

Typische Arbeitsvorschrift zur Herstellung von (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(dicycloheptylphosphanyl)cyclohexan **7d**: Ein Autoklav wird mit dem ungesättigten Phosphanoxid **6a** (2.41 g, 5 mmol), Raney-Nickel (5 g, vor Verwendung mit Ethanol gewaschen) und Ethanol (20 mL) gefüllt. Unter starkem Rühren wird der mit 40 bar Wasserstoffdruck beschickte Autoklav 20 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Spülen des Autoklavs mit Argon wird das Raney-Nickel abfiltriert und mit AcOEt gewaschen. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktion ist vollständig; dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der erhaltenen rohen Reaktionsmischung zufolge liegt nur ein Produkt vor. Der weiße, wachsartige Rückstand wird aus *n*-Heptan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert, man erhält **6h** in Form farbloser Nadeln (2.29 g, 90 % Ausbeute). Das Phosphanoxid **6h** (2 mmol) wird unter Argon mit Toluol (30 mL) und Trichlorsilan (4 mL, 40 mmol, 20 Äquiv.) in einen Autoklaven gefüllt und 14 h bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in einen mit Argon gespülten 100-mL-Kolben umgefüllt. Toluol und überschüssiges Trichlorsilan werden im Hochvakuum (10–2 Torr) entfernt. Der Rückstand wird in Toluol (25 mL) gelöst und vorsichtig bei 0 °C mit entgastem 3*M* KOH (10 mL) hydrolysiert. Das Gemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden die beiden Phasen getrennt und die organische Phase wird unter Argon getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Die entstandene klare, gelbe organische Phase wird filtriert und mit einer Spritze in einen mit Argon gespülten Kolben überführt. Das Lösungsmittel wird verdampft und das rohe Diphosphan **7d** mit wasserfreiem, entgastem Methanol (2 × 5 mL) gewaschen. Nach dem Filtrieren werden Reste an Lösungsmittel im Hochvakuum (2 h) abgepumpt. Man erhält **7d** als weißen, mikrokristallinen Feststoff (Schmp. 126–128 °C), der unter Argon gelagert wird (0.76 g, 80 % Ausbeute).

Typische Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung mit **7d**: [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (8.1 mg, 0.020 mmol) und das Diphosphan **7d** (11.5 mg, 0.024 mmol) werden in wasserfreiem DME (5 mL) in einem 10-mL-Schlenk-Gefäß unter Argon 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Styrol oder ein substituiertes Styrol (2 mmol) werden zur entstehenden, orangefarbenen Lösung gegeben. Das homogene Gemisch wird auf –35 °C gekühlt und bei dieser Temperatur 15 min gerührt, bevor man tropfenweise frisch destilliertes Catecholboran (2.4 mmol, 0.26 mL) zugibt. Das Catecholboran löst sich in DME, und es entweicht Gas aus dem Reaktionsgemisch. Der Umsatz wird durch Probenentnahme verfolgt. Die Aliquots werden mit KOH (3*M*) und 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umgesetzt und anschließend mit Diethylether oder Dichlormethan extrahiert. Die Proben werden durch chirale GC (Säule ChiralSil DEX-CB) oder chirale HPLC (OD- oder OJ-Säule) analysiert, um den Umsatz (unter Verwendung von *n*-Decan als internem Standard) und den Enantiomerenüberschuss zu bestimmen. Die Regioselektivität wird <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch am rohen Reaktionsgemisch nach oxidativer Aufarbeitung bestimmt. Die gebildeten Alkohole werden durch Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Diethylether) gereinigt.

