

Ga-Atome durch F- und O-Atome bewirkt eine Annäherung benachbarter Metallatome auf 298.05(9) (Ga1...Ga2)–319.6(1) pm (Ga1...Ga2B), was ca. 70 pm kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (380 pm) ist<sup>[15]</sup>. Bindende Ga-Ga-Wechselwirkungen sind in **2** jedoch auszuschließen<sup>[16]</sup>.

Topologisch verwandte Cluster findet man z.B. bei Organotitanoxiden. So haben [(MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>[17]</sup>, [Cp<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>[17]</sup> und [Cp<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>8</sub>]<sup>[18]</sup> unabhängig von der Oxidationsstufe des Titans das gleiche Bauprinzip wie **2**. Wie das Kalottenmodell zeigt, wird die zentrale Galliumfluorid-oxid-Einheit durch die Mesitylliganden sterisch abgeschirmt, was die kinetische Stabilität von **2** gegenüber einem weiteren Angriff von Wasser erklärt.

Aufgrund kryoskopischer Molmassebestimmungen in Benzol und NMR-spektroskopischen Untersuchungen nehmen wir an, daß **2** in THF oder Toluol nicht dissoziiert (1311, *n* = 1.03). Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei δ = –90.7 (drei F) und δ = –104.0 (ein F). Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren stützen dies; es werden zwei Signalsätze mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1 für die beiden unterschiedlich umgebenen Gruppen von Mesitylsubstituenten gefunden.

### Experimentelles

I: Darstellung nach Lit. [4].

**2**: 0.54 g (1.65 mmol) **1** werden in 20 mL Toluol und 2 mL THF gelöst und mit 0.02 mL (1.10 mmol) H<sub>2</sub>O versetzt. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und dann ruhig gestellt. **2** · THF scheidet sich aus der Lösung in Form quaderförmiger farbloser Kristalle ab. Ausbeute: 0.27 g (73 % bezogen auf **1**; größere Ansätze verlaufen entsprechend), Schmp. > 250 °C.

Kryoskopische Molmassebestimmung (Benzol, *c* = 0.0054 M): *M<sub>r</sub>* = 1311, *n* = 1.03. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ = 2.09, 2.15 (s, 18 H, C4-CH<sub>3</sub>), 2.51, 2.54 (s, 36 H, C2/6-CH<sub>3</sub>), 6.60, 6.67 (s, 12 H, C3/5-H); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ = 21.0, 21.2 (C4-CH<sub>3</sub>), 24.5, 24.8 (C2/6-CH<sub>3</sub>), 127.5, 127.7 (C3/5), 138.8, 139.0 (C4), 145.2, 145.4 (C2/6), 145.6, 145.7 (C1); <sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, CFCl<sub>3</sub> ext.): δ = –98.7 (s, 3F), –104.0 (s, 1F). IR (Nujol): ν̄ [cm<sup>–1</sup>] = 2728, 1600, 1558, 1495, 1412, 1292, 1238, 1030, 948, 849, 843, 688, 634, 590, 492, 437, 407, 293. EI-MS (70 eV): *m/z* (%) 1238 (4) [(*M* – 2Me)<sup>+</sup>], 1142 (3) [(*M* – GaF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 1041 (10) [(*M* – Mes – 3O – 4Me)<sup>+</sup>], 925 (16) [(Mes)<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup>], 819 (7) [(Mes)<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 207 (7) [(MesGaF)<sup>+</sup>], 119 (38) [(Mes)<sup>+</sup>], 105 (100) [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup>], 69 (20) [Ga<sup>+</sup>]. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 24. Juni 1993 [Z 6164]

