

Abbildung 1. Tetraedrische Käfigmoleküle mit unterschiedlicher Topologie.

Käfigverbindungen

Rationales Design von im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase stabilen, vollständig geschlossenen Koordinationstetraedern**

Iris M. Müller,* Daniela Möller und
Christoph A. Schalley

Molekulares „Lego“ nutzt einfache Bausteine mit einer bei der Synthese rational programmierten Anordnung von Bindungsstellen für die Selbstorganisation komplexer Koordinationstetraedern,^[1] darunter auch mehrerer Typen von Koordinationstetraedern (Abbildung 1). Die ältesten und am weitesten verbreiteten sind die $[M_4L_6]$ -Systeme, die vier Metallzentren an den Ecken mit sechs verbrückenden Liganden auf den Kanten kombinieren (Abbildung 1a).^[2] Über $[M_4L_4]$ -Tetraeder, deren Flächen von dreifach symmetrischen Liganden gebildet sind (Abbildung 1b), wurde dagegen seltener berichtet.^[3] Fast alle $[M_6L_4]$ -Systeme können als gekappte Tetraeder oder adamantanartige Käfige mit eher großen

Öffnungen an ihren Ecken betrachtet werden (Abbildung 1c), durch die eingeschlossene Gastmoleküle ausgetauscht werden können.^[4] Unseres Wissens existiert bislang nur ein $[M_6L_4]$ -Tetraeder mit einer fast völlig geschlossenen Oberfläche.^[5] In diesem Fall ist M ein $(CdO)_2$ -Vierring, und ein $[Et_4N]^+$ -Ion ist im Innern der achtfach negativ geladenen Kapsel eingeschlossen.

Die strukturelle Charakterisierung solch großer Käfigverbindungen mittels Kristallstrukturanalyse wird oft durch den schnellen Verlust von Solvensmolekülen sowie durch fehlgeordnete Gegenionen und Solvensmoleküle erschwert. Der Einbau von Schweratomen mit ihrem höheren Streuvermögen in die Liganden kann die Auflösung und die Datenqualität erhöhen. Mit Tris[(5-brom-2-hydroxybenzyl)amino]guanidiniumchlorid ($[H_6Br_3L]Cl$, **1**), stellen wir einen entsprechenden Liganden vor, der für die (racemische) Bildung chiraler, dicht verschlossener tetraedrischer Käfige mit einer formalen $[M_6L_4]$ -Topologie geeignet ist.

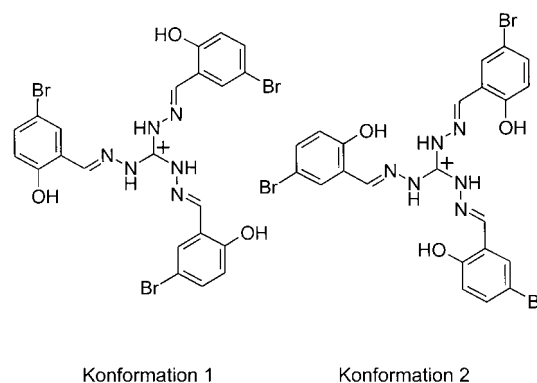
1 kann leicht durch eine Schiff-Base-Reaktion aus 5-Bromsalicylaldehyd und Triaminoguanidiniumchlorid erhalten werden.^[6] Die Diffusion von HCl in eine Acetonitrillösung von **1** ergibt schwach gelbe orthorhombische Kristalle der Zusammensetzung $[H_6Br_3L]Cl \cdot 3 CH_3CN \cdot H_2O$ (**1a**).^[7] Im Festkörper nimmt **1a** die Konformation 1 ein, die durch Wasserstoffbrücken zu den Cl^- -Gegenionen und zu Solvensmolekülen stabilisiert, aber für eine Koordination von Metallzentren unvorteilhaft ist (Schema 1; Hintergrundinformationen, Tabelle S1). In schwach basischer Lösung verschiebt sich das Konformerengleichgewicht zu Konformation 2.^[6] Um zu prüfen, ob die Metallierung von **1** den gleichen Effekt hat, ließen wir eine Mischung aus $CdCl_2$ und **1** bei 88 °C in Aceton