Eingegangen am 8. November 2000 [Z16060]

- [1] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **1994**.
- [2] S. Demay, K. Harms, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 4981, zit. Lit.
- [3] T. Posternak, H. Friedli, *Helv. Chem. Acta* **1953**, 36, 251.
- [4] a) K. Laumen, D. Breitgloff, R. Seemayer, M. P. Schneider, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 148; b) C. Fang, T. Ogawa, H. Suemune, K. Sakai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 389.
- [5] a) A. L. Casalnuovo, T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9869; b) M. P. Johnson, S. Tripett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 191.
- [6] T. Morimoto, M. Chiba, K. Achiwa, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, 41, 1149.
- [7] Zur Herstellung des homologen fünfgliedrigen Rings siehe: a) C. Eckert, L. Dahlenburg, A. Wolski, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1004; b) A. Saare, L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1009; c) L. Dahlenburg, A. Kaunert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 885; d) L. Dahlenburg, V. Kurth, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 315.
- [8] R. Ray, D. L. Matteson, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 449.
- [9] a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 878; b) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5178; c) T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3426; d) M. Sato, N. Miyaura, A. Suzuki,

*Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 231; e) T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 601; f) K. Burgess, W. A. Van der Donk, M. J. Ohlmeyer, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 613; g) T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 601; h) J. M. Brown, D. I. Hulmer, T. P. Langzell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1673; i) J. Sakaki, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2654; j) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062; k) A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 931; l) H. Doucet, E. Fernandez, T. P. Layzell, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1320; m) J. M. Brunel, G. Buono, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3561; n) E. Fernandez, K. Maeda, M. W. Hooper, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1840; o) J. Kang, J. H. Lee, J. B. Kim, G. J. Kim, *Chirality* **2000**, 12, 378; p) P. M. Lacey, C. M. McDonnell, P. Guiry, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 2475; q) M. McCarthy, P. Guiry, *Polyhedron* **2000**, 19, 541. Übersichten zur rhodiumkatalysierten Hydroborierung: r) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179; s) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4957.

[10] Für nähere Erläuterungen siehe Lit. [9].

## R<sub>4</sub>\*Tl<sub>3</sub>Cl und R<sub>6</sub>\*Tl<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (R\* = Si*i*Bu<sub>3</sub>) – die ersten Verbindungen mit größeren Clustern aus kovalent verknüpften Thalliumatomen\*\*

Nils Wiberg,\* Thomas Blank, Hans-Wolfram Lerner, Dieter Fenske und Gerald Linti

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 60. Geburtstag gewidmet

Während viele Verbindungen der Zusammensetzungen TlR<sub>3</sub> und TlR (R = anorganischer, organischer Rest) mit Thallium in den Oxidationsstufen +III und +I existieren,<sup>[1]</sup> wobei die Tl-R-Bindungen in ersteren Verbindungen mehr kovalenter, in letzteren mehr elektrovalenter Natur sind, kennt man bisher nur sehr wenige Verbindungen der Zusammensetzung TlR<sub>2</sub> mit Thallium in der Oxidationsstufe +II. Sie bilden Dimere R<sub>2</sub>Tl–TlR<sub>2</sub> mit einer kovalenten Tl–Tl-Bin-

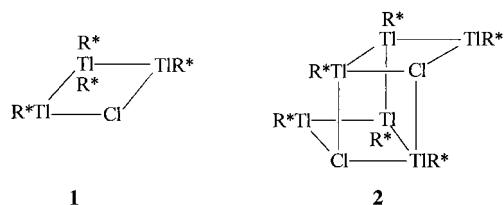
- [\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. T. Blank  
Department Chemie der Universität  
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-7865  
E-mail: niw@cup.uni-muenchen.de  
Dr. H.-W. Lerner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main (Deutschland)  
Prof. Dr. D. Fenske<sup>[+]</sup>  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Prof. Dr. G. Linti<sup>[+]</sup>  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
INF 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Verbindungen des Siliciums, 143. Mitteilung; Supersilylverbindungen des Bors und seiner Homologen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 142. Mitteilung: N. Wiberg, W. Niedermayer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, im Druck; 11. Mitteilung: M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, im Druck.

