

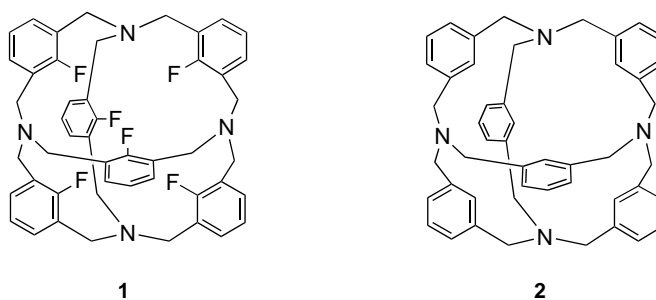
# Ein Kaliumkomplex einer fluorhaltigen makrocyclischen Käfigverbindung: Wechselwirkungen zwischen Fluoratomen und Metallionen\*\*

Hiroyuki Takemura,\* Noriyoshi Kon, Mikio Yasutake, Hiroyuki Kariyazono, Teruo Shinmyozu und Takahiko Inazu

Wechselwirkungen zwischen kovalent gebundenen Fluoratomen (C-F) und Metallkationen sind schon in Festkörpern beobachtet und anhand kristallographischer Daten diskutiert worden.<sup>[1]</sup> Obgleich theoretische Studien zeigen, daß solche Wechselwirkungen auch in Lösung vorliegen können,<sup>[2]</sup> sind nur wenige experimentelle Untersuchungen darüber bekannt.<sup>[3]</sup> Cram et al. beschäftigten sich 1984 zuerst mit diesem Thema,<sup>[4]</sup> aber die fluorierten Sphäranden zeigten keine Komplexierungstendenzen gegenüber Alkalimetallkationen.

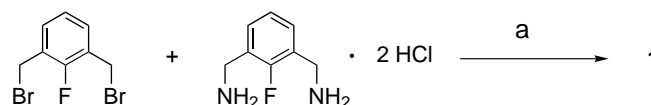
Plenio et al. synthetisierten kürzlich verschiedene Makrocyclen mit Sauerstoff und Fluor als Donoratomen. Aus den <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Daten, den Kristallstrukturanalysen und den Stabilitätskonstanten schlossen sie, daß das Fluoratom eine wichtige Rolle bei der Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetallkationen spielt.<sup>[5]</sup> Diese Ergebnisse sind wahrscheinlich der erste experimentelle Nachweis von C-F...M<sup>+</sup>-Wechselwirkungen. Allerdings enthalten die untersuchten Makrocyclen Ethylenoxagruppen, deren O-Atome zweifellos beträchtlich zur Komplexierung der Metallionen beitragen. Deshalb muß der komplexierende Effekt der Sauerstoffatome von den Gesamtkationaffinitäten abgezogen werden, und die einzelnen Daten müssen sorgfältig im Hinblick auf eine Diskussion der C-F...M<sup>+</sup>-Wechselwirkungen geprüft werden.

Ist es möglich, die Wechselwirkungen bei Kationenrezeptoren, die das Fluoratom als einziges Donoratom aufweisen, zu beobachten? Um diese Frage eindeutig beantworten zu können, konzipierten wir ein Wirtmolekül, in dem nur das Fluoratom als Donor fungiert. Wir haben bereits über die einfache Synthese der Käfigverbindung **2** und ihrer Analoga berichtet.<sup>[6]</sup> Das Pyridinanalogon von **2** ist ein ideales



Wirtmolekül für sphärische Kationen, da es eine präorganisierte Struktur mit einem „erzwungenen“ Hohlraum aufweist. Die Verbindung zeigte ausgeprägtes Komplexierungsvermögen gegenüber Alkalimetallkationen, dem Ammoniumion und Protonen. In Anlehnung an diese Wirtstrukturen konstruierten wir den fluorhaltigen Sphäranden, indem die Pyridin- oder Benzoleinheiten durch Fluorbenzol ersetzt wurden und somit ein präorganisierter Hohlraum mit sechs nach innen weisenden C-F-Donoreinheiten entstand (**1**). Wir berichten hier über die Synthese des Wirts **1**, sein Komplexierungsvermögen gegenüber Kationen sowie über die Struktur des Kaliumkomplexes von **1**.

