

- [5] a) D. L. Lips, P. W. Majerus, *J. Biol. Chem.* **1989**, 264, 19911; b) L. A. Serunian, M. T. Haber, T. Fukui, J. W. Kim, S. G. Rhee, J. M. Lowenstein, L. C. Cantley, *ibid.* **1989**, 264, 17809.
- [6] a) T. D. Hill, N. M. Dean, L. J. Mordan, A. F. Lau, M. Y. Kanemitsu, A. L. Boynton, *Science* **1990**, 248, 1660; b) R. W. Tucker, D. T. Chang, K. Meade-Cobun, *J. Cell Biochem.* **1989**, 61, 203.
- [7] a) G. Powis, I. A. Aksoy, D. C. Melder, S. Aksoy, H. Eichinger, A. H. Fauq, A. P. Kozikowski, *Cancer Chemother. Pharmacol.* **1991**, 29, 95; b) A. P. Kozikowski, A. H. Fauq, G. Powis, D. C. Melder, *Med. Chem. Res.* **1991**, 1, 277.
- [8] G. Brunn, A. H. Fauq, S. Chow, A. P. Kozikowski, G. Powis, unveröffentlicht.
- [9] A. P. Kozikowski, A. H. Fauq, J. M. Rusnak, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3365.
- [10] Physikalische und spektroskopische Daten von 7: farbloser, amorpher Feststoff;  $F_p = 132-133^\circ\text{C}$  (nach Sintern);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  2/1, TMS):  $\delta = 5.27$  (m, 1H, 2-H von Glycerin), 4.45-4.35 (m, 2.5H), 4.27-4.15 (m, 3.5H), 4.02 (br, 1H), 3.97 (dt, 1H,  $J = 9.5$  Hz (t), 12 Hz (d)), 3.86 (br.t, 1H,  $J = 8.5$  Hz), 3.24 (t, 1H,  $J = 9.5$  Hz), 2.36 (t, 2H,  $J = 7.5$  Hz), 2.33 (t, 2H,  $J = 7.5$  Hz), 1.62 (m, 4H), 1.27 (m, 48H), 0.89 (t, 6H,  $J = 7$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  2/1):  $\delta = 173.67, 173.30, 91.30$  (d,  $J = 182.5$  Hz), 73.46 (d,  $J = 12.5$  Hz), 70.82 (d,  $J = 4$  Hz), 70.42 (d,  $J = 18$  Hz), 69.52 (d,  $J = 6$  Hz), 69.08 (d,  $J = 17.5$  Hz), 64.85, 64.79, 61.86, 33.84, 33.73, 31.60, 29.34, 29.18, 29.00, 28.79, 24.53, 22.32, 13.57;  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  2/1,  $\text{CFCl}_3$  ext.):  $\delta = -204.51$  (ddd,  $J = 47, 11, 10$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  2/1, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -0.94$  (br.); IR (KBr):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] = 3416, 2920, 2851, 1740, 1630, 1468, 1383, 1038;  $[\alpha]_D^{25} = -1.3$ ,  $[\alpha]_{278}^{23} = -1.3$ ,  $[\alpha]_{365}^{23} = -4.2$  ( $c = 5.6$  g L $^{-1}$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  2/1).
- [11] a) Für die Synthese von PtdIns-Analoga, in denen das Phosphoratom über ein Kohlenstoffatom und nicht über ein Sauerstoffatom an die Diacylglycerineinheit gebunden ist, siehe S. S. Yang, T. R. Beattie, P. L. Durette, T. F. Gallagher, T.-Y. Shen (Merck & Co., Rahway), US-A 4 515 722, 1985; b) für die Synthese eines PtdIns-Analogs mit *scylo*-Konfiguration siehe S. S. Yang, T. R. Beattie, T.-Y. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5517.