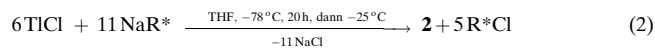
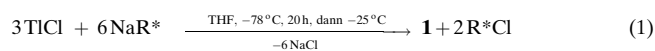
dung (Ti-Ti 2.914 Å ( $R = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ),<sup>[2]</sup> 2.966 Å ( $R = \text{Si}t\text{Bu}_3$ ),<sup>[3]</sup> 2.881 Å ( $R = \text{Si}t\text{Bu}_2\text{Ph}$ )<sup>[4]</sup>). Auch einige wenige  $\text{Ti}^{\text{I}}$ -Verbindungen weisen Ti-Ti-Bindungen auf. Diese unterscheiden sich allerdings als schwache Wechselwirkungen mit Ti-Ti-Abständen  $> 3.3$  Å deutlich von den starken Wechselwirkungen in den drei untersuchten Dithallanen mit Ti-Ti-Abständen  $< 3.0$  Å (z. B.  $(\text{PhCH}_2)_5\text{C}_5\text{Ti} \cdots \text{TiC}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$ : Ti-Ti 3.632 Å;<sup>[5]</sup>  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTi}]_4$ : Ti-Ti 3.322 und 3.627 Å;<sup>[6]</sup>  $[\text{MeSi}[\text{N}(\text{Ti})t\text{Bu}]_3]_2$  weist einen Ti-Ti-Abstand im Zwischenbereich (3.146 Å) und zusätzlich mehrere sehr schwache Ti-Ti-Wechselwirkungen auf;<sup>[7]</sup> in  $[\text{MeC}[\text{CH}_2\text{N}(\text{Ti})\text{SiMe}_3]_3]_2$  und anderen  $\text{Ti}^{\text{I}}$ -Amiden treten ausschließlich Ti-Ti-Wechselwirkungen mit sehr großen Ti-Ti-Abständen ( $> 3.6$  Å) auf<sup>[8]</sup>). Unbekannt waren bisher Ti-Clusterverbindungen, die mehr als zwei kovalent miteinander verknüpfte Thalliumatome enthalten.

Verbindungen dieses Typs erhielten wir mit dem Trithallan  $\text{R}^*\text{Ti}_3\text{Cl}$  **1** und dem Hexathallan  $\text{R}^*\text{Ti}_6\text{Cl}_2$  **2** beim Versuch, sterisch überladenes Disupersilylthalliumchlorid  $\text{R}_2^*\text{TiCl}$  ( $\text{R}^* = \text{Supersilyl} = \text{Si}t\text{Bu}_3$ ) analog zur Herstellung von  $\text{R}_2^*\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ )<sup>[9]</sup> aus dem Trihalogenid  $\text{ECl}_3$  und der doppelmolaren Menge Supersilylnatrium  $\text{NaR}^*$  in Tetrahydrofuran (THF) zu synthetisieren. Setzt man  $\text{TiCl}_3$  in THF bei



$-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{NaR}^*$  im Molverhältnis 1:2 um, so bildet sich langsam (in Stunden) eine rotbraune Reaktionslösung sowie ein schwarzbrauner Niederschlag. Aus der auf  $-25^\circ\text{C}$  erwärmten THF-Lösung bzw. aus einer durch Extrahieren des Niederschlags mit Toluol ( $-78^\circ\text{C}$ ) gewonnenen und ebenfalls auf  $-25^\circ\text{C}$  erwärmten Toluollösung kristallisieren im Laufe mehrerer Monate die Verbindungen **1** bzw. **2** aus (zumindest **1** bildet sich in der THF-Lösung bei  $-25^\circ\text{C}$  sehr langsam). Unidentifiziert blieb bisher der nicht mit Toluol extrahierbare Anteil des Niederschlags (oligomeres  $\text{TIR}^*$ ?).