Die Synthese von **1** verläuft ähnlich der von **2**.<sup>[6f]</sup> Die Umsetzung von 2-Fluor-1,3-bis(brommethyl)benzol mit 2-Fluor-1,3-bis(aminomethyl)benzol-Dihydrochlorid unter Phasentransferbedingungen (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Bu<sub>4</sub>NBr/wäbr. KOH) lieferte **1** in 2.3% Ausbeute (Schema 1). Zur Bestimmung



Schema 1. Synthese der Käfigverbindung **1**: a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/wäbr. KOH, Bu<sub>4</sub>NBr.

des Komplexierungsvermögens wurden Extraktionsexperimente mit Metallpikraten (Metall: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; Pikrat (Pic<sup>-</sup>) = 2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sup>-</sup>) durchgeführt. In Abbildung 1 ist die Verteilung der Pikrate zwischen der wäßrigen und der CHCl<sub>3</sub>-Phase angegeben. **1** bindet K<sup>+</sup> selektiv unter den Alkalimetallionen und zeigt sehr

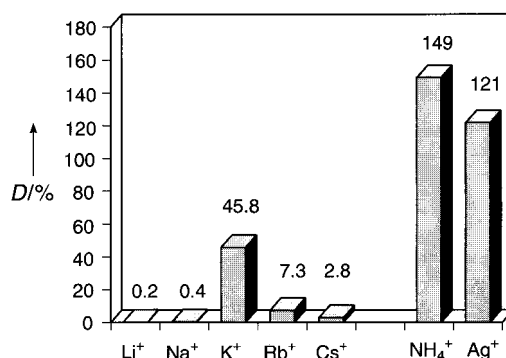


Abbildung 1. Verteilung *D* der Metallpikrate.  $D [\%] = \frac{[\text{Pic}^-]_{\text{org}}}{([\text{Pic}^-]_{\text{i}} - [\text{Pic}^-]_{\text{org}})} \times 100$ . [Pic<sup>-</sup>]<sub>i</sub> ist die Anfangskonzentration des Pikrats in der wäßrigen Phase und [Pic<sup>-</sup>]<sub>org</sub> die festgestellte Konzentration des Pikrats in der organischen Phase. Ligand **1**:  $1.0 \times 10^{-3}$  M in Chloroform; die Metallpikrate wurden aus einer 0.10 M Lösung des entsprechenden Metallchlorids oder -nitrats (Ag<sup>+</sup>) und einer  $1.01 \times 10^{-3}$  M Lithiumpikratlösung hergestellt.

[\*] Dr. H. Takemura  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Kyushu University  
Ropponmatsu 4-2-1, Chuo-ku, Fukuoka, 810-8560 (Japan)  
Fax: (+81)92-726-4755  
E-mail: takemura@rc.kyushu-u.ac.jp  
N. Kon, H. Kariyazono, T. Inazu  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Kyushu University  
Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka (Japan)  
M. Yasutake, T. Shinmyozu  
Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry  
Kyushu University  
Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for COE Research „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“ vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (No. 08CE2005).

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

hohe Affinität gegenüber  $\text{Ag}^+$  und  $\text{NH}_4^+$ . Die Kationaffinität ist wegen des präorganisierten Hohlraums abhängig von der Größe des Kations. Die Auswertung der Extraktionsversuche ergab, daß mit den  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen 1:1-Komplexe gebildet wurden. Die Stabilitätskonstanten  $\lg K_s$  betrugen 5.58 ( $\text{K}^+$ ), 4.57 ( $\text{Ag}^+$ ) und 4.37 ( $\text{NH}_4^+$ ). Wir benutzten den fluorfreien Makrocyclus **2**, der, wie bereits erwähnt, keine Kationaffinität aufweist,<sup>[6]</sup> in unseren Experimenten als Referenzsubstanz. Hierbei bestätigte sich wiederum, daß **2** die untersuchten Kationen nicht bindet.

