

Eduktbausteine, so sollte sich bei Zugabe eines Autokatalysators dessen Synthese verstärken lassen, während die Synthese des Konkurrenten zurückgedrängt wird. Tatsächlich zeigt ein Vergleich des linken und rechten Teils von Abbildung 2, daß in Gegenwart der hexameren Modellmatrize ABC''' die Bildung des Tetramers AC zurückgeht, während die gekoppelten Autokatalysatoren AB und ABC deutlich rascher entstehen. Dieser Befund mag im erweiterten Sinne als ein erstes, wenngleich noch sehr verstecktes Beispiel für Informationstransfer und Selektion gesehen werden. Ein echter („Darwinscher“) Selektionsprozeß wird sich erst in einem System realisieren lassen, in dem das Konzentrationswachstum der Matrizen nicht mehr parabolisch, sondern exponentiell erfolgt^[11e, 4a, 16]

Eingegangen am 8. April 1993 [Z 5988]

- [1] Aktuelle Übersichten: a) L. E. Orgel, *Nature* **1992**, 358, 203–209; b) A. Eschenmoser, E. Loewenthal, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 1–16; c) S. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1032–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1013–1016; d) M. Famulok, J. S. Nowick, J. Rebek, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 315–324; e) G. von Kiedrowski, J. Helbing, B. Wlotzka, S. Jordan, M. Matzen, T. Achilles, D. Sievers, A. Terfort, B. C. Kahrs, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 578–588.
- [2] Es handelt sich hier grundsätzlich um Oligodesoxynucleotidderivate; das Präfix d für desoxy wird daher weggelassen. Abkürzungen: Me = 5'-O-Methyl, MTM = 5'-O-Methylthiomethyl, N^3 = 5'-Azido-5'-desoxy, H^{2N} = 5'-Amino-5'-desoxy, HO = 5'-Hydroxy, p = 3'-Phosphat, \bar{p} = 3'-(2-Chlorphenyl)phosphat, p^{PTE} = 3'-(2-Phenylthioethyl)phosphat, pn = 3'-S'-Phosphamidat (die Sequenzen sind – sofern nicht anders angegeben – immer in der 5' → 3'-Leserichtung aufgeführt; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, RPC = Umkehrphasen-Säule).
- [3] G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 932–934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 932–935.
- [4] a) Zur Theorie des Quadratwurzelgesetzes und parabolischen Wachstums siehe: G. von Kiedrowski, *Bioorg. Chem. Front.* **1993**, 3, 113–146. b) Interessanterweise wurde ein parabolisches Wachstum auch im Zusammenhang mit der Ausbreitung von Computerviren beschrieben: J. O. Kephart, S. R. White, *Proc. 1991 IEEE Computer Soc. Symp. Res. Security and Privacy*, IEEE Computer Society, Washington, **1991**, S. 343–359.
- [5] G. von Kiedrowski, B. Wlotzka, J. Helbing, M. Matzen, S. Jordan, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 456–459, 1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 423–426, 892.
- [6] Weitere selbstreplizierende Systeme mit selbstkomplementären Templaten aus zwei Eduktbausteinen: a) W. S. Zielinski, L. E. Orgel, *Nature* **1987**, 327, 346–347; b) G. von Kiedrowski, B. Wlotzka, J. Helbing, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1259–1261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1235–1237; c) T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1249–1250; d) J. S. Nowick, Q. Feng, T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1991**, 113, 8831–8839; e) J.-I. Hong, Q. Feng, V. Rotello, J. Rebek, *Science* **1992**, 255, 848–850; f) Q. Feng, T. K. Park, J. Rebek, *ibid.* **1992**, 256, 1179–1180; g) A. Terfort, G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 626–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 654–656. Verwandte Beispiele: h) W. S. Zielinski, L. E. Orgel, *J. Mol. Evol.* **1989**, 29, 281–283; i) K. E. Ng, L. E. Orgel, *ibid.* **1989**, 29, 101–107; j) J. T. Goodwin, D. G. Lynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9197–9198; k) F. Persico, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 95.
- [7] Andere Systeme: Selbstreplizierende Micellen: a) P. A. Bachmann, P. Walde, P. L. Luisi, J. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8200–8201; b) P. A. Bachmann, P. L. Luisi, J. Lang, *Nature* **1992**, 357, 57–59. Auf dem Wege zu selbstreplizierenden Ribozymen: c) J. A. Doudna, J. W. Szostak, *ibid.* **1989**, 339, 519; d) J. A. Doudna, J. Couture, J. W. Szostak, *Science* **1991**, 251, 1605–1610. e) Zu selbstreplizierenden Algorithmen siehe Aufsätze in *Artificial Life. The Proceedings of an Interdisciplinary Workshop on the Synthesis and Simulation of Living Systems Held September, 1987 in Los Alamos, New Mexico* (Hrsg.: C. G. Langton), Addison-Wesley, Redwood City, USA, 1989; f) J. A. Reggia, S. L. Armentrout, H.-H. Chou, Y. Peng, *Science* **1993**, 259, 1282–1287.
- [8] a) J. Helbing, Dissertation, Göttingen, **1990**; b) T. Achilles, G. von Kiedrowski, unveröffentlicht. c) Verwendetes Kupplungsverfahren: V. A. Efimov, O. G. Chakhmakheva, Y. A. Ovchinnikov, *Nucl. Acids Res.* **1985**, 13, 3651–3670.
- [9] Folgende Standardbedingungen wurden bei allen beschriebenen Reaktionen gewählt: $T = 20^\circ\text{C}$; 0,2 M EDC; 0,1 M MeIm/pH 7,2; Eduktkonzentrationen: 2 mM.
- [10] Nucleosil C18, 4 × 250 mm; A: 0,1 M Natriumhydrogencarbonat, B: Acetonitril/Wasser 30:70 (v/v); Fluß: 1 mL min⁻¹; Gradient (B): 18–28 % in 5 min, 28–42 % in 2 min, 42–50 % in 4 min, 50–75 % in 2,5 min und 0,5 min 75%; Detektion bei $\lambda = 254$ nm.
- [11] Als Spurenprodukte bei der Umsetzung (A + B + C) werden alle möglichen Oligomerisationsstufen der Typen B_n , AB_n , B_nC und AB_nC angenom-

