

Gezielte Synthese eines doppelwandigen Tetraeders, aufgebaut aus zwei unterschiedlichen C_3 -symmetrischen Liganden**

Iris M. Oppel (geb. Müller)* und Kirsten Föcker

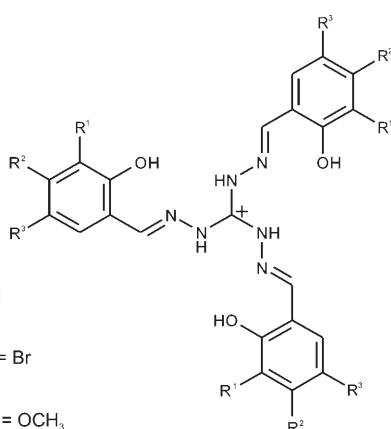
Das schnell wachsende Gebiet der supramolekularen Chemie kann anhand der gebildeten Produkte in zwei Klassen unterteilt werden: Die Polymere werden aufgrund naheliegender Anwendungen bereits intensiv in den Bereichen neuer Materialien und heterogener Katalyse sowie als Ionentauscher erforscht.^[1] Die gezielte Synthese der zweiten Stoffklasse, der diskreten Koordinationskäfige, gelingt unter Anwendung des Baukastenprinzips.^[2] Stöchiometrie und Symmetrie der Produkte werden hierbei bereits durch die Ausgangsverbindungen festgelegt, wie am Beispiel eines Tetraeders verdeutlicht werden kann. Die am längsten bekannten und am häufigsten beschriebenen Systeme weisen eine $[M_4L_6]$ -Zusammensetzung auf, in der die Metalle die Ecken und die zweifach verbrückenden Liganden die Kanten belegen.^[3] Die Verwendung von Bausteinen, die die Flächen belegen, ist bisher deutlich seltener beschrieben worden und führt zur Bildung von $[M_4L_4]$ - oder $[M_6L_4]$ -Systemen.^[4,5] Die letztgenannten können in der Regel als gekappte Tetraeder oder adamantanartige Systeme aufgefasst werden, da die weiten Öffnungen an den Ecken Gastaustauschreaktionen ermöglichen.^[5]

Wir interessieren uns für C_3 -symmetrische Liganden wie $[H_6L^1]^+$, $[H_6L^2]^+$ und $[H_6L^3]^+$, die die Flächen eines Tetraeders vollständig belegen können. Wir waren bereits in der Lage,

mit den ersten beiden Liganden Koordinationsverbindungen herzustellen, die die äußere Gestalt eines Tetraeders aufweisen.^[6] Bei diesen Reaktionen ist eine exakte Übereinstimmung zwischen dem „Biss“ des Liganden und den sterischen Ansprüchen des verwendeten Metalls essenziell; die Selbstorganisation führt dann zur Bildung des gewünschten Produkts in hoher Reinheit und sehr guten Ausbeuten. Das Baukastenprinzip kann sogar auf kompliziertere Systeme angewendet werden: So führt der zusätzliche Einbau von zweifach verbrückenden Liganden zur Bildung von Koordinationskäfigen mit der äußeren Gestalt eines Oktaeders oder einer trigonalen Bipyramide.^[7,8] Für den Fall, dass die Metalle und die verwendeten Liganden nicht perfekt zusammenpassen, beginnen wir erst, die beobachteten Reaktionen zu verstehen; dementsprechend ist normalerweise keine Vorhersage darüber möglich, welche Produkte gebildet werden. Hier beschreiben wir allerdings die gezielte Synthese eines doppelwandigen Tetraeders, das aus nicht perfekt passenden Metall-Ligand-Paaren aufgebaut ist.

