

Benzylester-CH<sub>2</sub>), 6.30, 6.70, 7.08 (3s, 3 × 1 H, 5-H, 10-H, 15-H), 7.30 (m, 5 H, Ph).

**rac-6b**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.56, 1.09, 1.42 (3s, 3 × 3 H, 3 CH<sub>3</sub> an C-1 und C-2), 2.23 (d, <sup>5</sup>J = 0.85 Hz, 3 H), 2.26 (s, 6 H), 2.35 (d, <sup>5</sup>J = 0.71 Hz, 3 H) (2.23–2.35: zusammen 4 CH<sub>3</sub> an C-7, C-8, C-12 und C-13), 2.35, 2.77 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.66 Hz, 2 H, 3-CH<sub>2</sub>), 4.32, 4.46 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.71 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 4.39, 4.48 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.84 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 5.14, 5.26 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 12.44 Hz, 2 H, Benzylester-CH<sub>2</sub>), 6.18, 6.62, 6.99 (3s, 3 × 1 H, 5-H, 10-H, 15-H), 7.26–7.30 (m, 5 H, Ph).

**7**: 5.0 mg (7.0 μmol) **rac-5a, b** und 13.3 mg (18.46 μmol, 2.63 Äquiv.) C<sub>60</sub> wurden in 5 mL 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und dann bei 220 °C Badtemperatur unter Argon 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Kugelrohr bei 60 °C im Hochvakuum chromatographierte man an 60 mL Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II–III) zunächst mit Toluol und nach Elution von nicht umgesetztem C<sub>60</sub> mit Dichlormethan/Essigester (19/1). Isotherme Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan gab 2.7 mg (2.24 μmol, 31.92 %). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.07 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub> an C-2), 3.25, 3.35, 3.41 (3s, 12 H, 4 CH<sub>3</sub> an C-7, C-8, C-12 und C-13), 4.57 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>, C-3), 5.68, 5.74 (2s, 2 × 2 H, 2 CH<sub>2</sub> an C-17 und C-18), 8.68, 8.83, 9.47, 9.82 (4s, 4 × 1 H, H-5, H-10, H-15, H-20); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>(lge) = 705 (extrem schwach), 622 (4.29), 580 (3.90, Plateau), 401 (4.69), 304 (4.44, sh), 257 (4.62); MS (MALDI-TOF, 9-Nitroanthracen): *m/z* (%): 1204 (35) [M<sup>+</sup>], 484 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>60</sub>].

**8**: Ausgewählte spektroskopische Daten: UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>(lge) = 658 (4.20), 620 (3.42, Plateau), 521 (3.29), 419 (4.45), 410 (4.41, sh), 311 (4.17, sh), 257 (4.52); MS (MALDI-TOF, 9-Nitroanthracen): *m/z* (%): 1229 (22) [M<sup>+</sup>], 509 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>60</sub>].

Eingegangen am 22. Juli 1999 [Z13763]

- [1] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.  
 [2] a) D. Gust, T. A. Moore in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 159, *Photoinduced Electron Transfer III* (Hrsg.: J. Mattay), Springer, Berlin, **1991**, S. 103–151; b) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435–461; c) J. Deisenhofer, J. R. Norris, *The Photosynthetic Reaction Center*, Academic Press, San Diego, **1993**; d) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 849–867.  
 [3] a) J. Helaja, A. Y. Tauber, Y. Abel, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, I. Kilpeläinen, P. H. Hynninen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 2403–2408; b) N. V. Tkachenko, L. Rantala, A. Y. Tauber, J. Helaja, P. H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9378–9387.  
 [4] a) T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 103–104; b) T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7971–7974; c) D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15926–15932; d) E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Röder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 1981–1982; e) A. C. Tomé, R. F. Enes, J. P. C. Tomé, J. Rocha, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J. Elguero, *Tetrahedron* **1998**, 54, 11141–11150; f) P. Cheng, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 89–90; g) N. Armadori, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.* **1999**, 77–84.  
 [5] a) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 537–546; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Res. Chem. Intermed.* **1997**, 23, 621–651; c) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527–2547; d) F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 537–545.  
 [6] a) F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 795–796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 778–779; b) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1228–1253; c) F.-P. Montforts, B. Gerlach, F. Höper, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 327–347; d) F.-P. Montforts, M. Glasenapp-Breiling in *Heterocyclic Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: G. W. Gribble, T. L. Gilchrist), Pergamon, Oxford, **1998**, S. 1–24.