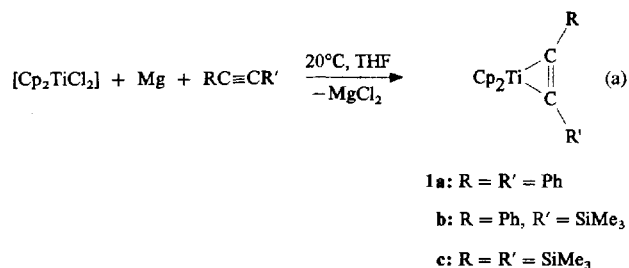
men ($n > 1$), da jeder Aminobaustein (B_n , B_nC) prinzipiell mit jedem 3'-terminalen Phosphatbaustein (AB_n , B_n) unter Phosphamidatverknüpfung kondensieren kann. Mit Ausnahme von ABC ließen sich höhere Kondensationsprodukte im HPLC-Profil jedoch nicht sicher identifizieren.

- [12] Das Elutionsverhalten der Nucleotidbausteine an C18 wird zum Großteil durch die terminalen Gruppen bestimmt. Verbindungen mit polaren Termini, z.B. B und BB, eluieren sofort und lassen sich daher nicht auftrennen.
- [13] AC' , AB'' und AB''' wurden durch Festphasensynthese nach der Phosphoramiditmethode hergestellt. Die Phosphodiesterbildung zwischen 3'-Phosphaten und den terminalen OH-Gruppen dieser Matrizen ist unter den Reaktionsbedingungen vernachlässigbar, so daß die Matrizen als inert betrachtet werden können.
- [14] B. Wlotzka, Dissertation, Göttingen, **1992**.
- [15] a) S. M. Freier, A. Sinclair, T. Neilson, D. H. Turner, *J. Mol. Biol.* **1985**, 185, 645–648; b) K. H. Breslauer, R. Frank, H. Blöcker, L. A. Marky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, 83, 3746–3749.
- [16] E. Szathmáry, I. Gladkih, *J. Theor. Biol.* **1989**, 138, 55–58.