Koordinationskäfige mit der äußeren Gestalt eines Tetraeders konnten bereits mit Tris(2-hydroxybenzyl)triaminoguanidinium ($[H_6L^1]^+$) und Tris(5-brom-2-hydroxybenzyl)triaminoguanidinium ($[H_6L^2]^+$) hergestellt werden. Die Verknüpfung der Dreiecksflächen erfolgt in beiden Fällen durch die Bildung von viergliedrigen $(CdO)_2$ -Ringen, wobei das O für das Phenolat-Sauerstoffatom steht. Entsprechend weisen die Tetraeder die Formeln $[(CdCl)_3L^1]_4^{8-}$ bzw. $[(CdCl)_3L^2]_4^{8-}$ auf.^[6] Die Synthese eines vergleichbaren Zn-Tetraeders war bisher nicht möglich; der Grund dafür ist, dass Zn^{2+} einen deutlich kleineren Ionenradius als Cd^{2+} hat (Zn^{2+} : 0.74 Å, Cd^{2+} : 0.97 Å^[9]). Dieser kleinere Radius würde dazu führen, dass die Tetraederflächen einander zu nahe kommen, was sterisch ungünstig ist.

$[H_6L^1]^+$ und $[H_6L^2]^+$ sind allerdings in der Lage, auch das kleinere Zn^{2+} -Ion zu binden, wodurch man kationische, neutrale oder anionische Komplexe mit einem oder zwei Liganden wie $[(Zn(NH_3)(H_2O)_3L^1)]^+$,^[10] $[Zn(Zn_2(H_2O)_3(NH_3)L^2)_2]$ und $[(Zn(NH_3)_3L^2)_2\{\mu-(OH)\}_3]^-$ erhält.^[11] In diesen Verbindungen liegen die Metallzentren nicht ideal in der Ligandebene, sondern sind bis zu 0.87(1) Å darüber oder darunter angeordnet. Speziell die letztgenannte, dimere Verbindung (Abbildung 1) hat uns gezeigt, wie man diese Verdrillung nutzen kann, um ein Tetraeder herzustellen, das anstelle des ideal passenden Cd^{2+} - das deutlich kleinere Zn^{2+} -Ion enthält: Da die Zinkzentren aus der Ligandebene herausgedreht sind, sollte es möglich sein, sie über die Phenolat-Sauerstoffatome zu verbinden, ohne dass sich die Liganden dafür weiter annähern müssen. Als Resultat kommt man zu einem doppelwandigen Tetraeder. Eine zusätzliche Stabilisierung sollte der Effekt liefern, dass die Ladung des Käfigs



[*] Dr. I. M. Oppel (geb. Müller), K. Föcker
Lehrstuhl für Analytische Chemie, NC 4/27
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4420
E-Mail: iris.oppel@rub.de

[**] Wir danken Bayer MaterialScience und dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium 176291) für die finanzielle Unterstützung.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

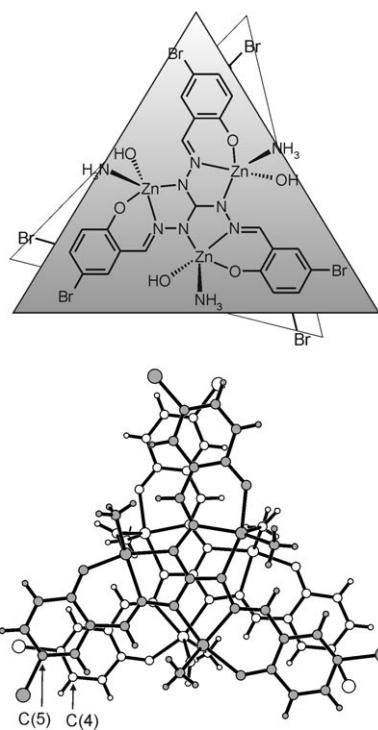


Abbildung 1. Dreiecksflächen (oben) und Molekülstruktur (unten) von $\{[\{Zn(NH_3)_3\}_3L^2]_2[\mu-(OH)]_3\}^-$. Die grau und weiß dargestellten Atome der Molekülstruktur liegen in der grauen bzw. weißen Fläche oben im Bild.

von 8– auf 4– herabgesetzt wird, da so jede Baueinheit nur noch eine negative Ladung trägt. Allerdings konnte, sogar bei Verwendung eines deutlichen $ZnCl_2$ -Überschusses, keine entsprechende Reaktion von $[H_6L^2]Cl$ beobachtet werden. Ein möglicher Grund hierfür ist die fehlende Stabilisierung der Ecken.