- [7] a) F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 208–209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 214–215; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 499–505; b) F.-P. Montforts, J. W. Bats, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 402–411.  
 [8] a) Y. Abel, E. Haake, G. Haake, W. Schmidt, D. Struve, A. Walter, F.-P. Montforts, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1978–1996; b) G. Haake, D. Struve, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9703–9704.

## Die erste Kristallstruktur eines Germanium(II)-amids mit Germanium-Lithium-Bindung und deren Verhalten gegenüber Sauerstoff und Wasser\*\*

Michael Veith,\* Oliver Schütt und Volker Huch

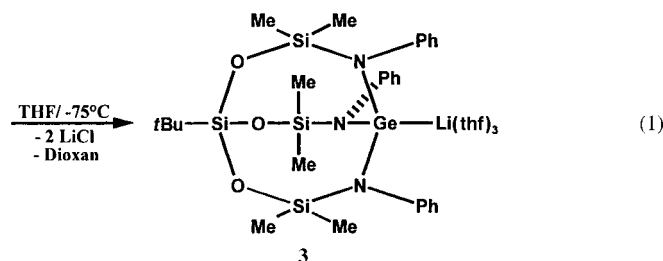
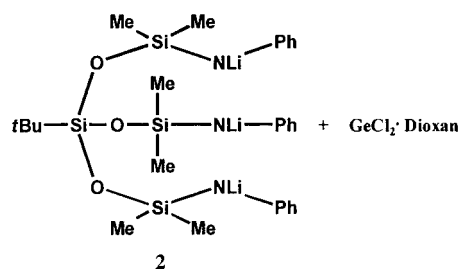
Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Metallamide der 4. Hauptgruppe mit Metall-Lithium-Bindungen sind relativ selten. Vor wenigen Jahren berichteten Gade et al. über die Kristallstruktur eines tripodalen Silylamids mit einer Zinn(II)-Lithium-Bindung.<sup>[1]</sup> Auch gelang die Synthese eines gemischten Germanium-Lithium-Amids.<sup>[2]</sup> Die Struktur dieser Verbindung konnte jedoch nicht röntgenstrukturanalytisch bestimmt werden. In den letzten Jahren wurden nur wenige Verbindungen mit Germanium-Lithium-Bindungen hergestellt und röntgenographisch charakterisiert.<sup>[3–5]</sup> Über die Chemie derartiger Verbindungen ist bisher wenig bekannt. Hier berichten wir über die Synthese und Kristallstruktur eines tripodalen Germanium(II)-siloxamids mit einer Germanium-Lithium-Bindung und über das Reaktionsverhalten dieser Bindung gegenüber Wasser und Sauerstoff. Interessanterweise findet hierbei über einfache Wege ein Li/H-Austausch bzw. eine Insertion eines Sauerstoffatoms in die Germanium-Lithium-Bindung statt. Es gelang, das Hydrolyse- bzw. das Oxidationsprodukt zu isolieren und die Strukturen der Verbindungen röntgenographisch zu bestimmen.

