

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 Modellmatrix **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<sup>[1e, 4a, 16]</sup>

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:  $M^e = 5'$ -O-Methyl,  $M^{TM} = 5'$ -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,  $p^{PT} = 3'$ -(2-Phenylthioethyl)phosphat,  $pn = 3'$ -Phosphoamidat (die Sequenzen sind – sofern nicht anders angegeben – immer in der  $5' \rightarrow 3'$ -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. Securancy 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 selbstdreplizierende Systeme mit selbstkomplementären Templetten 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: Selbstdreplizierende 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 selbstdreplizierenden 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 selbstdreplizierenden 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. Chakhmakhcheva, Y. A. Ovchinnikov, *Nuclic Acids Res.* **1985**, *13*, 3651–3670.
- [9] Folgende Standardbedingungen wurden bei allen beschriebenen Reaktionen gewählt:  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $0.2 \text{ M}$  EDC;  $0.1 \text{ M}$  Melm/pH 7.2; Eduktkonzentrationen:  $2 \text{ mM}$ .
- [10] Nucleosil C18,  $4 \times 250 \text{ mm}$ ; A:  $0.1 \text{ M}$  Natriumhydrogencarbonat, B: Acetonitril/Wasser 30:70 (v/v); Fluß:  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ; 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  $\lambda = 254 \text{ nm}$ .
- [11] Als Spurenprodukte bei der Umsetzung (**A** + **B** + **C**) werden alle möglichen Oligomerisationsstufen der Typen **B<sub>n</sub>**, **AB<sub>n</sub>**, **B<sub>n</sub>C** und **AB<sub>n</sub>C** angenommen ( $n > 1$ ), da jeder Aminobaustein (**B<sub>n</sub>**, **B<sub>n</sub>C**) prinzipiell mit jedem 3'-terminalen Phosphatbaustein (**A<sub>n</sub>**, **B<sub>n</sub>**) unter Phosphoamidatverknüpfung kondensieren kann. Mit Ausnahme von **ABC** liegen sich höhere Kondensationsprodukte im HPLC-Profil jedoch nicht sicher identifizieren.

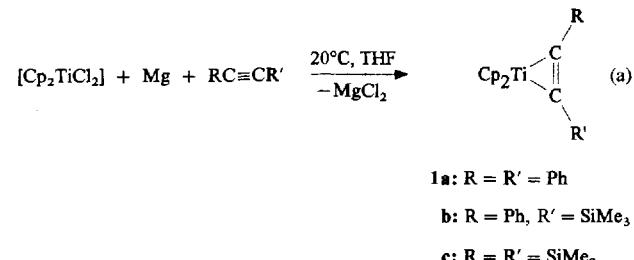
- [12] Das Elutionsverhalten der Nucleotidbausteine an C18 wird zum Großteil durch die terminalen Gruppen bestimmt. Verbindungen mit polaren Termini, z.B. **B** und **BB**, eluieren sofort und lassen sich daher nicht auftrennen.
- [13] **AC**', **AB**' und **AB**'' wurden durch Festphasensynthese nach der Phosphoamidatmethode 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. Gladkikh, *J. Theor. Biol.* **1989**, *138*, 55–58.

## Umwandlung des ersten Zirconocen-Alkin-Komplexes ohne zusätzlichen Phosphan-Liganden in einen zweikernigen $\sigma$ -Alkenyl-Komplex durch Wasserstoffübertragung vom $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ 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

Metallocen-Alkin-Komplexe [ $\text{Cp}_2\text{M}(\text{RC}\equiv\text{CR}')$ ] mit Metallen der vierten Nebengruppe ohne zusätzliche Liganden sind hochreaktiv und konnten nur in seltenen Fällen dargestellt und charakterisiert werden. Für  $\text{M} = \text{Ti}$  haben wir die ersten Komplexe dieses Typs, **1a**<sup>[1]</sup>, **1b**<sup>[2, 3]</sup> und **1c**<sup>[4]</sup>, entsprechend Gleichung (a) erhalten; die Struktur von **1b** konnte durch Röntgenbeugung bestimmt werden. Zudem wurde für  $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$  ein thermisch unbeständiger Komplex beschrieben<sup>[5]</sup>.