## Octakis(1,1,2-trimethylpropyl)octasilacuban: Synthese, Struktur und ungewöhnliche Eigenschaften\*\*

Von Hideyuki Matsumoto\*, Koichi Higuchi,  
Soichiro Kyushin und Midori Goto\*

Polycyclische Verbindungen der Elemente Si, Ge und Sn sind nach wie vor von großem Interesse<sup>[1-4]</sup>. In den letzten Jahren beschäftigten wir uns mit der Synthese und den Eigenschaften von Polycyclopolsilanen, die aus kondensierten Vierringen aufgebaut sind<sup>[5, 6]</sup>. Wir untersuchen vor allem die elektronischen Eigenschaften, die aus den durch Si-Si- $\sigma$ -Bindungen verknüpften, gespannten Molekülgerüsten resultieren. Über die Synthese des ersten Octasilacubans, **2**, haben wir schon früher berichtet<sup>[6, 7]</sup>. Ab-initio-

$\text{Si}_8(\text{SiMe}_2\text{tBu})_8$  **2**

MO-Berechnungen sagten voraus, daß ein silylsubstituiertes Octasilacuban,  $\text{Si}_8(\text{SiH}_3)_8$ , auf dem HF/6-31G\*-Niveau um

[\*] Prof. Dr. H. Matsumoto, K. Higuchi, Dr. S. Kyushin

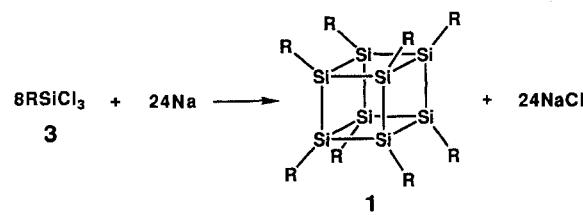
Department of Applied Chemistry  
Faculty of Engineering Gunma University  
Kiryu, Gunma 376 (Japan)

Dr. M. Goto  
National Chemical Laboratory for Industry  
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research of Priority Area of Organic Unusual Valency (03233105, für H. M.) und eines of Molecular Design (02230101, für H. M.) vom Ministry of Education, Science and Culture, Japan, sowie von der Shin-etsu Chemical Co. Ltd., der Toshiba Silicone Co. Ltd. und der Yuki Gousei Kogyo Co. Ltd. gefördert.

10 kcal mol $^{-1}$  weniger gespannt ist als ein alkylsubstituiertes Derivat,  $\text{Si}_8\text{Me}_8$ , ein Effekt, der durch die elektronische Störung des  $\text{Si}_8$ -Ringes bei der Substitution mit Silylgruppen hervorgerufen wird<sup>[8]</sup>. Diese Rechnung veranlaßte uns, Octakis(1,1,2-trimethylpropyl)octasilacuban **1** zu synthetisieren, eine Verbindung, die erstmals die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften eines peralkylierten  $\text{Si}_8$ -Gerüsts ermöglicht<sup>[9]</sup>.

Das Peralkyloctasilacuban **1** wurde durch reduktive Kupplung von (1,1,2-Trimethylpropyl)trichlorsilan **3**<sup>[10]</sup> mit Natrium in Toluol in 2.6% Ausbeute hergestellt (Schema 1)<sup>[11]</sup> sowie spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>[12]</sup>.



Schema 1. R =  $\text{CMe}_2\text{CHMe}_2$ .

Verbindung **1** bildet orangerote prismatische Kristalle ( $F_p = 220.0-221.5^\circ\text{C}$  (Zers.) in einer geschlossenen Kapillare), die sich in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Hexan, 3-Methylpentan, THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  mäßig gut lösen. **1** ist überraschend luftstabil: Auch nach zwei Wochen an Luft verändert sich die Farbe der Kristalle nicht, und sie können ohne Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden<sup>[13]</sup>. Die 1,1,2-Trimethylpropylsubstituenten sind daher vielversprechende Schutzgruppen, die dem Octasilacubangerüst kinetische Stabilität verleihen. Auch die thermodynamische Stabilität ist erwähnenswert, denn bei einer thermogravimetrischen Analyse war **1** unter Argon bis  $200^\circ\text{C}$  stabil, erst bei noch höheren Temperaturen trat ein allmäßlicher Gewichtsverlust auf. Bei der Fragmentierung

