereomerenreiner Form aus einfachen Bausteinen

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Beifuss, Dr. K. Goldenstein, Dipl.-Chem. F. Döring
Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)

Fax: (+49) 551-39-9660

E-mail: ubeifuss@gwdg.de

Dipl.-Chem. C. Lehmann, Dr. M. Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder vom Autor anzufordern.