Eine Lösung von  $\text{K}^+ \subset \mathbf{1}$  wurde durch Zugabe von Kalumpikrat zu einer Lösung von **1** in  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1) hergestellt. Aus dieser Lösung kristallisierte eine Verbindung, deren Elementaranalyse die Zusammensetzung  $\text{K}^+ \subset \mathbf{1} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ergab. Die Komplexbildung wurde auch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes in  $\text{CDCl}_3$  zeigte ein im Vergleich zum Signal beim metallfreien Wirt **1** signifikant tieffeldverschobenes Signal ( $\delta = 0.16$ ) für die Methylenprotonen. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wurde eine charakteristische Hochfeldverschiebung des  $^{19}\text{F}$ -Signals beobachtet (freier Ligand:  $\delta = -110.50$ ;  $\text{K}^+ \subset \mathbf{1}$ :  $\delta = -126.26$ ). Das C-Atom der C-F-Gruppe war im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch die Komplexbildung leicht hochfeldverschoben ( $\delta = 1.1$ ), und die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{C-F}}$  war deutlich kleiner als beim freien Liganden (freier Ligand:  $J = 260.5$ ;  $\text{K}^+ \subset \mathbf{1}$ :  $J = 247.8$  Hz). Diese typischen Phänomene stimmten mit den Beobachtungen von Plenio et al. überein.<sup>[5]</sup>

Um die Struktur von  $\text{K}^+ \subset \mathbf{1}$  aufzuklären, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 2). Geeignete Einkristalle wurden durch langsames Verdunsten einer

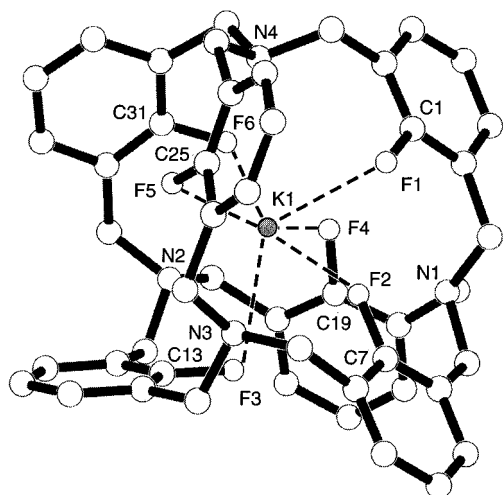


Abbildung 2. Struktur von  $\text{K}^+ \subset \mathbf{1}$  im Kristall (die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: K1-F1 2.920(3), K1-F2 2.563(3), K1-F3 2.786(3), K1-F4 2.704(3), K1-F5 2.727(3), K1-F6 2.722(3), K1-N1 3.739(4), K1-N2 3.276(4), K1-N3 3.629(4), K1-N4 3.295(4); C1-F1-K1 95.1(2), C7-F2-K1 148.2(3), C13-F3-K1 105.4(2), C19-F4-K1 116.2(2), C25-F5-K1 109.9(2), C31-F6-K1 98.4(2).

$\text{CHCl}_3$ -Lösung des Komplexes erhalten. Das  $\text{K}^+$ -Ion ist durch die sechs Fluoratome verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die vier äquatorialen Fluoratome F2, F4, F5, F6 und das

Zentralatom  $\text{K}^+$  sind fast coplanar, F1 und F3 besetzen die beiden axialen Positionen. Die Abstände zwischen  $\text{K}^+$  und den Fluoratomen liegen im Bereich 2.56–2.92 Å. Nach unserer Kenntnis ist der K-F-Abstand von 2.56 Å der kürzeste, der je veröffentlicht wurde.<sup>[3]</sup> Es fällt auf, daß ein kurzer K-F-Abstand eine lineare Anordnung der C-F-K-Gruppierung begünstigt. Die N-K<sup>+</sup>-Abstände (3.28–3.74 Å) sind bedeutend länger als die F-K<sup>+</sup>-Abstände, und die Bildung des Chelats  $-\text{N} \cdots \text{K}^+ \cdots \text{F}-$  wird nicht beobachtet. Die Brückenkopf-Stickstoffatome sind nicht an der Koordination des  $\text{K}^+$ -Ions beteiligt. Diese Feststellung wird durch das fehlende Kationen-Komplexierungsvermögen des fluorfreien Makrocyclus **2** bekräftigt.

