

wurde mit wasserfreiem DMF und wasserfreiem Ether gewaschen, an der Luft getrocknet und in eine ABI-DNA-Synthese-Säule überführt. Die Beladungsausbeute wurde ermittelt, indem eine Standard-Oligonucleotidsynthese nach der Phosphoramidit-Methode mit dem derivatisierten CPG durchgeführt wurde. Die Kupplungsausbeuten wurden aus der Dimethoxytritylkation-Konzentration der Spüllösungen der Detritylierungen berechnet; die Konzentration für die Detritylierung nach der ersten Phosphoramidit-Kupplung ergab für 7.5 mg Trägermaterial 0.95 A<sub>260</sub> (30 mL Verdünnung), entsprechend einer Beladung von 54 µmol g<sup>-1</sup> DMTr. Mit zwei Hydroxygruppen pro Linker beträgt die Beladung 27 µmol g<sup>-1</sup>.

Oligonucleotidsynthese: Die Oligonucleotid-Konjugate wurden mit einem DNA-Synthesizer (Modell 381 A der Firma Applied Biosystems; 0.2 µmol Maßstab) synthetisiert. Die Reaktionszeit der Detritylierung wurde auf 4 min eingestellt, die der ersten Phosphoramidit-Kupplung auf 5 min. Die Synthesen wurden durch die quantitative UV-spektroskopische Bestimmung der Dimethoxytritylkation-Konzentration nach jeder Detritylierung überwacht.

Die Abspaltung der Oligonucleotide vom Träger wurde nach der Standardmethode (konzentrierte wäßrige NH<sub>3</sub>-Lösung, Raumtemperatur, 5 bis 20 min) durchgeführt. Die Abspaltung der Schutzgruppen wurde durch Erhitzen auf 55 °C (5 bis 8 h) vollendet. Die Lösungen wurden anschließend mit fünffach deionisiertem H<sub>2</sub>O verdünnt, in Trockeneis/Aceton abgekühlt und gefriergetrocknet. Die getrockneten Oligonucleotide wurden in H<sub>2</sub>O gelöst und durch UV-Spektroskopie (λ = 260 nm) quantitativ bestimmt. Die Reinigung erfolgte durch PAGE (15 oder 20%) unter denaturierenden Bedingungen (8.3 M Harnstoff). Anschließend wurden die Gele mit Plastikfolie bedeckt und über einer fluoreszierenden Dünnschichtchromatographie-Platte (Merck, EM-Sciences) unter Belichtung mit einer UV-Lampe photographiert. Die Oligonucleotide wurden aus dem zerkleinerten Gel mit H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur extrahiert (ca. 12 h) und mit Umkehrphasen-Chromatographie (C18, SEP-PAK) oder durch Zentrifugation (Amicon Centricon-SR 3, 3000 MW) gereinigt. Die Lösungen der gereinigten Produkte wurden mit fünffach deionisiertem H<sub>2</sub>O verdünnt, in Aliquote aufgeteilt (0.1 OD Pro Aliquot), gekühlt, gefriergetrocknet und bei -20 °C im Dunkeln aufbewahrt. Die MALDI-TOF-MS-Untersuchung wurde mit einem PerSeptives-Voyager-Biospectrometry-Gerät durchgeführt. Die Proben bestanden aus 5 bis 30 pm Oligonucleotid und 0.5 µL einer Matrixlösung (0.0184 M Ammoniumcitrat, 0.0338 M Picolinsäure, 0.279 M 3-Hydroxypicolinsäure): **4b**: ber.: 9136 [M + 1], gef.: 9131 [M + 1], **4c**: ber.: 10360 [M + 1], gef.: 10360 [M + 1].