Umwandlung des ersten Zirconocen-Alkin-Komplexes ohne zusätzlichen Phosphan-Liganden in einen zweikernigen σ -Alkenyl-Komplex durch Wasserstoffübertragung vom η^5 -C₅H₅- zum Alkin-Liganden**

Von Uwe Rosenthal*, Andreas Ohff, Manfred Michalik, Helmar Görls, Vladimir V. Burlakov und Vladimir B. Shur
Dr. habil. Erhard Kurras zum 65. Geburtstag gewidmet

Metalocen-Alkin-Komplexe [$Cp_2M(RC\equiv CR')$] mit Metallen der vierten Nebengruppe ohne zusätzliche Liganden sind hochreaktiv und konnten nur in seltenen Fällen dargestellt und charakterisiert werden. Für $M = Ti$ haben wir die ersten Komplexe dieses Typs, **1a**^[1], **1b**^[2, 3] und **1c**^[4], entsprechend Gleichung (a) erhalten; die Struktur von **1b** konnte durch Röntgenbeugung bestimmt werden. Zudem wurde für $R = R' = Me$ ein thermisch unbeständiger Komplex beschrieben^[5].

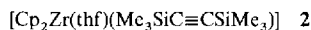


Analoge Zirkoniumkomplexe [$Cp_2Zr(RC\equiv CR')$] sind dagegen unbekannt, denn bei entsprechenden Umsetzungen bilden sich mit weiterem Alkin substituierte Zirconacyclopentadiene [$Cp_2Zr-C(R')=C(R)-C(R)=C(R')$], beispiels-

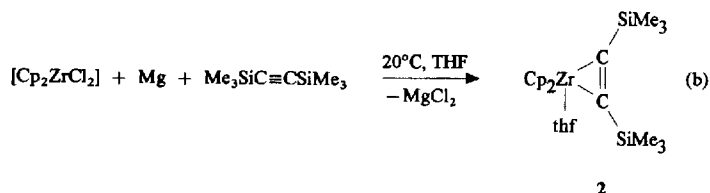
- [*] Dr. habil. U. Rosenthal, Dipl.-Chem. A. Ohff
Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe „Komplekxkatalyse“ an der Universität Rostock
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock
Dr. habil. M. Michalik
Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V.
Dr. H. Görls
Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe „CO₂-Chemie“ an der Universität Jena
Dr. V. V. Burlakov, Prof. V. B. Shur
Institut für elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau (Rußland)
- [**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt.

weise für $R = R' = \text{Ph}$ ^[6] und $R = \text{Ph}$, $R' = \text{SiMe}_3$ ^[7]. Es ist jedoch eine Reihe von Zirconocen-Alkin-Komplexen mit stabilisierenden Phosphan-Liganden $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}_3)(\text{RC}\equiv\text{CR}')]$ dargestellt worden^[8–12].

Bei Verwendung von Bis(trimethylsilyl)acetylen gelingt es, 2, den ersten Zirconocen-Alkin-Komplex ohne einen zusätz-



lichen Phosphan-Liganden zu erhalten, über dessen Synthese, Struktur und Eigenschaften hier berichtet werden soll. 2 bildet sich durch Einwirkung von äquimolaren Mengen Magnesium und Bis(trimethylsilyl)acetylen auf Zirconocendichlorid in THF bei Raumtemperatur [Gl. (b)]; der Komplex enthält ein schwach gebundenes THF-Molekül.



