

Synthese und Struktur eines stereospezifisch gebildeten, tripelhelicalen Ga_2 -Komplexes; Anwendung des *trans*-Einflusses in der metallunterstützten Selbstorganisation**

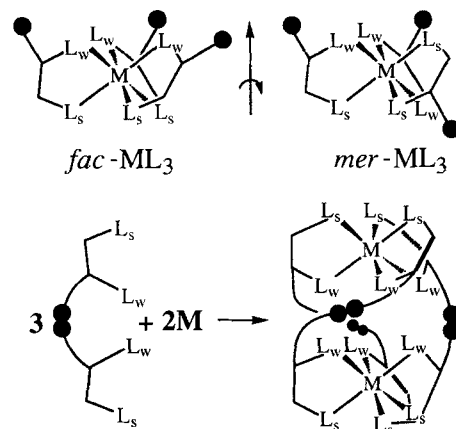
Eric J. Enemark und T. Daniel P. Stack*

Die metallunterstützte Selbstorganisation von helicalen, supramolekularen Komplexen ist von großem Interesse, da die Helix ein weitverbreitetes Strukturmotiv in der Natur ist und in solchen Systemen kooperatives Verhalten vorherrscht^[1, 2]. Die erfolgreichsten und effizientesten Systeme für die Selbstorganisation sind aus labilen Metallzentren und maßgeschneiderten, halbstarren, mehrzähligen Liganden aufgebaut^[3–6]. Durch die Labilität der Metallatome können solche Verbindungen sehr einfach einen thermodynamisch stabilen Zustand erreichen; die Liganden müssen maßgeschneidert sein, damit sie unter Berücksichtigung der stereochemisch bevorzugten Koordination an den Metallzentren mit diesen zu einem sich ergänzenden Gerüst ausgerichtet werden können. Die Entropieänderung ist dabei eine treibende Kraft für die Bildung diskreter Komplexmoleküle, so daß die Teilchenzahl maximiert wird.

Obwohl supramolekulare, helicale Komplexe intrinsisch chiral sind, wurden meist – durch die Verwendung achiraler, mehrzähliger Liganden und durch die eingesetzten labilen Metalle – racemische Gemische untersucht^[7–9]. Tripel-^[10–12] und Doppelhelices^[13] mit labilen Metallzentren sind stereoselektiv zugänglich, wenn entweder enantiomerenreine Liganden eingesetzt werden^[10, 13] oder es während der Kristallisation zu einer spontanen Racematspaltung kommt^[11, 12]. Beim ersten Ansatz können darüber hinaus die Produkte energetisch unterschieden werden, was unter racemischen oder achiralen Bedingungen nicht möglich ist^[13].

Bislang sind die meisten der komplexierenden Ligandenuntereinheiten in selbstorganisierenden Metallkomplexen elektronisch symmetrische, aromatische Stickstoffliganden^[3, 4, 6, 14]. Die elektronische Asymmetrie in zweizähligen Ligandenuntereinheiten kann potentiell eine zusätzliche enthalpische Triebkraft für die Bildung von diskreten, tripelhelicalen Zweikernkomplexen sein. Diese weitere thermodynamische Komponente resultiert daraus, daß es eine bevorzugte elektronische Anordnung der Liganden um ein oktaedrisch koordiniertes Metallzentrum gibt, ein Phänomen, das auch als *trans*-Einfluß (*trans*-influence) bezeichnet wird^[15]. Unterliegt diese Anordnung keinen sterischen Zwängen, wird der stärkere Ligand *trans* zum schwächeren Liganden gebunden, wodurch sich die Bindungslänge des schwächeren Liganden zum Metall verlängert.

Für einen einkernigen Komplex mit drei elektronisch unsymmetrischen, zweizähligen Liganden sind zwei Konfigurationen – die *fac*- und die *mer*-Anordnung – denkbar (Schema 1 oben). Nur in der *fac*-Anordnung sind alle starken Donorliganden *trans* zu den schwächeren Liganden angeordnet. Die *fac*-Struktur ist enthalpisch bevorzugt, und die unsymmetrischen Liganden erzeugen eine inhärente Richtungsabhängigkeit, die bei elektronisch symmetrischen, zweizähligen Liganden nicht vorkommen kann. Baut man zwei elektronisch unsymmetrische, zweizählige Einheiten in einen C_2 -symmetrischen Liganden ein, der Metallzentren überbrücken kann, entsteht ein System, das enthalpisch und en-