Als Ligandensystem diente das von uns synthetisierte tripodale Amin *t*BuSi(OSiMe<sub>2</sub>NHPh)<sub>3</sub> **1**,<sup>[6]</sup> dessen Lithiumsalz **2**<sup>[6]</sup> als Ausgangsverbindung zur Synthese des Germanium(II)-siloxamids **3** verwendet wurde. **2** reagiert mit einem Addukt aus Germanium(II)-chlorid und Dioxan<sup>[7]</sup> (äquimolare Menge bezogen auf **2**) in THF bei –75 °C in guten Ausbeuten zum Heterometallamid **3** [Gl. (1)]. Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si- und <sup>7</sup>Li-NMR-Spektren von **3** in Lösung weisen jeweils nur ein Singulett für die Dimethylsilylgruppen, die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen bzw. das Lithiumatom auf, weshalb **3** in

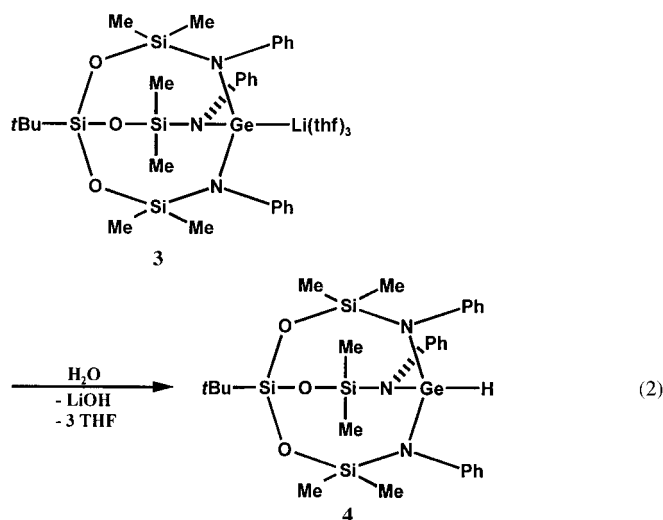
[\*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. O. Schütt, Dr. V. Huch  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Postfach 151150, 66041 Saarbrücken (Deutschland)  
 Fax: (+49) 681-302-3995  
 E-mail: veith@rz.uni-sb.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und im Rahmen des Schwerpunktprogramms der DFG „Spezifische Phänomene in der Siliciumchemie“ gefördert.



Lösung zumindest im zeitlichen Mittel  $C_{3v}$ -symmetrisch sein sollte. Zusätzlich sind im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Signale koordinierter THF-Moleküle enthalten.

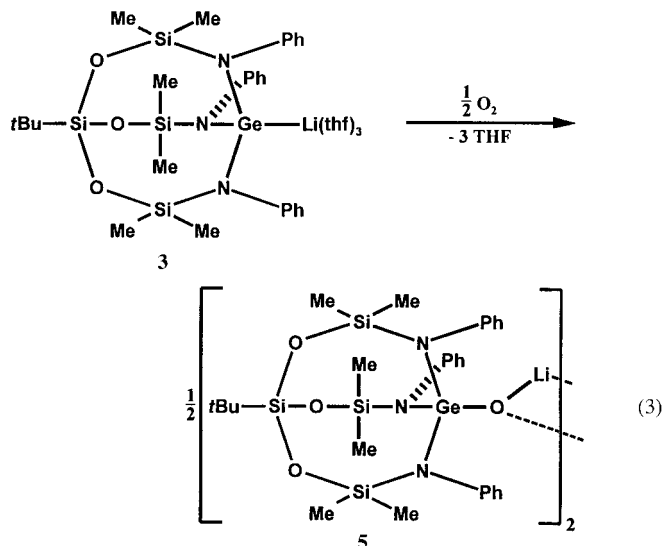
Durch kontrollierte Hydrolyse von **3** in THF lässt sich in einer Ausbeute von 63 % das lösungsmittelfreie Germaniumhydrid **4** herstellen [Gl. (2)], wobei als einziges lösliches