Hybridisierung und Charakterisierung der Oligonucleotid-Konjugate: Die Hybridisierung einer Lösung der Konjugate (0.05 OD) in 15 bis 30 µL Pufferlösung (Zn-Puffer: 12.5 mM ZnCl<sub>2</sub>, 50 mM HEPES; TMS-Puffer: 50 mM Tris, 10 mM MgCl<sub>2</sub>, 100 mM NaCl; TAE-MG-Puffer: 40 mM Tris-Acetat, 20 mM Natriumacetat, 2 mM EDTA, 12.5 mM MgCl<sub>2</sub>) erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen (4, 24 und 50 °C) und Zeiten (10 min bis >24 h). Der Einfluß der Konzentration auf die Hybridisierung wurde durch Auflösen von 0.05 OD Mengen der Konjugate in TAE-MG-Puffer (12.2, 36.6 und 244 µL) und gleichzeitigem Vergleich der PAGE ermittelt.

Native PAGE: Es wurden native Polyacrylamidgele gegossen (15 oder 20%, 15 × 17 cm; Polymerisationszeit: 45 min bis 2 h) und vor dem Auftragen der Probe eine 30minütige Elektrophorese durchgeführt. Die Elektrophoresen der Oligonucleotide wurden 8 bis 12 h bei 8 bis 10 V cm<sup>-1</sup> Feldstärke in einem TBE-Puffer (89 mM Tris, 89 mM Borsäure, 2.5 mM Na<sub>2</sub>EDTA, pH = 8, mit konzentrierter HCL eingestellt) bei 4 °C durchgeführt. Die Laufstrecken wurden für jede Reihe anhand einer Photographie (7.5 × 10 cm) ermittelt, die nach Ethidiumbromideinwirkung mit Durchleuchtung angefertigt worden war.

Eingegangen am 15. August 1996 [Z 9627]

**Stichworte:** DNA · Nucleotide · Supramolekulare Chemie

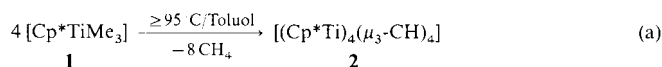
- [1] K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York, 1992.
- [2] J. Chen, N. C. Seeman, *Nature* **1991**, 350, 631.
- [3] Y. Zhang, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1661.
- [4] J. B. Tucker, *High Technology* **1984**, 4, 36.
- [5] N. C. Seeman, *Nanotechnology* **1991**, 2, 149.
- [6] N. C. Seeman, *J. Biomol. Struct. Dynamics* **1985**, 3, 11.
- [7] M. J. Heller, R. H. Tullis, *Nanotechnology* **1991**, 2, 165.
- [8] S. Jordan, Dissertation, Universität Göttingen, 1993.
- [9] S. I. Rumney, E. T. Kool, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1617.
- [10] H. Gao, N. Chidambaram, B. C. Chen, D. E. Pelham, R. Patel, R. Yang, A. Zhou, A. Cook, J. S. Cohen, *Bioconjugate Chem.* **1994**, 5, 445.
- [11] J.-H. Chen, N. R. Kallenbach, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6402.
- [12] Verbindung **1** wurde in zwei Schritten aus 2,2-Diphenylethanol durch Iodierung und anschließende Pd-katalysierte Kupplung mit *p*-(Trityloxyethyl)phenylethin erhalten.
- [13] R. H. Alul, C. N. Singam, G. Zhang, R. L. Letsinger, *Nucleic Acids Res.* **1991**, 19, 1527.
- [14] M. C. Fitzgerald, L. M. Smith, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1995**, 24, 117.
- [15] Y. Wang, J. E. Mueller, B. Kemper, N. C. Seeman, *Biochemistry* **1991**, 30, 5667.

## Thermische Zersetzung von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)TiMe<sub>3</sub>]: Synthese und Struktur des Methyldincubans [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti]<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>4</sub> \*\*

Román Andrés, Pilar Gómez-Sal, Ernesto de Jesús, Avelino Martín, Miguel Mena\* und Carlos Yélamos

Metallorganische Verbindungen und Metallalkoxide können durch kontrollierte Thermolyse in viele nützliche Materialien von hoher Reinheit oder spezifischer Morphologie (für elektronische und optische Anwendungen), hoher mechanischer Belastbarkeit und/oder hoher thermischer Stabilität (Verwendung als Struktur- oder Refraktärmaterialien) überführt werden. Die Faktoren, die die Stabilität dieser Vorläuferverbindungen, die Art und Weise der Kohlenwasserstoffeliminierung und die bei der Umwandlung in Materialien beteiligten Schritte bestimmen, sind Gegenstand intensiver praktischer und theoretischer Untersuchungen.<sup>[1]</sup>

