

($k = 1.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) berechnet (Abbildung 4). CD- und UV-Messungen und Experimente zur Fluoreszenzlöschung wurden wie bereits beschrieben durchgeführt.^[11]

Eingegangen am 29. Mai,
veränderte Fassung am 25. September 1998 [Z11921]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 540–543

Stichwörter: Ionenkanäle • Kalium • Ligandeneffekte • Membranen • Proteinmimetika • Supramolekulare Chemie

- [1] D. A. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuertner, A. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, R. MacKinnon, *Science* **1998**, 280, 69.
- [2] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, 271, 163.
- [3] C. Miller, *Science* **1991**, 252, 1092.
- [4] R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science* **1993**, 261, 1708.
- [5] Y. Tanaka, Y. Kobuke, M. Sokabe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 693.
- [6] P. Schmitt, P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. D. Sheen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1840.
- [7] N. Kimizuka, T. Wakiyama, A. Yanagi, S. Shinkai, T. Kunitake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 3681.
- [8] T. M. Fyles, B. Zeng, *Chem. Commun.* **1996**, 2295.
- [9] Die Synthese von **1** ist beschrieben in: B. Ghebremariam, S. Matile, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5335.
- [10] K. M. Maloney, D. R. Shnek, D. Y. Sasaki, F. H. Arnold, *Chem. Biol.* **1996**, 3, 185, zit. Lit.
- [11] L. A. Weiss, N. Sakai, B. Ghebremariam, C. Ni, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12142.
- [12] N. Sakai, K. C. Brennan, L. A. Weiss, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8726.
- [13] C. Ni, S. Matile, *Chem. Commun.* **1998**, 755.
- [14] DOXYL = 2,2-disubstituiertes 4,4-Dimethyl-3-oxazolidinyloxyl, freies Radikal; EYPC-SUVs = kleine unilamellare Vesikel aus Hühnereigelb-Phosphatidylcholin; 5-DOXYL-PC = 1-Palmitoyl-2-(5-DOXYL-stearoyl)-sn-glycero-3-phosphocholin; 12-DOXYL-PC = 1-Palmitoyl-2-(12-DOXYL-stearoyl)-sn-glycero-3-phosphocholin.
- [15] K. Nakanishi, N. Berova in *Circular dichroism – principles and applications* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, New York, **1994**, S. 361.
- [16] a) X. Song, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9144; b) X. Song, C. Geiger, U. Leinhos, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10340; c) D. G. Whitten, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 502.
- [17] a) S. C. Hartsel, S. K. Benz, R. P. Peterson, B. S. Whyte, *Biochemistry* **1991**, 30, 77; b) J. Bolard, P. Legrand, F. Heitz, B. Cybulska, *Biochemistry* **1991**, 30, 5707.
- [18] G. W. Gokel, O. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 425.
- [19] G. Eisenman, R. Horn, *J. Membrane Biol.* **1983**, 76, 197.

Einfacher Zugang zu löslichen Polyanionen – Stabilisierung der eindimensionalen Kette $\infty[\text{K}_4\text{Sn}_9]$ mit [18]Krone-6 in $[\text{K}_4\text{Sn}_9(\text{[18]krone-6})_3] \cdot \text{Ethylendiamin}^{**}$