Wir konnten sehr einfach C-F $\cdots$ M<sup>+</sup>-Wechselwirkungen anhand von  $\text{K}^+ \subset \mathbf{1}$  nachweisen und beweisen, daß das Fluoratom hierin zweifellos als Donoratom gegenüber Kationen fungiert. Auf dem Gebiet der Wirt/Gast-Chemie wurde eine neue funktionelle Gruppe (C-F) gefunden, die künftig intensiv als Rezeptoreinheit bei der Konzipierung und Herstellung von Wirtverbindungen eingesetzt werden wird.

### Experimentelles

**1:** Ein Gemisch aus 2-Fluor-1,3-bis(aminomethyl)benzol-Dihydrochlorid (4.70 g, 20.7 mmol), 350 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (0.37 g, 1.15 mmol) und 30 mL 4N wäßrige KOH wurde unter Rühren unter Rückfluß erhitzt. Zu diesem Gemisch wurde in 3.5 h eine Lösung von 2-Fluor-1,3-bis(brommethyl)benzol (6.78 g, 24.0 mmol) in 150 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde noch 14 h erhitzt. Die organische Phase wurde anschließend abgetrennt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedunstet. Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Benzol als Elutionsmittel lieferte einen weißen Feststoff, der nach dem Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Benzol}$  in Form farbloser Prismen vorlag (111 mg, 2.3 %). Schmp. 337.1–337.5 °C (Zersetzung im geschlossenen Röhrchen unter Ar);  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.14$  (br. s, 12H; ArH), 6.95, 6.93, 6.90 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7$  Hz, 6H; ArH), 3.49 (s, 24H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 162.30$ , 159.71 (d,  $^1J(\text{C,F}) = 260.5$  Hz), 130.75 (s), 126.09, 125.94 (d,  $^2J(\text{C,F}) = 14.5$  Hz), 121.38 (s), 52.34 (s);  $^{19}\text{F}$ -NMR (564.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -110.50$ ; MS (FAB):  $m/z$  (%): 789 (16) [ $\text{M}^+ + 1$ ]. Eine analytische Probe für die Elementaranalyse wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  umkristallisiert: ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{F}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 67.35, H 5.08, N 6.41; gef.: C 67.60, H 5.18, N 6.41. Die Menge des Lösungsmittels in der analytischen Probe wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt.

$\text{K}^+ \subset \mathbf{1} \cdot \text{Pic}^-$ : Schmp. >271.2 °C (Zersetzung im geschlossenen Röhrchen unter  $\text{N}_2$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.24$ , 7.22 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 12H; ArH), 7.09, 7.07, 7.05 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 6H; ArH), 3.65 (s, 24H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 161.16$ , 158.70 (d,  $^1J(\text{C,F}) = 247.8$  Hz), 131.89 (s), 126.56 (s), 124.31 (s), 55.89 (s);  $^{19}\text{F}$ -NMR (564.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -126.26$ ; MS (FAB):  $m/z$  (%): 827 (100) [ $\text{M} + \text{K}^+$ ]. Eine analytische Probe für die Elementaranalyse wurde aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert: ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{F}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C 59.39, H 4.43, N 8.98; gef.: C 59.47, H 4.30, N 8.93.

Kristallstrukturanalyse von  $\text{K}^+ \subset \mathbf{1} \cdot \text{Pic}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_7\text{O}_9\text{F}_6\text{K}$ ):  $M_r = 1092.10$ ,  $T = 23$  °C,  $\text{MoK}\alpha$  (Rigaku-RAXIS-IV-Bildplattenflächendetektor,  $\lambda = 0.71070$  Å), Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.30 \times 0.50$  mm<sup>3</sup>, gelbe Prismen,  $a = 13.980(4)$ ,  $b = 18.336(8)$ ,  $c = 11.198(5)$  Å,  $\alpha = 98.38(1)$ ,  $\beta = 110.54(3)$ ,  $\gamma = 102.04(2)^\circ$ , triklin, Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $\mu_{\text{Mo}} = 1.87$  cm<sup>-1</sup>,  $V = 2552.6(8)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.391$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ,  $F(000) = 1106$ . Die Indizierung erfolgte durch drei Aufnahmen mit 4 min Belichtungszeit. 31, um 5.00° gedrehte Aufnahmen, die jeweils 10 min belichtet wurden, wurden gesammelt. Von den 8043 gesammelten Reflexen waren 6178 Einzelreflexe und 8000 unabhängig mit  $I > 3\sigma(I)$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung (SAPI91), Lorentz-Polarisations-Korrektur, Daten/Parameter-Verhältnis 6.86,  $R = 0.071$ ,  $R_w = 0.065$ , GOF = 1.55, max./min. Restelektronendichte  $+0.95/-0.58$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung

beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103215“ 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).

Eingegangen am 20. Oktober 1998 [Z 12546]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 959–961

**Stichwörter:** Cryptanden • Fluor • Käfigverbindungen • Kalium • Makrocyclen

- [1] a) P. Murray-Rust, W. C. Stallings, C. T. Monti, R. K. Prestone, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3206–3214; b) L. Shimoni, J. P. Glusker, *Struct. Chem.* **1994**, 5, 383–397; c) F.-Q. Liu, H. Gornitzka, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 447–449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 442–444; d) F.-Q. Liu, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2004–2006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1872–1874; e) A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner, *Chem. Commun.* **1996**, 29–30.
- [2] a) A. V. Onciul, T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1082–1084; b) S. Harder, A. Streitwieser, J. T. Petty, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3253–3259.
- [3] H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3363–3384, and references therein.
- [4] D. J. Cram, S. B. Brown, T. Taguchi, M. Feigel, E. Maverick, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 695–701.
- [5] a) H. Plenio, R. Diodone, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 356–367; b) H. Plenio, R. Diodone, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 963–968; c) H. Plenio, J. Hermann, R. Diodone, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5722–5729; d) H. Plenio, R. Diodone, D. Badura, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 130–132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 156–158.
- [6] a) H. Takemura, T. Inazu, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **1998**, 56, 604–614; b) H. Takemura, N. Kon, K. Tani, K. Takehara, J. Kimoto, T. Shinmyozu, T. Inazu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 239–246; c) H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 156, 183–200; d) H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1323–1331; e) H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1789–1792; f) H. Takemura, T. Hirakawa, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5053–5056.

## Neuartige Aluminium-haltige Ringsysteme: ein achtkerniges Strukturanalogon eines Calix[4]pyrrols\*\*

Vernon C. Gibson,\* Carl Redshaw, Andrew J. P. White  
und David J. Williams

Die Koordinationschemie von Alkylderivaten der Elemente der 13. Gruppe wird zur Zeit vielfach untersucht in bezug auf die Bildung von Komplexen unterschiedlicher Nuclearität. Der Grund hierfür liegt in der Bedeutung solcher Spezies als Modell für Alkylaluminumoxane (AlO)<sub>n</sub><sup>[1]</sup> und als Ausgangsverbindungen für halbleitende Materialien wie GaN.<sup>[2]</sup> In letzter Zeit wurde eine Reihe ungewöhnlicher Aluminium-

haltiger Ring- und Käfigstrukturen beschrieben. Es zeigte sich, daß z. B. bifunktionelle Moleküle wie 1,2-Diaminobenzol (1,2-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), Salicylsäure (1-(CO<sub>2</sub>H)-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) und 1,2-Diphosphanylbenzole (1,2-(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = H, Me) mit Me<sub>3</sub>M (M = Al, Ga) zu Ring- und Käfigverbindungen reagieren;<sup>[3]</sup> andere Ring- und Käfigverbindungen wurden aus Reaktionen mit primären oder sekundären Aminen<sup>[4]</sup> und Phenylhydrazin<sup>[5]</sup> erhalten.