- [1] H. Schmidbaur, H.-F. Klein, K. Eiglmeier, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 806.
- [2] H. Schmidbaur, J. Weidlein, H.-F. Klein, K. Eiglmeier, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2268.
- [3] H. Schmidbaur, H.-F. Klein, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2278.
- [4] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 123.
- [5] Kristalldaten von **1** · THF (–70 °C): Raumgruppe *Ccca*, *a* = 1173.1(2), *b* = 2103.1(2), *c* = 1503.6(2) pm, *V* = 3710(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *ρ<sub>ber</sub>* = 1.300 g cm<sup>–3</sup>, ω-Scan, 2θ = 4–50°, 1037 beobachtete unabhängige Reflexe (*F<sub>o</sub>* > 3σ(*F<sub>o</sub>*)), H-Atomlagen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert (auf die H-Atome des fehlgeordneten THF-Moleküls wurde verzichtet), numerische Absorptionskorrektur (*μ* = 14.9 cm<sup>–1</sup>), *R* = 0.044, *R<sub>w</sub>* = 0.042. Vierkreisdiffraktometer Siemens R3/P3, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator [6].
- [6] Kristalldaten von **2** · THF (–80 °C): Raumgruppe *R $\bar{3}$* , *a* = *b* = 2255.0(1), *c* = 2120.3(2) pm, *V* = 9337(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 6, *ρ<sub>ber</sub>* = 1.436 g cm<sup>–3</sup>, ω-Scan, 2θ = 4–120°, 3069 beobachtete unabhängige Reflexe (*F<sub>o</sub>* > 3σ(*F<sub>o</sub>*)), H-Atomlagen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert (auf die H-Atome von C31 des fehlgeordneten THF-Moleküls wurde verzichtet), numerische Absorptionskorrektur (*μ* = 33.6 cm<sup>–1</sup>), *R* = 0.046, *R<sub>w</sub>* = 0.045. Vierkreisdiffraktometer Enraf Nonius CAD4, CuK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57903, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Übersicht über Organogalliumverbindungen: *Organogallium Compounds in Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, Gallium, Part 1*, Springer, Berlin, 1987.

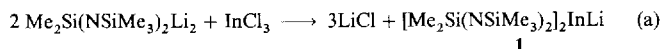
- [8] M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, 11, 2783.
- [9] D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Organometallics* **1993**, 12, 24.
- [10] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1142.
- [11] M. B. Power, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1315.
- [12] M. B. Power, J. W. Ziller, A. N. Tyler, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, 11, 1055.
- [13] G. Donnay, R. Allmann, *Am. Mineral.* **1970**, 55, 1003; R. Allmann, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 779.
- [14] Beispiele für die Anwendung der Beziehung von Donnay und Allmann in: W. Massa, D. Babel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 275.
- [15] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1988.
- [16] P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4266.
- [17] A. Roth, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6823.
- [18] C. J. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krussel, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5829.

## Ein molekulares Heterometallamid mit hoher Moleküldynamik: Kreist das Lithiumatom? \*\*

Von Michael Veith\*, Michael Zimmer und Stefan Müller-Becker

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Während Bewegungen von Lithiumatomen in Festkörpern, wie z.B. in festem Li<sub>3</sub>N, eingehend untersucht und allgemein akzeptiert sind<sup>[1]</sup>, gibt es für Bewegungen in Molekülen viele Hinweise, aber wenig konkrete Vorstellungen trotz aufwendiger Untersuchungen (siehe z.B. Lit.<sup>[2]</sup>). Wir berichten hier über unsere Studien am Heterometallamid [Me<sub>2</sub>Si(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>InLi **1**, einem Vertreter einer noch wenig untersuchten Klasse molekularer Verbindungen<sup>[3]</sup>. **1** ist nach Gleichung (a) einfach zugänglich.



Nach einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[4]</sup> (Abb. 1) sind das dreiwertige Indium- und das einwertige Lithiumatom in **1** in einem Tricyclus aus viergliedrigen Ringen in enger Nachbarschaft eingebunden (In...Li = 2.748(9) Å). <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>15</sup>N-, und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von **1** bei Raumtemperatur in Toluol (siehe Experimentelles) passen nicht zu der in Abbildung 1 dargestellten Molekülstruktur: So findet man im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum jeweils nur ein Resonanzsignal für die Dimethylsilylandyl- und die Trimethylsilylgruppe, während man aufgrund der niedrigeren C<sub>2</sub>-Symmetrie des Moleküls (die zweizählige Achse verläuft durch die beiden Metallatome) einen doppelten Signalsatz erwartet.