Nebenprodukt **1** (20–30 %) entsteht. Der verblüffend einfache Li/H-Austausch, für den es nur wenige Analogien gibt,<sup>[8]</sup> lässt sich mit dem Angriff des Sauerstoffatoms des Wassermoleküls am Lewis-sauren Lithiumatom der Ge-Li-Bindung erklären, wobei Lithiumhydroxid gebildet wird; das Proton lagert sich am partiell negativ geladenen Germaniumatom an. Dies entspricht einer Änderung der Partialladung am Germaniumatom, da das Proton nun als Hydrid zu betrachten ist. Im IR-Spektrum des Produkts ist die charakteristische Ge-H-Schwingung bei  $\tilde{\nu} = 2105\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, die belegt, dass tatsächlich **4** entstanden ist. IR-Spektren anderer Germaniumhydride weisen Banden bei ähnlichen Wellenzahlen auf.<sup>[9–13]</sup> Bei **4** enthalten die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren ebenfalls jeweils nur ein Singulett für die Dimethylsilylgruppen und die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe, weshalb

man auch hier von  $C_{3v}$ -symmetrischen Molekülen in Lösung ausgehen kann. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum enthält außerdem ein Singulett des Hydridwasserstoffs bei  $\delta = 5.66$ .

Leitet man in eine Benzollösung von **3** kurz trockenen Sauerstoff ein, hellt sie sich von orange nach gelb auf. Ursache für die Farbänderung ist die Insertion eines Sauerstoffatoms in die Germanium-Lithium-Bindung, wobei unter Oxidation der Germanium(II)- zu Germanium(IV)-Zentren das dimere, lösungsmittelfreie Lithiumgermanolat **5** entsteht [Gl. (3)]. Eine gleichzeitig durch eventuell eingeschlepptes Wasser



ablaufende Hydrolyse zum Hydroxid  $t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_3\text{GeOH}$  **6** und eine nachfolgende In-situ-Lithiierung zum Germanolat **5** kann ausgeschlossen werden, da im NMR-Spektrum der Syntheselösung außer **5** keine weiteren Verbindungen nachweisbar waren. Das lösliche Germanol **6** konnte unabhängig durch Hydrolyse von **5** hergestellt und vollständig charakterisiert werden.<sup>[14]</sup> Die NMR-Spektren von **5** in Lösung sind denen von **3** und **4** ähnlich.

Von allen drei Germaniumverbindungen konnten Kristalle röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.<sup>[15]</sup> Die ermittelten Strukturen sind in den Abbildungen 1–3 gezeigt. Die Verbindungen enthalten alle den bicyclischen Käfig  $[t\text{Bu-Si}(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_3\text{Ge}]$  und unterscheiden sich nur in der Funktionalisierung am tetraedrisch umgebenen Germaniumatom. Die  $\text{SiO}_3$ - und  $\text{GeN}_3$ -Einheiten der Bicyclen sind schraubenartig gegeneinander verdreht. Das Germaniumamid **3** und das Hydrid **4** sind nahezu  $C_3$ -symmetrisch, das dimere **5** hingegen weist kristallographische  $C_2$ -Symmetrie auf. In **3** ist der Abstand zwischen dem Germanium- und dem Lithiumatom mit  $2.904(12)\text{ \AA}$  ungewöhnlich groß (Abbildung 1); bei anderen Verbindungen mit Germanium-Lithium-Wechselwirkungen<sup>[3–5]</sup> unterscheiden sich diese Abstände wesentlich weniger von der Summe der Kovalenzradien ( $2.56\text{ \AA}$ ). Die relativ großen Ge-N-Abstände (Mittelwert:  $1.982(4)\text{ \AA}$ ) und der große Ge-Li-Abstand weisen auf ein Germanat hin, das mit dem Lithiumatom ein Kontaktionenpaar bildet.

Im Germaniumhydrid **4**<sup>[15]</sup> beträgt der Germanium-Hydrid-Abstand  $1.40(3)\text{ \AA}$  (Abbildung 2) und ist damit ähnlich groß wie in anderen Germaniumhydriden.<sup>[9, 10, 16–20]</sup> Die formale