Abhilfe kann hier die Einführung weiterer Seitenketten am aromatischen Ring schaffen. Wie in Abbildung 1 dargestellt, hat das an C(4) gebundene Proton einen kleinen Abstand zum Bromatom an C(5) im benachbarten Liganden – wird also dieses Proton gegen eine Seitenkette ausgetauscht, die eine schwache stabilisierende Wechselwirkung mit dem Br-Atom eingehen kann (z. B. eine Methoxygruppe), so kann die Ecke des gebildeten Käfigs dichter abgeschlossen und durch schwache $O-CH_3 \cdots Br$ -Wechselwirkungen stabilisiert werden. Ähnliche Effekte wurden bereits beschrieben.^[12]

Entsprechend synthetisierten wir als weiteren Liganden das Tris(3,5-dibrom-2-hydroxy-4-methoxybenzyl)triaminoguanidinium in Form seines Chloridsalzes, $[H_6L^3]Cl$. $[H_6L^2]Cl$ und $[H_6L^3]Cl$ wurden anschließend in Methanol mit sechs Äquivalenten $ZnCl_2$ sowie mit Triethylamin als Base zur Reaktion gebracht. Man erhält orangebraune Kristalle mit einer großen Elementarzelle (kubisch, $a = 41.829(1)$ Å, $V = 73189(4)$ Å³), die sehr schwach streuen. Durch Einsatz von $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung konnten wir jedoch einen kristallographischen Datensatz von ausreichender Qualität erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und zeigt das erwartete, doppelwandige Tetraeder **1** der Zusammensetzung $(C_6H_{16}N)_4(H_2O)[\{Zn_3(\{μ-(OCH_3)\}_3\}{Zn_3(Solvens)_3L^3}\}L^2]_4$.^[13]

Der Käfig wird aus vier dimeren Einheiten aufgebaut, von denen jede beide Liganden enthält. Jeder Ligand bindet drei Zinkionen, die Verbrückung erfolgt durch drei Methanolat (Abbildung 2a,b). Die inneren Wände des Tetraeders werden

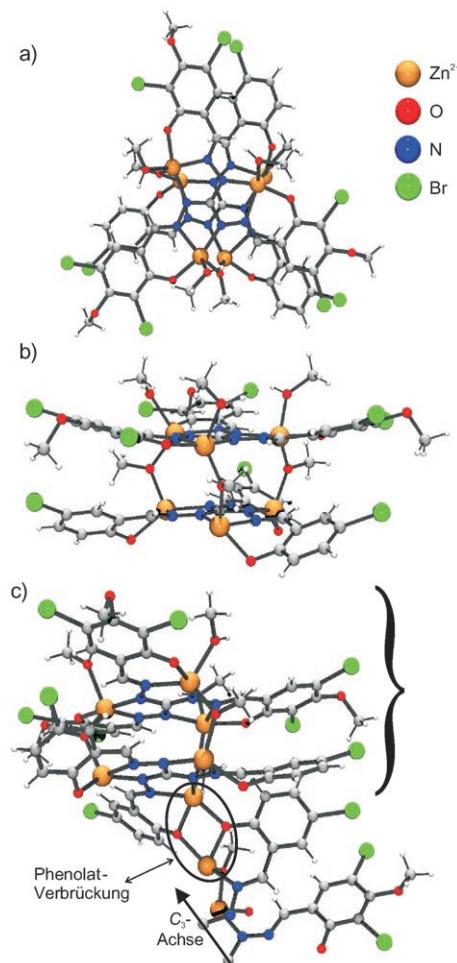


Abbildung 2. a, b) Doppelwandige Dreiecksflächen, ähnlich dem Dimer in Abbildung 1. c) Die asymmetrische Einheit von **1**. Die Verknüpfung der doppelwandigen Flächen erfolgt durch verbrückende Phenolat-Sauerstoffatome, der resultierende viergliedrige $(ZnO)_2$ -Ring ist durch ein Oval hervorgehoben. Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind weggelassen. Der mit einer geschweiften Klammer markierte Teil der asymmetrischen Einheit entspricht der in (b) gezeigten Dreiecksfläche.