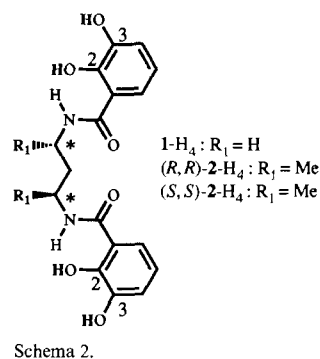


Schema 1. Oben: *fac*- und *mer*-Isomer eines einkernigen ML_3 -Komplexes. Der Pfeil gibt die Richtung der jeweiligen pseudo- C_3 -Achse an. L_w = schwacher Donorligand, L_s = starker Donorligand. Unten: Bildung einer zweikernigen Tripelhelix.

tropisch einen Komplex aus zwei Metallatomen und drei Liganden bilden sollte (Schema 1 unten). Das kooperative Verhalten^[16] solcher Systeme folgt aus den maßgeschneiderten Liganden.

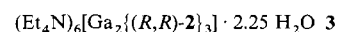
Ein gut charakterisiertes Beispiel eines unsymmetrischen, zweizähligen Liganden ist 2,3-Dihydroxybenzamid **1** (Catecholamid), ein Chelatbildner, der in vielen bakteriellen Siderophoren nachgewiesen wurde^[17]. Die 3-Hydroxygruppe ist hier ein stärkerer Donor als die 2-Hydroxygruppe, was sich beispielsweise in ihren unterschiedlichen pK_a -Werten zeigt: ($pK_a(2\text{-OH}) \approx 7$, $pK_a(3\text{-OH}) \approx 12$)^[18]. Spektroskopische Untersuchungen an einem $[\text{GaL}_3]^{3-}$ -Komplex ergaben, daß vorwiegend die *fac*-Anordnung in Lösung vorliegt^[19].

Die in dieser Untersuchung verwendeten Liganden mit zwei Catecholamideinheiten unterscheiden sich nur in der verbrückenden Propyleinheit (Schema 2). Diese Liganden wurden so entworfen, daß sie zwei Metallatome überbrücken und es die Brücke verhindert, daß nur ein einzelnes Metallzentrum vierzählig koordiniert wird. Setzt man drei Äquivalente **1**, (*R,R*)-**2** oder (*S,S*)-**2** mit zwei Äquivalenten Ga^{3+} -Ionen und zwölf Äquivalenten Base (KOH oder R_4NOH) in D_2O und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ um, so erhält man ^1H -NMR-Spektren, die auf die Bildung einer einzigen D_3 -symmetrischen Verbindung hindeuten. ^1H -NMR-Titrations basischer Lösungen von **1** oder (*R,R*)-**2** belegen, daß bei zunehmender Konzentration an Ga^{3+} -Ionen nur zwei Verbindungen, und zwar der freie Ligand und der 2:3-Metall-Ligand-Komplex, vorliegen. Wird der Ligand im Überschuß zugegeben, entstehen dennoch keine anderen Produkte; dies kann als ein Hinweis darauf gelten, daß die Galliumatome kooperativ gebunden werden.



Schema 2.

Die Struktur von **3** im Kristall bestätigt, daß nur ein Stereoisomer der zweikernigen tripelhelicalen Verbindung entsteht



(Strichzeichnung in Abb. 1). Ansichten des Hexaanions von **3** senkrecht und parallel zur pseudo- C_3 -Achse zeigen die Abbil-

[*] Dr. T. D. P. Stack, E. J. Enemark
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)
Telefax: Int. + 415/723-4817
Bitnet: Stack@Leland.Stanford.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9118845) und dem Stanford Office of Technology and Licensing gefördert.

