

THF) zum (*E*)-Iodalken **12** umgesetzt wurde (68 % über zwei Schritte).^[15, 16]

Die erste der Pd⁰-Kupplungen, in der das Stannan **10** mit dem Vinyljodid **12** zum Dien **13** verknüpft wird, wurde mit [Pd₂(dba)₃], *i*Pr₂NEt und CdCl₂ durchgeführt (69 % Ausbeute).^[17] Die Homologisierung von **13** zum (*Z*)-Vinyljodid **14** wurde durch Umsetzung des aus **13** erhaltenen Aldehyds mit Ph₃PCH₂I₂ unter Stork-Bedingungen erreicht. Die Verbindung **14** wurde in 78 % Ausbeute als einziges Diastereomer isoliert, wie durch ¹H-NMR-Spektroskopie festgestellt wurde.^[18] Durch Spaltung des Silylethers in **14** erhielt man einen sekundären Alkohol, der mit *O,O*-Bis(2,2,2-trifluorethyl)-phosphonoacetylchlorid unter Bildung von **15** (90 %) acyliert wurde.^[19, 20] Die Kondensation von **15** mit dem Fragment **7** lieferte das Hexaen **16**, ein Intermediat, das das gesamte Kohlenstoffgerüst mit allen Stereozentren der Zielverbindung Makrolactin enthält. Eine intramolekulare Pd⁰-vermittelte Kupplung führte zum makrocyclischen Lacton, das ohne weitere Reinigung mit HF·Py zum Makrolactin-A-Acetonid **17** umgesetzt wurde. Die Hydrolyse dieses Acetonids mit Dowex-Harz lieferte Makrolactin A. Die Daten des Syntheseprodukts waren in jeder Hinsicht in Einklang mit denen, die für die Verbindung natürlichen Ursprungs publiziert wurden.^[21]

Wir haben eine enantioselektive Totalsynthese des seltenen Polyen-Makrolid-Antibiotikums Makrolactin A beschrieben. Unsere Synthesestrategie umfaßt die von uns entwickelte Methode der katalytischen, enantioselektiven Dienolat-Addition zur Einführung der Schlüsselstereozentren. Da beide enantiomere Formen des Ti^{IV}-Katalysators zur Verfügung stehen, sind zwei der drei Fragmente von Makrolactin A leicht zugänglich, womit enantioselektive Dienolat-Additionen erstmals in einer Naturstoffsynthese angewendet werden konnten. Die Synthese ist in hohem Maße konvergent, wobei die längste lineare Sequenz 16 Schritte mit einer Durchschnittsausbeute von 86 % pro Schritt umfaßt. Über unseren Syntheseweg können aus nur 15 g kommerziell erhältlichem 3-(*R*)-Hydroxybutyrat 1.1 g Makrolactin A hergestellt werden – eine biologisch aktive Verbindung, die nur schwer aus ihrer natürlichen Quelle zugänglich ist.

Eingegangen am 17. November 1997 [Z11169]

Stichwörter: Aldolreaktionen • Asymmetrische Synthesen • Naturstoffe • Palladium • Totalsynthesen

- [1] S. Ohmura, H. Tanaka in *Macrolide Antibiotics: Chemistry, Biology and Practice* (Hrsg.: S. Omura), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 351–404.
- [2] K. C. Nicolau, W. W. Ogilvie, *Chemtracts: Org. Chem.* **1990**, 3, 327.
- [3] a) S. D. Rychnovsky, R. C. Hoye, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1753; b) S. D. Rychnovsky, U. R. Khire, G. Yang, *ibid.* **1997**, 119, 2058.
- [4] C. S. Poss, S. D. Rychnovsky, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3360.
- [5] Die erste Totalsynthese von Makrolactin A: A. B. Smith, G. R. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 13095.
- [6] Für einen ausgezeichneten Übersichtsartikel siehe: S. D. Rychnovsky, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2021.
- [7] a) K. Gustafson, M. Roman, W. Fenical, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7519; b) S. D. Rychnovsky, D. J. Skalitzy, C. Pathirana, P. R. Jensen, W. Fenical, *ibid.* **1992**, 114, 671.