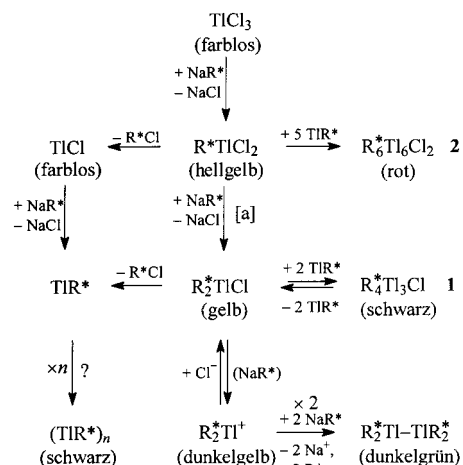
Das rote Trithallan **1** und das schwarze Hexathallan **2** entstehen wohl gemäß der Summengleichungen (1) und (2).



Beide Ti-Clusterverbindungen sind luft-, wasser- sowie lichtempfindlich und thermolysieren in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur langsam bzw. sehr langsam unter Bildung von  $\text{R}^*\text{Cl}$  (gelöst in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und einem schwarzen Niederschlag (oligomeres  $\text{TIR}^*$ ?), der bei  $100^\circ\text{C}$  in Gegenwart von  $\text{C}_6\text{D}_6$  langsam in elementares Thallium und deuteriertes Supersilan  $\text{R}^*\text{D}$  übergeht (zunächst entstehen wohl Supersilylradikale, die rasch sowie reversibel dimerisieren und sich langsam sowie irreversibel unter Wasserstoffaufnahme stabilisieren:  $2\text{R}^*\cdot \rightleftharpoons (\text{R}^*)_2$ ;  $\text{R}^*\cdot + \text{C}_6\text{D}_6 \rightarrow \text{R}^*\text{D} + \text{C}_6\text{D}_5\cdot$ ).<sup>[10]</sup>

Der Mechanismus der zu **1** und **2** führenden Umsetzungen von  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{NaR}^*$  ist bisher noch nicht vollständig klar.

Möglicherweise entstehen durch Supersilanidierung von  $\text{TiCl}_3$  zunächst die Verbindungen  $\text{R}^*\text{TiCl}_2$  und  $\text{R}_2^*\text{TiCl}$  (Schema 1), die unter  $\text{R}^*\text{Cl}$ -Eliminierung in  $\text{TiCl}$  bzw.  $\text{TIR}^*$  zerfallen. Die auf diese Weise direkt oder nach Supersilanidierung von  $\text{TiCl}$  indirekt gebildeten  $\text{TIR}^*$ -Moleküle oligomerisieren oder schieben sich in die Ti-Cl-Bindungen von  $\text{R}^*\text{TiCl}_2$  und  $\text{R}_2^*\text{TiCl}$  fünf- bzw. zweimal ein.



Schema 1. Zur Reaktion von  $\text{TiCl}_3$  mit  $\text{NaR}^*$ . [a] Diese Reaktion verläuft über eine nicht identifizierte Verbindung.