Thomas F. Fässler* und Rudolf Hoffmann

Professor Ernst Otto Fischer zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Reduktion von Metallsalzen ist ein wichtiger Weg zur Herstellung von Element-Nanopartikeln. Während Syntheserouten für große Übergangsmetallcluster gut ausgearbeitet sind,^[1] ist vergleichsweise wenig über analoge Zugänge zu Hauptgruppenelement-Clustern bekannt.^[2] Ein generelles Problem bei der Herstellung von Nanopartikeln ist die breite Verteilung der Teilchengröße.^[3] Kleine, geladene Hauptgruppenelement-Cluster einheitlicher Größe lassen sich dagegen sehr gezielt herstellen, und in jüngster Zeit erlebte die Chemie homoatomarer Cluster mit Elementen der Gruppe 14 durch die Synthese und die strukturelle Charakterisierung der Phasen $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$,^[4] A_4Ge_9 ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$),^[5, 6] $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ ^[5] und K_4Pb_9 ^[7] einen neuen Aufschwung. Die kristallinen Verbindungen, die aus den Elementen bei mehreren hundert Grad hergestellt werden, sind Zintl-Phasen mit diskreten neunatomigen E_9^{4-} -Clustern. Im Falle der 12:17-Phasen enthalten sie zusätzlich tetraedrische E_4^{4-} -Einheiten. Die Kristallstrukturen der entsprechenden Phasen A_4Sn_9 und $\text{A}_{12}\text{Sn}_{17}$ ($\text{A} = \text{Alkalimetall}$) konnten bisher aufgrund schlechter Kristallqualität nicht aufgeklärt werden.^[6] Obwohl in Lösung neunatomige Cluster schon vor über 100 Jahren beobachtet wurden^[8] und ein derartiges Anion bereits 1976 erstmals strukturell charakterisiert wurde,^[9] gelang die Isolierung von wohldefinierten Produkten aus Lösung nur in kleinen Mengen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über lösliche homoatomare Zintl-Ionen^[10] berichten wir im folgenden über einen neuen, sehr einfachen und effizienten Zugang zu homoatomaren Polyanionen aus den Elementen bei niedrigen Temperaturen.

Wir fanden, daß sich in dem bei 40 °C flüssigen Kronenether [18]Krone-6^[11] die Alkalimetalle K, Rb und Cs lösen. Die tiefblaue Farbe der Schmelze weist auf die Bildung eines Alkalids oder Elektrids hin. Nach Zugabe eines Elements der Gruppe 14 bis 16 kann die Reaktion am Verschwinden der blauen Farbe verfolgt werden. Zur Kristallisation der entstandenen Produkte wird dem Reaktionsgemisch etwas Lösungsmittel zugesetzt. Bisher konnten wir mit diesem Verfahren die Elemente C (als C_{60}), Sn, Pb, As, Sb, Bi und Te umsetzen. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen belegen das Vorliegen der Anionen C_{60}^{3-} ,^[12a] Sn_9^{4-} , Pb_9^{4-} , As_7^{3-} , Sb_7^{3-} und Te_4^{2-} .^[12b] Für As, Sb^[13] und Te^[14] war die Bildung von größeren homoatomaren Polyanionen in Lösung aus den Elementen und die Isolierung in kristalliner Form bekannt. Für Sn und Pb wurden kristalline Produkte jedoch nur durch

[*] Priv.-Doz. Dr. T. F. Fässler, R. Hoffmann
Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1149
E-mail: faessler@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

die Extraktion binärer und ternärer Phasen erhalten.^[15] Mit Ausnahme des von Kummer und Strähle charakterisierten $[\text{Na}_4(\text{en})_7]\text{Sn}_9$, welches fehlgeordnete en-Moleküle enthält (en = Ethylendiamin),^[16] erfolgten die strukturellen Charakterisierungen neunatomiger Polyanionen ausschließlich an Einkristallen, die als Gegenionen $[\text{A}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ (A = Na, K) enthielten.^[17, 18] Versuche mit anderen Kationen führten nicht zu kristallinen Produkten.^[19]

Bei der Untersuchung des Produkts der Umsetzung von K mit Sn nach dem hier vorgestellten Verfahren in flüssigem [18]Krone-6 erhielten wir je nach Aufarbeitung unterschiedliche Kristallsorten. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[20] belegen, daß sie pro Sn_9 -Polyeder vier K-Ionen enthalten und sich im Verhältnis von K zu [18]Krone-6 unterscheiden. Die Zusammensetzung von vier K-Atomen pro Cluster ergibt je eine vierfache negative Ladung für das Polyanion. Während in $[\text{K}([18]\text{krone-6})]_4\text{Sn}_9$ **2** nur zwei der vier K-Atome mit dem