- [8] Für einen frühen Bericht über Untersuchungen, in denen die Totalsynthese von Makrolactinen angestrebt wurde, siehe: R. J. Boyce, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3501.
- [9] a) R. A. Singer, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12360; b) E. M. Carreira, R. A. Singer, *Drug Discovery Today* **1996**, 1, 145.
- [10] a) B. H. Lipshutz, E. L. Ellsworth, E. L. Dimock, S. H. Reuter, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2065; b) R. Ostwald, P.-Y. Chavant, H. Stadtmüller, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4143.
- [11] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2543.
- [12] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.
- [13] D. A. Evans, K. T. Chapman, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3560.
- [14] L. E. Overman, M. H. Rabinowitz, P. A. Renhowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 117, 2657.
- [15] K. Takai, K. Nitta, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7408.
- [16] Das Iodalken entstand in Form zweier Diastereomere (Verhältnis 8:1), die nur schwer durch Chromatographie an Silicagel zu trennen waren; allerdings konnten die nach Stille-Kupplung erhaltenen diastereomeren Diene leicht getrennt werden.
- [17] a) D. A. Evans, W. C. Black, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 111, 4497; b) E. Negishi, N. Okukado, A. O. King, D. E. Van Horn, B. I. Spiegel, *ibid.* **1978**, 100, 2254; c) J. K. Stille, B. L. Groh, *ibid.* **1987**, 109, 813.
- [18] a) G. Stork, K. Zhao, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2173; b) D. Seyferth, J. K. Heeren, S. Gurdial, S. O. Grim, W. B. Hughes, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 5, 267.
- [19] W. C. Still, C. Gennari, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4405.
- [20] Nur der Methylester (CF₃CH₂O)₂POCH₂CO₂Me ist kommerziell erhältlich; die gewünschte Carbonsäure konnte durch eine Verseifung nicht in brauchbaren Ausbeuten erhalten werden. Das erforderliche Essigsäurederivat wurde durch Lithierung von 2-Iod-*O,O*-bis(2,2,2-trifluorethyl)methylphosphonat mit *t*BuLi und anschließende Umsetzung mit CO₂ hergestellt. Für die Herstellung des Iodphosphonats siehe: W. F. Bailey, E. R. Punzalan, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5404.
- [21] Wir danken Prof. W. Fenical (Scripps Institute of Oceanography) für spektroskopische Daten von authentischem Makrolactin A und Prof. G. Pattenden (University of Nottingham) für hilfreiche Diskussionen und die Spektren von fortgeschrittenen Zwischenprodukten seiner Synthese.

Anionenunterstützte Selbstorganisation einer käfigartigen Koordinationsverbindung**

Ramón Vilar, D. Michael P. Mingos,* Andrew J. P. White und David J. Williams

Die Bindung und Erkennung von Anionen erfreuen sich eines zunehmenden Interesses wegen ihrer Bedeutung bei biologischen und chemischen Prozessen.^[1, 2] In vielen enzymatischen Reaktionen sind die Substrate, die von den Enzymen selektiv umgewandelt werden, Anionen.^[1] Dafür sind spezifische Koordinationsstellen erforderlich, und dies gilt auch für Verbindungen, mit denen selektiv anionische Schadstoffe extrahiert werden sollen.^[2a] Üblicherweise werden Kationen verwendet, um die Anordnung anionischer

[*] Prof. D. M. P. Mingos, Dr. R. Vilar, Dr. A. J. P. White, Prof. D. J. Williams
Department of Chemistry, Imperial College
South Kensington, London, SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-594-5804
E-mail: d.mingos@ic.ac.uk

[**] Wir danken dem Engineering and Physical Sciences Research Council für die finanzielle Unterstützung und BP für die Ausstattung von D.M.P.M.s Lehrstuhl.