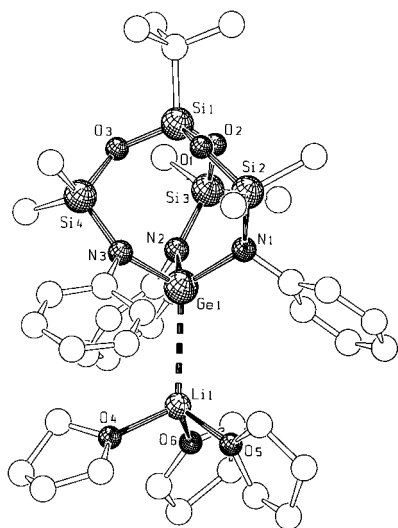


Abbildung 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-N1 1.983(4), Ge1-N2 1.983(4), Ge1-N3 1.979(4), Ge1-Li1 2.904(12), Si2-N1 1.734(5), Si3-N2 1.746(4), Si4-N3 1.740(4); N3-Ge1-N1 101.43(18), N3-Ge1-N2 102.25(18), N1-Ge1-N2 101.55(18), N3-Ge1-Li1 114.0(3), N1-Ge1-Li1 119.3(3), N2-Ge1-Li1 115.8(3). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Nicht bezeichnete Atome sind Kohlenstoffatome.

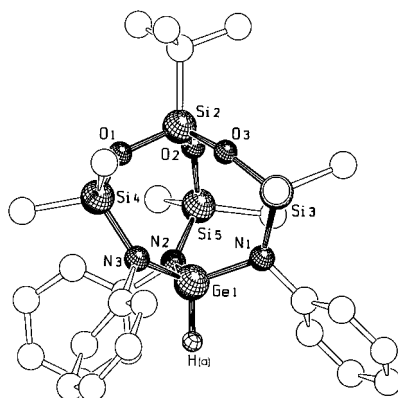


Abbildung 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-N3 1.848(3), Ge1-N2 1.848(3), Ge1-N1 1.849(3), Ge-H(a) 1.40(3), Si3-N1 1.733(3), Si4-N3 1.738(3), Si5-N2 1.749(3); N3-Ge1-N2 110.29(13), N3-Ge1-N1 113.65(13), N2-Ge1-N1 111.59(13), N1-Ge1-H(a) 106.1(12), N2-Ge1-H(a) 109.9(13), N3-Ge1-H(a) 105.0(13). Für weitere Einzelheiten siehe Legende zu Abbildung 1.

Oxidation des Germaniumatoms bei der Hydrolyse von **3** auf die Oxidationsstufe iv wird in **4** am beträchtlich kürzeren mittleren Stickstoff-Germanium-Abstand von 1.848(3) Å deutlich (1.982(4) Å in **3**). Dagegen vergrößern sich die mittleren Bindungswinkel von 101.74(18)° in **3** auf 111.84(13)° in **4**.

Das durch Insertion von Sauerstoff in die Germanium-Lithium-Bindung entstandene Lithiumgermanolat **5** liegt durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoff- und den Lithiumatomen als Dimer vor und enthält im Zentrum des Moleküls einen annähernd rautenförmigen, planaren  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Vierring, in dessen Mitte sich das Inversionszentrum des Dimers befindet (Abbildung 3). Die Li-O-Abstände sind wegen der kleinen Koordinationszahlen kleiner als in anderen Verbindungen,<sup>[21–25]</sup> die ebenfalls