Cluster wechselwirken (Abbildung 1), liegt in $[\text{K}([18]\text{krone-6})]_3\text{KSn}_9$ **1** eine bemerkenswerte eindimensionale Teilstruktur der Zusammensetzung K_4Sn_9 vor (Abbildung 2). Eine Zintl-Phase dieser Zusammensetzung ist bisher strukturell nicht beschrieben. In der Titelverbindung **1** weisen die neunatomigen Zinncluster Wechselwirkungen zu allen K-Atomen auf (Abbildung 1). Drei K-Atome sind zusätzlich an die Kronenether gebunden, so daß in **1** „salzartig intermetallische“^[8b] $[\text{K}_4\text{Sn}_9]$ -Stränge durch organische Moleküle voneinander getrennt sind. Lineare Ketten, die alternierend neunatomige Cluster und nichtkomplezierte K-Atome aufweisen, sind bekannt. In $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{KSn}_9$ gehen drei K-Atome infolge des vollständigen Einschlusses in die Cryptandmoleküle keine Wechselwirkung mit den Anionen ein.^[21] In der hier vorliegenden Struktur liegt dagegen eine ungeladene Einheit K_4Sn_9 vor. Die Verbindung steht somit an der Schnittstelle von typisch molekularen (ionischen) Verbindungen und binären Zintl-Phasen. Die stark ausgeprägte Anisotropie der Struktur sollte sich in den Eigenschaften – halbleitend entlang der *a*-Achse und nichtleitend senkrecht dazu – widerspiegeln.

In **2** wechselwirken nur zwei der K-Atome direkt mit den Polyanionen (Abbildung 1). Die K-Atome der beiden anderen $[\text{K}([18]\text{krone-6})]$ -Einheiten weisen wesentlich größere Abstände zu den nächsten Atomen der Polyanionen auf (>6.98 Å). Die K-Sn-Abstände der $[\text{K}([18]\text{krone-6})]$ -Einheiten liegen für **1** und **2** im Bereich von 3.535 bis 4.154 Å (Abbildung 1) und streuen somit um die Werte, die in der Zintl-Phase KSn auftreten.^[22] Berücksichtigt man zwei etwas größere K-Sn-Abstände in **1** (K1-Sn2 4.438(2) und K2-Sn2 4.353(2) Å) koordinieren die Polyanionen die K-Atome jeweils η^3 -artig. Das nicht durch [18]Krone-6 komplexierte K4 weist ein leicht verzerrtes, gestrecktes trigonales Koordinationspolyeder aus sechs Sn-Atomen mit K-Sn-Abständen von 3.603(3)–4.048(4) Å auf. Die $[\text{K}([18]\text{krone-6})]$ -Einheit erweist sich als ein günstiges Bindeglied zwischen intermetallischen und organischen Netzen. Neben den Wechselwirkungen zu den K-Atomen, ermöglichen schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen der Kronenether und den Atomen Sn1, Sn5 und Sn7 ($d(\text{Sn-H}) = 3.13$ – 3.17 Å)^[23] die Bildung des Aggregats in **1** (Abbildung 2). Die Struktur von **1** kann somit auch als eine supramolekulare Anordnung aus einem „salzartig intermetallischen“ Strukturbereich der Zusammensetzung K_4Sn_9 und einer organischen Komponente angesehen werden.

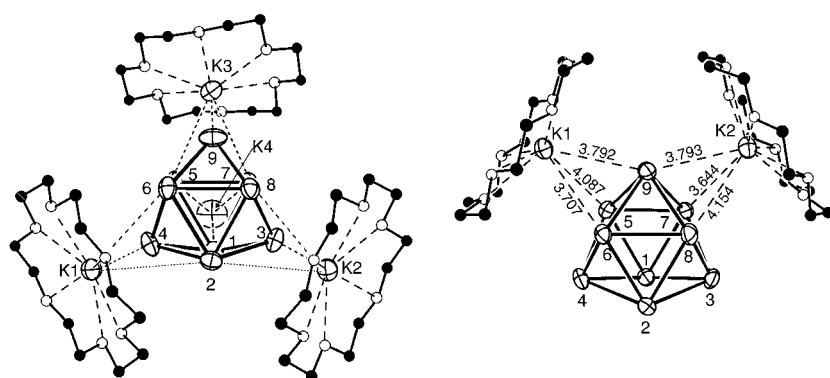


Abbildung 1. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **1** (links) und **2** (rechts). Die Auslenkungsparameter der Sn- und K-Atome sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kronenethermoleküle als Kugel-Stab-Modelle wiedergegeben. Abstände in Å (Standardabweichung 0.005 Å). Weitere Abstände siehe Text und Lit. [30].