Bei Studien zur Stabilität von Metall-Kohlenstoff-Bindungen in Monopentamethylcyclopentadienylmetallkomplexen von Metallen der vierten Gruppe stellten wir fest, daß die Thermolyse der dreikernigen Verbindungen [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti(μ-O)(CH<sub>2</sub>R)]<sub>3</sub> (R = H, Me) glatt zu den d<sup>0</sup>-μ<sub>3</sub>-Alkyldinderivaten [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti(μ-O)]<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CR)] und den entsprechenden Alkanen CH<sub>3</sub>R führt.<sup>[2]</sup> Hier berichten wir über die Thermolyse des einkernigen Titanderivats [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)TiMe<sub>3</sub>] **1**<sup>[3]</sup> in Toluol bei ≥95 °C, die nach Methaneliminierung in hoher Ausbeute das röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Titanacuban [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti]<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>4</sub> **2** ergab [Gl. (a)]. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch konnten bei der Umsetzung keine Intermediate nachgewiesen werden.



Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>

Die Verbindung **2** ist ein dunkelbrauner, kristalliner Feststoff, der thermisch sehr stabil ist; in Benzol- oder Toluollösung findet auch nach mehreren Tagen bei über 200 °C keine Zersetzung statt. Die Elementaranalyse und die NMR-Daten sind mit der Formel [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti(CH)] und einer in Lösung hochsymmetrischen Struktur in Einklang. Die Methyldinprotonen ergeben im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ = 17.75, und das <sup>13</sup>C-NMR-Signal dieser Liganden liegt mit δ = 490.8 bei sehr niedrigem Feld, was für diamagnetische Verbindungen beispiellos ist. Das Infrarotspektrum enthält eine starke Absorptionsbande bei 583 cm<sup>-1</sup>, die wir einer Schwingung der Metall-Methyldinkohlenstoff-Bindungen zuordnen.<sup>[4]</sup>

Der Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen (aus Hexanlösungen durch langsames Abkühlen erhalten) zufolge besteht die Struktur von **2** aus einem nahezu perfekten Ti<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Würfel (Abb. 1),<sup>[5]</sup> in dem – in Analogie zum Ti<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Kern des Nitrids [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti]<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-N)<sub>4</sub> – sowohl die Ti-C-Ti- als auch die C-Ti-C-Winkel fast 90° betragen.<sup>[6]</sup>

Der Ti<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Kern von **2** weist dieselbe strukturelle Disposition auf wie das kubisch flächenzentrierte Gitter von TiC.<sup>[7]</sup> Weiter-

[\*] Dr. M. Mena, Dr. R. Andrés, Dr. P. Gómez-Sal, Dr. Ernesto de Jesús, Dr. A. Martín, Dr. C. Yélamos  
Departamento de Química Inorgánica  
Universidad de Alcalá  
Campus Universitario, E-28871 Alcalá de Henares-Madrid (Spanien)  
Telefax: Int. +1/854683  
E-mail: qimena@alcala.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom DIGICYT (PB93-0476) und von der Universidad de Alcalá unterstützt.