durch vier $\{Zn_3L^2\}$ -Einheiten aufgebaut, die Phenolat-Sauerstoffatome verbrücken wie erwartet die benachbarten Flächen. Eine der $\{Zn_3L^2\}$ -Einheiten liegt auf einer dreizähligen Achse, die asymmetrische Einheit besteht entsprechend nur aus einem Drittel des Käfigs (Abbildung 2c), der Rest ist symmetrieverwandt. Die äußeren Wände des Tetraeders werden durch $\{Zn_3(Solvens)_3L^3\}$ -Einheiten gebildet, wobei auch hier jeder Ligand drei Zinkionen bindet. Diese sind alle trigonal-bipyramidal koordiniert; zwei äquatoriale Positionen werden dabei vom verbrückenden Methanolat sowie einem Lösungsmittelmolekül (Wasser für den Liganden auf der C_3 -Achse, Methanol für die anderen) belegt. In den vier inneren

[L²]⁵⁻-Liganden zeigen die zentralen CN₆-Einheiten dieselbe Drehrichtung, wodurch der ganze Koordinationskäfig chiral wird. Auch die äußeren [L³]⁵⁻-Liganden zeigen jeweils denselben Drehsinn, der allerdings genau dem der inneren Einheiten entgegengesetzt ist. Wie aus Abbildung 2b hervorgeht, liegen die Zinkzentren unterhalb der vom [L²]⁵⁻-Liganden aufgespannten Ebene, die Abstände betragen 0.12(1)–0.15(1) Å. Diese Werte sind größer als die der bisher bekannten Cd-Tetraeder (0.02(1)–0.08(2) Å). Die Verdrehung der aromatischen Ringe aus der zentralen CN₆-Ebene liegt im erwarteten Bereich, der Diederwinkel beträgt 29(1)°. Für die Cd-Tetraeder wurden Werte von 16(1)–36(1)° beobachtet. Auf diese Weise kann das Phenolat-Sauerstoffatom das Zinkion der benachbarten Fläche erreichen. Aufgrund der verbrückenden Methanolate zeigen die Zinkatome, die durch die äußeren [L³]⁵⁻-Liganden gebunden werden, in die dimere Baueinheit hinein. Der Abstand von der zentralen CN₆-Gruppe beträgt 0.11(2) Å. Die äußeren Liganden zeigen eine deutlich geringere Verzerrung: Der Diederwinkel zwischen der CN₆-Einheit und den aromatischen Ringen beträgt nur noch 14(2)°. Auch die erwarteten schwachen OCH₃···Br-Wechselwirkungen, drei pro Ecke, können beobachtet werden. Die Abstände betragen 3.05(1)–3.17(1) Å und die Winkel an den Bromatomen 119(1)–133(1)° (Abbildung 3).

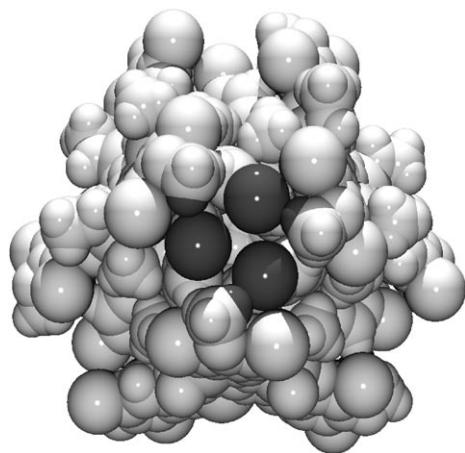


Abbildung 3. Blick auf die Ecke des doppelwandigen Tetraeders; die OCH₃···Br-Wechselwirkungen in **1** sind dunkelgrau gezeichnet.