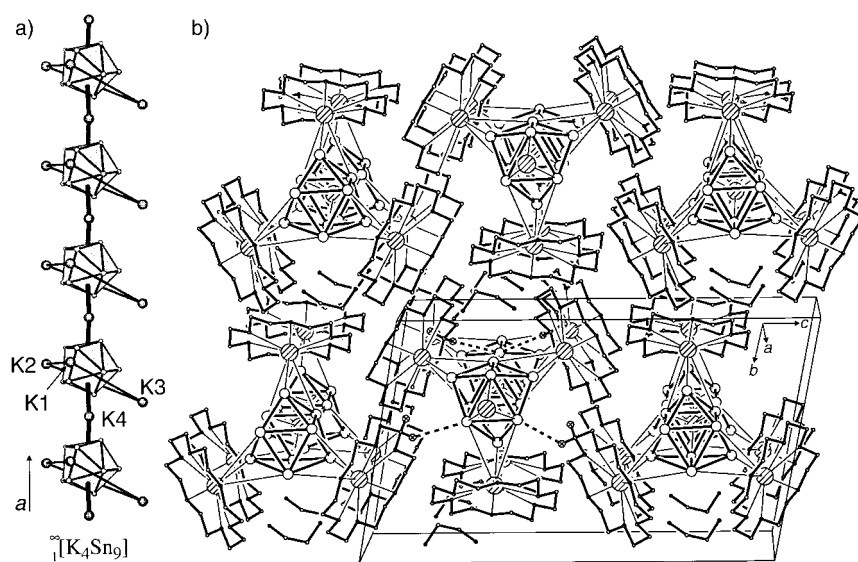


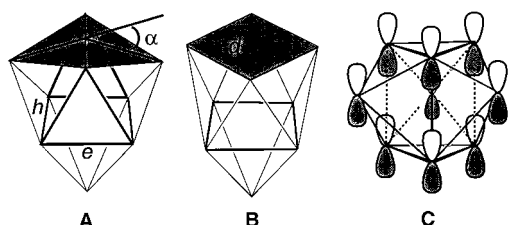
Abbildung 2. Größere Ausschnitte aus der Struktur von **1**. a) Entlang der *a*-Achse liegt eine eindimensionale Einheit der Zusammensetzung K_4Sn_9 vor. b) Relative Anordnung der Ionen und Moleküle mit Blick entlang der *a*-Achse. Atomsymbole: schraffierte Kugeln: K, große und kleine leere Kugeln: Sn bzw. C, ausgefüllte Kugeln: O, N. Die kürzesten Sn-H-Abstände zu geometrisch bestimmten H-Positionen (Kugeln mit Kreuz) sind als gestrichelte Linie eingetragen. Die restlichen H-Atome sind nicht gezeigt.

Die Strukturen der Anionen in **1** und **2** unterscheiden sich deutlich von denen bekannter Sn_9^{4-} -Ionen (Tabelle 1). Die Zuordnung der Strukturen zu den Polyedern **A** und **B** kann nach den in Schema 1 und Tabelle 1 angegebenen Kriterien

Tabelle 1. Strukturparameter neunatomiger Zinncluster (siehe Schema 1).