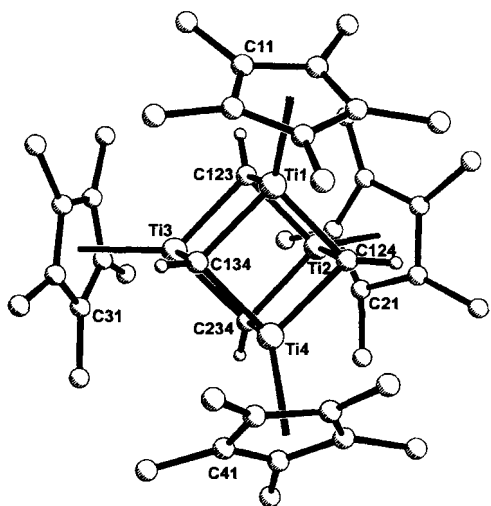
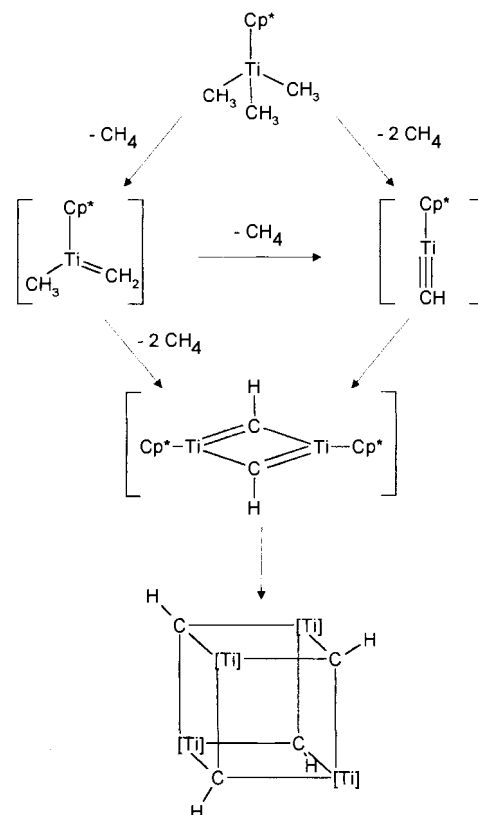


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-C 2.052(7), Ti-Cp\* 2.069, Ti···Ti 2.893(2), HC···CH 2.91(1); Cp\*···Ti-C 125.0, HC-Ti-CH 90.3(3), Ti-C-Ti 89.7(3). Cp\* entspricht dem Zentrum des C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Rings.

hin hat dieser Kern die kleinste (2 × 2 × 2) kubische Kristallitstruktur, die für gasphasen-generierte Übergangsmetall-Kohlenstoff-Cluster postuliert wurde.<sup>[8]</sup> Unseres Wissens ist **2** der erste strukturell charakterisierte vierkernige cubanartige Alkylidinkomplex mit Übergangsmetallzentren. Die Ti-CH-Bindungen in **2**, die im Durchschnitt 2.052(7) Å lang sind, sind etwas kürzer als die in Alkyltitanverbindungen mit Ti-C(sp<sup>3</sup>)-Bindungen wie [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)TiMe<sub>3</sub>] ( $\bar{d}$  = 2.10 Å),<sup>[9]</sup> [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)TiMe<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(μ-O)<sub>3</sub> ( $\bar{d}$  = 2.09 Å),<sup>[10]</sup> [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-Ti<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>](μ-O)<sub>4</sub> ( $\bar{d}$  = 2.11 Å)<sup>[11]</sup> und dem μ<sub>3</sub>-Alkylidinderivat [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti(μ-O)]<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CMe) (2.11 Å)<sup>[12a]</sup>. Die Metallzentren sind nahe beieinander ( $\bar{d}$  = 2.893(2) Å) und tetraedrisch angeordnet, wobei jede Tetraederfläche von einer μ<sub>3</sub>-Methyldingruppe überdacht wird und ein η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ligand an jedes Titanzentrum gebunden ist.

Extended-Hückel-Molekülorbital(EHMO)-Rechnungen sind am hypothetischen Analogon von **2**, [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti]<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>4</sub>, und an dem verwandten Nitrid [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti]<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-N)<sub>4</sub> durchgeführt worden, um die Wechselwirkung zwischen den {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti}<sub>4</sub>- und dem (μ-Ligand)<sub>4</sub>-Fragmenten zu untersuchen. Die Wechselwirkungsschemata<sup>[12]</sup> ähneln denen von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cr]<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>.<sup>[13]</sup> Die Grenzorbitale sind hauptsächlich d-Metall-zentriert, und die mit den niedrigsten Energien weisen e-, a<sub>1</sub>- und t<sub>2</sub>-Symmetrie auf. Diese Orbitale sind in den Titan(iv)-Cubanen nicht besetzt, so daß für das Ti<sub>4</sub>-Tetraeder in Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse keine nennenswerte Verzerrung erwartet wird: Die Ti···Ti-Abstände liegen bei **2** zwischen 2.873 und 2.941 Å und bei [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti]<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-N)<sub>4</sub> zwischen 2.782 und 2.793 Å.<sup>[6]</sup>