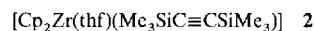
Analoge Zirconiumkomplexe [ $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{RC}\equiv\text{CR}')$ ] sind dagegen unbekannt, denn bei entsprechenden Umsetzungen bilden sich mit weiterem Alkin substituierte Zirconacyclopentadiene [ $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')$ ], beispiels-

- [\*] Dr. habil. U. Rosenthal, Dipl.-Chem. A. Ohff  
Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe „Komplexbildung“ 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 „CO<sub>2</sub>-Chemie“ an der  
Universität Jena  
Dr. V. V. Burlakov, Prof. V. B. Shur  
Institut für elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie  
der Wissenschaften, Moskau (Rußland)

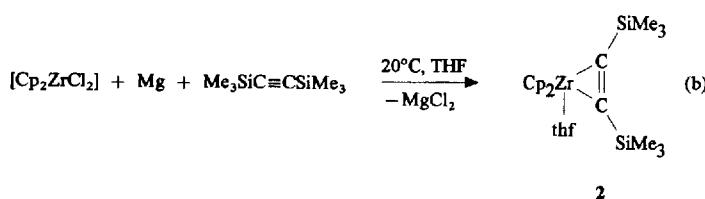
- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der  
Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die  
Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt.

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  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}_3)_2(\text{RC}\equiv\text{CR}')]^{[8-12]}$  dargestellt worden.

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 Zirconiumdichlorid in THF bei Raumtemperatur [Gl. (b)]; der Komplex enthält ein schwach gebundenes THF-Molekül.



**2** kristallisiert in orangen 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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von + 30 bis – 30 °C als Singulett bei  $\delta = 212.9$ <sup>[13]</sup> (vgl. die Signale von [Cp<sub>2</sub>Zr(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>SiC≡SiMe<sub>3</sub>)] bei  $\delta = 177.3$  und 205.1<sup>[2]</sup>). Demgemäß ergeben die Kohlenstoff- und die Wasserstoffatome der Me<sub>3</sub>Si-Gruppen auch nur jeweils ein Singulett im  $^{13}\text{C}$ - bzw.  $^1\text{H}$ -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 [D<sub>6</sub>]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 Zirconacyclopren-Struktur hin. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[14]</sup> von **2** (Abb. 1) ergibt für das Zirconiumzentrum eine tetraedrische Koordinationssphäre aus Cp-Liganden, Alkin und Tetrahydrosuran. Das Molekül hat *m*-Symmetrie, wobei die Spiegelebene durch das Zentral-

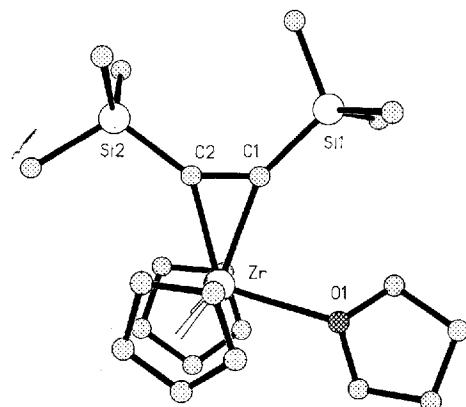
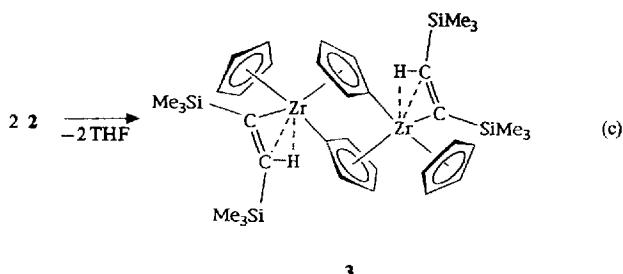


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall, ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: C1-C2 1.302(9), Zr-C1 2.260(7), Zr-C2 2.204(7), Zr-O1 2.390(5); C1-C2-Si2 143.5(6), C2-C1-Si1 134.4(6), C1-Zr-C2 33.9(2), O1-Zr-C1 86.8(2), O1-Zr-C2 120.7(2), Cp1-Zr-Cp1-A1 130.5(3).

atom, die Alkin-Kohlenstoffatome, die Si-Atome und das O-Atom sowie die beiden  $\beta$ -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.  $[Cp^*\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  1.309(4) Å ( $Cp^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sup>[13]</sup>;  $[Cp_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2(\text{HC}\equiv\text{CnBu})]$  1.286(5) Å<sup>[8]</sup>). Der vergleichsweise große Zr-O-Abstand von 2.390(5) Å in **2** (vgl.  $[Cp'_2\text{Zr}\{\text{Z}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{nPr})\}(\text{thf})](\text{BPh}_4)$  2.289(6) Å ( $Cp' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )<sup>[15]</sup>,  $[Cp_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{thf})](\text{BPh}_4)$  2.122(14) Å<sup>[16]</sup>,  $[Cp_2\text{Zr}(\text{thf})(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CHPh})]$  2.376(9) Å<sup>[17]</sup>) 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  $\sigma$ -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<sup>[18]</sup> und durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[19]</sup> bestimmt (Abb. 2). **3** ist ein