Verbindung ^[a]	h_1, h_2, h_3 ^[b]	h/e ^[c]	α [°] ^[d]	d [Å] ^[e]
$[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_6\text{Sn}_9\text{Sn}_9$ ^[10a]	1.10, 1.02, 1	1.08	13, 19, 23	3.315, 4.813
$[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_3\text{Sn}_9$ ^[25]	1.04, 1.04, 1.02	1.08	17, 18, 18	3.501, 4.680
$[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_3\text{KSn}_9$ ^[21]	1.29, 1.03, 1.00	1.19 ^[f]	2, 28, 29	4.129, 4.229
$[\text{Na}(\text{[2.2.2]crypt})]_4\text{Sn}_9$ ^[24]	1.32, 1.04, 1.01	1.19 ^[f]	3, 29, 30	4.163, 4.205
$[\text{K}(\text{[18]krone-6})]_3\text{KSn}_9$ 1	1.17, 1.06, 1.05	1.15	13, 22, 24	3.722, 4.506
$[\text{K}(\text{[18]krone-6})]_4\text{Sn}_9$ 2	1.11, 1.08, 1.04	1.14	15, 17, 22	3.531, 4.673

[a] Ohne Lösungsmittelmoleküle. [b] Normierte Höhen des trigonalen Prismas **A** (Bezugswert ist die kürzeste Höhe mit 3.194 Å des nicht fehlgeordneten Anions in $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_6\text{Sn}_9\text{Sn}_9$). Die Höhen h_1 – h_3 entsprechen den Abständen Sn7–Sn8, Sn5–Sn6 bzw. Sn1–Sn2. [c] h und e sind die Mittelwerte der Prismenhöhen bzw. Dreieckskanten. [d] Diederwinkel Sn3–Sn7–Sn8–Sn9, Sn4–Sn5–Sn6–Sn9, Sn3–Sn1–Sn2–Sn4. [e] Abstände Sn7–Sn8 und Sn4–Sn9. [f] Zur Berechnung wird die kürzere Diagonale der offenen Rechtecksfläche in **B** als dritte Prismenhöhe in **A** angesehen.



Schema 1. Nach den Wade-Regeln erwartete Strukturen von Clustern mit neun Ecken. *closo*-Typ **A**, dreifach überkapptes trigonales Prisma (D_{3h}); *nido*-Typ **B**, einfach überkapptes quadratisches Antiprisma (C_{4v}). Die Parameter Prismenhöhe h , Diederwinkel α (Winkel, der durch eine Prismenkante h und die beiden zugehörigen Kappenatome beschrieben wird), die Kantenlängen e der Dreiecke des Prismas in **A**, sowie die Diagonallängen d in **B** charakterisieren die beiden Grenzstrukturen. Das energetisch tiefste nicht besetzte Orbital (LUMO) **C** eines Clusters vom Typ **A** mit 20 Gerüstbindungselektronen ist antibindend entlang den Prismenhöhen.

erfolgen: Ein ideales dreifach überkapptes Prisma **A** mit gleichen Prismenhöhen h und Kantenlängen e weist ein h/e -Verhältnis von 1.0 sowie drei gleiche Diederwinkel α auf, während in einem idealen einfach überkappten quadratischen Antiprisma **B** einer der Winkel α null ist. Die nicht überkappte Fläche in **B** weist zwei gleich lange Diagonalen d auf. Wie nach den Wade-Regeln^[24] zu erwarten, liegen bei den bisher strukturell gut charakterisierten Sn_9^{4-} -Ionen nahezu unverzerrte Cluster vom Typ **B** vor.^[21, 25] Elektronenärmere, paramagnetische Sn_9^{3-} -Ionen haben Strukturen, die zwischen den beiden Grenzformen **A** und **B** liegen.^[10a, 26] Werden die Verzerrungen der Polyeder als vom Typ **A** abgeleitet beschrieben, liegen gegenüber dem idealen Körper **A** gestreckte Prismen mit größeren h/e -Verhältnissen vor (Tabelle 1). Dies erklärt sich durch die Besetzung des LUMOs **C** eines hypothetischen *closo*-Clusters Sn_9^{2-} mit einem weiteren Elektron (Schema 1). Die Orbitalwechselwirkungen in **C** sind entlang der Prismenhöhen antibindend. Die hier beschriebenen Sn_9^{4-} -Ionen weisen keine C_{4v} -Punktgruppensymmetrie auf. Die Abweichungen vom C_{4v} -symmetrischen **B** ist erheblich, wie die Parameter α und die unterschiedlichen Diagonallängen d verdeutlichen. Vom Typ **A** abgeleitet weisen sie

gegenüber den Sn_9^{3-} -Ionen größere h/e -Verhältnisse auf, wie dies durch die Besetzung des Orbitals **C** mit zwei Elektronen zu erwarten ist.^[27] Die Anionen sind annähernd C_{2v} -symmetrisch und können als dreifach überkappte trigonale Prismen beschrieben werden, wobei eine Prismenkante ca. 10 % länger ist als die beiden anderen.^[18, 28] Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß eine Korrelation von Elektronenzahl und Struktur unter Berücksichtigung der Wade-Regeln bei nackten Hauptgruppenelement-Clustern nicht einfach möglich ist.^[31]

