

Typische Arbeitsvorschrift zur Herstellung von (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(dicyclohexylphosphanyl)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 ³¹P-NMR-Spektrum der erhaltenen rohen Reaktionsmischung zufolge liegt nur ein Produkt vor. Der weiße, wachsartige Rückstand wird aus *n*-Heptan/CH₂Cl₂ 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 (MgSO₄). 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)₂]BF₄ (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 Aliquote werden mit KOH (3 M) und 30-proz. H₂O₂ 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 ¹H-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 [Z 16060]

- [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. Breitgoff, 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. I* **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. McDonell, 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].

R₄*Tl₃Cl und R₆*Tl₆Cl₂ (R* = Si*t*Bu₃) – 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 TIR₃ und TIR (R = anorganischer, organischer Rest) mit Thallium in den Oxidationsstufen +III und +I existieren,^[1] 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 TIR₂ mit Thallium in der Oxidationsstufe +II. Sie bilden Dimere R₂Tl–TIR₂ 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

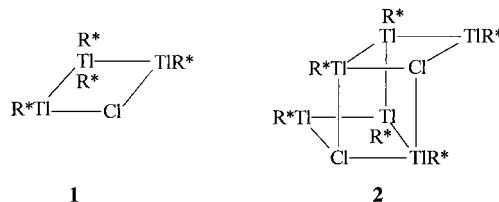
Dr. H.-W. Lerner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main (Deutschland)
Prof. Dr. D. Fenske^[+]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Prof. Dr. G. Linti^[+]
Anorganisch-chemisches 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.

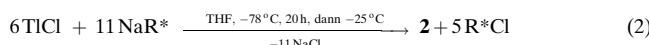
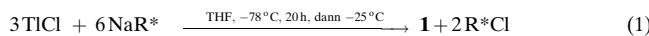
dung (Ti-Ti 2.914 ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$),^[2] 2.966 ($\text{R} = \text{Si}(\text{Bu}_3)_3$),^[3] 2.881 Å ($\text{R} = \text{Si}(\text{Bu}_2\text{Ph})$)^[4]). Auch einige wenige Ti^{I} -Verbindungen weisen Ti-Ti -Bindungen auf. Diese unterscheiden sich allerdings als schwache Wechselwirkungen 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;^[5] $[(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{CTI}]_4$; Ti-Ti 3.322 und 3.627 Å;^[6] $[\text{MeSi}[\text{N}(\text{Ti})\text{iBu}]_3]_2$ weist einen Ti-Ti -Abstand im Zwischenbereich (3.146 Å) und zusätzlich mehrere sehr schwache Ti-Ti -Wechselwirkungen auf;^[7] in $\{\text{MeC}[\text{CH}_2\text{N}(\text{Ti})\text{SiMe}_3]_3\}_2$ und anderen Ti^{I} -Amiden treten ausschließlich Ti-Ti -Wechselwirkungen mit sehr großen Ti-Ti -Abständen (> 3.6 Å) auf^[8]). Unbekannt waren bisher Ti -Clusterverbindungen, die mehr als zwei kovalent miteinander verknüpfte Thalliumatome enthalten.

Verbindungen dieses Typs erhielten wir mit dem Trithallan $\text{R}_4^*\text{Ti}_3\text{Cl}$ **1** und dem Hexathallan $\text{R}_6^*\text{Ti}_6\text{Cl}_2$ **2** beim Versuch, sterisch überladenes Disupersilylthalliumchlorid R_2^*TiCl ($\text{R}^* = \text{Supersilyl} = \text{Si}(\text{Bu}_3)$) analog zur Herstellung von R_2^*ECl ($\text{E} = \text{Al, Ga, In}$)^[9] aus dem Trihalogenid ECl_3 und der doppeltemolaren Menge Supersilylnatrium NaR^* in Tetrahydrofuran (THF) zu synthetisieren. Setzt man TiCl_3 in THF bei



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

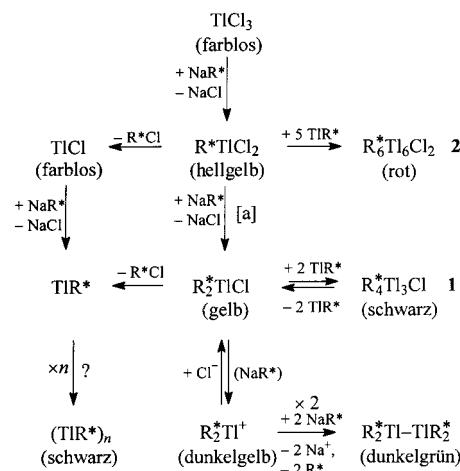
Das rote Trithallan **1** und das schwarze Hexathallan **2** entstehen wohl gemäß der Summengleichungen (1) und (2).