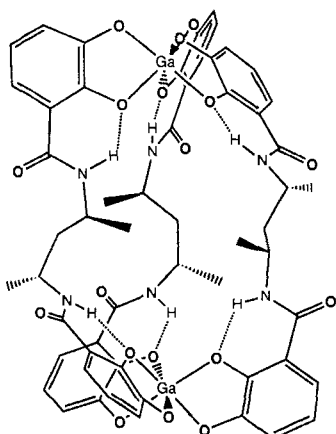


Abb. 1. Strichzeichnung des Hexaanions von **3** senkrecht zur pseudo- C_3 -Achse. Längen der Ga-O3-Bindungen [Å]: 1.95(1), 1.97(1), 2.00(1), 1.97(1), 1.96(1), 1.98(1), Durchschnittswert: 1.97(2); Längen der Ga-O2-Bindungen [Å]: 1.99(1), 2.00(1), 2.00(1), 2.00(1), 1.99(1), 1.98(1), Durchschnittswert: 1.99(1); O3-Ga-O2-Bindungswinkel [°]: 168(1), 162(1), 168(1), 168(1), 165(1), 174(1). Die Standardabweichungen in Klammern wurden kristallographisch bestimmt mit Ausnahme derjenigen der Mittelwerte; diese sind Standardabweichungen des Mittelwerts. O2 und O3 bezeichnen die O-Atome der 2- bzw. 3-Hydroxyfunktionen.

dungen **2** bzw. **3**. Jedes Galliumatom ist pseudooktaedrisch von den sechs Sauerstoffatomen von drei Catecholamidliganden umgeben, und die Metallatome sind 10.78 Å voneinander entfernt. Die Verdrehungswinkel^[20] von 44(4) und 48(3)° an den Galliumzentren entsprechen denen in anderen, charakterisierten Gallium-Catecholat-Verbindungen^[21–23], und der Helixwinkel^[24] beträgt 59(1)°. Vermutlich wird die elektrostatische Abstoßung zwischen den formal dreifach negativ geladenen Metallkoordinationsphären durch den großen Ga-Ga-Abstand und die nahezu ideal gestaffelte Anordnung der Sauerstoffatome minimiert. Die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidprotonen und den deprotonierten 2-Hydroxy-Sauerstoffatomen führen in **3** – wie auch bei anderen Komplexen^[22, 23, 25, 26] – zu planaren Catecholamid-Untereinheiten. Der Ga-O-Abstand variiert zwischen 1.95 und 2.00 Å, wobei der durchschnittliche Ga-O-Abstand zur 3-OH-Gruppe etwas kürzer ist als der zur 2-OH-Funktion (siehe

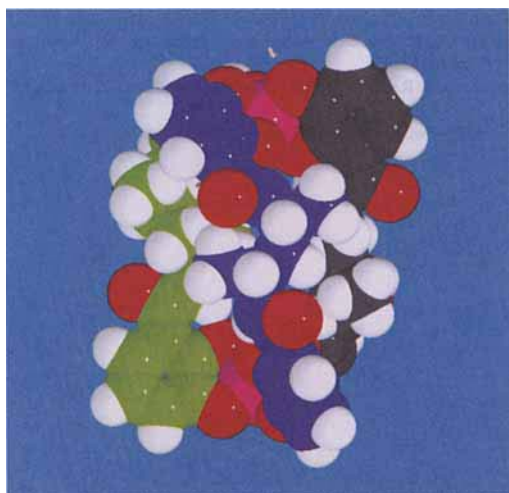


Abb. 2. Kalottenmodell des Hexaanions von **3**; Ansicht senkrecht zur pseudo- C_3 -Achse. Die einzelnen Liganden sind mit unterschiedlichen Farben dargestellt.

Abb. 1). Vergleicht man die sechs Paare von *trans* angeordneten Sauerstoffligandenatomen, zeigt sich in Übereinstimmung mit dem *trans*-Einfluß, daß alle Ga-O-Bindungen zur 3-OH-Gruppe gleich lang oder kürzer sind als die zur 2-OH-Funktion. Daß die Gesamtstruktur von **3** verzerrt C_3 -symmetrisch ist, wird in der Stereodarstellung (Abb. 3) offensichtlich. Diese Verzerrung re-

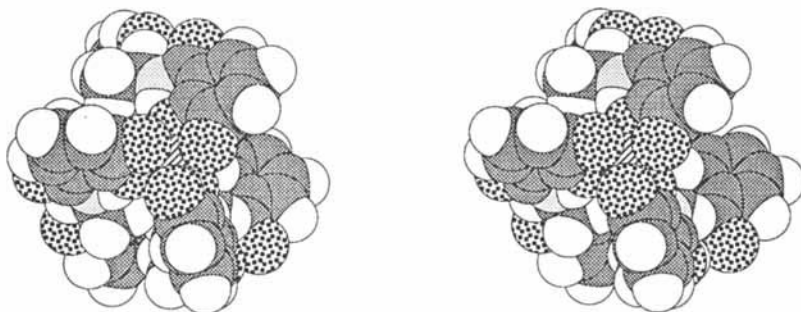


Abb. 3. Stereodarstellung des Hexaanions von **3** parallel zur pseudo- C_3 -Achse.