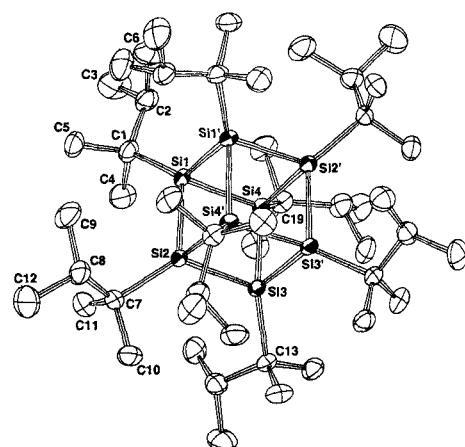


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Die gestrichenen Atome werden in die ungestrichenen Atome durch Drehung um die kristallographische  $C_2$ -Achse bei 0, y, 1/4 in der Elementarzelle überführt. Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si1-Si2 2.425(2), Si1-Si4 2.420(2), Si1-Si1' 2.447(2), Si2-Si3 2.416(2), Si2-Si4' 2.398(2), Si3-Si4 2.424(2), Si3-Si3' 2.440(2), Si1-C1 1.963(5), Si2-C7 1.963(5), Si3-C13 1.964(5), Si4-C19 1.978(6); Si2-Si1-Si4 90.5(1), Si2-Si1-Si1' 87.2(1), Si4-Si1-Si1' 91.5(1), Si1-Si2-Si3 89.5(1), Si1-Si2-Si4' 92.6(1), Si3-Si2-Si4' 89.6(1), Si2-Si3-Si4 90.6(1), Si2-Si3-Si3' 90.5(1), Si4-Si3-Si3' 88.4(1), Si1-Si4-Si3 89.4(1), Si1-Si4-Si2' 88.5(1), Si3-Si4-Si2' 91.3(1), Si2-Si1-C1 126.2(2), Si4-Si1-C1 116.2(2), Si1'-Si1-C1 133.4(2), Si1-Si2-C7 124.2(2), Si3-Si2-C7 127.9(2), Si4'-Si2-C7 122.6(2), Si2-Si3-C13 121.1(2), Si4-Si3-C13 131.1(2), Si3-Si3-C13 123.7(2), Si1-Si4-C19 128.5(2), Si3-Si4-C19 125.0(2), Si2'-Si4-C19 122.8(2), Si1-C1-C2 110.0(4), Si1-C1-C4 104.5(4), Si1-C1-C5 114.5(4), Si2-C7-C8 110.6(3).

von **1** im Massenspektrometer wird zunächst ein Trimethylpropylsubstituent und danach ein Alken (2,3-Dimethyl-2- oder 2,3-Dimethyl-1-buten) abgespalten; die achtgliedrigen geladenen Ionen des Cubangerüst sind unter den Elektronenstoßbedingungen stabil.

Die Molekülstruktur von **1** gibt Abbildung 1 wieder. Das Molekülgerüst von **1** ist gegenüber einem idealen Octasilacubanwürfel etwas verzerrt; das Molekül hat nur eine  $C_2$ -Achse, die durch die Mittelpunkte der Si1-Si1'- und Si3-Si3'-Bindungen verläuft. Die Si-Si-Bindungen sind zwischen 2.398(2) und 2.447(2) Å lang, die Si-Si-Si-Bindungswinkel haben Werte zwischen 87.2(1) und 92.6(1)°. Die Si-C-Bindungslängen liegen zwischen 1.963(5) und 1.978(6) Å und sind damit länger als gewöhnliche Si-C-Bindungen; die Werte für die Si-Si-C- [116.2(2)–133.4(2)°] und die Si-C-C-Bindungswinkel [104.5(4)–114.5(4)°] streuen in einem großen Bereich. Die Verzerrung der idealen Würfelstruktur könnte darauf zurückzuführen sein, daß sich dort die acht sperrigen 1,1,2-Trimethylpropylgruppen zu nahe kommen würden. Die Packung der Moleküle in der Elementarzelle zeigt Abbildung 2. Der kürzeste intermolekulare C–C-Abstand [C(3)-C(3) 3.72 Å] ist kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier terminaler, sich berührender Methylgruppen (4 Å). Demzufolge könnten auch Packungseffekte im Kristallgitter einen Einfluß auf die Molekülstruktur von **1** haben.