Studien zur Reaktion von  $\text{TiCl}_3$  mit unterschiedlichen Mengen  $\text{NaR}^*$  sowie zur Thermolyse der hierbei gebildeten Zwischenprodukte stützen diese Bildungshypothesen von **1** und **2**. So führt die Reaktion von  $\text{TiCl}_3$  mit der äquimolaren Menge  $\text{NaR}^*$  in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  in der Tat zu einer Lösung von hellgelbem Dichlorsupersilylthallan  $\text{R}^*\text{TiCl}_2$ .<sup>[11]</sup> Mit der doppelten molaren Menge  $\text{NaR}^*$  in THF entsteht bei niedrigen Temperaturen nicht Chlordisupersilylthallan  $\text{R}_2^*\text{TiCl}$ , sondern – wie beschrieben – das Trithallan **1** und das Hexathallan **2** (rasches Erwärmen einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $\text{TiCl}_3/2\text{NaR}^*$  in THF auf Raumtemperatur führt ausschließlich zu  $\text{R}^*\text{Cl}$  und schwarzem Niederschlag). Das gelbe Thallan  $\text{R}_2^*\text{TiCl}$  konnte schließlich nach vielen vergeblichen Versuchen (z. B.  $\text{TiCl}_3 + \text{NaR}^*$ ,  $\text{MgR}_2^*$ ,  $\text{ZnR}_2^*$ ;  $\text{Ti}_2\text{R}_4^* + \text{HCl}$ ,  $\text{Ph}_3\text{CCl}$ ) durch Zugabe von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu einer Lösung von  $\text{TiCl}_3$  und der dreifachen molaren Menge  $\text{NaR}^*$  in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  neben  $\text{Me}_3\text{SiR}^*$  erhalten werden.<sup>[12]</sup> Erwärmt man die betreffende Lösung ohne  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Zugabe, so bildet sich dunkelgrünes Tetrasupersilyldithallan  $\text{Ti}_2\text{R}_4^*$ , das auch aus  $\text{TiBr}$  und  $\text{NaR}^*$  zugänglich ist.<sup>[3]</sup> Möglicherweise bildet sich somit im vorliegenden Fall gemäß Schema 1 zunächst eine Verbindung, welche Disupersilylthallonium  $\text{R}_2^*\text{Ti}^+$  enthält (Gegenion  $\text{R}^*\text{NaCl}^-$ ?). Die Kationen könnten mit  $\text{Cl}^-$ -Spendern wie etwa  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu  $\text{R}_2^*\text{TiCl}$  abreagieren, während sie in Abwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  durch überschüssiges  $\text{NaR}^*$  langsam zu  $\text{Ti}_2\text{R}_4^*$  reduziert würden (Schema 1). Übrigens entsteht das dunkelgelbe Kation  $\text{R}_2^*\text{Ti}^+$  auch aus  $\text{R}_2^*\text{TiCl}$  bei Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[13]</sup>

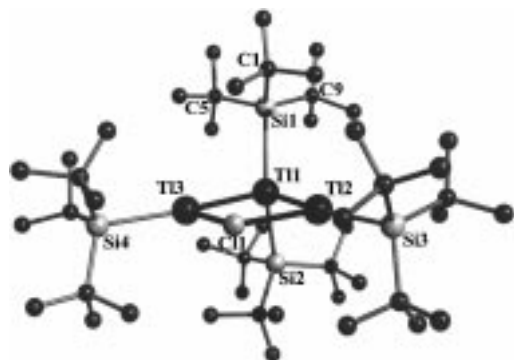
Während die thermische Zersetzung des in THF gelösten Thallans  $\text{R}^*\text{TiCl}_2$  in  $\text{TIR}^*$  und  $\text{TiCl}$  gemäß Schema 1 bereits bei  $-50^\circ\text{C}$  erfolgt, zerfällt das Thallan  $\text{R}_2^*\text{TiCl}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  selbst bei Raumtemperatur noch sehr langsam (in vielen Tagen) auf dem Wege über **1** letztendlich in  $\text{R}^*\text{Cl}$  und den erwähnten

schwarzen Niederschlag (oligomeres TIR\*?), der bei höheren Temperaturen – wie bereits angemerkt – in Tl und R<sup>\*</sup>D übergeht. Somit könnte also das thermolytisch aus R<sub>2</sub><sup>\*</sup>TlCl langsam hervorgehende TIR\* in statu nascendi mit R<sub>2</sub><sup>\*</sup>TlCl zum Trithallan **1** abreagieren, das noch langsamer unter Abgabe von zur Oligomerisierung neigendem Supersilylthallium wieder zerfiel. Da R<sub>2</sub><sup>\*</sup>TlCl in den bei tiefen Temperaturen zu **1** und **2** führenden Lösungen von TlCl<sub>3</sub>/2NaR<sup>\*</sup> in THF nicht vorliegt, muss noch eine andere, aus R<sup>\*</sup>TlCl<sub>2</sub> und NaR<sup>\*</sup> hervorgehende und noch zu identifizierende Verbindung (R<sup>\*</sup>CITl–TlCIR\*?) für die Bildung von **1** und **2** verantwortlich sein.