Liganden zu vermitteln,^[3] doch seit kurzem interessiert man sich auch für Anionen als Template für die Bildung supramolekularer Aggregate.^[4]

Die für eine anionenunterstützte Selbstorganisation erforderlichen supramolekularen Wechselwirkungen sind entweder Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen zwischen einem Metallion und einem Anion^[5, 6] oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem organischen Wirt und einem anionischen Gast. Beispiele für ersteres sind die von Hawthorne et al.^[5a] beschriebenen zwölfgliedrigen cyclischen Mercuracarboranden sowie die Isopolyoxovanadate von Müller et al.^[6] denn in diesen Ringen bzw. Käfigen wechselwirken die Metallionen über ihre Lewis-Acidität mit umhüllten Anionen. Die anionenunterstützte Selbstorganisation via Wasserstoffbrückenbindungen wurde kürzlich von Stoddart und Williams et al.^[7] veranschaulicht; sie berichteten über die Bildung eines Supermoleküls, das durch Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen mit einem PF_6^- -Ion zusammengehalten wird. Hier berichten wir über die neuartige anionenunterstützte Selbstorganisation eines Supermoleküls, zu dessen Bildung sowohl die Lewis-Acidität eines Metallions als auch Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen eines organischen Bausteins notwendig sind.

Die koordinativen Eigenschaften von Biguanid sind seit langem bekannt, und mehrere mit diesem Liganden hergestellte Komplexe wurden strukturell charakterisiert.^[8] Überraschenderweise ist sehr wenig bekannt über die Koordinationschemie des analog aufgebauten Liganden Amidinothioharnstoff (Hatu; Abb. 1); unseres Wissens ist bisher nur die Struktur eines Komplexes mit diesem Liganden beschrieben worden.^[9]

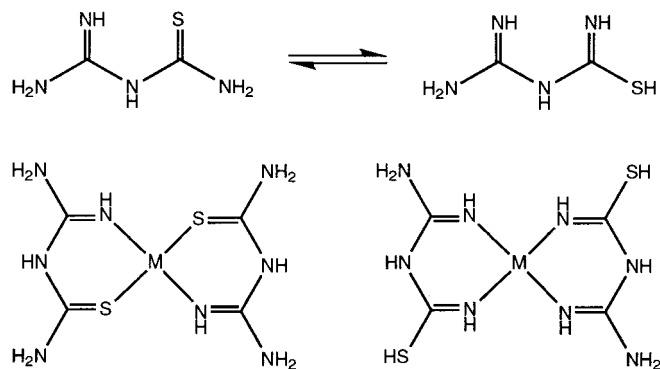


Abb. 1. Zwei tautomere Formen von Amidinothioharnstoff und mögliche Koordinationsarten bei quadratisch-planaren Metall-Komplexen mit diesem Liganden.

Im Rahmen allgemeiner Untersuchungen von Koordinationsverbindungen mit komplementären Wasserstoffbrückenbindungen^[10] untersuchten wir die Koordinationschemie von Amidinothioharnstoff mit Übergangsmetallen der Gruppe 10. So reagiert NiCl_2 in Methanol rasch mit Amidinothioharnstoff, wobei zunächst ein orangefarbenes Intermediat gebildet wird. Dieses reagiert weiter zu einer dunkelgrünen Verbindung, die isoliert wurde. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge handelt es sich um $[\text{Ni}_6(\text{atu})_8\text{Cl}]\text{Cl}_3$ **1**.^[11] Zunächst koordinieren die Liganden über beide Stickstoffatome an die Nickel(II)-Zentren und bilden quadratisch-planare Einheiten

(Abb. 2). Diese Koordinationsart ähnelt der von Biguanid-Metall-Komplexen,^[8] unterscheidet sich aber von der *N,S*-Koordinationsart bei dem mit *atu* gebildeten Pd-Komplex.^[9] Die Schwefelatome von vier $[\text{Ni}(\text{atu})_2]$ -Einheiten fungieren als sekundäre Donorstellen für zwei weitere Nickel(II)-Ionen, woraus die dargestellte Käfigstruktur resultiert.

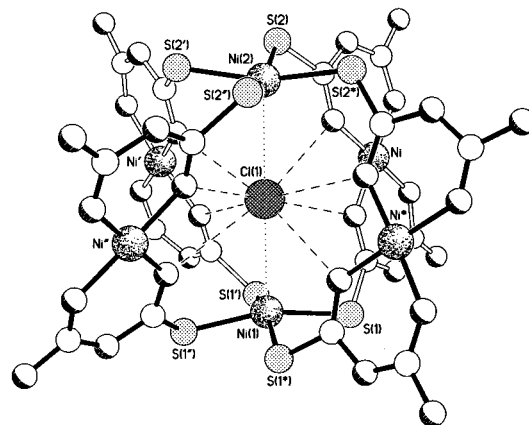


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall; man erkennt die vollständige Einhüllung des durch H-Brücken gebundenen Chloridions. Bindungsgeometrien der H-Brücken ($\text{N}\cdots\text{Cl}$ - und $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände [Å], $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Winkel [°]): 3.34, 2.45, 168; 3.29, 2.43, 149; 3.34, 2.45, 171; 3.28, 2.40, 166; 3.28, 2.39, 172; 3.30, 2.44, 161; 3.30, 2.43, 165; 3.29, 2.42, 165.