Die thermische Zersetzung von **1** verläuft in [D<sub>6</sub>]Benzol bei 96 °C nach einer Kinetik erster Ordnung und 2.7mal schneller als die von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti](CD<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ([D<sub>3</sub>]-**1**),<sup>[14]</sup> so daß der erste und langsamste Schritt dieses Prozesses die intramolekulare Aktivierung wenigstens einer C-H-Bindung einer der an Titan gebundenen Methylgruppen sein könnte. Wurde das <sup>13</sup>C-markierte Derivat [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti(<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [<sup>13</sup>C]-**1** (33 % <sup>13</sup>C) verwendet, erhielt man ausschließlich [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti]<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-<sup>13</sup>CH)<sub>4</sub> [<sup>13</sup>C]-**2** und Methan, die beide 33 % <sup>13</sup>C enthielten, wie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch festgestellt wurde. Dies weist darauf hin, daß die Methyldingruppen in **2** von den in **1** direkt an Titan gebundenen Methylgruppen herrühren.



Schema 1. [Ti] = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti.

Diesen Ergebnissen zufolge könnte die thermische Zersetzung von **1** zunächst zum Methylen-Intermediat [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti(=CH<sub>2</sub>)Me] führen (Schema 1). Diese Spezies würde dem Methylen-titanocen ähneln, das von Bercaw et al. als Zwischenstufe der thermischen Zersetzung von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] vorgeschlagen wurde.<sup>[15]</sup> Auch könnte sie Verbindungen ähneln, die durch Behandeln von Titanocenmetallacyclobutanen mit Phosphanen von Grubbs et al. erhalten wurden.<sup>[16]</sup> Dieses Methylen-Intermediat könnte durch intermolekulare C-H-Aktivierungen dimerisieren, eine μ<sub>2</sub>-Alkylidinspezies<sup>[17]</sup> bilden und später zu **2** reagieren. Wir können auch nicht einen Reaktionsweg ausschließen, nach dem die Tetramerisierung des einkernigen Methyldin-Intermediats [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti≡CH] zum Endprodukt **2** führt, ähnlich wie bei Tetramerisierungen von Phospha- und Arsaalkinen zu Tetraphospha- bzw. Tetraarsa-cubanen.<sup>[18]</sup>

### Experimentelles

**2:** Eine Lösung von 1.10 g (4.82 mmol) **1** in 60 mL Toluol (oder Hexan) wurde mit einer Kanüle in eine Carius-Röhre (120 mL Volumen) überführt, auf −78 °C abgekühlt und abgeschmolzen. Sie wurde 24 h auf 120 °C erhitzt, wobei eine braune Lösung erhalten wurde, aus der bei Raumtemperatur dunkelbraune Kristalle von **2** kristallisierten. Ausbeute: 0.70 g (74%). Korrekte Elementaranalyse: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>CD<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ = 1.89 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 17.75 (s, 1H, CH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>CD<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ = 12.2 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 119.9 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 490.8 (CH); IR (KBr): ν [cm<sup>−1</sup>] = 2904 vs, 2719 w, 1488 w, 1432 s, 1371 s, 1240 m, 1159 m, 1100 w, 1022 m, 790 s, 729 w, 583 vs, 504 s, 411 s.

[D<sub>4</sub>]-**2** [IR (KBr): ν(C-D) = 2138 cm<sup>−1</sup>; <sup>2</sup>H-NMR (76 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 17.85] und [<sup>13</sup>C]-**2** (33 % <sup>13</sup>C) [<sup>1</sup>J(C-H) = 122.0 Hz für die Methyldingruppen] wurden wie **2** aus [D<sub>3</sub>]-**1** bzw. [<sup>13</sup>C]-**1** (33 % <sup>13</sup>C) hergestellt.