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen den Bau der Moleküle **1** und **2** im Kristall.<sup>[14]</sup> Zentrales Strukturelement des Trithallans **1** ist ein planarer Tl<sub>3</sub>Cl-Vierring (Winkelsumme 359.91°) mit einer R<sup>\*</sup>Tl–R<sub>2</sub><sup>\*</sup>Tl–R<sup>\*</sup>Tl-Kette (Tl–Tl 2.92 Å (Mittelwert)). Hierbei steht die Si<sub>2</sub>Tl-Ebene der R<sub>2</sub><sup>\*</sup>Tl-Einheit mit 89° nahezu senkrecht zur Tl<sub>3</sub>Cl-Ebene. Das Hexathallan **2** enthält zwei Tl<sub>3</sub>Cl-Vierringe mit R<sup>\*</sup>Tl–R<sup>\*</sup>Tl–R<sup>\*</sup>Tl-Ketten (Tl–Tl 2.93 Å (Mittelwert)), die über die mittleren Tl-Atome miteinander verknüpft sind (Tl–Tl 2.85 Å). Wegen zusätzlicher Tl–Cl-Bindungen zwischen den Tl<sub>3</sub>Cl-Vierringen sind diese anders als in **1** nicht mehr planar (Winkelsumme 344.3° (Mittelwert)); Diederwinkel Tl–Tl–Cl–Tl in den Ringen 135.8° (Mittelwert)).

### Experimentelles

Zu 1.74 g (5.60 mmol) TlCl<sub>3</sub> in 50 mL THF (–78 °C) werden 0.513 g (11.3 mmol) NaR<sup>\*</sup> in 25 mL THF getropft. Die zunächst orangefarbene Lösung (NaR<sup>\*</sup>) geht bei –78 °C langsam in eine dunkelrotbraune Suspension über. Nach 20 h Reaktionszeit filtriert man bei –78 °C Ungelöstes ab. Aus dem auf ca. 30 mL eingeeengten Filtrat fallen bei –25 °C im Laufe von sechs Monaten 0.350 g (0.240 mmol; 13 %) **1** in Form roter Kristalle aus. Der abfiltrierte dunkelbraune Niederschlag wird mit 30 mL Toluol (–78 °C) extrahiert. Aus dem Extrakt fallen bei –25 °C im Laufe von sechs Monaten 0.500 g (0.200 mmol; 21 %) **2** in schwarzen Kristalle aus. **1**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS, intern): δ = 1.395 (br.; 2 SiR<sub>3</sub>), 1.410 (br.; 2 SiR<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS, intern): δ = 23.10 (6 CMe<sub>3</sub>), 23.70 (6 CMe<sub>3</sub>),