Kühlt man eine Toluol-Lösung von **1** ab, so findet man bei tieferen Temperaturen die nach der Struktur im Kristall erwarteten <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren mit der doppelten (bzw. eineinhalbfachen) Anzahl von Signalen (in Abb. 2 sind beispielhaft <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wiedergegeben). Über die Analyse von Koaleszenztemperatur und Signalaufspaltung läßt sich übereinstimmend aus den Heterokern-NMR-Spektren eine Aktivierungsenergie von 44.3 kJ mol<sup>–1</sup> bestimmen<sup>[5]</sup>. Eine Besonderheit ist noch beim hochfeldverschobenen Signal der Trimethylsilylgruppen zu erkennen:

[\*] Prof. Dr. M. Veith, M. Zimmer, Dr. S. Müller-Becker  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 11 50, D-66041 Saarbrücken  
Telefax: Int. + 681/302-3995

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

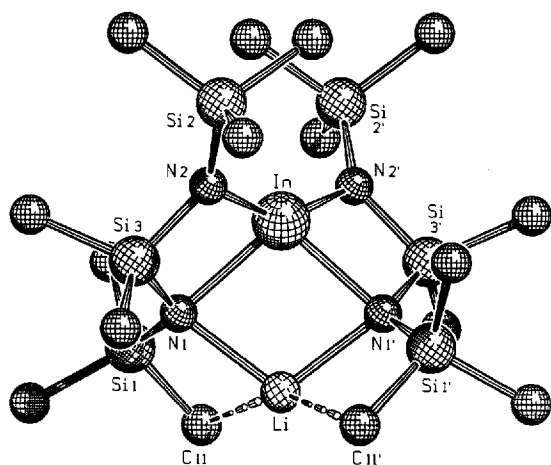


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Einige wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-In 2.223(3), N2-In 2.055(3), N1-Li 2.064(6), N1-Si1 1.720(3), N1-Si3 1.737(3), N2-Si2 1.714(3), N2-Si3 1.717(3), Li...C11 2.635(7); N1-In-N1' 95.2(1), N2-In-N2' 148.4(1), N1-In-N2 76.2(1), N1-In-N2' 127.3(1), N1-Li-N1' 105.4(3).

Mit abnehmender Temperatur beobachtet man eine selektive Verbreiterung, ein Phänomen, welches mit einer Rotationsbarriere der Si-N-Bindung zu erklären ist und bei Trimethylsilylgruppen auch in anderen Molekülen gefunden wurde<sup>[6]</sup>. Bei Betrachtung der Festkörper-Molekülstruktur (Abb. 1) wird deutlich, daß die Ursache der Rotationshemmung dieser einen Trimethylsilylgruppe in Lithium-Methyl-Kontakten zu finden ist (gestrichelte Linien); dieser Befund ermöglicht zugleich die Zuordnung der Resonanzsignale.

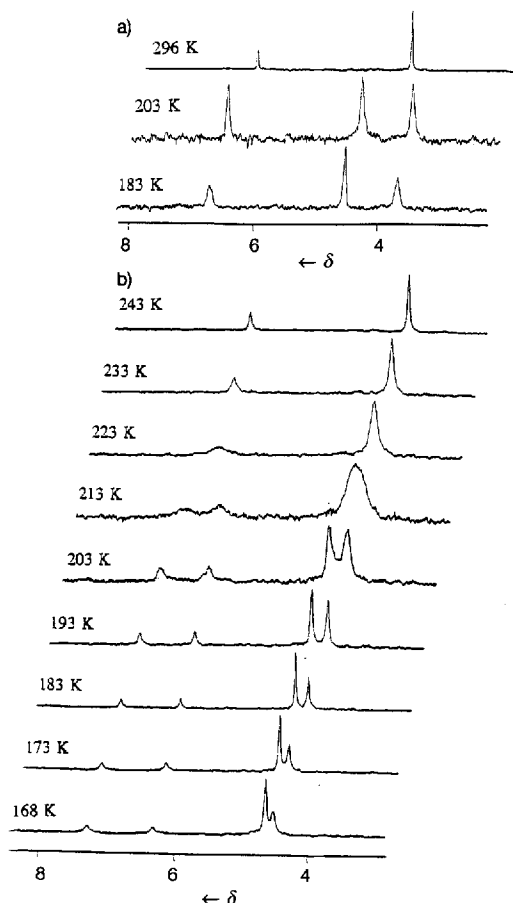


Abb. 2. 50.3 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1** a) in Hexan bei drei Temperaturen und b) in Toluol bei 243–168 K.

Temperaturabhängige Messungen der Spin-Gitter-Relaxation  $T_1$  des  $^7\text{Li}$ -Isotops führen bei der graphischen Auftragung zu dem üblichen Kurvenverlauf mit einem Minimum bei 203 K. Aus der Auswertung der Arrhenius Auftragung ergibt sich für die Hochtemperaturflanke eine Aktivierungsenergie von  $13.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; dieser Wert ist typisch für Methyl- und Trimethylsilyl-Rotationen um dreizählige Achsen<sup>[7]</sup>. Dies legt mehrere gekoppelte Bewegungen im Molekül nahe und läßt vermuten, daß das Lithiumatom daran beteiligt ist.