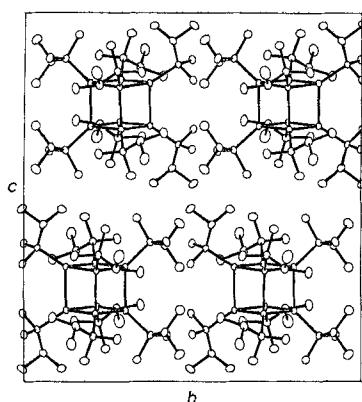


Abb. 2. Anordnung der Moleküle von **1** im Kristall (*a*-Projektion).

Das hochgespannte Siliciumgerüst in **1** bewirkt ungewöhnliche elektronische Eigenschaften. Im UV/VIS-Spektrum von **1** sind Absorptionsmaxima bei 252 ( $\epsilon = 30\,800$ ), 350 ( $\epsilon = 850$ ) und um 500 nm ( $\epsilon = 70$ ) zu beobachten (Abb. 3)<sup>[14–16]</sup>. Im Vergleich dazu zeigt das entsprechende Spektrum des Persilylderivats **2** nur eine bei 470 nm beginnende Endabsorption. Das Absorptionsmaximum bei 500 nm bedingt die orangefarbene Farbe von **1** und ist der längstwellige Elektronenübergang in Cyclopolsilanen, deren Gerüstatome nur durch  $\sigma$ -Bindungen verbunden sind [z.B. 304–

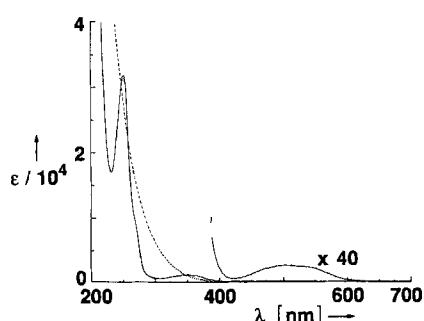


Abb. 3. UV/VIS-Spektren der Octasilacubane **1** (—) und **2** (···).

412 nm für  $(R^1R^2Si)_3$ ]<sup>[1, 17]</sup>. Dies deutet auf eine kleine HOMO-LUMO-Energiedifferenz hin. Das Cyclovoltammogramm von **1** ( $CH_2Cl_2$ ,  $Bu_4NClO_4$ , Standardkalomelektrode (SCE), Raumtemperatur) zeigt eine irreversible Welle mit dem anodischen Potential bei 0.43 V. Dieses Potential, das die hohe Spannungsenergie des  $Si_8$ -Gerüsts widerspiegelt, ist weniger positiv als die Potentiale, die für andere cyclische Polysilane beobachtet wurden [z.B. 0.72 V ( $CH_2Cl_2$ , SCE) für  $[Si(CH_2tBu)_3]$ ]<sup>[18]</sup>.