Die hier vorgestellte Reaktionsführung mit Kronenether als Reaktionsmedium bietet den Vorteil einer billigen „Eintopfsynthese“, die bei 40 °C in einem Schlenk-Gefäß durchgeführt werden kann. Die anfallenden Reaktionsprodukte sind kristallin und nicht nur in Aminen, sondern auch in Dimethylformamid und Acetonitril löslich. Diese Synthesemethode sollte auch mit Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallhalogeniden als Edukt durchführbar sein. Die Möglichkeit der Verwendung von Polyethylenoxiden statt des cyclischen Kronenethers wird zur Zeit geprüft.

Experimentelles

1: In ein Schlenk-Rohr (20 mL) werden 800 mg (3.0 mmol) [18]Krone-6, 98 mg K und 200 mg (1.7 mmol) Sn eingewogen. Das Gemenge wird auf 40–50 °C erwärmt, so daß der Kronenether gerade schmilzt, und bei dieser Temperatur 1 h gerührt. Alternativ kann zunächst K und [18]Krone-6 bei 40 °C gerührt werden und Sn der tiefblauen Schmelze zugesetzt werden. Die Farbe der ursprünglich blauen Schmelze ändert sich während der Reaktion von Hell- nach Dunkelgrau. Zur erkalteten Schmelze werden 2 mL Ethylendiamin gegeben. Danach wird das Gemisch 15 min im Ultraschallbad behandelt. Nach Filtration wird die Reaktionslösung mit 4.5 mL Toluol überschichtet. Man erhält **1** nach einer Woche in Form dunkelroter, fast schwarzer Nadeln (120 mg, 31 % bezogen auf eingesetztes und 40 % bezogen auf umgesetztes Sn).

2: Analog zur Herstellung von **1** werden 800 mg (3.0 mmol) [18]Krone-6, 98 mg K (2.5 mmol) und 475 mg (4.0 mmol) Sn umgesetzt. Die dunkelrote Lösung wird filtriert. Nach vier Wochen erhält man **2** in Form brauner Plättchen (105 mg, 11 % bezogen auf eingesetztes Sn).

Elementaranalysen der im Hochvakuum getrockneten Produkte: **1** ($\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{K}_4\text{O}_{18}\text{Sn}_9$, 2017.56 g mol⁻¹): ber. (gef.) [%]: C 21.43 (20.58), H 3.60 (3.67), K 7.75 (7.94), Sn 52.95 (51.05); **2** ($\text{C}_{48}\text{H}_{96}\text{K}_4\text{O}_{24}\text{Sn}_9$, 2282.06 g mol⁻¹): ber. (gef.) [%]: C 25.26 (25.00), H 4.24 (4.24), K 6.85 (7.20), Sn 46.82 (46.60).

Eingegangen am 21. August,

veränderte Fassung am 2. November 1998 [Z12310]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 543–546

Stichwörter: Cluster • Kalium • Kettenstrukturen • Kronenverbindungen • Polykationen • Zinn

- [1] M. J. Wagner, J. L. Dye in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**; M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 246; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2240.
- [2] J. R. Heath, *Science* **1992**, 258, 1131; L. Brus, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 286; R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12461.
- [3] G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [4] V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3263.
- [5] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1754.
- [6] H. G. von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1037.
- [7] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1358.