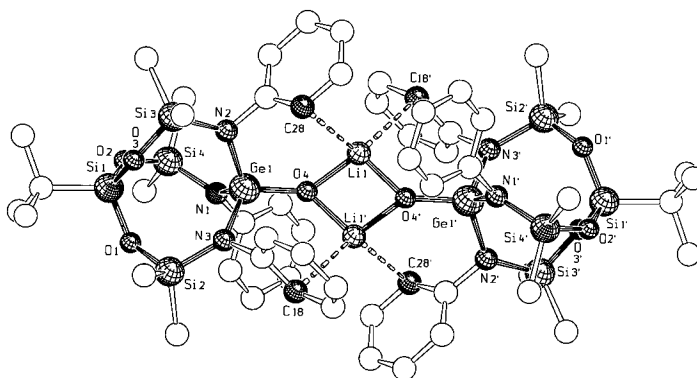


Abbildung 3. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ge1-N1 1.847(6), Ge1-N3 1.866(5), Ge1-N2 1.866(6), Ge1-O4 1.702(4), Si2-N3 1.725(5), Si3-N2 1.738(6), Si4-N1 1.729(6), Li1-O4' 1.806(15), O4-Li1 1.784(15), Li1-Li1' 2.31(3), C18-Li1' 2.61(2), C28-Li1 2.71(2); N1-Ge1-N3 109.6(2), N1-Ge1-N2 110.0(3), N3-Ge1-N2 109.6(3), Li1-O4-Li1' 80.0(7), O4-Li1-O4' 100.0(7). Für weitere Einzelheiten siehe Legende zu Abbildung 1.

planare  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Vierringe enthalten. Die Lithiumatome sind nicht nur durch zwei Sauerstoffatome koordiniert, sondern sie wechselwirken auch schwach mit den  $\pi$ -Elektronen der Phenylgruppen (kürzeste Li-C-Abstände: 2.61(2), 2.71(2) Å), so dass sie vierfach verzerrt tetraedisch koordiniert sind. Auffällig ist der verkleinerte Germanium-Sauerstoff-Abstand von 1.702(4) Å. Die Bindung ist nicht nur um 0.25 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Germanium und Sauerstoff, sondern auch kürzer als typische Ge-O-Einfachbindungen.<sup>[13, 26–29]</sup> Hier spiegelt sich offenbar die hohe Elektronegativität des „geladenen“ Sauerstoffatoms wider. Wie bei **4** bedingt auch bei **5** die Oxidationsstufe iv kürzere Ge-N-Bindungen (Mittelwert: 1.860(6) Å) und größere N-Ge-N-Winkel (Mittelwert: 109.73(3)°) als in **3**. Bemerkenswert an unseren Ergebnissen ist die einfache Ladungsänderung am Germaniumatom in **3** durch Lithium-Wasserstoff-Austausch (**4**) und die einfache Insertion von Sauerstoff in eine Bindung, die aus zwei elektropositiven Elementen besteht (**5**).

### Experimentelles

**3:** Zu einer Lösung von **2** (0.60 g, 1 mmol) in 20 mL THF wurde bei  $-75^\circ\text{C}$   $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  (0.23 g, 1 mmol) in 5 mL THF gegeben. Man rührte 2 h bei ca.  $25^\circ\text{C}$ , engte im Vakuum ein, nahm mit Diethylether auf und filtrierte. Das Filtrat wurde bei reduziertem Druck langsam eingengt, wobei allmählich farblose Prismen von **3** ausfielen. Ausb. 0.70 g (80 %).  $^1\text{H}$ -NMR (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.63$  (s, 18H;  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 1.30 (s, 9H;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.32 (m, 12H; THF), 3.25 (m, 12H; THF);  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.95$  (s, 6C;  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 16.96 (s, 1C;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.65 (s, 3C;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.51 (s, 6C; THF), 68.35 (s, 6C; THF), 118.48, 126.31, 128.10, 154.65 (4s; Aren-C);  $^{29}\text{Si}$ -NMR (39.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.96$  (s, 3Si;  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ),  $-56.05$  (s, 1Si;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ );  $^7\text{Li}$ -NMR (77.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -3.57$  (s, 1Li; GeLi); Elementaranalyse korrekt; Kryoskopie: ber. 876.85, gef. 890.

**4:** Zu **2** (0.65 g, 1.08 mmol) in 20 mL THF tropfte man bei  $-75^\circ\text{C}$   $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  (0.25 g, 1.08 mmol) in 5 mL THF, gab nach 2 h Rühren bei ca.  $25^\circ\text{C}$  langsam unter Eiskühlung 1 mL einer 1M Lösung von Wasser in Dioxan zu und rührte 2 h bei ca.  $25^\circ\text{C}$ . Nachdem man bis auf einen festen Rückstand eingengt, mit 20 mL Hexan aufgenommen und vom Lithiumchloridniederschlag abfiltriert hatte, engte man die Lösung wiederum langsam bei reduziertem Druck so weit ein, bis sich farblose, quaderförmige Kristalle von **4** abzuscheiden begannen. Ausb. 0.44 g (63 %).  $^1\text{H}$ -NMR (200.13 MHz,