In anderen Untersuchungen wurden kürzlich Gallium-vermittelte Kupplungsreaktionen mit Acetonitril beschrieben: Beispielsweise wies man durch Isolierung und Ermittlung der Kristallstruktur des Heterocyclus [Me<sub>2</sub>Ga{HNC(Me)}<sub>2</sub>C(CN)] die Trimethylgallium-induzierte Trimerisierung von Acetonitril in Anwesenheit einer katalytischen Menge eines Cäsiumsalzes nach;<sup>[6]</sup> die nachfolgende Reaktion mit Me<sub>3</sub>Ga/MeCN lieferte [(Me<sub>2</sub>Ga)<sub>4</sub>(MeGa)<sub>2</sub>{HNC(Me)-C(CN)CH(NCMe)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>. Wir beschreiben hier zwei bemerkenswerte Reaktionen von Me<sub>3</sub>Al mit 1,1-disubstituierten Hydrazinen: Die Reaktion von Me<sub>3</sub>Al mit dem jeweiligen Hydrazin und die anschließende Insertion von Acetonitril in die dabei entstandenen Al-N-Bindungen führt zu neuartigen Makrocyclen.

Bei Zugabe zweier Äquivalente Me<sub>3</sub>Al zu 1,1-Dimethylhydrazin (Me<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>) in Toluol entsteht rasch Methan unter Bildung einer farblosen Lösung. Der Rückstand wurde nach Entfernung des Lösungsmittels in Acetonitril gelöst, 10 min auf 80 °C erwärmt und dann auf –20 °C abgekühlt, wobei sich große farblose Prismen des Komplexes **1** bildeten. Die Struktur<sup>[7]</sup> von **1** im Kristall (Abbildung 1 a) läßt erkennen, daß das Molekül aus vier fünfgliedrigen AlN<sub>3</sub>C-Ringen besteht, die durch Me<sub>2</sub>Al-Brücken verknüpft sind; man könnte **1** als ein Strukturanalogon der Calix[4]pyrrole ansehen.<sup>[8]</sup>

Das Molekül weist nichtkristallographische S<sub>4</sub>-Symmetrie auf und nimmt eine 1,3-alternate-Konformation ein (Abbildung 1 b), wie sie von Calix[4]pyrrolen bekannt ist. Die vier verbrückenden Aluminiumatome des 16gliedrigen Rings ragen um maximal 0.19 Å aus den Ebenen der vier fast planaren AlN<sub>3</sub>C-Ringe heraus, die wiederum um 59–67° gegen die Ebene der vier verbrückenden Aluminiumatome geneigt sind. Diese sind leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert; die Winkel betragen zwischen 107 und 115°. Dagegen sind die Aluminiumatome innerhalb der fünfgliedrigen Ringe pseudo-trigonal-pyramidal koordiniert, wobei die Me<sub>2</sub>N-Baueinheit die apicale Position besetzt und die Aluminiumatome um 0.37 bis 0.39 Å außerhalb der Basisebene liegen.<sup>[9]</sup> Zusammen mit den merklich langen (apicalen) Al-N-Bindungen (2.020(3)–2.042(3) Å) erinnert diese Geometrie an verwandte Al-NR<sub>3</sub>-Systeme,<sup>[10]</sup> was den formal dativen Charakter dieser Bindungen widerspiegelt; die andere Al-N-Bindung innerhalb der fünfgliedrigen Ringe ist ungefähr 0.14 Å kürzer (Ø 1.886 Å). Die Längen der Al-N-Brücken alternieren, wobei die Bindungen zu N(1), N(11), N(21) und N(31) (Ø 1.893 Å) bedeutend kürzer sind als die zu N(3), N(13), N(23) und N(33) (Ø 1.975 Å). In jedem Fall geht die kürzere Bindung von einem Stickstoffatom mit einer Doppelbindung an ein Kohlenstoffatom des Rings (Ø 1.308 Å) aus. Die Al-Me-Abstände sind nicht außergewöhnlich (1.952(4)–1.981(4) Å). Durch die sperrigen Methylsubstituenten wird der makrocyclische Hohlraum im wesentlichen

[\*] Prof. V. C. Gibson, Dr. C. Redshaw, Dr. A. J. P. White,  
Prof. D. J. Williams  
Department of Chemistry  
Imperial College  
South Kensington, London SW7 2AY (Großbritannien)  
Fax: (+44) 171-594-5810  
E-mail: v.gibson@ic.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) unterstützt.