2 kristallisiert in orangenen monoklinen Prismen, die beim Erhitzen ab etwa 100 °C farblos werden und im Bereich von 139–141 °C unter Zersetzung schmelzen. Sie sind extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit.

Obwohl die Acetylen-Kohlenstoffatome in 2 nicht äquivalent sein sollten, erscheinen sie in den ¹³C-NMR-Spektren von +30 bis –30 °C als Singulett bei $\delta = 212.9$ ^[13] (vgl. die Signale von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ bei $\delta = 177.3$ und 205.1 ^[12]). Demgemäß ergeben die Kohlenstoff- und die Wasserstoffatome der Me₃Si-Gruppen auch nur jeweils ein Singulett im ¹³C- bzw. ¹H-NMR-Spektrum. Diese scheinbare Äquivalenz beider Alkin-Hälften in Lösung ließe sich durch einen schnellen Austausch von freien und koordinierten THF-Molekülen erklären. Messungen in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln, wie [D₆]Benzol scheiden wegen der spontan einsetzenden Folgereaktion bei THF-Abspaltung (siehe [Gl. (c)] aus.

Das IR-Spektrum von 2 ($\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1581 \text{ cm}^{-1}$) deutet auf einen Komplex mit Zirconacyclopropen-Struktur hin. Die Röntgenstrukturanalyse^[14] von 2 (Abb. 1) ergibt für das Zirconiumzentrum eine tetraedrische Koordinationssphäre aus Cp-Liganden, Alkin und Tetrahydrofuran. Das Molekül hat *m*-Symmetrie, wobei die Spiegelebene durch das Zentral-

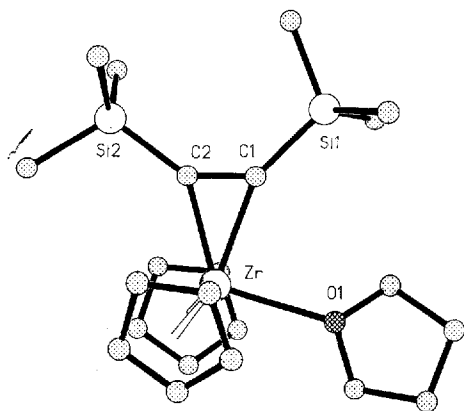
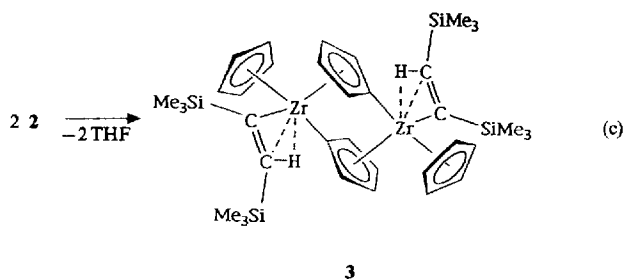


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall, ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.302(9), Zr–C1 2.260(7), Zr–C2 2.204(7), Zr–O1 2.390(5); C1–C2–Si2 143.5(6), C2–C1–Si1 134.4(6), C1–Zr–C2 33.9(2), O1–Zr–C1 86.8(2), O1–Zr–C2 120.7(2), Cp1–Zr–Cp1A 130.5(3).

atom, die Alkin-Kohlenstoffatome, die Si-Atome und das O-Atom sowie die beiden β -C-Atome des THF-Liganden verläuft. Im Festzustand liegen also nichtäquivalente Alkin-Hälften vor.

Der Abstand zwischen den Alkin-Kohlenstoffatomen des Komplexes, der 1.302(9) Å beträgt, liegt im Bereich einer C–C-Doppelbindung (vgl. $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ 1.309(4) Å ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)^[13]; $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{HC}\equiv\text{CnBu})]$ 1.286(5) Å^[8]). Der vergleichsweise große Zr–O-Abstand von 2.390(5) Å in 2 (vgl. $[\text{Cp}'_2\text{Zr}\{(\text{Zr}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{nPr}))(\text{thf})(\text{BPh}_4)\}]$ 2.289(6) Å ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)^[15], $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{thf})(\text{BPh}_4)]$ 2.122(14) Å^[16], $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CHPh})]$ 2.376(9) Å^[17]) belegt die schon aufgrund spektroskopischer Befunde angenommene lockere Zr–THF-Wechselwirkung, die die Ursache für die in Gleichung (c) zusammengefaßte Reaktion ist.