sultiert primär aus dem Bestreben der verbrückenden Liganden-untereinheiten, den Hohlraum zwischen den beiden Koordinationsphären der Metallzentren auszufüllen. Eine der sechs Methylgruppen der Propylbrücken ist nach innen gedreht; dadurch werden die Positionen der anderen Brücken beeinflusst, so daß der Abstand zwischen zwei Propylsträngen der Helix größer ist als zwischen den anderen beiden.

Das interessanteste Strukturmerkmal von **3** ist die Helix. Beide Metallzentren weisen dieselbe absolute Konfiguration, *A*, auf, die durch die absolute Chiralität des enantiomerenreinen Diamins, das in der Synthese des Liganden **2** eingesetzt wurde, gegeben ist^[27]. Ob diese *A,A*-Konfiguration an den Galliumatomen auch in Lösung beibehalten wird, kann mit Circular dichroismus-Spektroskopie nicht bestimmt werden, da die notwendigen optischen Übergänge bei Gallium nicht auftreten. Die gut aufgelösten ¹H-NMR-Signale im Bereich der Methyl- und Methylenprotonen von **3** in D₂O und [D₆]DMSO deuten darauf hin, daß entweder ausschließlich ein Produkt vorliegt, bei dem beide Metallatome die gleiche Konfiguration aufweisen, oder eine rasche Racemisierung an den Metallzentren abläuft. Das ¹H-NMR-Spektrum des sterisch weniger anspruchsvollen Anions [Ga₂(**1**)₃]⁶⁻ weist darauf hin, daß die Methylenprotonen in der Nähe der Amidstickstoffatome diastereotop sind, was nur möglich ist, wenn die Racemisierung an den Metallzentren bezüglich der NMR-Zeitskala langsam abläuft. Folglich sollte das Anion von **3** seine helicale Struktur in Lösung beibehalten.

Um den Einfluß der Enantiomerenreinheit der Liganden auf die stereospezifische Helixbildung zu ergründen, wurde die Produktverteilung eines 2:3-Metall-Ligand-Komplexes, der aus racemischem **2** und Ga³⁺-Salzen synthetisiert wurde, untersucht. Zu Beginn der Umsetzung entsprechen die ¹H-NMR-Signale in D₂O dem statistisch vorhergesagten 3:1-Gemisch von heterochiralen und homochiralen Isomeren^[28]. Nach mehreren Stunden bei 297 K wird eine Gleichgewichtsmischung von ca. 6:1 (heterochiral:homochiral) erhalten, ein Hinweis darauf, daß das heterochirale Isomer um ca. 1.0 kcal mol⁻¹ energieärmer ist. Das gleiche Verhältnis im Gleichgewicht wird gebildet, wenn man äquimolare Mengen der Salze der enantiomerenreinen Tripelhelices [Ga₂{(*R,R*)-**2**]₃⁶⁻ und [Ga₂{(*S,S*)-**2**]₃⁶⁻ mischt. Diese Ligandenaustauschreaktionen zeigen, daß diese Metall-Ligand-Systeme in einem thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, eine Tatsache, die bei der Verwendung enantiomerenreiner oder achiraler Liganden nicht offensichtlich wird. Diese

Daten weisen darüber hinaus darauf hin, daß das Anion von **3** in Lösung ausschließlich als *A,A*-Helix vorliegt; eine Side-by-side-*A,A*-Anordnung^[13] und eine *A,A*-Helix sind bei 297 K energetisch um mindestens 2.0 kcal mol⁻¹ destabilisiert^[29].