Die in Abbildung 2 wiedergegebene Serie von temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde auch bei wesentlich höheren und niedrigeren Konzentrationen von **1** in Toluol (etwa fünf- und zehnfach) wiederholt, ohne daß sich die Spektren unterschieden. Wir schließen daraus, daß ein intermolekularer Prozeß als Ursache für die beobachteten Spektren bei Raumtemperatur unwahrscheinlich ist. Offensichtlich bedingen alle Befunde eine höhere, „gemittelte“ Punktsymmetrie des Moleküls bei Raumtemperatur. Anstatt der  $C_2(2)$ -Symmetrie im Kristallverband, in dem die Moleküle ausschließlich über van-der Waals-Kontakte verbunden sind, muß man der gesamten molekularen Einheit  $D_{2d}(\bar{4}2m)$ -Symmetrie in Lösung zuschreiben. Die Symmetrieerhöhung ist offenbar durch dynamische Phänomene bedingt, wobei dem Lithium als leichtestem der Atome (unter Vernachlässigung der kovalent gebundenen Wasserstoffatome) eine besondere Rolle zukommen sollte.

Nach Ausschluß eines intermolekularen Prozesses verbleiben noch ein intramolekularer und ein dissoziativer Mechanismus. Die Bildung eines Ionenpaares des Typs  $\text{Li}^+[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{In}]^-$  in Lösung, in dem in der Tat ein Anion mit  $D_{2d}$ -Symmetrie vorliegen sollte, halten wir in Toluol wegen des hohen Energiebedarfs der Li-N-Bindungsspaltung und der relativ niedrigen zu erwartenden Solvationsenergie für unwahrscheinlich. Im übrigen findet man bei Raumtemperatur analoge linienarme  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, löst man **1** im völlig unpolaren Hexan (Abb. 2a). Auch hier erfolgt bei tieferen Temperaturen eine Aufspaltung des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Signals, wobei exakt dieselbe Aktivierungsenergie wie in Toluol bestimmt wird ( $44.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Anders als bei den Spektren in Toluol (Dipolmoment: 0.36 D) spaltet das Signal der Dimethylsilylandiylgruppen in Hexan bis zum Festpunkt des Lösungsmittels nicht auf. Dies kann nur damit gedeutet werden, daß im unpolaren Lösungsmittel noch eine Restmobilität des Moleküls erhalten bleibt, die im polaren Toluol unterdrückt ist, da das statische Molekül selber stark dipolar ist.

Unserer Meinung nach ist eine *intramolekulare* Dynamik mit den beobachteten Spektren am besten vereinbar. Dabei lassen sich zwei Vorgänge diskutieren: Möglich wäre eine im wesentlichen oszillierende Bewegung des Lithiumatoms auf einer Kreisbahn um das Zentrum des Moleküls, das man als ein durch Indium zentriertes  $\text{N}_4$ -Bisphenoid beschreiben kann (Abb. 3). Alternativ dazu wäre auch denkbar, daß sich die  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NSiMe}_3)_2$ -Liganden disrotatorisch um eine Pseudo-Si3-Si3'-Achse (vgl. Abb. 1) bewegen; die beiden Metallatome verblieben dabei auf ihren Positionen. Moleküldynamik-Modellrechnungen<sup>[8]</sup> und das Beachten von Gruppenschwingungen zeigen jedoch, daß beide Vorgänge im Prinzip gleichartig sind, wobei nur der Bezugspunkt unterschiedlich gewählt ist. Im übrigen läßt sich mit diesem Modell einfach erklären, welcher Art die oben angesprochene Restmobilität in Hexan unterhalb von 220 K ist. In diesem Fall ist das Lithiumatom nur noch mit zwei Stickstoffatomen in Kontakt, an denen dann noch Inversionen erfolgen. Im Extremfall führt dies zu den beiden in der unteren Hälfte von Abbildung 3 dargestellten Molekülen, die enantiomer

zueinander sind und zusammen auskristallisieren (in der Kristallstruktur sind sie über Inversionszentren verknüpft).