2 eliminiert beim Lösen in Pentan oder Benzol oder beim Erhitzen im Ölpumpenvakuum sehr leicht das gesamte THF, wobei durch Wasserstoffübertragung vom $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden zum Alkin quantitativ der zweikernige σ -Alkenyl-Komplex 3 gebildet wird [Gl. (c)].



Komplex 3 kristallisiert in farblosen Prismen, die unter Zersetzung bei 142–143 °C schmelzen und empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sind. Die Struktur der Verbindung wurde NMR-spektroskopisch^[18] und durch Röntgenstrukturanalyse^[19] bestimmt (Abb. 2). 3 ist ein

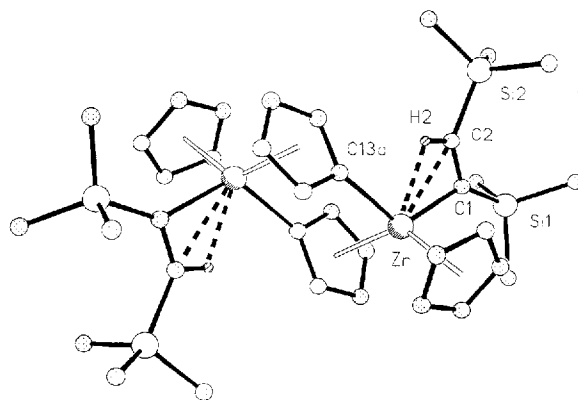


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall, ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.318(5), Zr–C1 2.244(3), Zr–C2 2.566(3), Zr–H2 2.14(1), C2–H2 1.10(3), Zr–C13 2.349(3), C13a–H2 2.41(1); C1–C2–Si2 135.3(3), C2–C1–Si1 133.3(3), C1–Zr–C2 30.9(1), Zr–H2–C2 99.5(8), Cp1–Zr–Cp2 132.3(1).

Zweikernkomplex, dessen Zirconiumatome durch zwei $\eta^1:\eta^5$ -verbrückende Cyclopentadiendiyl-Liganden verbunden sind. Ein bemerkenswertes Strukturmerkmal dieses Dimers ist die agostische Wechselwirkung zwischen den Alkenyl-C–H-Bindungen und den Zirconiumzentren. Verbrückende C_5H_4 -Liganden sind nicht ungewöhnlich (vgl. $[\{\text{Cp}[\mu-(\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2\}_2]$ ^[20]). Abstände und Winkel im $\text{Zr}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ -Teil von 3 entsprechen weitgehend

jenen von Zirconocen-Alkenyl-Halogeniden (vgl. $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{CHPh}\}]^{[21]}$).

Die agostische Wechselwirkung $\text{CH} \rightarrow \text{Zr}$ in **3** ist durch die geringen Kopplungskonstanten $^1J(\text{C}_\beta\text{-H})$ von 96 und 97 Hz, die großen Differenzen von ca. $\Delta\delta = 130$ in den ^{13}C -NMR-Verschiebungen der C_α - und C_β -Kohlenstoffatome sowie die Tieffeldverschiebungen nach $\delta = 7.28$ und 7.52 für die C_β -H-Signale in den ^1H -NMR-Spektren belegt^[21]. Der Abstand zwischen dem jeweiligen agostischen Wasserstoffatom und Zirkonium beträgt $2.14(1)$ Å.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3** in THF oder Benzol erscheinen zwei Signalgruppen; diese treten auch ausgehend vom röntgenographisch charakterisierten isomerenreinen Komplex stets im Verhältnis von etwa 1:2.5 auf, was wohl in der Bildung von zwei bisher nicht charakterisierten Isomeren begründet ist. Darüber hinaus wandelt sich **3** in THF langsam wieder in **2** um.