[*] Dr. I. M. Müller, Dipl.-Chem. D. Möller
Lehrstuhl für Analytische Chemie
NC 4/27
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4420
E-mail: iris.m.mueller@rub.de

Priv.-Doz. Dr. C. A. Schalley
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn
53121 Bonn (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert, unter anderem durch ein Heisenberg- und ein Dozentenstipendium für C.A.S. Wir danken Heike Schucht (Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim) für die Datensammlung für **1a**, **2**, **3** und **4** und Manuela Winter (Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum) für die Datensammlung für **1b**.

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



Schema 1. Die für eine Koordination von Metallzentren ungünstige und günstige Konformation von $[H_6Br_3L]Cl$ (**1**).

reagieren. Die Analyse der schwach gelben Kristalle des Produkts $[\text{H}_6\text{Br}_3\text{L}]_2[\text{CdCl}_4] \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1b**) ergab jedoch keine Konformationsänderung.^[8] In der asymmetrischen Einheit von **1b** befinden sich zwei $[\text{H}_6\text{Br}_3\text{L}]^+$ -Liganden zusammen mit einem $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -Gegenion.

Die gleiche Reaktion von CdCl_2 mit **1** in Methanol und in Gegenwart von Et_4NCl als tetraedrischem Gegenion sowie von Et_3N als Base führte zur Bildung hellgelber Kristalle.^[9] Diesmal ist der Ligand vollständig deprotoniert und bindet drei (CdCl) -Einheiten. Alle beobachteten Bindungslängen und -winkel an den quadratisch-pyramidal koordinierten Cd-Zentren liegen in den erwarteten Bereichen (Hintergrundinformationen, Tabellen S2, S3). Drei Koordinationsstellen werden vom Liganden $[\text{Br}_3\text{L}]^{5-}$ besetzt, eine durch den Cl-Liganden. Die fünfte Bindungsstelle belegt ein Phenolat-Sauerstoffatom einer benachbarten $[(\text{CdCl})_3\text{Br}_3\text{L}]$ -Einheit, sodass ein chiraler Käfig der Formel $(\text{Et}_4\text{N})_5(\text{Et}_3\text{NH})_3-[(\text{CdCl})_3\text{Br}_3\text{L}]_4$ (**2**) vorliegt. Dieser ist in Abbildung 2 mit farblich codierten $[(\text{CdCl})_3\text{Br}_3\text{L}]^{2-}$ -Einheiten dargestellt. Obwohl der Ligand in **2** vollständig deprotoniert und an

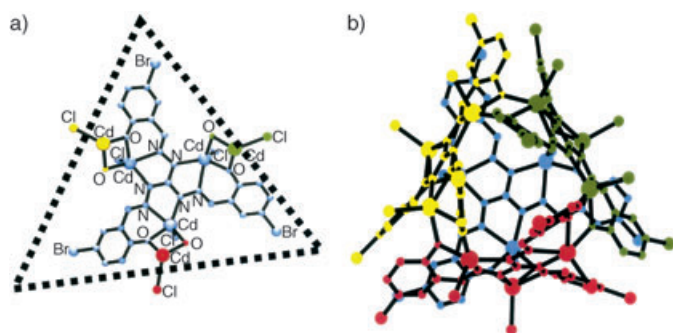


Abbildung 2. a) Konnektivitäten innerhalb einer $[(\text{CdCl})_3\text{Br}_3\text{L}]$ -Einheit. b) Struktur von $[(\text{CdCl})_3\text{Br}_3\text{L}]_4^{8-}$ im Kristall; Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