### Experimentelles

1: Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Zu einer Suspension aus Natriumsand (3.4 g, 150 mmol) und Toluol (170 mL) wurde bei 120 °C innerhalb von 40 min eine Lösung von **3** (10.4 g, 47.3 mmol) in Toluol (40 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h gerührt und anschließend filtriert, um Natriumchlorid und den Überschuß an Natrium zu entfernen. Der nach Abdampfen von Toluol verbleibende Rückstand wurde in Hexan (10 mL) aufgenommen und säulenchromatographisch an Kieselgel-60 mit Hexan als Eluens gereinigt. Kristallisation aus Butan-2-on ergab **1** (0.140 g, 2.6% Ausbeute) als orangefarbenes Pulver. Umkristallisieren aus Pentan lieferte eine analytisch reine Probe von **1** (0.110 g) in Form orangefarbener Prismen.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.45$  (sept.,  $J = 6.8$  Hz, 8H; CH), 1.54 (s, 48H;  $C(CH_3)_2$ ), 1.19 (d,  $J = 6.8$  Hz, 48H;  $CH(CH_3)_2$ );  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 38.07$  (CCH), 36.18 (SiC), 26.15 (CCH<sub>3</sub>), 20.82 (CHCH<sub>3</sub>);  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (17.9 MHz,  $C_6D_6CD_3$ ):  $\delta = 22.24$ ; IR (KBr):  $\nu$  [cm<sup>−1</sup>] = 2948, 2864, 1453, 1371, 1360, 1148, 1125, 1084, 742; EI-MS (25 eV): (Rel. Intensität,  $m/z$ ) 908 (12,  $M + 4$ ), 907 (65,  $M + 3$ ), 906 (74,  $M + 2$ ), 905 (94,  $M + 1$ ), 904 (100,  $M^+$ ), 819 (48,  $Si_8R_7$ ), 735 (24,  $Si_8R_6(H)$ ), 651 (48,  $Si_8R_5(H_2)$ ), 567 (13,  $Si_8R_4(H_3)$ ), 483 (10,  $Si_8R_3(H_4)$ ), 399 (9,  $Si_8R_2(H_5)$ ) (R =  $CHMe_2$ ).

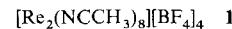
Eingegangen am 14. Mai 1992 [Z 5347]

- [1] Übersicht: T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem. 1991*, **103**, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991*, **30**, 902.
- [2] Berichte über Siliciumcluster siehe: a) T. Lange, T. P. Martin, *Angew. Chem. 1992*, **104**, 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992*, **31**, 172; b) C. Zybill, *ibid. 1992*, **104**, 180 bzw. **1992**, **31**, 173.
- [3] Experimentelle Untersuchungen: S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc. 1985*, **107**, 5552; b) R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem. 1986*, **98**, 173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986*, **25**, 176; c) Y. Kabe, M. Kuroda, Y. Honda, O. Yamashita, T. Kawase, S. Masamune, *ibid. 1988*, **100**, 1793 bzw. **1988**, **27**, 1725; d) M. Weidenbruch, F. T. Grimm, S. Pohl, W. Saak, *ibid. 1989*, **101**, 201 bzw. **1989**, **28**, 198; e) A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *ibid. 1989*, **101**, 97 bzw. **1989**, **28**, 55; f) A. Sekiguchi, H. Naito, H. Nameki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem. 1989*, **368**, C1; g) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc. 1989*, **111**, 3769; h) L. R. Sita, I. Kinoshita, *Organometallics 1990*, **9**, 2865; i) Y. Kabe, T. Kawase, J. Okada, O. Yamashita, M. Goto, S. Masamune, *Angew. Chem. 1990*, **102**, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990*, **29**, 794; j) R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc. 1991*, **113**, 1856.
- [4] Theoretische Untersuchungen: a) S. Nagase, T. Kudo, M. Aoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985*, 1121; b) D. A. Clabo, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc. 1986*, **108**, 4344; c) A. F. Sax, J. Kalcher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987*, 809; d) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *ibid. 1987*, 60; e) A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *J. Comput. Chem. 1988*, **9**, 564; f) S. Nagase, M. Nakano, *Angew. Chem. 1988*, **100**, 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988*, **27**, 1081; g) S. Nagase, *ibid. 1989*, **101**, 9 bzw. **1989**, **28**, 329; h) *Polyhedron 1991*, **10**, 1299.
- [5] a) H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987*, 1316; b) H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, M. Goto, *Chem. Lett. 1988*, 629.
- [6] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988*, 1083.
- [7] Die Struktur von  $Si_8R_8$  (R =  $tBuMe_2Si$ ) **2** wurde röntgenographisch bestimmt; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Si-Si-Bindungslänge 2.39(1)–2.45(1) Å; Si-Si-Si-Bindungswinkel 86.8(5)–92.6(5)° im  $Si_8$ -Ring: M. Goto, *Kagaku Gijutsu Kenkyusho Hokoku 1991*, **86**, 127. Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [8] Die HF/6-31G\*-Werte der Deformationsenergien von Octasilacubanen:  $Si_8Me_8$ : 88.9;  $Si_8(SiH_3)_8$ : 77.9 kcal mol<sup>−1</sup>; S. Nagase, Yokohama National University, persönliche Mitteilung.
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (11. September 1992): Nachdem diese Arbeit zur Veröffentlichung angenommen war, wurden zwei Synthesen von Octasilacubanen  $Si_8R_8$  veröffentlicht: R = 2,6-Et<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc. 1992*, **114**, 6291; R =  $tBu$ ; K. Furukawa, M. Fujino, N. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett. 1992*, **60**, 2744.
- [10] a) H. Tobita, Y. Kawano, M. Shimoji, H. Ogino, *Chem. Lett. 1987*, 2247; b) Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino, *J. Organomet. Chem. 1992*, **428**, 125.