Beide Ti -Clusterverbindungen sind luft-, wasser- sowie lichtempfindlich und thermolysieren in C_6D_6 bei Raumtemperatur langsam bzw. sehr langsam unter Bildung von R^*Cl (gelöst in C_6D_6) und einem schwarzen Niederschlag (oligomeres TIR^* ?), der bei 100°C in Gegenwart von C_6D_6 langsam in elementares Thallium und deuteriertes Supersilan R^*D übergeht (zunächst entstehen wohl Supersilylradikale, die rasch sowie reversibel dimerisieren und sich langsam sowie irreversibel unter Wasserstoffaufnahme stabilisieren: $2\text{R}^* \rightleftharpoons (\text{R}^*)_2$; $\text{R}^* + \text{C}_6\text{D}_6 \rightarrow \text{R}^*\text{D} + \text{C}_6\text{D}_5$).^[10]

Der Mechanismus der zu **1** und **2** führenden Umsetzungen von TiCl_3 und NaR^* ist bisher noch nicht vollständig klar.

Möglicherweise entstehen durch Supersilanidierung von TiCl_3 zunächst die Verbindungen R^*TiCl_2 und R_2^*TiCl (Schema 1), die unter R^*Cl -Eliminierung in TiCl bzw. TIR^* zerfallen. Die auf diese Weise direkt oder nach Supersilanidierung von TiCl indirekt gebildeten TIR^* -Moleküle oligomerisieren oder schieben sich in die Ti-Cl -Bindungen von R^*TiCl_2 und R_2^*TiCl fünf- bzw. zweimal ein.



Schema 1. Zur Reaktion von TiCl_3 mit NaR^* . [a] Diese Reaktion verläuft über eine nicht identifizierte Verbindung.

Studien zur Reaktion von TiCl_3 mit unterschiedlichen Mengen NaR^* sowie zur Thermolyse der hierbei gebildeten Zwischenprodukte stützen diese Bildungshypothesen von **1** und **2**. So führt die Reaktion von TiCl_3 mit der äquimolaren Menge NaR^* in THF bei -78°C in der Tat zu einer Lösung von hellgelbem Dichlorsupersilylthallan R^*TiCl_2 .^[11] Mit der doppelten molaren Menge NaR^* in THF entsteht bei niedrigen Temperaturen nicht Chlordisupersilylthallan R_2^*TiCl , sondern – wie beschrieben – das Trithallan **1** und das Hexathallan **2** (rasches Erwärmen einer auf -78°C gekühlten Lösung von $\text{TiCl}_3/2\text{NaR}^*$ in THF auf Raumtemperatur führt ausschließlich zu R^*Cl und schwarzem Niederschlag). Das gelbe Thallan R_2^*TiCl konnte schließlich nach vielen vergeblichen Versuchen (z. B. $\text{TiCl}_3 + \text{NaR}^*$, MgR_2^* , ZnR_2^* ; $\text{Ti}_2\text{R}_4^* + \text{HCl}$, Ph_3CCl) durch Zugabe von Me_3SiCl zu einer Lösung von TiCl_3 und der dreifachen molaren Menge NaR^* in THF bei -78°C neben Me_3SiR^* erhalten werden.^[12] Erwärmmt man die betreffende Lösung ohne Me_3SiCl -Zugabe, so bildet sich dunkelgrünes Tetrasupersilylthallan Ti_2R_4^* , das auch aus TiBr und NaR^* zugänglich ist.^[3] Möglicherweise bildet sich somit im vorliegenden Fall gemäß Schema 1 zunächst eine Verbindung, welche Disupersilylthallonium R_2^*Ti^+ enthält (Gegenion R^*NaCl^- ?). Die Kationen könnten mit Cl^- -Spendern wie etwa Me_3SiCl zu R_2^*TiCl abreagieren, während sie in Abwesenheit von Me_3SiCl durch überschüssiges NaR^* langsam zu Ti_2R_4^* reduziert würden (Schema 1). Übrigens entsteht das dunkelgelbe Kation R_2^*Ti^+ auch aus R_2^*TiCl bei Zugabe von AlCl_3 in CD_2Cl_2 .^[13]