drei Cd^{2+} -Zentren gebunden ist, unterscheiden sich seine Bindungslängen und -winkel innerhalb der 3σ -Schranke nicht von denen von **1a** und **1b**. Lediglich die propellerartige Verzerrung tritt mit Diederwinkeln von 16.9 – 36.4° deutlicher hervor. Wie erwartet werden dadurch engere $\text{Br} \cdots \text{Br}$ -Kontakte an den dicht gepackten Tetraederecken mit ihren schon kurzen $\text{Br} \cdots \text{Br}$ -Abständen von $3.72(2)$ – $4.89(2)$ Å vermieden (Abbildung 3). Die Käfigdimensionen können durch den Radius einer imaginären Kugel im Innern definiert werden, die durch die vier zentralen Kohlenstoffatome des Liganden aufgespannt wird ($r = 4.31(8)$ Å). Die theoretische Kantenlänge a wird zu $21.1(4)$, die Höhe h zu $17.2(3)$ Å bestimmt (Schema 2, Tabelle 1). Die Kantenlänge kann anhand des $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Abstands d ermittelt werden und beträgt somit $15.46(3)$ – $15.99(3)$ Å, sodass nur die äußeren Ecken unbedeckt bleiben. Das bestätigt auch, dass die $[(\text{CdCl})_3\text{Br}_3\text{L}]$ -Einheiten dreieckige Bauteile sind, die je eine Tetraederseite fast vollständig abdecken. Effektiv verbleibt dabei auch

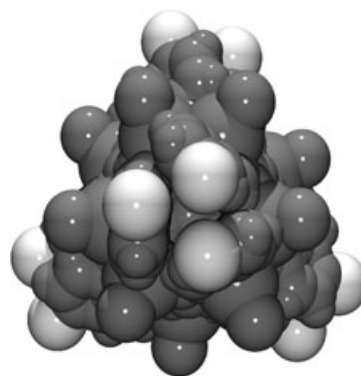
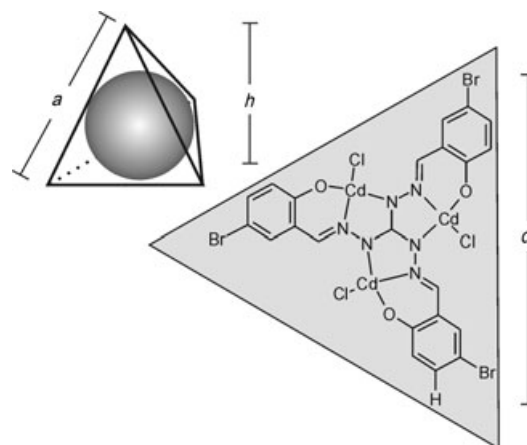


Abbildung 3. Raumfüllendes Modell von $[(\text{CdCl})_3\text{Br}_3\text{L}]_4^{8-}$ in **2** mit Blick auf eine Ecke des Käfigs (Gegenionen weggelassen).



Schema 2. Definition der Käfigdimensionen von **2**.

an den Ecken des Käfigs keine Öffnung mehr. In der asymmetrischen Einheit von **2** befinden sich 2 Käfige und 16 Gegenionen, von denen 2 im Innern der beiden Tetraeder eingeschlossen sind. Die verbleibenden 14 Kationen ($6[\text{Et}_3\text{NH}]^+$, $8[\text{Et}_4\text{N}]^+$) liegen auf der Außenseite, wobei die $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ -Ionen Wasserstoffbrücken zu den Cl-Liganden der Tetraeder bilden ($\text{N} \cdots \text{Cl} = 3.13(2)$ Å).