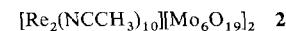
- [11] Die niedrige Ausbeute an 1 ist wahrscheinlich auf große sterische Belastungen während des Cyclisierungsprozesses zurückzuführen. Tatsächlich zeigten die Hauptprodukte der reduktiven Verknüpfung starke Si-H-Absorptionsbanden in den IR-Spektren; die Strukturen dieser Produkte wurden aber nicht weiter untersucht. Masamune et al. berichteten, daß die reduktive Oligomerisierung von  $\text{Cl}_2\text{BuSiSi}^{\text{t}}\text{BuCl}_2$  mit Naphthalinlithium in Dimethoxyethan ungewöhnlich und etwas unerwartet unter Bildung von Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexasilanen und Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]octasilan verlief [3b, c]. Weidenbruch et al. [3d] und Sakurai et al. [3f] beschrieben die Synthese eines Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]octagermanderivats durch Oligomerisierung von  $\text{X}_2\text{BuGeGe}^{\text{t}}\text{BuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) oder  $\text{tBuGeCl}_3$ .
- [12] Kristallographische Daten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{Si}_8$ , monoklin, Raumgruppe  $\text{C}2/c$ ,  $a = 13.802(1)$ ,  $b = 19.246(1)$ ,  $c = 20.916(1)$ ,  $\beta = 99.476(3)^\circ$ ,  $V = 5480.2(5)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.098 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 19.76 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega\text{-}2\theta$ -Scans bis  $2\theta_{\text{max}} = 130^\circ$ , 4592 unabhängige Reflexe, davon 3706 mit  $F > 3\sigma(|F_0|)$ , empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von  $\psi$ -Scans für eine relative Transmission von 0.8785–0.9998, Lösung mit Direkten Methoden [Multan 78 (P. Main, S. E. Hull, K. Lassinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures for the X-ray Diffraction Data*, Multan 78, 1978)]. Vollständige Matrixverfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung des UNICS-III-Programms (T. Sakurai, K. Kobayashi, *Rikagaku-Kenkyusho Hokoku*, 1978, 55, 69). 102 Wasserstoffatome (2 Atome ausgenommen) mit Differenz-Fourier-Synthese gefunden und fixiert, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, isotroper Gesamttemperaturfaktor für Wasserstoffatome,  $R = 0.0396$ ,  $R_w = 0.0416$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Verbindung 1 ist gegenüber einer Oxidation durch Luft stabiler als das Persilylderivat 2, das bei Raumtemperatur an Luft innerhalb von einigen Tagen farblos wird [6].
- [14] Die längstwellige Absorption konnte durch drei Gauß-Kurven mit den relativen Intensitäten 1:5.5:1 angepaßt werden. Die Maxima der Gauß-Kurven liegen bei 464, 508 bzw. 561 nm.
- [15] Kürzlich wurde berichtet, daß während der Reaktion von Dichlormethylphenylsilan mit Natrium blaue, kolloidale Natrium-Metallpartikel gebildet werden, die eine einzelne breite Absorptionsbande um 560 nm aufweisen (R. E. Benfield, R. H. Cragg, R. G. Jones, A. C. Swain, *Nature* 1991, 353, 340). Kristallines 1 enthält jedoch nur 0.039% Natrium, wie durch Atomabsorptionsspektrometrie nachgewiesen wurde. Daher kann die Möglichkeit, daß die Absorption um 500 nm von kolloidalem Natrium verursacht wird, ausgeschlossen werden.
- [16] Unter UV-Bestrahlung ist die Verbindung 1 photoaktiv. In einem Versuch trat bei Bestrahlung ( $> 300 \text{ nm}$ ) eines 3-MP-Glases von 1 bei 77 K in einer evakuierten UV-Küvette (zugeschmolzen) eine neue Absorptionsbande bei 708 nm auf, deren Intensität ihren höchsten Wert nach 0.5 h erreichte. Diese Bande verschwand jedoch beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Weitere Arbeiten, einschließlich eines Abfangexperiments, sind im Gang.
- [17] M. Weidenbruch, K.-L. Thom, S. Phol and W. Saak, *J. Organomet. Chem.* 1987, 329, 151.
- [18] H. Watanabe, K. Yoshizumi, T. Muraoka, M. Kato, Y. Nagai, T. Sato, *Chem. Lett.* 1985, 1683.