Die Längen der koordinativen Ni-N- und Ni-S-Bindungen in **1** sind im erwarteten Bereich und ähnlich denen verwandter Biguanid-^[8] und Thioharnstoffverbindungen.^[12] Das herausragende Merkmal der Käfigstruktur ist der Einschluß eines Chloridions im Zentrum (Abb. 3). Dieses wird durch acht

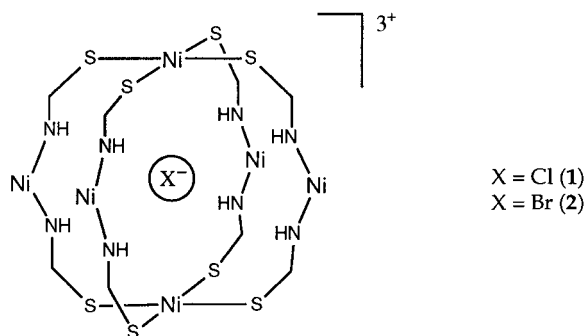


Abb. 3. Schematische Darstellung der Käfigstruktur von **1** und der entsprechenden Bromverbindung **2**.

$\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen gebunden; die $\text{N}\cdots\text{Cl}$ -Abstände betragen zwischen 3.28 und 3.34 Å. Diese Wechselwirkungen gehen einher mit einer deutlichen Verzerrung der NiS_4 -Ebenen (ca. 0.33 Å), wobei sich die Metallzentren dem umhüllten Chloridion aus der Ebene heraus bis auf 3.140(1) und 3.123(1) Å nähern ($\text{Ni}(1)$ bzw. $\text{Ni}(2)$; Abb. 4). Die Verzerrung spricht dafür, daß zwischen den beiden Nickelionen und dem zentralen Chloridion eine deutliche Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung besteht. Diese Wechselwirkung ähnelt denen, die bereits bei anderen Wirt-

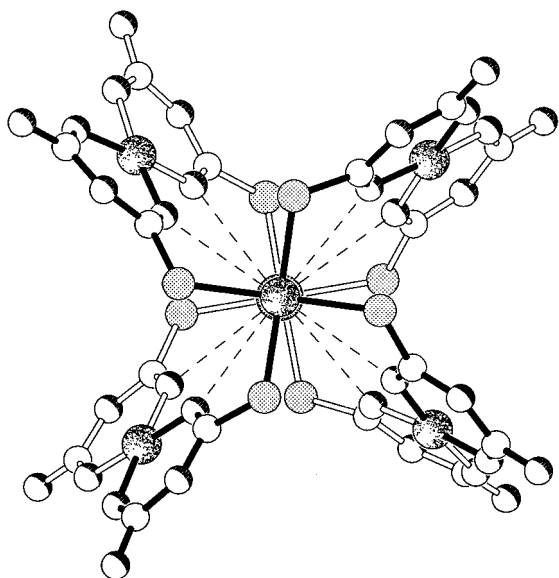


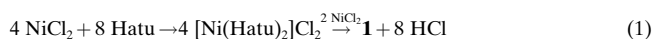
Abb. 4. Sicht (Parallel-Projektion) entlang der Ni(1)···Cl(1)···Ni(2)-Achse von **1**, die die verdrehte, einem Propeller mit vier Rotorblättern ähnliche Konformation des Fünf-Komponenten-Komplexes erkennen läßt: die beiden NiS₄-Einheiten haben eine leicht schräge (ca. 18°), quadratisch-prismatische Orientierung. Diese Anordnung nehmen auch die über acht H-Brücken gebundenen Liganden-Stickstoffatome gegenüber dem umhüllten Chloridion ein (Torsionswinkel ca. 15°).