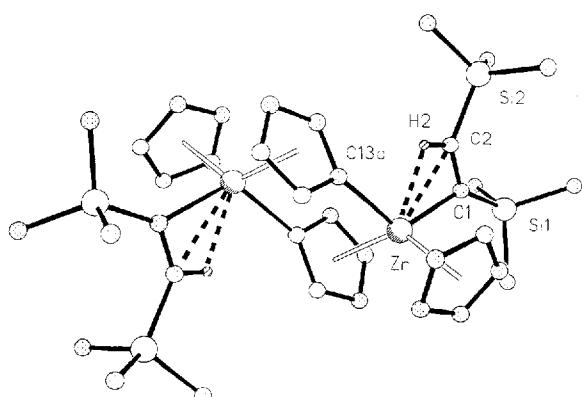


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall, ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:

Zweikernkomplex, dessen Zirconiumatome durch zwei  $\eta^1:\eta^5$ -verbrückende Cyclopentadienyl-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.  $\{[Cp[\mu-(\eta^1:\eta^5-C_5H_4)]Ti(PMe_3)_2\}_2\}^{120}$ ). Abstände und Winkel im Zr-C=C-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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der  $\text{C}_\alpha$ - und  $\text{C}_\beta$ -Kohlenstoffatome sowie die Tieffeldverschiebungen nach  $\delta = 7.28$  und 7.52 für die  $\text{C}_\beta\text{-H}$ -Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegt<sup>[21]</sup>. Der Abstand zwischen dem jeweiligen agostischen Wasserstoffatom und Zirconium beträgt  $2.14(1)$  Å.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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. Darauf 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  $\text{CO}_2$ <sup>[22]</sup>. 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 eingengt. 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 abkondensiert, wobei 2.5 g (75%) des orangen 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 eingengt. 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 Ölumpenvakuum getrocknet. Man erhält 0.573 g (69 %) **3** (korrekte Elementaranalyse).

b) 0.1 g **2** werden 10 min im Ölumpenvakuum 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. Görts, 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. Zwettler, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Organometallics* **1990**, *9*, 524; G. Erker, R. Zwettler, *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):  $1581\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{v(C=C)}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , Bruker ARX 300, TMS, 30 °C):  $\delta = 0.10$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.55 (s, Cp);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , TMS, 30 °C):  $\delta = 2.3$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 107.0 (s, Cp); 212.9 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Kristalldaten von **2**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Si}_2\text{Zr}$ ,  $M_r = 463.9\text{ g mol}^{-1}$ ,  $Pnma$ ,  $a = 20.091(2)$ ,  $b = 11.955(2)$ ,  $c = 10.256(3)$  Å,  $V = 2459(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.25\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 5.4\text{ cm}^{-1}$ , 4769 gemessene Reflexe, 4436 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 2031 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 142 verfeinerte Parameter,  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.065$ , ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ), Restelektronendichte  $0.94\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . 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:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , Bruker ARX300, *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>*,  $\delta = 1.42$ , 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,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.13 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.41 (s,  $\text{SiMe}_3$ ); B:  $\delta = 7.28$  (s,  $=\text{CH}$ ), 5.53 (s, Cp), 4.48, 5.36, 6.24, 6.53 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.29 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.44 (s,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $\delta = 127.96$ ; 30 °C) A:  $\delta = 230.2$  (s,  $\text{CSiMe}_3$ ), 101.7 (s,  $\text{CHSiMe}_3$ ), 106.9 (s, Cp), 110.5, 111.7, 118.2, 121.9 (s, CH), 135.0 (s,  $\text{C}_\alpha$  von Cp), B:  $\delta = 230.3$  (s,  $\text{CSiMe}_3$ ), 100.4 (s,  $\text{CHSiMe}_3$ ), 106.9 (s, Cp), 111.5, 112.8, 116.6, 121.6 (s, CH), 135.2 (s,  $\text{C}_\alpha$  von Cp). Kristalldaten von **3**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Si}_4\text{Zr}_1$ ,  $M_r = 783.6\text{ g mol}^{-1}$ ,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.305(3)$ ,  $b = 10.863(3)$ ,  $c = 16.174(3)$  Å,  $\beta = 97.69(2)$ ,  $V = 1968(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.32\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 6.6\text{ cm}^{-1}$ , 4892 gemessene Reflexe, 4487 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 3193 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 194 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte  $0.68\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Die H-Atome wurden zunächst mittels Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. In die Verfeinerung wurden sie mit Ausnahme von H2 in geometrisch idealisierten Lagen ( $d(\text{C}-\text{H}) = 0.95$  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 ( $R_w = 0.043$ ) [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. Zwettler, G. Erker, *Organometallics* **1990**, *9*, 517.
- [22] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görts, 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<sup>[1]</sup>. In neuerer Zeit hat insbesondere der Aufbau von  $\text{C}_{20}$ -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 (Forschungsstipendium für S.H.K.R.) gefördert. Wir danken Dr. D. S. K. Reddy und Dr. M. S. Reddy für ihr Interesse.