Diese Untersuchung an Ga₂-Komplexen mit chiralen und achiralen Catecholamidliganden zeigt interessante Aspekte der metallunterstützten Selbstorganisation: Man kann kooperativ wirkende Liganden, die Metallzentren überbrücken können, so planen, daß thermodynamische Vorteile der mononuclearen Verbindung, zum Beispiel der *trans*-Einfluß, genutzt werden können. Enantiomerenreine, Metallzentren überbrückende Liganden können die Richtung der Helixbildung erheblich einschränken, d. h. eine stereoselektive Helixbildung unterstützen, selbst wenn der Ligand relativ flexibel ist.

Experimentelles

Die Liganden wurden aus einer aktivierten Form von 2,3-Dimethoxybenzoesäure und einem halben Äquivalent Diamin hergestellt; anschließend wurde die Schutzgruppe mit BBr₃ entfernt^[22]. Die enantiomerenreinen Diamine, die in der Synthese von (*R,R*)-**2** und (*S,S*)-**2** verwendet wurden, sind nach Literaturvorschriften hergestellt und überprüft worden^[30].

Kristalldaten von **3**: Der Komplex kristallisierte nach langsamer Diffusion von Ether in eine Lösung von **3** in Acetonitril in der Raumgruppe *P*₂₁ (Nr. 4) mit den folgenden, auf 25 Reflexen basierenden Daten für die Elementarzelle (19° < 2θ < 36°): *a* = 15.029(3), *b* = 18.050(2), *c* = 26.561(4) Å, β = 94.55(2)°, *V* = 5830(1) Å³, *Z* = 2. Von den insgesamt 9160 Reflexen (±*h*, ±*k*, ±*l*), die bei 203 K mit ω-Scans auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoKα₁-Strahlung (λ = 0.71069 Å) im Bereich 5° < 2θ < 47° gesammelt wurden, waren 9015 Reflexe unabhängig. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst. Die Wassermoleküle waren fehlgeordnet und wurden durch O-Atome mit reduzierter Besetzung modelliert. Vier der Tetraethylammonium-Kationen konnten unmittelbar zugeordnet werden, die restlichen zwei waren deutlich fehlgeordnet und wurden mit zusätzlichen C-Atomen mit reduzierter Besetzung modelliert. Alle Ga- und N-Atome wurden anisotrop, O-Atome im Anion anisotrop, O-Atome im Solvens isotrop und alle C-Atome isotrop verfeinert. Die Verfeinerung von 768 Variablen mit voller Matrix basierte auf 4757 Reflexen (|F_o| < 3 σ(F_o), 8.24° < 2θ < 47°), wobei die σ-Gewichtung zu den endgültigen Restwerten *R* = 0.072, *R*_w = 0.063 konvergierten. Die absolute Konfiguration der Raumgruppe wurde entsprechend der Chiralität des Liganden (*R,R*) zugeordnet^[27]. Eine Inversion der Struktur und die anschließende Verfeinerung erhöhten die *R*-Werte erheblich, was die ursprüngliche Zuordnung unterstützt. Alle Berechnungen wurden mit dem Kristallographie-softwarepaket teXsan der Molecular Structure Corporation durchgeführt. Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

1-H₂: ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.84 (t, ³J(H,H) = 5.4 Hz, 2H; NH), 7.28 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H; H_a), 6.91 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz; H_b), 6.69 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2H; H_c), 3.35 (quart, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 4H, HN-CH₂-CH₂), 1.82 (quin, ³J(H,H) = 7 Hz, 2H; CH₂-CH₂-CH₂); FAB⁺-MS: *m/z*: 347.13 (ber.), 347.1 (gef.).

[Ga₂(1)₃]⁶⁻: ¹H-NMR (200 MHz, D₂O): δ = 6.78 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 2H; H_a), 6.42 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz; H_b), 6.25 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2H; H_c), 3.02 (d, ³J(H,H) = 13.5 Hz, 2H, HN-CH₂-CH₂), 2.48 (m, 2H; HN-CH₂-CH₂), 0.096 (s, 2H; CH₂-CH₂-CH₂).

(*R,R*)-**2**-H₂: ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.47 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2H; NH), 7.31 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2H; H_a), 6.90 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2H; H_b), 6.67 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2H; H_c), 4.10 (quart, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 2H; CH-N), 1.82 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2H; CH-CH₂-CH₂), 1.16 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 6H; CH₃); FAB⁺-MS: *m/z*: 375.16 (ber.); 375.1 (gef.); [α]_D²⁵ = -74.7 (*c* = 0.5, MeOH).