2 und **3** zeigen das typische Reaktionsverhalten von Zirconocen-Alkin-Komplexen, z. B. bei Umsetzungen mit Aceton, Wasser oder CO_2 ^[22]. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird demnächst berichtet.

Die Abweichungen bei der Synthese und der Reaktivität von Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplexen sind auf die unterschiedlichen Atomradien der Zentralatome zurückzuführen. Im Falle des größeren Zirconiums ist daher sowohl die THF-Koordination unter Bildung von **2** als auch die THF-Eliminierung als Folgereaktion zu **3** möglich.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser durchgeführt.

2: 2.10 g (7.2 mmol) $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, 0.18 g (7.4 mmol) fein geschnittenes Magnesium und 1.62 mL (1.23 g; 7.2 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen werden in 25 mL THF 3 h bei 20°C gerührt und im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Nach Zugabe von 15 mL Pentan wird über eine G3-Fritte filtriert, der Feststoff mit 15 mL einer 1:3-Mischung THF/Pentan zuerst gewaschen und dann mit 50–60 mL dieses Lösungsmittelgemisches extrahiert. Von der erhaltenen Lösung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkonzentriert, wobei 2.5 g (75%) des orangenen Komplexes **2** verbleiben (korrekte Elementaranalyse).

3: a) 0.988 g **2** werden in 20 mL Benzol gelöst, die erhaltene Lösung wird filtriert und im Vakuum auf ca. 5 mL eingeeengt. Nach einem Tag bilden sich farblose Kristalle. Die überstehende Lösung wird dekantiert und die Kristalle werden mit einer 1:1-Mischung Benzol/Pentan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 0.573 g (69%) **3** (korrekte Elementaranalyse).

b) 0.1 g **2** werden 10 min im Ölpumpenvakuum auf 100°C erhitzt; dabei bildet sich ein farbloses Pulver, das identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt **3** ist.

Eingegangen am 15. April 1993 [Z 6009]

- [1] V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 77.
- [2] V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A. V. Polyakov, Yu. T. Struchkov, G. Oehme, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.* **1990**, 3, 476 [engl. Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR* **1990**, 3, 237].
- [3] U. Rosenthal, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C53–C57.
- [4] V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovskii, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.* **1988**, 1, 953 [engl. Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR* **1988**, 1, 526].
- [5] H. G. Alt, G. S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 159.
- [6] J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2454; W. E. Hunter, J. L. Atwood, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, 67; E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829.
- [7] G. Erker, R. Zewtler, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Organometallics* **1990**, 9, 524; G. Erker, R. Zewtler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 179.
- [8] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2544; S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047.
- [9] T. Takahashi, D. R. Swanson, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1987**, 623.
- [10] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, 61.
- [11] P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1035.