Gast-Verbindungen festgestellt wurden, z.B. bei den von Hawthorne et al. beschriebenen Mercuracarboranden.^[5a]

Die verbleibenden drei Chloridionen, die die Ladung in **1** ausgleichen, sind ebenfalls an N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, allerdings zu den nichtkoordinierenden, sauren NH-Gruppen (diese N···Cl-Abstände betragen zwischen 3.15 und 3.23 Å). Die Bildung eines regelmäßigen ausgedehnten Netzes aus Wasserstoffbrückenbindungen wird durch den Einschluß von zehn fehlgeordneten Methanol-Molekülen verhindert, die in der asymmetrischen Einheit siebzehn Stellen vollständig oder partiell besetzen.

Der allgemeine Charakter der anionenunterstützten Selbstorganisation wird dadurch deutlich, daß sich auch die analoge Bromverbindung [Ni₆(atu)₈Br]Br₃ **2** herstellen läßt. Diese Verbindung wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, derzufolge die Strukturen von **1** und **2** isomorph sind. Das umhüllte Bromid wird über acht N–H···Br-Wasserstoffbrücken gebunden. Dabei betragen die N···Br-Abstände zwischen 3.33 und 3.40 Å und die axialen Ni···Br-Abstände 3.128(4) und 3.134(4) Å für Ni(1) bzw. Ni(2) (die Nickelzentren sind wiederum aus der NiS₄-Ebene heraus zum umhüllten Anion verschoben, hier um ca. 0.35 Å).

Die Bildung dieser Komplexe läßt sich mit der in Gleichung (1) dargestellten Reaktionsfolge erklären. Der erste Schritt ist möglicherweise die Bildung des quadratisch-



planaren Komplexes [Ni(Hatu)₂]Cl₂. Nach der Deprotonierung der koordinierenden Amidinothioharnstoff-Liganden können vier Moleküle gegenüber zwei weiteren Nickelionen als Liganden fungieren und so einen Käfig bilden, der sechs

Nickelionen enthält. Im zweiten Schritt bildet sich in Gegenwart von Chlorid oder Bromid als Templat die endgültige Käfigverbindung **1**.

Die Rolle, die Chlorid oder Bromid im Selbstorganisationsprozeß spielen, wird dadurch bestätigt, daß die Bildung der analogen Käfigstrukturen mit Nitrat, Acetat oder Perchlorat nicht möglich ist. In diesen Fällen wurden orangefarbene Verbindungen erhalten, die als Salze des monomeren Komplexes [Ni(Hatu)₂]²⁺ charakterisiert wurden. Wenn diese Salze jedoch mit stöchiometrischen Mengen an Nickel- oder Kaliumchlorid behandelt werden, bildet sich sofort die Käfigverbindung **1**. Daß Chlorid- und Bromidionen als Template für die Bildung der neuartigen Käfigkomplexe **1** und **2** fungieren, demonstriert die häufig unterschätzte Rolle, die Anionen bei Selbstorganisationsprozessen spielen können. Gegenwärtig untersuchen wir, wie sich dieses Konzept bei der anionenunterstützten Selbstorganisations-Synthese von gemischtmetallischen Verbindungen als potentielle Edukte für neue Verbindungen mit steuerbaren physikalischen Eigenschaften nutzen läßt.

Experimentelles

Eine Lösung von NiCl₂·6H₂O (1.03 mmol, 243 mg) in Methanol (10 mL) wurde einer Lösung von Amidinothioharnstoff (2.00 mmol, 236 mg) in Methanol (30 mL) zugegeben und gerührt. Nach 10 min wurde aus der anfangs dunkelorangefarbenen Reaktionsmischung eine dunkelgrüne Lösung erhalten. Diese wurde weitere 2 h gerührt und danach 12 h aufbewahrt. Währenddessen bildeten sich dunkelgrüne Kristalle von **1**, die abfiltriert wurden. Einige der Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Auf analoge Weise wurde **2** aus NiBr₂·3H₂O und Amidinothioharnstoff hergestellt. Kristalle von **2** wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Methanol/Aceton-Mischung erhalten.