Um den Einfluss der Kationengröße und -gestalt näher zu untersuchen, wurde in einer weiteren Reaktion von CdCl_2 mit $[\text{H}_6\text{Br}_3\text{L}]\text{Cl}$ und Et_3N als Base das Kation $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ durch das größere Kation $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ ersetzt. Wieder bildeten sich hellgelbe Kristalle, die als Tetraeder identifiziert werden konnten. Ihre Formel ist $(\text{PPh}_4)_{1.33}(\text{Et}_3\text{NH})_{6.67}[(\text{CdCl})_3\text{Br}_3\text{L}]_4$ (**3**),^[10] und ihre Größe entspricht der der Tetraeder in **2**. Im Innern des Käfigs wurde ein $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ -Ion gefunden. Durch dieses Ergebnis ermutigt wurde das Experiment ohne die Zugabe eines tetraedrischen Kations wiederholt. Dabei entstanden

Tabelle 1: Theoretische und experimentell ermittelte Dimensionen [Å] der tetraedrischen Käfige **2**–**4**.

Dimensionen ^[a]	2	3	4
r	4.31(8)	4.36(8)	4.36(5)
a	21.1(4)	21.3(4)	21.3(3)
h	17.2(3)	17.5(3)	17.4(2)
$\text{Br} \cdots \text{Br}$	3.72(2)–4.89(2)	3.77(2)–4.72(2)	3.85(2)–4.56(2)
d	15.46(3)–15.99(3)	15.60(3)–16.02(3)	15.68(3)–15.96(3)

[a] Siehe Schema 2.

hellgelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{Et}_3\text{NH})_8[\{(\text{CdCl})_3\text{Br}_3\text{L}_4\}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**4**).^[11] Wieder liegen alle in der Kristallstruktur beobachteten Bindungslängen und -winkel im erwarteten Bereich. Verzerrungen über die in **2** oder **3** gefundenen hinaus wurden nicht festgestellt. Im Tetraederinnern ist ein $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ -Ion zusammen mit einem über eine H-Brücke gebundenen Wassermolekül eingeschlossen ($\text{N} \cdots \text{O} = 2.66(9) \text{ \AA}$). Anscheinend ist also die Größe des Gasts für einen wirksamen Templateffekt zur Bildung des Tetraeders wichtiger als die Gastsymmetrie.

Der Käfig **4** ist auch in Lösung recht stabil. Sein ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ enthält mehrere Signale für die $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ -Ionen im Innern ($\delta_{\text{CH}_3} = 0.95 \text{ ppm}$) und außerhalb des Käfigs ($\delta_{\text{CH}_3} = 1.27 \text{ ppm}$), was auf einen auf der NMR-Zeitskala langsamen Austausch hinweist.

Die ESI-FT-ICR-Massenspektrometrie ist eine schonende Methode zur Ionisierung intakter Tetraeder **4** und anderer

metallasupramolekularer Aggregate.^[12] Aus Acetonitril oder Aceton bildet **4** im ESI-Prozess Di-, Tri- und Tetraanionen durch sukzessives Entfernen von $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ -Gegenionen (Abbildung 4a). Obwohl die Spektren komplex sind, ist eine detaillierte Analyse möglich. Zusätzlich werden aus den $[\text{M}-n\text{Et}_3\text{NH}]^{n-}$ -Ionen Et_3N und Et_3NHCl abgespalten (Abbildung 4b). Ein genauer Vergleich des experimentellen Spektrums mit einer Simulation auf der Basis natürlicher Isotopenhäufigkeiten ergibt, dass jedes Ion von einem Ion begleitet wird, das genau ein zusätzliches Wassermolekül enthält, obwohl wasserfreies Acetonitril als Solvens verwendet wurde. In den unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Massenspektren von **2** dagegen werden keine solchen Ionen mit einem zusätzlichen Wassermolekül gefunden (Abbildung 4c). Das schließt unvollständige Desolvatisierung als Erklärung für die Anwesenheit des Wassermoleküls im Fall von **4** aus und weist vielmehr darauf hin, dass dieses Wasser-