- [12] F. Langhauser, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.
- [13] **2**: IR (Nujol): 1581 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, Bruker ARX 300, TMS, 30°C): $\delta = 0.10$ (s, SiMe_3), 5.55 (s, Cp); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS, 30°C): $\delta = 2.3$ (s, SiMe_3), 107.0 (s, Cp); 212.9 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$).
- [14] Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{OSi}_2\text{Zr}$, $M_r = 463.9\text{ g mol}^{-1}$, *Pnma*, $a = 20.091(2)$, $b = 11.955(2)$, $c = 10.256(3)$ Å, $V = 2459(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.25\text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 5.4\text{ cm}^{-1}$, 4769 gemessene Reflexe, 4436 symmetriunabhängige Reflexe, davon 2031 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 142 verfeinerte Parameter, $R = 0.065$, $R_w = 0.065$, ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), Restelektronendichte 0.94 e Å^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57254, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, P. K. Bradley, N. Baenziger, *Organometallics* **1989**, 8, 2892.
- [16] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.
- [17] S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4486.
- [18] **3**: ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Benzol}$, Bruker ARX300, *cyclo*- C_6H_{12} , $\delta = 1.42$, 30°C): zwei Isomere A und B (2.45:1), A: $\delta = 7.52$ (s, $=\text{CH}$); 5.62 (s, Cp), 4.50, 5.14, 6.29, 6.42 (m, C_2H_4), 0.13 (s, SiMe_3), 0.41 (s, SiMe_3); B: $\delta = 7.28$ (s, $=\text{CH}$), 5.53 (s, Cp), 4.48, 5.36, 6.24, 6.53 (m, C_2H_4), 0.29 (s, SiMe_3), 0.44 (s, SiMe_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Benzol}$, $\delta = 127.96$; 30°C) A: $\delta = 230.2$ (s, CSiMe_3), 101.7 (s, CHSiMe_3), 106.9 (s, Cp), 110.5, 111.7, 118.2, 121.9 (s, CH), 135.0 (s, C_α von Cp); B: $\delta = 230.3$ (s, CSiMe_3), 100.4 (s, CHSiMe_3), 106.9 (s, Cp), 111.5, 112.8, 116.6, 121.6 (s, CH), 135.2 (s, C_α von Cp).
- [19] Kristalldaten von **3**: $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Si}_2\text{Zr}_2$, $M_r = 783.6\text{ g mol}^{-1}$, *P2₁/c*, $a = 11.305(3)$, $b = 10.863(3)$, $c = 16.174(3)$ Å, $\beta = 97.69(2)$, $V = 1968(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.32\text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 6.6\text{ cm}^{-1}$, 4892 gemessene Reflexe, 4487 symmetriunabhängige Reflexe, davon 3193 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 194 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte 0.68 e Å^{-3} . Die H-Atome wurden zunächst mittels Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. In die Verfeinerung wurden sie mit Ausnahme von H2 in geometrisch idealisierten Lagen ($d(\text{C-H}) = 0.95$ Å) und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor $B_{\text{iso}} = 8.0$ Å einbezogen. Für die Interpretation der Struktur ist die Position des Wasserstoffatoms H2 wesentlich. H2 wurde aus der Differenz-Fourier-Synthese ermittelt. Zunächst wurde die Position als auch der Temperaturfaktor verfeinert, dann nur der Temperaturfaktor. Ein Vergleich der Abstände und Winkel für die mit H2 wechselwirkenden Atome Zr, C2 und C13A zeigte, daß es keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Verfahren gibt. Die Position des Wasserstoffes H2 scheint somit realistisch. Der abschließende R-Wert konvergierte bei 0.039 ($R_e = 0.043$) [14].
- [20] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 27, 310.
- [21] I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zewtler, G. Erker, *Organometallics* **1990**, 9, 517.
- [22] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, unveröffentlicht.

Golcondan, nonacyclischer $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ -Käfig-Kohlenwasserstoff mit D_{2d} -Symmetrie**

Von Goverdhan Mehta* und S. Hari Krishna Reddy

Konzeption und Synthese von Polyhedranen – ästhetisch reizvollen, polycyclischen Kohlenwasserstoffen, die einen Hohlraum umschließen – stehen seit Jahren im Zentrum der Anstrengungen vieler Chemiker^[1]. In neuerer Zeit hat insbesondere der Aufbau von C_{20} -Polyhedranen zu Höchstleistungen geführt. Darunter fallen die Arbeiten zum $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ -Dode-

[*] Prof. G. Mehta, S. H. K. Reddy
School of Chemistry, University of Hyderabad
Hyderabad 500134 (Indien)
Telefax: Int. + 842/253145
und
Jawaharlal Nehru Center for Advanced Scientific Research
Indian Institute of Science Campus
Bangalore 560012 (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Indian National Science Academy (Verleihung der Ramanujan Research Professorship an G. M.) und dem CSIR (Forschungsspendium für S.H.K.R.) gefördert. Wir danken Dr. D. S. K. Reddy und Dr. M. S. Reddy für ihr Interesse.