1: Ausbeute: 52 %; ¹H-NMR ([D₆]Methanol): δ = 6.2–6.4 (br.; NH); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3434(m), 3330(m) (N–H), 1660(vs) (C–N), 1590(s) (C–S), 1176(s) cm^{−1}; Vis-Spektrum: λ_{max} = 642 nm; Fast-atom-bombardment (FAB)-MS: *m/z* (%): 1395 (**1** – Cl[−]; 20), 645 (**1** – 4 Cl – 3 Ni – 4 L, 90); C,H,N-Analyse: ber. für C₁₆H₄₀Cl₄N₃₂Ni₆S₈: C 13.4, H 2.8, N 31.3; gef.: C 13.0, H 2.8, N 28.2.

2: Ausbeute: 56 %; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436(m), 3330(m) (N–H), 1660(vs) (C–N), 1585(s) (C–S), 1176(s) cm^{−1}; Vis-Spektrum: λ_{max} = 645 nm; FAB-MS: *m/z* (%): 645 (**2** – 4 Br – 3 Ni – 4 L, 50); C,H,N-Analyse: ber. für C₁₆H₄₀Br₄N₃₂Ni₆S₈·3 MeOH·3 H₂O: C 12.9, H 3.3, N 25.4; gef.: C 12.6, H 3.1, N 25.0.

Eingegangen am 10. Dezember 1997 [Z11248]

Stichwörter: Anionenerkennung • Käfigverbindungen • Nickel • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie • Templatesynthese

- [1] a) V. Jubian, R. P. Dixon, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1120; b) P. Molenveld, S. Kapsabelis, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *ibid.* **1997**, *119*, 2948; c) M. W. Hosseini, A. J. Blacker, J. M. Lehn, *ibid.* **1990**, *112*, 3896; d) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609.
- [2] a) P. D. Beer, *Chem. Commun.* **1996**, 689; b) D. M. Rudkevich, W. Verboom, Z. Brzozka, M. J. Palys, W. P. R. V. Stauthamer, G. J. van Hummel, S. M. Franken, S. Harkema, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4341; c) W. Xu, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *ibid.* **1995**, *117*, 8362; d) A. Bianchi, E. García-España, K. Bowman-James, *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.

- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [4] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1838; b) R. W. Saalfrank, S. Trummer, H. Krautscheid, V. Schünnemann, A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler, J. Daub, *ibid.* **1996**, 108, 2350 bzw. **1996**, 35, 2206; c) J. Sánchez-Quesada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 277; d) J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2782; e) S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vicent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283.
- [5] a) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1507; b) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *ibid.* **1996**, 108, 2983 bzw. **1996**, 35, 2808.
- [6] a) A. Müller, R. Sessoli, E. Krickemeyer, H. Bögge, J. Meyer, D. Gatteschi, L. Pardi, J. Westphal, K. Hovemeier, R. Rohlfing, J. Döring, F. Hellweg, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5329; b) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2328, zit. Lit.
- [7] M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2068.
- [8] a) L. Coghi, M. Lanfranchi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Transition Met. Chem.* **1978**, 3, 69; b) T. Tada, Y. Kushi, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1063; c) P. Lemoine, M. Chiadmi, V. Bissery, A. Tomas, B. Viossat, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 1430; d) R. O. C. Hart, S. G. Bott, J. L. Atwood, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 894.
- [9] K. Chakrabarty, T. Kar, S. P. Sen Gupta, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 2065.
- [10] a) A. D. Burrows, C.-W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 329; b) A. D. Burrows, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 97.
- [11] Kristallstrukturanalysen: **1**: $[\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_{32}\text{Ni}_8\text{S}_8][\text{Cl}]_4 \cdot 10\text{MeOH}$, $M_r = 1751.8$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 18.971(4)$, $b = 15.523(2)$, $c = 25.555(3)$ Å, $\beta = 104.03(2)^\circ$, $V = 7301(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.59 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19.6 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 3616$. Dunkelgrüne Rhomben, Kristallabmessungen $0.83 \times 0.60 \times 0.47 \text{ mm}$. **2**: $[\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_{32}\text{Ni}_8\text{S}_8][\text{Br}]_4 \cdot 5\text{MeOH} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$, $M_r = 1827.5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 19.045(5)$, $b = 15.862(6)$, $c = 25.771(7)$ Å, $\beta = 103.88(2)^\circ$, $V = 7558(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.61 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 38.5 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 3672$. Grünen, tafelförmige Rhomben, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.13 \times 0.04 \text{ mm}$. Bei 203 K wurden für **1(2)** auf einem Siemens-P4/PC-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durch ω -Scans 12800 (6955) unabhängige Reflexe aufgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Bei **1** wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, doch bei **2** wurden wegen der geringen Menge der beobachteten Daten nur die Nickel-, Brom- und Schwefelatome anisotrop verfeinert. Für **1** wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur (beruhend auf ψ -Scans) durchgeführt. Die R -Werte in der abschließenden ΔF -Karte waren $R_1 = 0.047$ (0.093) und $wR_2 = 0.097$ (0.193) für 9103 (3153) unabhängige beobachtete Reflexe [$|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 50^\circ$ (40°)] und 971 (444) Parameter für **1** bzw. **2**. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101043“ 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).
- [12] A. Chiesi, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1971**, 1, 285.