Während die thermische Zersetzung des in THF gelösten Thallans R^*TiCl_2 in TIR^* und TiCl gemäß Schema 1 bereits bei -50°C erfolgt, zerfällt das Thallan R_2^*TiCl in C_6D_6 selbst bei Raumtemperatur noch sehr langsam (in vielen Tagen) auf dem Wege über **1** letztendlich in R^*Cl und den erwähnten

schwarzen Niederschlag (oligomeres TlR[?]), der bei höheren Temperaturen – wie bereits angemerkt – in Tl und R*D übergeht. Somit könnte also das thermolytisch aus R₂*TlCl langsam hervorgehende TlR^{*} in statu nascendi mit R₂*TlCl zum Trithallan **1** abreagieren, das noch langsamer unter Abgabe von zur Oligomerisierung neigendem Supersilylthallium wieder zerfiele. Da R₂*TlCl in den bei tiefen Temperaturen zu **1** und **2** führenden Lösungen von TlCl₃/NaR^{*} in THF nicht vorliegt, muss noch eine andere, aus R^{*}TlCl₂ und NaR^{*} hervorgehende und noch zu identifizierende Verbindung (R^{*}CITl–TIClR[?]) für die Bildung von **1** und **2** verantwortlich sein.

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen den Bau der Moleküle **1** und **2** im Kristall.^[14] Zentrales Strukturelement des Trithallans **1** ist ein planarer Tl₃Cl-Vierring (Winkelsumme 359.91°) mit einer R^{*}Tl-R₂*Tl-R^{*}Tl-Kette (Tl-Tl 2.92 Å (Mittelwert)). Hierbei steht die Si₂Tl-Ebene der R₂*Tl-Einheit mit 89° nahezu senkrecht zur Tl₃Cl-Ebene. Das Hexathallan **2** enthält zwei Tl₃Cl-Vierringe mit R^{*}Tl-R^{*}Tl-R^{*}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 Tl₃Cl-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) TlCl₃ in 50 mL THF (−78 °C) werden 0.513 g (11.3 mmol) NaR^{*} in 25 mL THF getropft. Die zunächst orangefarbene Lösung (NaR^{*}) geht bei −78 °C langsam in eine dunkelrotbraune Suspension über. Nach 20 h Reaktionszeit filtriert man bei −78 °C Ungleßtes ab. Aus dem auf ca. 30 mL eingeengten 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. ¹H-NMR (C₆D₆, TMS, intern): δ = 1.395 (br.; 2Si₂Bu₃), 1.410 (br.; 2Si₂Bu₃); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, TMS, intern): δ = 23.10 (6CMe₃), 23.70 (6CMe₃).

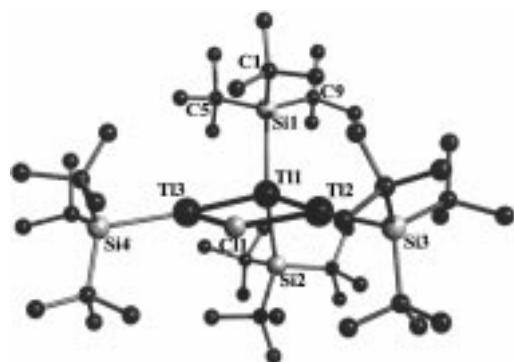


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (SCHAKAL-Plot; Atome mit willkürlichen Radien; die Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitsshalber nicht wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Tl1-Tl2 2.9093(7), Tl1-Tl3 2.9262(8), Tl2-C1 2.808(3), Tl3-C1 2.803(3), Tl1-Si1 2.641(3), Tl1-Si2 2.645(3), Tl2-Si3 2.678(3), Tl3-Si4 2.696(3), Si-C 1.944 (Mittelwert); Si1-Tl1-Si2 143.9(1), Si1-Tl1-Tl2 105.55(7), Si2-Tl1-Tl2 101.04(6), Si1-Tl1-Tl3 103.51(9), Si2-Tl1-Tl3 102.32(7), Tl2-Tl1-Tl3 85.85(3), Si3-Tl2-C1 101.24(11), Si3-Tl2-Tl1 166.70(9), Cl1-Tl2-Tl1 92.06(7), Si4-Tl3-C1 101.60(10), Si4-Tl3-Tl1 166.58(7), Cl1-Tl3-Tl1 91.82(7), C5-Si1-C9 111.5(10), C-Si-C 110.9 (Mittelwert), C-Si-Tl 107.6 (Mittelwert).