Eingegangen am 31. Juli 1996 [Z 9403]

**Stichworte:** Alkylidinkomplexe · C-H-Aktivierung · Cyclopentadienylkomplexe · Käfigverbindungen · Titan

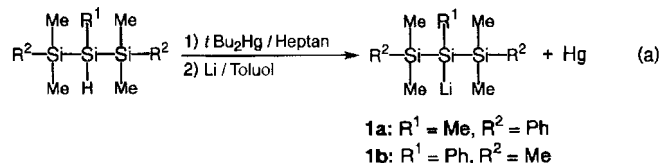
- [1] Neuere Beispiele siehe: a) *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation* (Hrsg.: R. M. Laine), Nijhoff, Dordrecht, Niederlande, 1988; b) W. A. Herrmann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2187; c) Y. D. Wu, K. W. K. Chan, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9259; d) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 149; e) C. D. Tagge, R. D. Simpson, R. G. Bergman, M. J. Hostetler, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2634; f) R. C. Mehrotra, A. Singh, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 1.
- [2] a) R. Andrés, M. Galakhov, A. Martín, M. Mena, C. Santamaria, *Organometallics* **1994**, 13, 2159; b) R. Andrés, M. Galakhov, A. Martín, M. Mena, C. Santamaria, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 551.
- [3] M. Mena P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripichio, *Organometallics* **1989**, 8, 476.
- [4] M. M. Hills, J. E. Parmeter, C. B. Mullins, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3554, zit. Lit.
- [5] Kristallstrukturanalyse von 2:  $C_{44}H_{64}Ti_4$ ,  $M_r = 784.55$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.114(2)$ ,  $b = 11.180(2)$ ,  $c = 18.553(4)$  Å,  $\alpha = 83.80(1)$ ,  $\beta = 83.61(1)$ ,  $\gamma = 66.54(1)^\circ$ ,  $V = 2096.5(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.243$  g cm<sup>-3</sup>;  $F(000) = 832$ ,  $\lambda = 0.71065$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.762$  mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem ENRAF-NONIUS-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden im  $\omega$ - $\theta$ -Scanmodus im Bereich  $2^\circ < \theta < 50^\circ$  bei  $19^\circ\text{C}$  an einem Kristall mit den Abmessungen  $0.43 \times 0.37 \times 0.32$  mm<sup>3</sup> durchgeführt. Von den 7916 gemessenen Reflexen waren 7350 unabhängig. Größte verbleibende Restelektronendichten in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese:  $-0.647$  und  $0.932$  e Å<sup>-3</sup>,  $R1 = 0.091$  und  $wR2 = 0.242$  (für 5289 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ).  $R1$  und  $wR2$  waren folgendermaßen definiert:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ;  $wR2 = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) und nach der Kleinst-Quadrat-Methode gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93). Einer der vier Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden des Moleküls war fehlgeordnet (für jedes Kohlenstoffatom zwei Plätze mit jeweils 50% Besetzungswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-130“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2185.
- [7] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, New York, **1984**, S. 235.
- [8] C. S. Yeh, Y. G. Byun, S. Afzaal, S. Z. Kan, S. Lee, B. S. Freser, P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4042.
- [9] R. Blom, K. Rypdal, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 47.
- [10] S. G. Blanco, M. P. Gómez-Sal, S. M. Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1572.
- [11] P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 242.
- [12] Die EHMO-Rechnungen wurden mit Standardprogrammen und -parametern durchgeführt: a) J. Howell, A. Rossi, D. Wallace, K. Haraki, R. Hoffmann, *FORTICON8 QCPE* **1977**, 11, 344. Bindungslängen und -winkel wurden Röntgenstrukturanalysen entnommen und für  $T_d$ -Symmetrie idealisiert.
- [13] a) F. Bottomley, F. Grein, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4170; b) P. D. Williams, M. D. Curtis, *ibid.* **1986**, 25, 4562; c) F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, F. H. Köhler, R. C. Thompson, N. P. C. Westwood, *Organometallics* **1990**, 9, 2443; d) C. D. Abernethy, F. Bottomley, A. Decken, T. S. Cameron, *ibid.* **1996**, 15, 1758.
- [14] Anfangsgeschwindigkeitsmethode. ( $97 \pm 1^\circ\text{C}$ ):  $k_H = 4.03(7) \times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> für 1 und  $k_D = 1.47(1) \times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> für [D<sub>3</sub>]-1,  $k_H/k_D = 2.7$ .
- [15] C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, 12, 1629.
- [16] J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, 8, 583.
- [17] L. Li, M. Hung, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12746, zit. Lit.: L. Li, Z. Xue, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, 14, 4992.
- [18] a) T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1013; b) P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, J. F. Nixon, *ibid.* **1993**, 105, 86 bzw. **1993**, 32, 103; c) R. Streubel, *ibid.* **1995**, 107, 478 bzw. **1995**, 34, 436; d) J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 319.