(*S,S*)-**2**-H₂: [α]_D²⁵ = +74.5 (*c* = 0.5, MeOH).

[Ga₂{(*R,R*)-**2**]₃]⁶⁻: ¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 6.82 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 2H; H_a), 6.44 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz; H_b), 6.27 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2H; H_c), 3.80 (d, ³J(H,H) = 5.2 Hz, 2H, HN-CH₂-CH₂), 1.50 (s, 2H; CH-CH₂-CH₂), 0.075 (d, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 6H; CH₃).

Eingegangen am 27. August 1994 [Z7272]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Galliumverbindungen · Helices · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

[1] K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1985**, 127, 1–76.

[2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319.

[3] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1095–1097.

- [4] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7440–7451.
- [5] C. Piguet, J. Bunzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8197–8206.
- [6] E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, 48, 10013–10059.
- [7] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1530–1533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1490–1492.
- [8] G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1626–1629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1622–1624.
- [9] L. J. Charbonniere, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargeson, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1419–1420.
- [10] J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5880–5881.
- [11] R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6540–6546.
- [12] R. Kramer, J.-M. Lehn, A. Decian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 764–768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 703–706.
- [13] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1843–1852.
- [14] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 2565.
- [15] Der *trans*-Einfluß (*trans*-influence) ist ein thermodynamisches Phänomen, das sich auf die Effekte von *trans* zueinander angeordneten Liganden im Grundzustand bezieht; der besser bekannte *trans*-Effekt (*trans*-effect) ist dagegen ein kinetisches Phänomen: T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 355–422.
- [16] A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838–840.
- [17] B. F. Matzkanke, G. Müller-Matzkanke, K. N. Raymond in *Iron Carriers and Iron Proteins*, Vol. 5 (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, New York, **1989**, S. 1–121.
- [18] L. D. Loomis, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 906–911.
- [19] Die ¹H-NMR-Spektren von einkernigem [GaL₃]³⁺ (L = 2,3-Dihydroxymethylbenzamid) in D₂O, CD₃CN oder [D₆]DMSO weisen darauf hin, daß in Lösung ca. 85% *fac*- und ca. 15% *mer*-Isomere vorliegen. Nach einer vorsichtigen Abschätzung sollte der *trans*-Einfluß das *fac*-Isomer gegenüber dem *mer*-Isomer um 7 kJ mol⁻¹ (1.7 kcal mol⁻¹) enthalpisch stabilisieren.
- [20] D. L. Kepert in *Inorganic Stereochemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: D. L. Kepert), Springer, Berlin, **1982**, S. 92–132.
- [21] B. A. Borgias, S. J. Barclay, K. N. Raymond, *J. Coord. Chem.* **1986**, 15, 109–123.
- [22] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6115–6125.
- [23] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 184–192.
- [24] Der angegebene Helixwinkel ist der Verdrehungswinkel zwischen den beiden Dreiecken um die Ga-Zentren, deren Eckpunkte jeweils den Mittelpunkt zwischen zwei Sauerstoffatomen jedes Catecholatrings entsprechen. Zur Definition des Verdrehungswinkels siehe Lit.[20].
- [25] T. B. Karpishin, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1842–1851.
- [26] T. D. P. Stack, T. B. Karpishin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1512–1514.
- [27] F. Mizukami, H. Ito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 3051–3055.
- [28] Unter Nichtberücksichtigung der Koordinationskonfiguration der Galliumzentren gibt es für racemisches **2** vier mögliche 2:3-Metall-Ligand-Isomere. Die beiden D₃-symmetrischen Enantiomere – das *R,R,R*- und *S,S,S*-Isomer – werden als homochiral bezeichnet und weisen einen einzigen ¹H-NMR-Signalsatz auf. Die beiden C₂-symmetrischen Enantiomere – das *R,R,S*- und *S,S,R*-Isomer – werden als heterochiral bezeichnet und liefern drei ¹H-NMR-Signalsätze, was mit der C₂-Symmetrie übereinstimmt. In einem statistischen Gemisch haben die heterochiralen Isomere eine dreimal höhere Konzentration als die homochiralen Isomere.
- [29] Unter der Annahme einer Reinheit von 97% in einem „sauberen“ NMR-Spektrum.
- [30] B. Bosnich, J. M. Harrowfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3425–3438.