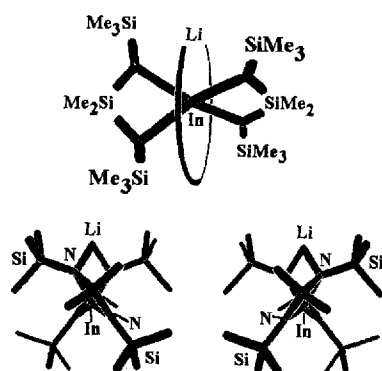


Abb. 3. In der oberen Hälfte der Abbildung ist ein Modell für die intramolekulare „Lithiumwanderung“ in **1** skizziert. Die beiden unten dargestellten Strukturen von **1** (Blickrichtung orthogonal zu oben) sind beide im Kristall vorhanden. Ihre wechselseitige Umwandlung könnte die „Restmobilität“ von **1** in Hexan erklären.

Auch im Festkörper konnten NMR-Spektren von **1** erhalten werden. Die Zentrallinie des bei Raumtemperatur erhaltenen Magic-Angle-Spinning(MAS)- $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrums (77.7 MHz) von **1** setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: einer breiten Resonanz, welche eine für das MAS-Experiment von Quadrupolkernen typische Quadrupolaufspaltung<sup>[9]</sup> aufweist (586 Hz), sowie einer quasi aufgesetzten relativ scharfen Resonanz mit einer Halbwertsbreite von ca. 120 Hz. Registriert man ein Spektrum derselben Probe bei 116.5 MHz, so reduziert sich die Peakseparation der beiden äußeren Peaks, was in Einklang mit einem Quadrupoleffekt ist. Die scharfe Resonanzlinie vereinigt bei 296 K etwa 8% der Gesamtintensität einschließlich Seitenbanden und sollte ihre Ursache in „leicht beweglichen“ Lithiumatomen haben<sup>[10]</sup>. Ob das Signal durch eine partielle „Lithium-Dynamik“ als Folge von Gitterschwingungen in **1** oder durch eine geringe Beimischung einer Fremdschubstanz ausgelöst wird, bleibt in weiteren Untersuchungen zu klären.

### Experimentelles

0.7 g (3.2 mmol) Indiumchlorid in 5 mL Diethylether werden mit einer Lösung einer doppelt molaren Menge an  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Li}_2$  [11] in 25 mL *n*-Hexan versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird gefiltert und die Lösung eingedunstet; dabei bilden sich Kristalle des Ether-Addukts von **1**. Bei der nachfolgenden Sublimation (70–80 °C Badtemperatur/ $10^{-3}$  Torr) verliert die Verbindung den Ether, und man erhält 1.37 g (73%) farbloses **1** (Schmp. 142 °C). Korrekte Elementaranalyse und Massenspektren. Chemische Verschiebungen von **1** in Lösung (200 MHz [ $\text{D}_8$ ]Toluol, 296 K, TMS):  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.18$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.33 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ([ $\text{D}_8$ ]Toluol):  $\delta = 4.2$  (s, 12C,  $\text{SiMe}_3$ ), 6.6 (s, 4C,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (Hexan):  $\delta = 3.9$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 6.4 (s,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -0.55$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-5.80$  (s,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ext.):  $\delta = 308.5$  (s,  $b_{1/2} = 10$  Hz);  $^7\text{Li}$ -NMR (ext. Standard:  $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.0$  (s,  $b_{1/2} = 5.7$  Hz). Chemische Verschiebungen von **1** im Festkörper (200 MHz, 296 K, sek. Standard: Adamantan, TMS = 0),  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 5.8$  ( $b_{1/2} = 85$  Hz);  $^7\text{Li}$ -NMR: (ext. Standard:  $\text{LiCl}$ ):  $\delta = 1.0$  [12].