## [Me(PhMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>SiLi] und [Ph(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>SiLi]: Synthese, Charakterisierung und Nachweis einer intramolekularen Li-Ph-Wechselwirkung\*\*

Akira Sekiguchi,\* Masato Nanjo, Chizuko Kabuto und Hideki Sakurai\*

Zahlreiche Veröffentlichungen behandeln Synthesen von Lithiumsilanen.<sup>[1]</sup> Wesentlich weniger Aufmerksamkeit wurde dagegen deren Strukturen im festen Zustand geschenkt. So sind nur einige wenige Lithiumsilane, die durch chelatisierende Lösungsmittel stabilisiert sind,<sup>[2]</sup> und nur zwei unsolvatisierte Lithiumsilane – hexameres Me<sub>3</sub>SiLi<sup>[3]</sup> und tetrameres Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Li<sup>[4]</sup> – bisher röntgenographisch charakterisiert worden. Wir beschreiben nun die Isolierung und röntgenographische Charakterisierung der ersten unsolvatisierten, dimeren Lithiumsilane, **1a** und **1b**, und beweisen das Vorliegen einer intramolekularen Lithium-Phenyl-Wechselwirkung.

Aus Bis(1,3-diphenylpentamethyltrisilyl)quecksilber und Lithiummetall in Toluol erhält man gelbe Kristalle des unsolvatisierten Lithiumsilans **1a** [Gl. (a)].<sup>[5]</sup> Auf die gleiche Weise können auch gelbe Kristalle von **1b** synthetisiert werden.<sup>[6]</sup>



Das im festen Zustand dimere Lithiumsilan **1a** weist ein Inversionszentrum auf (Abb. 1);<sup>[7]</sup> die Li-Si-Abstände in dem aus den beiden Lithium- und den beiden anionischen Siliciumzentren gebildeten planaren, viergliedrigen Ring mit einem Li-Si-Li-Bindungswinkel von  $58.1(2)^\circ$  betragen  $2.664(5)$  und  $2.778(7)$  Å, und der Li-Li-Abstand ist  $2.65(1)$  Å. Die beiden von Si2 ausgehenden Si-Si-Bindungen sind  $2.336(1)$  bzw.  $2.361(1)$  Å lang. Die Si2-CH<sub>3</sub>-Bindung ist wegen der negativen Ladung am Siliciumzentrum mit  $1.923(4)$  Å deutlich länger als normal ( $1.88$  Å). Die Bindungswinkel um das anionische Siliciumzentrum sind stark kontrahiert (Winkelsumme:  $312.1(1)^\circ$ ). Bemerkenswert an der Struktur ist, daß jedes Lithiumatom von allen vier Phenylgruppen umgeben ist: Li 1 und Li 1' stehen nicht direkt über den Zentren der Benzolringe, sondern relativ nahe

[\*] Prof. Dr. A. Sekiguchi

Department of Chemistry, University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)  
Telefax: Int. +298/53-4314  
E-mail: sekiguch@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Prof. Dr. H. Sakurai

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology  
Science University of Tokyo  
Noda, Chiba 278 (Japan)

Dipl.-Chem. M. Nanjo, Dr. C. Kabuto

Department of Chemistry and Organosilicon Research Laboratory  
Faculty of Science  
Tohoku University  
Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid für Specially Promoted Research (No. 02102004), eines für Scientific Research on Priority Area of Reactive Organometallics (No. 05236102) und eines für Scientific Research (No. 07454159) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert. M. Nanjo dankt der Japan Society for Promotion of Science für ein Stipendium.