$C_6D_6$ ):  $\delta = 0.40$  (s, 18H;  $OSi(CH_3)_2N$ ), 1.18 (s, 9H;  $SiC(CH_3)_3$ ), 5.66 (s, 1H; GeH);  $^{13}C$ -NMR (50.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.37$  (s, 6C;  $OSi(CH_3)_2N$ ), 16.59 (s, 1C;  $SiC(CH_3)_3$ ), 25.92 (s, 3C;  $SiC(CH_3)_3$ ), 123.86, 128.20, 129.34, 147.34 (4s; Aren-C);  $^{29}Si$ -NMR (39.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -4.64$  (s, 3Si;  $OSi(CH_3)_2N$ ),  $-56.91$  (s, 1Si;  $SiC(CH_3)_3$ ); IR (NaCl, Hexan):  $\tilde{\nu} = 2105.3\text{ cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse korrekt; Kryoskopie: ber. 654.60, gef. 660.

**5:** In 20 mL Benzol wurde **3** (0.9 g, 1.03 mmol) gelöst, bei ca. 25 °C trockener Sauerstoff etwa 10 s eingeleitet und die Mischung danach 30 min gerührt. Anschließend engte man bis auf einen gelblichen Feststoff ein und kristallisierte aus Hexan um, wobei **5** in Form von farblosen, quaderförmigen Stäbchen in einer Gesamtausbeute von 0.51 g (73 %) ausfiel.  $^1H$ -NMR (200.13 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.38$  (s, 36H;  $OSi(CH_3)_2N$ ), 1.20 (s, 18H;  $SiC(CH_3)_3$ );  $^{13}C$ -NMR (50.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.57$  (s, 12C;  $OSi(CH_3)_2N$ ), 16.65 (s, 2C;  $SiC(CH_3)_3$ ), 26.04 (s, 6C;  $SiC(CH_3)_3$ ), 123.31, 128.77, 129.95, 148.26 (4s; Aren-C);  $^{29}Si$ -NMR (39.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -6.37$  (s, 6Si;  $OSi(CH_3)_2N$ ),  $-55.85$  (s, 2Si;  $SiC(CH_3)_3$ );  $^7Li$ -NMR (77.71 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -4.99$  (s, 2Li; GeOLi); Elementaranalyse korrekt; Kryoskopie: ber. 1353.07, gef. 1340.

Eingegangen am 9. Juli 1999 [Z13699]

- [1] K. W. Hellmann, L. H. Gade, O. Gevert, P. Steinert, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4069–4078.
- [2] M. Contel, K. W. Hellmann, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, M. Laguna, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3713–3715.
- [3] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Müller, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1002–1004.
- [4] S. Freitag, R. Herbst-Irmer, L. Lameyer, D. Stalke, *Organometallics* **1996**, 15, 2839–2841.
- [5] J. H. Hong, Y. Pan, P. Boudjouk, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 213–216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 186–188.
- [6] M. Veith, O. Schütt, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1155–1164.
- [7] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551–1556.
- [8] A. G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 9–13.
- [9] M. Veith, A. Detemple, V. Huch, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1135–1141.
- [10] F. Cosledan, A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Veith, V. Huch, *Organometallics* **1998**, 17, 2222–2227.
- [11] H. Schmidbaur, J. Rott, G. Reber, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 727–732.
- [12] K. M. Baines, J. A. Cooke, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1484–1485.
- [13] M. F. Lappert, S. J. Miles, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, C4–C6.
- [14] O. Schütt, Dissertation, Universität des Saarlandes, **1999**.
- [15] Kristallstrukturanalysen: Diffraktometer: Stoe IPDS (**3**), Stoe AED 2 (**4**, **5**). – **3**: monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 19.401(4)$ ,  $b = 15.434(3)$ ,  $c = 34.151(7)$  Å,  $\beta = 98.31(3)^\circ$ ,  $V = 10119(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ , 5535 „beobachtete“ Reflexe, 496 Parameter,  $R = 0.0633$ . – **4**: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.689(2)$ ,  $b = 11.170(2)$ ,  $c = 15.330(6)$  Å,  $\alpha = 84.2(3)$ ,  $\beta = 89.39(3)$ ,  $\gamma = 73.24(3)^\circ$ ,  $V = 1743.3(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , 3849 „beobachtete“ Reflexe, 356 Parameter,  $R = 0.0373$ . Der Hydridwasserstoff H(a) wurde mittels Differenzfouriersynthese lokalisiert und ließ sich mit freiem isotropem  $B$ -Wert verfeinern. – **5**: monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 25.090(5)$ ,  $b = 10.798(2)$ ,  $c = 30.262(6)$  Å,  $\beta = 106.99(3)^\circ$ ,  $V = 7841(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ , 4103 „beobachtete“ Reflexe, 370 Parameter,  $R = 0.0598$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-133780 (**3**), -133781 (**4**) und 133782 (**5**) angefordert werden.
- [16] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, *Organometallics* **1988**, 7, 1006–1008.
- [17] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 603–606.