Das vollständige, doppelwandige Tetraeder ist in Abbildung 4 dargestellt. Die vierfach negative Ladung wird durch vier Triethylammoniumionen ausgeglichen, von denen eines im Innern des Käfigs zu finden ist. Es ist mit einem Wassermolekül fehlgeordnet, das durch eine H-Brücke an Et₃NH⁺ gebunden ist (*d*(N–H···O) = 1.57(8) Å). Wegen der starken Fehlordnung außerhalb des Käfigs – etwa 24 650 Å³ oder 34 % des Zellvolumens sind durch die restlichen Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle belegt – konnten nur die Stickstoffatome der Et₃NH⁺-Moleküle in der Fourier-Differenzsynthese lokalisiert werden. Mit dem Programm SQUEEZE im Programmpaket Platon konnten die Daten allerdings zufrieden stellend korrigiert werden (siehe *Experimentelles*). Für die fehlgeordneten Moleküle und Ionen wurde eine Elektronendichte von 4220 e pro Elementarzelle, also 527 e pro Käfig, berechnet. Zieht man die drei Kationen ab, lassen sich dieser Elektronendichte 35 Wassermoleküle oder eine entsprechende Zahl an Methanolmolekülen zuordnen, was durch Elementaranalyse bestätigt werden kann.

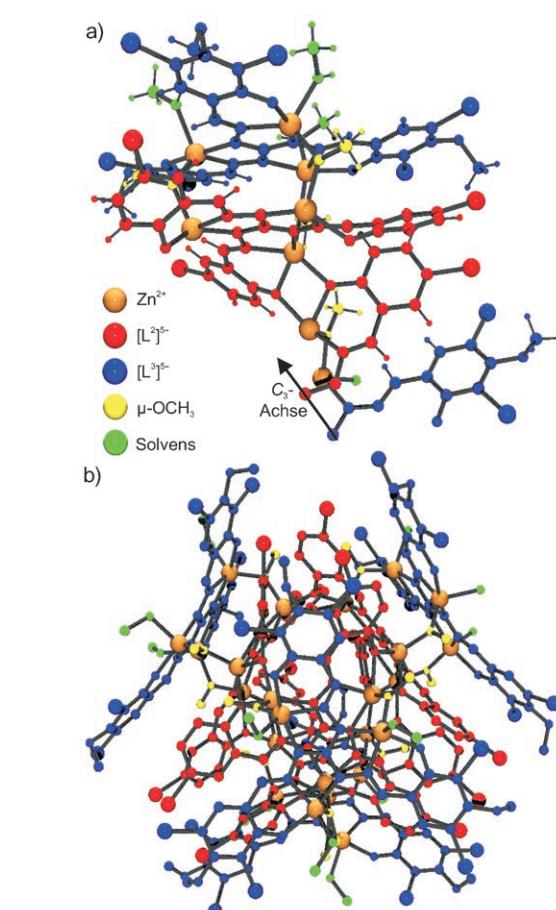


Abbildung 4. a) Gleiche Darstellung der asymmetrischen Einheit wie in Abbildung 2c, allerdings in der Farbwahl wie in Abbildung 4b. b) Molekülstruktur von **1**. Die Wasserstoffatome (für (b)), Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind weggelassen.

tronendichte von 4220 e pro Elementarzelle, also 527 e pro Käfig, berechnet. Zieht man die drei Kationen ab, lassen sich dieser Elektronendichte 35 Wassermoleküle oder eine entsprechende Zahl an Methanolmolekülen zuordnen, was durch Elementaranalyse bestätigt werden kann.