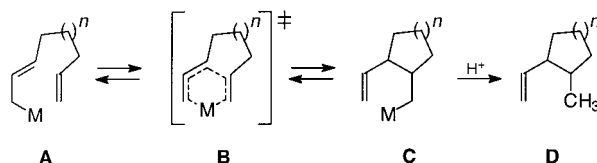
- [8] a) A. Joannis, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, 113, 795; C. A. Kraus, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1924**, 45, 175; b) E. Zintl, J. Goubenau, W. Dullenkopf, *Z. Physikal. Chem. A* **1931**, 154, 1; E. Zintl, A. Harder, *Z. Physikal. Chem. A* **1931**, 154, 47.
- [9] In $[\text{Na}_4(\text{en})_7]\text{Sn}_9$ wurde erstmals die Struktur eines Sn_9^{4-} -Ions aufgekärt.^[16] Das Anion weicht stark von den idealen Strukturen **A** und **B** in Schema 1 ab. Trotz starker Fehlerrundungen der Lösungsmittelmoleküle konnte das Sn_9^{4-} -Ion eindeutig identifiziert werden. Eine genauere strukturelle Untersuchung mit C_{4v} -symmetrischen Anionen erfolgte später in Form von $[\text{Na}(\text{[2.2.2]crypt})]_4\text{Sn}_9$.^[25]
- [10] a) T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 837; b) T. F. Fässler, H.-J. Muhr, M. Hunziker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1433; T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380; T. F. Fässler, Habilitationsschrift, ETH Zürich, **1997**.
- [11] [18]Krone-6 = 1,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan.
- [12] a) T. F. Fässler, R. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse; b) T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Chimia* **1998**, 52, 158.
- [13] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1512.
- [14] R. Zagler, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 151.
- [15] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 895; J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.
- [16] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3404.
- [17] [2.2.2]crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [18] J. D. Corbett, *Structure and Bonding* **1997**, 87, 157.
- [19] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1809.
- [20] Kristallstrukturanalyse: Die Kristalle wurden in Glaskapillaren montiert. Die Strukturlösung (SHELXS-97) und Verfeinerung (SHELXL-97) erfolgte mit Direkten bzw. Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methoden gegen F^2 für alle Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern. – **1**: Abmessungen $0.12 \times 0.45 \times 0.50 \text{ mm}^3$, Gitterkonstanten bei 243 K: $a = 10.220(2)$, $b = 14.957(3)$, $c = 23.690(5) \text{ Å}$, $\alpha = 99.86(3)^\circ$, $\beta = 91.43(3)^\circ$, $\gamma = 103.79(3)^\circ$, $V = 3456(1) \text{ Å}^3$; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.996 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.489 \text{ mm}^{-1}$; Datensammlung: STOE-IPDS, MoK_α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 48.18^\circ$ (Bildplattenabstand 80 mm), 20081 Reflexe, davon 10171 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.052$); $R_1 = 0.046$ und $wR = 0.123$ für 620 Parameter und 10168 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; max./min. Restelektronendichte $1.57/-1.32 \text{ e Å}^{-3}$. – **2**: Abmessungen $0.24 \times 0.34 \times 0.46 \text{ mm}^3$, Gitterkonstanten bei 193 K: $a = 14.839(3)$, $b = 22.012(4)$, $c = 14.910(3) \text{ Å}$, $\beta = 108.97(3)^\circ$, $V = 4605(2) \text{ Å}^3$; Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.645 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.631 \text{ mm}^{-1}$; Datensammlung: STOE-IPDS, MoK_α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 48.18^\circ$ (Bildplattenabstand 80 mm), 26456 Reflexe, davon 13778 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.051$); $R_1 = 0.078$ und $wR = 0.209$ für 766 Parameter und 13321 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; max./min. Restelektronendichte $1.86/-1.05 \text{ e Å}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102741 und CCDC-102742“ (**1** bzw. **2**) 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).
- [21] R. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1489.
- [22] KSn enthält diskrete, tetraedrisch gebaute Sn_4^{4-} -Einheiten; I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 283.
- [23] Die Summe der van-der-Waals-Radien beträgt 3.30 Å ; A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [24] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [25] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [26] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5715.
- [27] M. E. O'Neill, K. Wade, *Polyhedron* **1983**, 2, 963; T. F. Fässler in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), WILEY-VCH, eingereicht.
- [28] Ähnliche Strukturen der Cluster findet man auch in $[\text{Na}_4(\text{en})_7]\text{Sn}_9$ ^[16] und für das isoelektronische Kation Bi_9^{5+} .^[29]
- [29] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 979; R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1134.
- [30] Abstände [Å] in **1**: Sn1-Sn2 3.355(2), Sn5-Sn6 3.412(2), Sn7-Sn8 3.722(2), Sn1-Sn5 3.116(1), Sn1-Sn7 3.014(1), Sn5-Sn7 2.951(1), Sn2-Sn6 3.081(1), Sn2-Sn8 2.993(1), Sn6-Sn8 3.019(1), Sn1-Sn3 2.915(1), Sn2-Sn3 2.985(1), Sn7-Sn3 2.939(1), Sn8-Sn3 2.944(1), Sn1-Sn4 2.925(1), Sn2-Sn4 2.975(1), Sn5-Sn4 2.932(2), Sn6-Sn4 2.940(1), Sn5-Sn9 2.952(1), Sn6-Sn9 2.938(2), Sn7-Sn9 2.942(1), Sn8-Sn9 2.906(1); K1-Sn2, Sn4, Sn6 4.438(2), 3.544(2) bzw. 4.074(3); K2-Sn2, Sn3, Sn8 4.353(2), 3.535(2) bzw. 4.072(2); K3-Sn5, Sn7, Sn9 4.039(3), 4.021(2) bzw. 3.542(3). – Sn-Sn-Abstände [Å] in **2** (Reihenfolge wie für **1**): 3.335(2), 3.450(2), 3.531(2), 3.045(2), 3.010(2), 2.990(2), 3.038(2), 3.030(2), 2.987(2), 2.974(2), 2.959(2), 2.930(2), 2.923(2), 2.958(2), 2.980(2), 2.930(2), 2.928(2), 2.942(2), 2.984(2), 2.982(2), 2.941(2).
- [31] Zur kontroversen Diskussion über die Zuordnung der Ladungen zu den beiden nichtäquivalenten Anionen in $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_6\text{Ge}_3\text{Ge}_9$ siehe: C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7163; T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.*, im Druck und Lit. [10, 18].