Eingegangen am 3. Mai  
veränderte Fassung am 28. Juni 1993 [Z 6051]

- [1] A. Rabenau, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1978**, 26, 310; P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 74.
- [2] F. Pauer, J. Rocha, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1477.
- [3] M. Veith, S. Müller-Becker in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems* (Hrsg.: R. Steudel), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 125.
- [4] Kristalldaten von **1**: monoklines Kristallsystem, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 11.814$  (9),  $b = 16.986$ (20),  $c = 16.719$ (20) Å,  $\beta = 104.63$ (9)°,  $V =$

$3246 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 9.14 \text{ cm}^{-1}$ . Siemens-AED2-Diffraktometer,  $\omega$ - $\theta$ -Scan, 2109 Reflexe, davon 81 mit  $F_0 < 2\sigma_F$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ; Meßtemperatur: 293 K. Strukturlösung über Patterson-Methoden, H-Atomlagen idealisiert (C-H = 1.08 Å, H-C-H = 109.5°); 153 Parameter (alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren).  $R = 0.033$  ( $R_w = 0.038$ ; Gewichtsschema:  $w = 1.00/(\sigma_F^2 + 0.006384 F^2)$ ). Maximale und minimale Restelektronendichte: 0.27 bzw.  $-0.80 \text{ e Å}^{-3}$ . Benutzte Programme: SHELX 86 [13] und SCHAKAL [14]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57682, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [5] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1982**, S. 96.
- [6] M. Zimmer, Dissertation, Universität des Saarlandes, **1993**.
- [7] D. W. Aksnes, K. Ramstad, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, 26, 1086.
- [8] HYPERCHEM 3.0, Autodesk, Inc. USA 1993, Parameter von M. Veith modifiziert.
- [9] R. K. Harris, A. C. Olivieri, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1992**, 24, 435.
- [10] Durch Inversion-Recovery-Experimente gelingt eine selektive Darstellung der beiden Komponenten aufgrund des stark unterschiedlichen Relaxationsverhaltens.
- [11] W. Fink, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1071.
- [12] Die  $^1\text{H}$ -,  $^7\text{Li}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-200-MHz-Spektrometer aufgenommen; die Festkörper-NMR-Spektren mit einem MSL-200 (Bruker). Zur Probenpräparation wurden in 7mm-MAS-Rotoren passende, luftdichte Kel-F-Inserts verwendet. Die  $T_1$ -Messungen erfolgten nach der Standard-Inversion-Recovery-Methode.
- [13] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**.
- [14] E. Keller, *SCHAKAL-88, Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg, **1988**.

## Katalyse der Phosphorsäurediester-Hydrolyse durch Lanthanoid-Ionen und der Einfluß von Liganden\*\*

Von Hans-Jörg Schneider\*, Jörg Rammo und Ronald Hettich

Nachdem Bamann die katalytische Wirksamkeit von Lanthanoid-Ionen bei der Hydrolyse von Glycerinphosphaten entdeckt hatte<sup>[1]</sup>, sind diese sowie Übergangsmetall-Ionen auch als Katalysatoren für die Spaltung der durch die vicinalen Hydroxygruppen strukturell verwandten Ribosephosphate herangezogen worden<sup>[2–4]</sup>. Die Hydrolyse normaler Phosphorsäureester oder von DNA **1** erfordert im Vergleich zu der von RNA **2** durch die Abwesenheit der 2'-OH-Gruppe drastische Bedingungen. Mit höher geladenen Übergangsmetall-Ionen lassen sich erhebliche Beschleunigungen erzielen<sup>[5,6]</sup>. Vor allem Chin et al. haben gezeigt<sup>[5b]</sup>, daß mit speziellen Cobaltkomplexen selbst nicht aktivierte Ester wie Dimethylphosphat bis zu  $10^{10}$  mal schneller reagieren<sup>[7]</sup>. Allerdings scheinen die bisher benutzten – teilweise auch wenig stabilen – Metallkomplexe bei der Reaktion verbraucht zu werden; d. h. sie fungieren nicht als Katalysatoren, und eine Michaelis-Menten-Kinetik (wie bei Enzymen) wurde nicht beobachtet. Kürzlich konnten Komiya et al. erstmals zeigen<sup>[8a]</sup>, daß auch die Spaltung von plasmidischer DNA durch Lanthanoid-Ionen beschleunigt wird; allerdings sind die Bedingungen im Vergleich zu den bekannten radikalisch verlaufenden DNA-Spaltungen durch Redox-Metalle so drastisch<sup>[8b]</sup>, daß bis jetzt nicht auszu-

[\*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. J. Rammo, Dipl.-Chem. R. Hettich  
Fachrichtung Organische Chemie der Universität  
D-66041 Saarbrücken  
Telefax: Int. + 681/302-4105

[\*\*] Supramolekulare Chemie, 38. Mitteilung. – 37. Mitteilung: H.-J. Schneider, V. Rüdiger, O. A. Raevsky, *J. Org. Chem.*, im Druck.