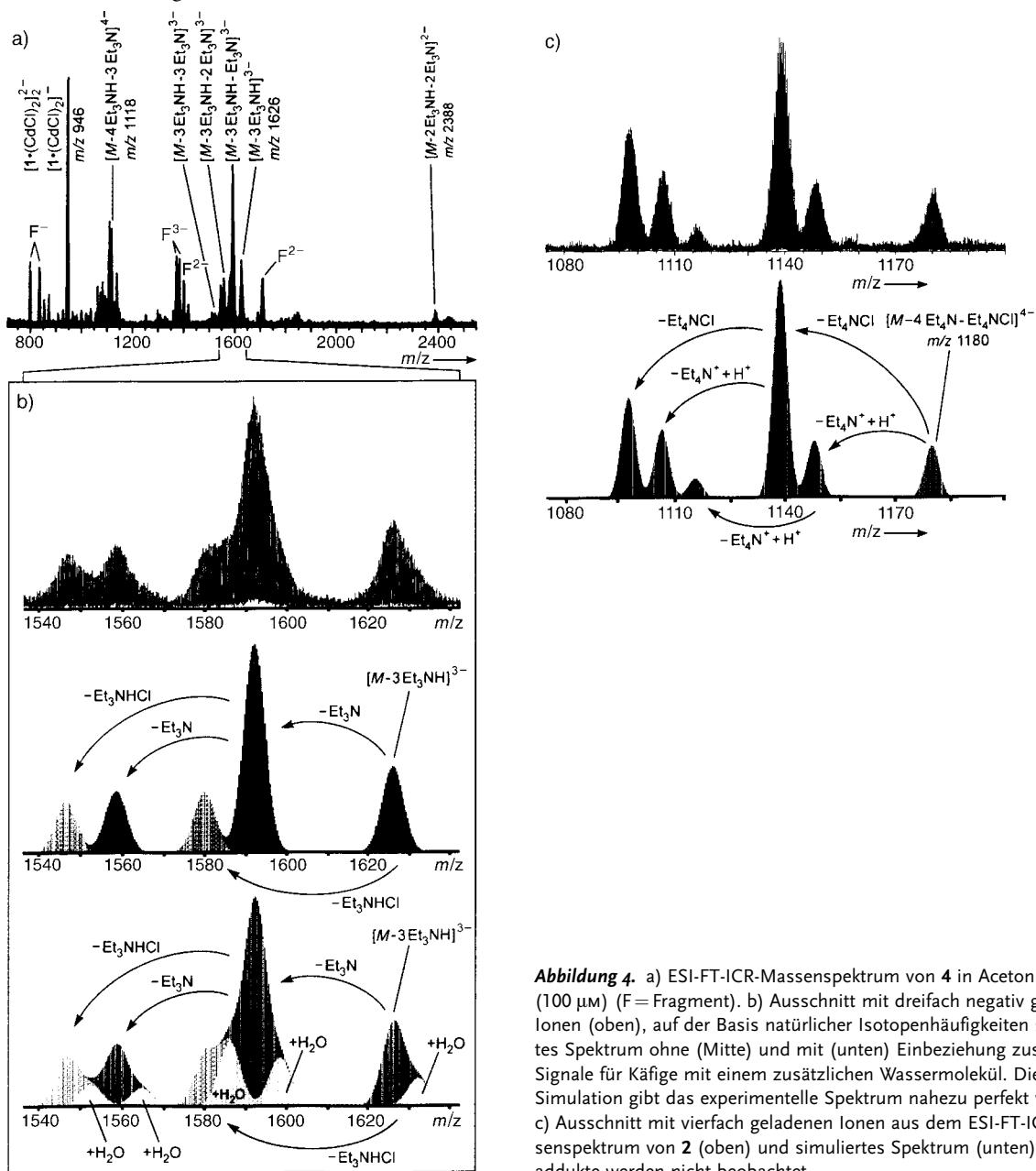


Abbildung 4. a) ESI-FT-ICR-Massenspektrum von **4** in Acetonitril (100 μM) (F = Fragment). b) Ausschnitt mit dreifach negativ geladenen Ionen (oben), auf der Basis natürlicher Isotopenhäufigkeiten simuliertes Spektrum ohne (Mitte) und mit (unten) Einbeziehung zusätzlicher Signale für Käfige mit einem zusätzlichen Wassermolekül. Die untere Simulation gibt das experimentelle Spektrum nahezu perfekt wieder. c) Ausschnitt mit vierfach geladenen Ionen aus dem ESI-FT-ICR-Massenspektrum von **2** (oben) und simuliertes Spektrum (unten). Wasseraddukte werden nicht beobachtet.