Chiral induzierte, mit einer Eliminierung gekoppelte Lithium-En-Reaktion – Synthese von (+)-(3R,4R)-1,2-Dihydromultifiden**

Alexander Deiters und Dieter Hoppe*

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Intramolekulare Metallo-En-Reaktionen sind ein wirkungsvolles Mittel zum Aufbau substituierter Ringsysteme.^[1] Wie am Typ 1 der Metallo-En-Reaktion verdeutlicht, cyclisieren 2, ($\omega-1$)-Alkadienylmetall-Verbindungen **A** über einen cyclischen konjugierten Übergangszustand **B** zu (2-Vinylcycloalkyl)methylmetall-Zwischenstufen **C**, die dann zu den Cycloalkanen **D** protoniert werden (Schema 1). Ein



Schema 1. Metallo-En-Reaktion vom Typ 1 ($n = 1, 2$; $M = \text{Li}, \text{MgHal}$).

Problem ist oft die wenig ausgeprägte Gleichgewichtslage. Darüber hinaus führen die beschriebenen Metallo-En-Reaktionen mit $M = \text{Li}$ ^[2] und $M = \text{MgHal}$ ^[3] zu racemischen Produkten.^[1, 4]

Wir berichten hier über die erste asymmetrische Lithium-En-Reaktion; die Grundlage bildet die enantioselektive (–)-Sparte-in-induzierte Deprotonierung von 2-Alkenylcarbamat.^[5, 6] Als Substrat wählten wir (2*E*,7*E*)-9-Chlornona-2,7-dienylcarbamat **6**,^[7] um die ungünstige Gleichgewichtslage

[*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. A. Deiters
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Fax: (+49) 251-8339772

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Studienstiftung des deutschen Volkes gefördert. Wir danken den Herren Prof. Dr. E.-U. Würthwein und Dr. C. Mück-Lichtenfeld für die Durchführung semiempirischer Rechnungen zum Reaktionsverlauf.