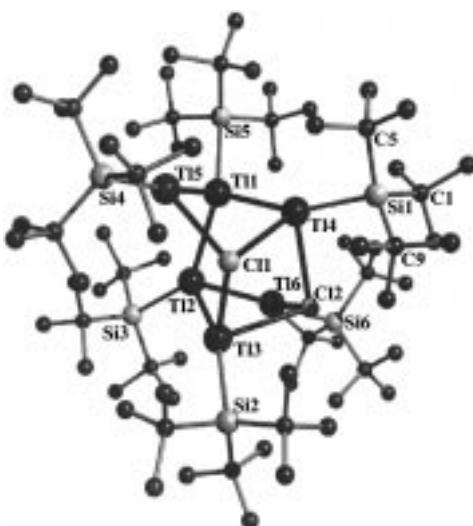


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall (SCHAKAL-Plot; Atome mit willkürlichen Radien; die Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitsshalber nicht wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] einer der beiden fast identisch gebauten R₂*Tl₃Cl-Einheiten und ihrer Verknüpfung mit der anderen Einheit: Tl1-Tl2 2.854(2), Tl1-Tl5 2.908(2), Tl1-Tl4 2.944(2), Tl4-C12 2.918(6), Tl4-C11 2.984(7), Tl5-C11 2.866(7), Tl1-Si5 2.630(7), Tl4-Si1 2.715(6), Tl5-Si4 2.680(8), Si-C 1.951 (Mittelwert); Si5-Tl1-Tl2 137.1(2), Si5-Tl1-Tl5 112.4(2), Tl2-Tl1-Tl5 94.83(5), Si5-Tl1-Tl4 113.8(2), Tl2-Tl1-Tl4 100.89(5), Tl5-Tl1-Tl4 84.11(4), Si1-Tl4-C12 99.7(2), Si1-Tl4-Tl1 159.6(2), C12-Tl4-Tl1 99.1(1), Si1-Tl4-C11 105.3(2), C12-Tl4-C11 82.0(2), Tl1-Tl4-C11 85.4(1), Si4-Tl5-C11 99.2(2), Si4-Tl5-Tl1 172.5(2), C11-Tl5-Tl1 88.3(1), Tl5-C11-Tl3 103.6(2), Tl5-C11-Tl4 84.1(2), Tl3-C11-Tl4 91.9(2), C-Si-C 111.7 (Mittelwert), C-Si-Tl 107.3 (Mittelwert).

³³7.0 (6CMe₃), 33.89 (6CMe₃); ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, TMS, extern): δ = 99.1 (d; ¹J(Si,^{203,205}Tl) = 1431, 1436 Hz; 2Si₂Bu₃), 100.2 (d; ¹J(Si,^{203,205}Tl) = 1450, 1455 Hz; 2Si₂Bu₃). **2**: ¹H-NMR ([D₈]Toluol, TMS, intern): δ = 1.371 (d; ⁴J(H,Tl) = 1.33 Hz; 4Si₂Bu₃), 1.393 (br.; 2Si₂Bu₃); ¹³C- und ²⁹Si-NMR in [D₈]Toluol: nicht beobachtbar. Anmerkung: Bei einer Versuchswiederholung wurden nach gewissen Reaktionszeiten NMR-Spektren (¹H, ¹³C, ²⁹Si) des auf −25 °C gekühlten Filtrats sofort nach Erwärmung auf Raumtemperatur (Ersatz von THF gegen C₆D₆) aufgenommen. Aus ihnen geht hervor, dass sich das Trithallan **1** bei −25 °C nur langsam (in Wochen) aus einer nicht identifizierten Vorstufe (R^{*}CITl–TIClR[?]) bildet (¹H-NMR (C₆D₆, TMS, intern): δ = 1.36 (d; ⁴J(H,Tl) = 3.74 Hz); ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, TMS, extern): δ = 97.1 (d; ¹J(Si,^{203,205}Tl) = 1447, 1441 Hz). Die Lösung enthält das Hexathallan **2** laut NMR nur in Spuren.

Eingegangen am 10. Oktober 2000 [Z15934]

- [1] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1995; *Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium* (Hrsg.: A. J. Downs), Chapman and Hall, London, 1993.
- [2] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 68.
- [3] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 65.
- [4] N. Wiberg, T. Blank, D. Fenske, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Bömer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789; siehe auch M. A. Paver, C. A. Russell, D. S. Weight in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, S. 528.
- [6] W. Uhl, S. O. Keimling, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 64.
- [7] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2625.