- [8] C. H. Galka, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1039, zit. Lit.; K. W. Klinkhammer, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 167, zit. Lit.
- [9] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, J. Knizek, I. Krossing, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 333.
- [10] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 217.
- [11] Für die Existenz des Thallans  $R^*TiCl_2$  bei tiefen Temperaturen ( $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (THF,  $-50^\circ C$ ):  $\delta = 62.2$  (d,  $^1J(Si_{203,205}Ti) = 513.6$ , 516.7 Hz;  $SiBu_3$ ) spricht nicht nur dessen glatt verlaufende thermolytische Zersetzung in  $R^*Cl$  und  $TiCl_4$ , sondern zudem seine Reaktion mit  $LiPh$ , die Diphenylsupersilylthallan  $R^*TiPh_2$  liefert.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.120$  (br.;  $SiBu_3$ ), 7.18, 7.43 (jeweils m;  $o$ -,  $p$ -,  $m$ -H von 2Ph);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS, intern):  $\delta = 28.45$ , 32.77 (3  $CM_3$ , 3  $CM_3$ ), 127.41, 127.50, 129.00, 141.70 ( $m$ -,  $p$ -,  $o$ -,  $i$ -C von 2Ph);  $^{29}Si$ -NMR: nicht beobachtbar.
- [12] Das aus Pentan bei  $-23^\circ C$  in Form gelber Platten erhältliche, luft-, wasser- und lichtempfindliche Thallan  $R^*TiCl_2$  weist laut Röntgenstrukturanalyse (gemeinsam mit H. Nöth, M. Warchhold) ein planares  $Si_2TiCl_2$ -Gerüst auf und enthält somit – anders als etwa  $Me_2TiCl_2$ <sup>[1]</sup> – keine linearen  $[RTiR]^{+}$ -Ionen (möglicherweise schließen die sehr unterschiedlichen Größen der Ionen  $R^*Ti^{+}$  und  $Cl^{-}$  die Bildung eines energiearmen Ionenkristalls aus).  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.319$  (br.; 2  $SiBu_3$ );  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS, intern):  $\delta = 28.35$ , 32.75 (jeweils sehr br.; 6  $CM_3$ , 6  $CM_3$ ; beim erstgenannten Signal handelt es sich um ein d mit  $^3J(C,Ti) = 55$  Hz);  $^{29}Si$ -NMR: nicht beobachtbar; MS:  $m/z$  (%): 603 (67)  $[M^{+} - Cl]$ , 581 (22)  $[M^{+} - C_4H_9]$ , 405 (90)  $[M^{+} - SiBu_3]$ , 205 (100)  $[Ti^{+}]$  (jeweils korrektes Isotopenmuster).
- [13] Disupersilylthallonium-tetrachloroaluminat  $[R^*Ti]^{+}[AlCl_4]^{-}$ , das bisher noch nicht in Kristallen erhalten werden konnte, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet hätten:  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , TMS, intern):  $\delta = 1.40$  (br.; 2  $SiBu_3$ );  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , TMS, intern):  $\delta = 27.39$ , 33.25 (jeweils sehr br.; 6  $CM_3$ , 6  $CM_3$ );  $^{29}Si$ -NMR: nicht beobachtbar;  $^{27}Al$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ,  $Al(NO_3)_3$  in  $D_2O$ , extern):  $\delta = 101.14$  ( $AlCl_4^{-}$ ; Halbwertsbreite 140 Hz).
- [14] Kristallstrukturanalysen: **1**: monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 2511.8(5)$ ,  $b = 1309.2(3)$ ,  $c = 4291.8(9)$  pm,  $\beta = 101.37(3)^\circ$ ,  $V = 13.84(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.473$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 7.109$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 6040$ . Datensammlung:  $2\theta = 3.86 - 48.14^\circ$ ,  $-18 \leq h \leq 28$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-49 \leq l \leq 49$ , 24666 Reflexe, davon 9010 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0781$ ) und 611 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in die berechneten Lagen eingegeben,  $R_1 = 0.0663$ ,  $wR_2 = 0.1794$  ( $F > 4\sigma(F)$ ),  $GOF(F^2) = 1.083$ ; max. Restelektronendichte  $2.556$  e Å<sup>-3</sup>. **2**: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1548.9(3)$ ,  $b = 1738.7(4)$ ,  $c = 2097.4(4)$  pm,  $\alpha = 78.37(3)^\circ$ ,  $\beta = 68.79(3)^\circ$ ,  $\gamma = 77.12(3)^\circ$ ,  $V = 5.0877(18)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.473$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 9.621$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2396$ . Datensammlung:  $2\theta = 4.22 - 51.84^\circ$ ,  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $-21 \leq k \leq 21$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ , 55309 Reflexe, davon 18432 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0939$ ) und 829 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in die berechneten Lagen eingegeben,  $R_1 = 0.1313$ ,  $wR_2 = 0.4136$  ( $F > 4\sigma(F)$ ),  $GOF(F^2) = 1.851$ ; max. Restelektronendichte  $17.506$  e Å<sup>-3</sup>. Die Kristalle von **2** sind extrem dünne, sehr kleine Plättchen, weshalb der Datensatz stark von Absorptionseffekten beeinflusst ist. Eine Absorptionskorrektur konnte nicht durchgeführt werden. Es liegen mehrere Maxima ähnlicher Größe vor, die sich alle an der Peripherie des Moleküls (60–150 pm von den H-Atomen entfernt) befinden. Werden bei der Verfeinerung der Struktur nur Daten bis  $2\theta = 44^\circ$  berücksichtigt, ändern sich die Strukturparameter nur geringfügig:  $R_1 = 0.128$ ; max. Restelektronendichte  $13.40$  Å<sup>-3</sup>. Die Intensitäten wurden mit einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor gemessen ( $MoK\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å). Die Kristalle wurden in Perfluoropolyetheröl montiert;  $T = 183(2)$  bzw.  $193(2)$  K. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Strukturlösung mit SHELXS 94, Verfeinerung mit SHELXL 93). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-150538 (**1**) und -150539 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Molekulare Modulation der Aggregation von Tensiden in Wasser: Einfluss des Einbaus mehrerer Kopfgruppen auf die Micelleneigenschaften\*\*