molekül als Gast im Innern des Tetraeders eingeschlossen ist. Daraus kann man folgern, dass die Käfigstruktur des Tetraeders auch in der Gasphase noch intakt ist und folglich auch das viel größere $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ -Gastkation noch in seinem Innern eingeschlossen ist.

Aus diesen Ergebnissen ziehen wir den Schluss, dass sich dicht verschlossene tetraedrische Käfige um ein templatierendes Kation herum selbstorganisieren, solange das Kation die erforderliche Größe hat. Während $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ fast exakt den Innenraum ausfüllt, lässt $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ ausreichend Platz für ein zusätzliches Wassermolekül, das zusammen mit ihm eingelagert wird. Die Strukturen einer Reihe von Tetraedern im Kristall stimmen ausgezeichnet mit Daten aus Lösung und Gasphase überein, was dafür spricht, dass die Tetraeder stabile, diskrete Einheiten sind. Es ist besonders überraschend, dass es gelingt, mit der ESI-Massenspektrometrie das eingeschlossene Wassermolekül zu identifizieren, was auch als Auswirkung des dicht abgeschotteten Innenraums des Tetraeders interpretiert werden kann, der sogar für ein so kleines Molekül wie Wasser eine signifikante Barriere beim Austritt darstellt. Die Tetraeder sind chiral, auch wenn sie in racemischer Form gebildet werden. Da Kationen als Template bei ihrer Bildung wirken, könnte die diastereoselektive Bildung eines Tetraeder-Enantiomers um einen enantiomerenreinen Gast möglich sein.

Eingegangen am 26. August 2004

Stichwörter: Cadmium · Käfigverbindungen · Massenspektrometrie · Selbstorganisation · Strukturaufklärung