- [18] M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 885–887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 828–830.
- [19] T. S. Cameron, K. M. Mannan, S. R. Strobert, *Cryst. Struct. Commun.* **1975**, 4, 601.
- [20] W. P. Freeman, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, P. K. Gantzel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2029–2031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1887–1890.
- [21] P. B. Hitchcock, N. H. Buttrus, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 321–327.
- [22] K. J. Weese, R. A. Bartlett, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2409–2413.
- [23] J. Hvosllef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1438–1439.
- [24] B. Bogdanović, C. Krüger, B. Wermeckes, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 844–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 817–818.
- [25] M. Motevalli, D. Shah, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2849–2855.
- [26] M. Veith, M. Nötzel, L. Stahl, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1264–1270.
- [27] C. Glidewell, M. B. Hursthouse, D. Lloyd, K. W. Lumbard, R. L. Short, *J. Chem. Res. (S)* **1986**, 400–401.
- [28] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1733–1737.
- [29] M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1287–1288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1237–1238.

## Morphosynthese von Bariumsulfat-Kristallen mit Hilfe von doppelhydrophilen Blockcopolymeren

Limin Qi, Helmut Cölfen und Markus Antonietti\*

Das in Bezug auf Größe, Gestalt und Kristallstruktur gesteuerte Kristallwachstum (das Kristall-Design) – ein seit dem Mittelalter bekannter Manufakturprozess – ist nun ein Schlüsselaspekt der modernen Materialwissenschaften. Die Gründe dafür sind vielfältig und naheliegend. So beruht einerseits die Nutzung von Pulvern als Scheuermittel, Füllstoffe oder Vorläufer für keramische Formteile auf der Homogenität der Pulverpartikel hinsichtlich Partikelgrößen und -formen. Andererseits lässt sich an biokeramischer Materie wie Knochen, Zähnen oder Muschelschalen mit Eigenschaften, die die derzeitiger künstlicher Keramiken bei weitem überragen, erkennen, dass durch Steuerung des Wachstums einzelner Nanokristalle und deren Ausrichtung in eine geordnete Überstruktur in Wasser als Lösungsmittel umweltfreundliche Materialien zugänglich sind.<sup>[1]</sup> In diesem Beitrag wird am Beispiel des Kristallwachstums von  $BaSO_4$  vorgestellt, wie die biologischen Prinzipien des gesteuerten Kristallwachstums mit einfach zugänglichen Polymeren imitiert werden können. Dabei resultiert in Abhängigkeit von

[\*] Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. L. Qi, Dr. H. Cölfen  
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
Am Mühlenberg, Golm  
14424 Potsdam (Deutschland)  
Fax: (+49) 331-567-9502  
E-mail: pape@mpikg-golm.mpg.de