Jayanta Halder, Vinod K. Aswal, Prem S. Goyal und Santanu Bhattacharya\*

Tenside bilden in Wasser Aggregate,<sup>[1]</sup> die in verdünnten Lösungen häufig nahezu sphärisch sind und Micellen genannt werden, während in höher konzentrierten Lösungen lyotrope Mesophasen auftreten. Die polaren Kopfgruppen befinden sich dabei zur wässrigen Phase orientiert, wohingegen die Kohlenwasserstoffketten ins Innere gerichtet sind, um energetisch ungünstige Wechselwirkungen mit dem Wasser zu vermeiden. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen bestimmen deren relative Positionen und Abstände im Aggregat. Die Korrelation der Molekülstruktur von Tensiden mit dem Aggregattyp, der durch die Selbstorganisation entsteht, ist wichtig, da Lösungen mit oberflächenaktiven Stoffen bei vielen Anwendungen in Haushalt, Industrie und Wissenschaft nützlich sind.<sup>[2]</sup>

Das Design von oberflächenaktiven Stoffen mit vielen verschiedenen Strukturen auf molekularer Ebene ist zum Feineinstellen des Aggregationsverhaltens und der Eigenschaften der daraus resultierenden komplexen Fluide ausgezeichnet geeignet. So ziehen etwa dimere und oligomere Tenside, die aus zwei bzw. mehreren konventionellen, an der Kopfgruppe über einen geeigneten Spacer verknüpften Tensideinheiten bestehen, das Interesse wegen einiger ungewöhnlicher Eigenschaften auf sich.<sup>[3]</sup>

In ionischen Micellen in wässrigen Lösungen liegen Tenside wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in dissoziierter Form vor, und die entsprechenden Micellen sind Aggregate der resultierenden  $CTA^{+}$ -Ionen. Allerdings ist die Dissoziation auf einer Micellenoberfläche alles andere als vollständig; die  $Br^{-}$ -Gegenionen halten sich häufig in der Nähe der micellaren  $CTA^{+}$ -Oberfläche auf. Die Form der Micelle, ihre Größe und ihre Ladung pro Tensidmolekül sowie die intermicellaren Wechselwirkungen hängen von der Verteilung und Art der Gegenionen ab.<sup>[4]</sup>

Man war sich jedoch nicht sicher, ob ein Tensid Micellen bildet, wenn mehrere geladene Kopfgruppen an einem Ende einer einzelnen Kohlenwasserstoffkette vorhanden sind. Denn mit der Ladungszunahme geht eine Abnahme der für

[\*] Prof. Dr. S. Bhattacharya, J. Halder  
Department of Organic Chemistry  
Indian Institute of Science  
Bangalore 560012 (Indien)  
Fax: (+91)80-360-0529  
E-mail: sb@orgchem.iisc.ernet.in

Dr. V. K. Aswal  
Solid State Physics Division, Mumbai Centre  
Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai 400085 (Indien)  
Dr. P. S. Goyal  
IUC-DAEF, Mumbai Centre  
Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai 400085 (Indien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Inter University Consortium unterstützt. S. B. ist Swarnajayanti Fellow des Department of Science and Technology.