1 ist nur sehr schlecht löslich in gängigen NMR-Lösungsmitteln. Trotzdem ist es uns gelungen, in heißem [D₆]Aceton eine ausreichende Menge für die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums zu lösen. Ein breites, schlecht aufgelöstes Multiplett im aromatischen Bereich ist den beiden Liganden zuzuordnen. Die wichtigste Information ist jedoch die, dass für die Triethylammoniumionen nur ein Signalsatz gefunden wurde – d.h., der Käfig ist offensichtlich unter diesen harschen Bedingungen auf der NMR-Zeitskala nicht stabil.

Wir konnten zeigen, wie die gezielte Synthese eines Koordinationskäfigs mit der äußeren Gestalt eines Tetraeders auch dann gelingt, wenn nicht ideal zueinander passende Metall-Liganden-Paare verwendet werden. Durch den Einsatz eines maßgeschneiderten Liganden waren wir in der Lage, das erste doppelwandige Tetraeder zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Experimentelles

$[H_6L^2]Cl$ wurde gemäß Literaturangaben synthetisiert.^[14]

$[H_6L^3]Cl$: Triaminoguanidiniumchlorid (303.6 mg, 2.16 mmol) wurde in einer heißen Mischung von Ethanol (10 mL) und Wasser (5 mL) gelöst. Eine Lösung von 3,5-Dibrom-2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (2.00 g, 6.45 mmol) in Ethanol (30 mL) wurde langsam zugesetzt und der pH-Wert mit $HCl_{(aq)}$ auf pH 3 eingestellt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Diethylether gewaschen und bei reduziertem Druck getrocknet. Ausbeute: 1.8738 g (1.84 mmol, 85.37%). Elementaranalyse [%]: ber. für $C_{25}H_{21}N_6O_6Br_5Cl \cdot H_2O$ (1034.36): C 29.03, H 2.24, N 8.12, gef.: C 29.12, H 2.42, N 8.14 ppm. 1H -NMR (400 MHz, $[D_6]DMSO$, 22°C): δ = 12.09 (s, 1H; NH), 10.67 (s, 1H; OH), 8.86 (s, 1H; HC=N), 8.32 (s, 1H; HC(6)), 3.84 ppm (s, 3H; OCH₃).

1: $ZnCl_2$ (10.2 mg, 0.0748 mmol) wurde mit $[H_6L^2]Cl$ (8.7 mg, 0.0141 mmol) und $[H_6L^3]Cl$ (12.7 mg, 0.0125 mmol) versetzt. Eine Mischung von Methanol (2 mL) und Triethylamin (41.76 μ L) wurde zugegeben. Nach einigen Tagen bildete sich **1** in Form orangebrauner Würfel. Ausbeute: 22.1 mg (2.3×10^{-3} mmol, 73.6%). Elementaranalyse [%]: ber. für $C_{233}H_{252}N_{52}O_{61}Br_{36}Zn_{24} \cdot 20H_2O \cdot 4MeOH$, **1** (9691.18): C 29.37, H 3.20, N 7.52, gef.: C 29.01, H 3.04, N 8.02.

Röntgenstrukturanalyse: Die Intensitätsdaten für **1** wurden an einem Oxford-Diffraction-Xcalibur2-CCD gesammelt ($Cu_K\alpha$ -Strahlung, ω -Scan). Die Daten wurden auf Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte mithilfe der Direkten Methoden (SHELXS-97).^[15] Im Anschluss wurde die Struktur nach den kleinsten Fehlerquadratsummen verfeinert (SHELXL-97).^[16] Alle Protonen wurden an geometrisch bestimmten Positionen fixiert. Wegen der großen Zahl an fehlgeordneten Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen außerhalb des Käfigs und dem daraus resultierenden, schlechten Reflex/Parameter-Verhältnis wurde der Datensatz mithilfe des Programms SQUEEZE (Programmpaket PLATON) auf den Einfluss dieser Moleküle korrigiert.^[17] Davon unbeeinflusst konnten das eingeschlossene Triethylammonium sowie das ebenfalls eingeschlossene Wassermolekül in der Fourier-Differenzsynthese lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Beide sind fehlgeordnet; für die Modellierung wurden die Bindungslängen entsprechend den Erwartungswerten starr festgehalten. CCDC 657925 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 17. August 2007