- [1] Neuere Übersichten: a) T. D. Hamilton, L. R. MacGillivray, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 419; b) R. W. Saalfrank, B. Demleitner, H. Glaser, H. Maid, S. Reihs, W. Bauer, M. Maluenga, F. Hampel, M. Teichert, H. Krautscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 822; c) G. F. Swieger, T. J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 91; d) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853; e) J. A. R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185–186, 653.
- [2] Erstes Beispiel: a) R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851; neuere Veröffentlichungen: b) D. H. Leung, D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 963; c) Y. Bai, D. Guo, C. Duan, D. Dang, K. Pang, Q. Meng, *Chem. Commun.* **2004**, 186; d) D. Fiedler, D. Pagliero, J. L. Brumaghim, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 846; e) D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3674.
- [3] Neuere Veröffentlichungen: a) M. Albrecht, I. Janser, S. Meyer, P. Weis, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2003**, 2854; b) R. W. Saalfrank, H. Glaser, B. Demleitner, F. Hampel, M. M. Chowdhry, V. Schünemann, A. X. Trautwein, G. B. M. Vaughan, R. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 493.
- [4] Neuere Veröffentlichungen: a) M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6846; b) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3243; c) T. Kusukawa, T. Nakai, T. Okano, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 284.
- [5] I. M. Müller, R. Robson, F. Separovic, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4385.
- [6] I. M. Müller, D. Möller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, im Druck.
- [7] Experimentelle Details befinden sich in den Hintergrundinformationen. $0.16 \times 0.19 \times 0.25 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, $Pbcn$, $a = 28.649(6)$, $b = 15.133(3)$, $c = 15.739(3) \text{ Å}$, $V = 6823(2) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.617 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 62.08^\circ$, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, $T = 100 \text{ K}$, 63876 gemessene Reflexe, 10825 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0701$), 7685 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 3.673 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}} = 0.460$, $T_{\text{max}} = 0.591$, 406 Parameter, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0492$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.0856$, max./min. Restelektronendichte $0.63/-0.48 \text{ e Å}^{-3}$.^[13]
- [8] Experimentelle Details befinden sich in den Hintergrundinformationen. $0.24 \times 0.18 \times 0.14 \text{ mm}^3$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 16.437(7)$, $b = 16.746(6)$, $c = 16.889(7) \text{ Å}$, $\alpha = 80.529(9)$, $\beta = 74.212(5)$, $\gamma = 61.36(1)^\circ$, $V = 3923(3) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.633 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 47.50^\circ$, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, $T = 213 \text{ K}$, 18324 gemessene Reflexe, 11762 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0805$), 5118 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 3.534 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}} = 0.472$, $T_{\text{max}} = 0.608$, 560 Parameter, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0767$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1947$, max./min. Restelektronendichte $0.76/-0.97 \text{ e Å}^{-3}$. Wegen des schlechten Streuvermögens von **1b**, der großen Zahl an Solvensmolekülen und des schlechten Reflex:Parameter-Verhältnisses wurden alle Solvensmoleküle genau wie die Phenylgruppen isotrop verfeinert. Die Bindungslängen in den Solvensmolekülen wurden an Literaturwerte fixiert.^[13]
- [9] Experimentelle Details befinden sich in den Hintergrundinformationen. $0.08 \times 0.14 \times 0.14 \text{ mm}^3$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 19.7629(1)$, $b = 31.7856(1)$, $c = 34.1879(2) \text{ Å}$, $\alpha = 107.491(2)$, $\beta = 94.548(2)$, $\gamma = 96.091(2)^\circ$, $V = 20227.0(2) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.748 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 50.50^\circ$, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, $T = 100 \text{ K}$, 248756 gemessene Reflexe, 73078 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0697$), 50612 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 3.819 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}} = 0.597$, $T_{\text{max}} = 0.732$, 3026 Parameter, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0634$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1984$, max./min. Restelektronendichte $1.07/-1.14 \text{ e Å}^{-3}$.^[13]
- [10] Experimentelle Details befinden sich in den Hintergrundinformationen. $0.15 \times 0.19 \times 0.19 \text{ mm}^3$, trigonal, $R3c$, $a = 34.764(1)$, $c = 94.689(1) \text{ Å}$, $V = 99102(1) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.664 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 47.74^\circ$, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, $T = 100 \text{ K}$, 140050 gemessene Reflexe, 28466 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0517$), 26602 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 3.520 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}} = 0.476$, $T_{\text{max}} = 0.571$, 1476 Parameter, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0585$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1553$, max./min. Restelektronendichte $1.38/-1.00 \text{ e Å}^{-3}$.^[13]
- [11] Experimentelle Details befinden sich in den Hintergrundinformationen. $0.10 \times 0.19 \times 0.22 \text{ mm}^3$, monoklin, $C2/c$, $a = 65.484(1)$, $b = 20.4154(4)$, $c = 33.0347(6) \text{ Å}$, $\beta = 113.215(1)^\circ$, $V = 40588(1) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.703 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 50.50^\circ$, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, $T = 100 \text{ K}$, 128167 gemessene Reflexe, 36682 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0381$), 27665 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 3.805 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}} = 0.470$, $T_{\text{max}} = 0.683$, 1499 Parameter, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0510$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1630$, max./min. Restelektronendichte $0.94/-1.10 \text{ e Å}^{-3}$.^[13]
- [12] a) S. Sakamoto, M. Fujita, K. Kim, K. Yamaguchi, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 955; b) C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3538; Übersichten: c) C. A. Schalley, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *194*, 11; d) C. A. Schalley, *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, *20*, 253.
- [13] CCDC 248614–CCDC 248618 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).