Neutronenbeugung an $[\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3] \cdot 0.5 \text{ Al}_2\text{Me}_6$ bei 100 K: ein erster detaillierter Blick auf eine verbrückende Methylgruppe mit trigonal-bipyramidalem Kohlenstoffatom**

Wim T. Klooster, Roy S. Lu, Reiner Anwander, William J. Evans,* Thomas F. Koetzle* und Robert Bau*

Fünffach koordinierter Kohlenstoff ist eine Ausnahmeerscheinung und kommt nur in Form verbrückender Alkylgruppen^[1] oder in einigen seltenen Fällen eingelagert in Metallcluster-Komplexen^[2] vor. Obwohl schon einige Verbindungen mit verbrückenden Alkylgruppen strukturell charakterisiert wurden,^[3–15] konnten in diesen Röntgenbeugungsuntersuchungen die Wasserstoffatome an solchen Brücken nicht immer lokalisiert werden. Wir stellen hier die erste Verbindung mit einer verbrückenden Methylgruppe vor, die durch Neutronenbeugung strukturell charakterisiert wurde,^[4] und zeigen, daß die Methylgruppe eine verzerrt trigonal-bipyramidale Geometrie einnimmt.

Die Titelverbindung **1** ist der Heterodimetallkomplex $[\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3]$, der als Cokristall mit Al_2Me_6 isoliert wurde^[8] und dessen Metallzentren (intramolekular) über Methylgruppen unsymmetrisch verbrückt sind. Schwach purpurfarben-blaue Kristalle von **1** wurden durch Reaktion von Al_2Me_6 im Überschuß mit $[\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$ ^[8] erhalten und aus Hexan umkristallisiert. Wegen der Feuchtigkeits- und Temperaturempfindlichkeit der Probe (Zersetzung oberhalb von -40°C) waren der Transport und die Präparation der Kristalle für das Neutronenbeugungsexperiment eine Herausforderung.^[16] Die Präparation wurde in einer speziell konzipierten sauerstofffreien Kältekammer durchgeführt: Ein Kristall mit einem Volumen von ca. 1.0 mm^3 wurde in einem unter Helium verschlossenen Aluminiumtiegel für das Neutronenbeugungsexperiment auf 100 K gekühlt. Insgesamt wurden 4535 Reflexe gesammelt. Die Strukturverfeinerung von 4013 unabhängigen F_o^2 -Werten ergab basierend auf 3σ -Daten $R = 0.142$ und $R_w = 0.139$.^[17] Trotz dieser (wegen der

[*] Prof. Dr. W. J. Evans

Department of Chemistry, University of California at Irvine
Irvine, CA 92697 (USA)
E-mail: wevans@uci.edu

Dr. T. F. Koetzle, Dr. W. T. Klooster
Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory
Upton, NY 11973 (USA)
E-mail: koetzle@chm.chm.bnl.gov

Prof. Dr. R. Bau, R. S. Lu
Department of Chemistry, University of Southern California
Los Angeles, CA 90089 (USA)
Fax: (+1) 213-740-0930
E-mail: bau@chem1.usc.edu

Dr. R. Anwander
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
München, D-85747 Garching
E-mail: anwander@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, von der Division of Chemical Sciences of the Office of Basic Energy Sciences, vom Department of Energy sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken C. Koehler III und D. M. DeCoster für die technische Unterstützung.