Online veröffentlicht am 13. November 2007

Stichwörter: Käfigverbindungen · Koordinationschemie · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Zink

- [1] Aktuelle Übersichten: a) A. L. Garay, A. Pichon, S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 846; b) K. A. Williams, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 729; c) K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.* **2006**, 4169; d) S. Kitagawa, S. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.* **2006**, 701; e) Y. Zhou, M. Hong, X. Wu, *Chem. Commun.* **2006**, 135; f) K. Ding, Z. Wang, X. Wang, Y. Liang, X. Wang, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5188; g) T. Uemura, S. Horike, S. Kitagawa, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 36; h) C. Chen, B. Kang, C. Su, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 3.
- [2] Aktuelle Übersichten: a) J. A. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 856; b) M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 161; c) J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151; d) A. W. Kleij, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4218; e) S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, O.

Mamula, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3905; f) C. H. M. Amijs, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Dalton Trans.* **2006**, 308.

- [3] Aktuelle Arbeiten über $[M_4L_6]$ -Systeme: a) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Science* **2007**, *316*, 85; b) B. E. F. Tiedemann, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4976; c) D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2746; d) R. Frantz, C. S. Grange, N. K. Al-Rasbi, M. D. Ward, J. Lacour, *Chem. Commun.* **2007**, 1459; e) D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 745; f) U. N. Andersen, G. Seeber, D. Fiedler, K. N. Raymond, D. Lin, D. Harris, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 292; g) S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, W. Clegg, R. W. Harrington, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2006**, 4996, zit. Lit.
- [4] Aktuelle Arbeiten über $[M_4L_4]$ -Systeme: a) M. Albrecht, S. Burk, R. Stoffel, A. Lüchow, R. Fröhlich, M. Kogej, C. A. Schalley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1361; b) M. Albrecht, R. Fröhlich, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 797; c) J. Zhang, P. W. Miller, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2448, zit. Lit.
- [5] Aktuelle Arbeiten über $[M_6L_4]$ -Systeme: a) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7000; b) T. Furusawa, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5717; c) K. Nakabayashi, M. Kawano, T. Kato, K. Furukawa, S. Ohkoshi, T. Hozumi, M. Fujita, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 164; d) Y. Kobayashi, M. Kawano, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2006**, 4377; e) V. Maurizot, M. Yoshizawa, M. Kawano, M. Fujita, *Dalton Trans.* **2006**, 2750; f) S. Tashiro, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 833, zit. Lit.
- [6] a) I. M. Müller, D. Möller, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 480; b) I. M. Müller, R. Robson, F. Separovic, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4385.
- [7] I. M. Müller, S. Spillmann, H. Franck, R. Pietschnig, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2207.
- [8] I. M. Müller, D. Möller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2969.
- [9] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Boca Raton, **1988**, F-105.
- [10] I. M. Müller, R. Robson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4357.
- [11] I. M. Müller, D. Möller, K. Föcker, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3318.
- [12] $OCH_3 \cdots Br$ -Abstände von etwa 3 Å können als packungsdirigierende Wechselwirkungen in über 70 Fällen in der CCDC-Datenbank gefunden werden. Für ähnliche Wechselwirkungen: a) G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2005**, 2995; b) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565.
- [13] Kristallographische Daten für **1**: $0.30 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$, kubisch, $P\bar{a}3$, $a = 41.829(1) \text{ \AA}$, $V = 73189(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.670 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 121.72^\circ$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 100 \text{ K}$, 321316 gemessene Reflexe, 18492 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.127$), 7521 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 6.825 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}} = 0.0823$, $T_{\text{max}} = 0.1343$, 761 Parameter, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0583$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1457$, max./min. Restelektronendichte 0.934/−1.021 e \AA^{-3} .
- [14] I. M. Müller, D. Möller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 257.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1997**.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen, **1997**.
- [17] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.