- [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 $R^*\text{TiCl}_2$ bei tiefen Temperaturen (${}^2\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR (THF, -50°C): $\delta = 62.2$ (d, ${}^1\text{J}(\text{Si}, {}^{203,205}\text{Ti}) = 513.6$, 516.7 Hz; $\text{Si}(\text{Bu}_3)$) spricht nicht nur dessen glatt verlaufende thermolytische Zersetzung in $R^*\text{Cl}$ und TiCl , sondern zudem seine Reaktion mit LiPh , die Diphenylsupsilylthallan $R^*\text{TiPh}_2$ liefert. ${}^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.120$ (br.; $\text{Si}(\text{Bu}_3)$), 7.18, 7.43 (jeweils m; o-, p-, m-H von 2 Ph); ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 28.45$, 32.77 (3 CMe_3 , 3 CMe_3), 127.41, 127.50, 129.00, 141.70 (m-, p-, o-, i-C von 2 Ph); ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: nicht beobachtbar.
- [12] Das aus Pentan bei -23°C in Form gelber Platten erhältliche, luft-, wasser- und lichtempfindliche Thallan $R_2^*\text{TiCl}$ weist laut Röntgenstrukturanalyse (gemeinsam mit H. Nöth, M. Warchhold) ein planares Si_2TiCl -Gerüst auf und enthält somit – anders als etwa $\text{Me}_2\text{TiCl}^{[1]}$ – keine linearen [RTIR] $^+$ -Ionen (möglicherweise schließen die sehr unterschiedlichen Größen der Ionen $R_2^*\text{Ti}^+$ und Cl^- die Bildung eines energiearmen Ionenkristalls aus). ${}^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.319$ (br.; 2 $\text{Si}(\text{Bu}_3)$; ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 28.35$, 32.75 (jeweils sehr br.; 6 CMe_3 , 6 CMe_3 ; beim erstgenannten Signal handelt es sich um ein d mit ${}^3\text{J}(\text{C}, \text{Ti}) = 55$ Hz); ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: nicht beobachtbar; MS: m/z (%): 603 (67) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 581 (22) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 405 (90) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{Bu}_3)$], 205 (100) [Ti^+] (jeweils korrektes Isotopenmuster).
- [13] Disupsilylthallonium-tetrachloroaluminat $[\text{R}_2^*\text{Ti}]^+[\text{AlCl}_4]^-$, das bisher noch nicht in Kristallen erhalten werden konnte, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet hätten: ${}^1\text{H}$ -NMR (CD_2Cl_2 , TMS, intern): $\delta = 1.40$ (br.; 2 $\text{Si}(\text{Bu}_3)$; ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (CD_2Cl_2 , TMS, intern): $\delta = 27.39$, 33.25 (jeweils sehr br.; 6 CMe_3 , 6 CMe_3); ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: nicht beobachtbar; ${}^{27}\text{Al}$ -NMR (CD_2Cl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 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 3 , $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.473$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 7.109$ mm $^{-1}$, $F(000) = 6040$. Datensammlung: $2\theta = 3.86 - 48.14^\circ$, $-18 \leq h \leq 28$, $-13 \leq k \leq 13$, $-49 \leq l \leq 49$, 24 666 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, $R_1 = 0.0663$, $wR_2 = 0.1794$ ($F > 4\sigma(F)$), $\text{GOF}(F^2) = 1.083$; max. Restelektronendichte 2.556 e Å $^{-3}$. **2**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1548.9(3)$, $b = 1738.7(4)$, $c = 20974(4)$ pm, $\alpha = 78.37(3)$, $\beta = 68.79(3)$, $\gamma = 77.12(3)^\circ$, $V = 5.0877(18)$ nm 3 , $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.473$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 9.621$ mm $^{-1}$, $F(000) = 2396$. Datensammlung: $2\theta = 4.22 - 51.84^\circ$, $-18 \leq h \leq 18$, $-21 \leq k \leq 21$, $-25 \leq l \leq 25$, 55 309 Reflexe, davon 18 432 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0939$) und 829 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in die berechneten Lagen eingegeben, $R_1 = 0.1313$, $wR_2 = 0.4136$ ($F > 4\sigma(F)$), $\text{GOF}(F^2) = 1.851$; max. Restelektronendichte 17.506 e Å $^{-3}$. 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 $^{-3}$. Die Intensitäten wurden mit einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit CCD-Flächen-detektor gemessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å). Die Kristalle wurden in Perfluorpolyetheröl 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 Strukturfaktoren) 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 Haldar, Vinod K. Aswal, Prem S. Goyal und Santanu Bhattacharya*

Tenside bilden in Wasser Aggregate,^[1] die in verdünnten Lösungen häufig nahezu sphärisch sind und Micellen genannt werden, während in höher konzentrierten Lösungen lyotrope Mesphasen 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.^[2]

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.^[3]

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.^[4]

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. Haldar
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.