ganiker diesem Verbindungstyp großes Interesse entgegen<sup>[11]</sup>. Über analoge Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen ist dagegen überraschend wenig bekannt; bis heute wurden erst zwei Beispiele für diese Verbindungsklasse beschrieben:  $[\text{M}_2(\text{NCCH}_3)_{10}]^{4+}$  mit  $\text{M} = \text{Mo}, \text{Rh}$ <sup>[12]</sup>; sie wurden über Acidifizierungs- oder Alkylierungsreaktionen aus  $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$  erhalten. In den letzten Jahren hat das Interesse an kationischen Acetonitrilkomplexen drastisch zugenommen, insbesondere hinsichtlich ihres Einsatzes als Vorstufen für metallhaltige Polymere und molekulare Materialien<sup>[13]</sup>, Katalysatoren<sup>[14]</sup> sowie für biologisch wichtige Koordinationsverbindungen<sup>[15]</sup>. Wir berichten nun über zwei Synthesestrategien, um neuartige solvatisierte zweikernige Kationen ausgehend von Halogeno- und Phosphankomplexen herzustellen.

Die Reaktion von  $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt in ca. 15% Ausbeute zu einem blauen Niederschlag, der als **1** identifiziert wurde<sup>[6]</sup>.



Die analoge Protonierung von  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PnPr}_3)_4]$  führt in viel höheren Ausbeuten (ca. 80%) ebenfalls zu **1**. Durch langsames, dreitägiges Eindiffundieren von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in eine  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung von **1** konnten Einkristalle von **1** erhalten werden<sup>[17]</sup>. Die vorläufigen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigen ein raumzentriertes kubisches Gitter mit einer dreifachen Fehlordnung der Dirhenium-Einheiten. Schlechte Beugungseigenschaften sowie erhebliche Schwierigkeiten bei der Verfeinerung für drei verschiedene kubische Kristalle haben uns veranlaßt, einen ungewöhnlichen Weg zur Reduzierung der Kristallsymmetrie und Verbesserung der Packung einzuschlagen: Wir tauschten die kleinen tetraedrischen  $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenionen gegen große oktaedrische  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Polyoxometallat-Ionen aus. Dieser Austausch führte nicht nur zu einer perfekten Anordnung der zweikernigen Kationen in den von den Anionen gebildeten Zwischenräumen, sondern bot darüber hinaus die Möglichkeit, die Reaktivität der eingelagerten solvatisierten Kationen im festen Zustand zu untersuchen.



Das Molybdat **2** wurde aus **1** durch Anionenaustausch mit  $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  hergestellt; für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsame Diffusion getrennter  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösungen der beiden Salze ineinander erhalten<sup>[18]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Kristalle die Zusammensetzung  $[\text{Re}_2(\text{NCCH}_3)_{10}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  haben. Die ORTEP-Darstellungen der drei Ionen in **2** sind in Abbildung 1 wiedergegeben, ausgewählte Abstände und Winkel stehen in der Legende. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/c$  mit dem Zentrum der Re-Re-Bindung auf einer zweizähligen Symmetriechse. Die Koordinationssphäre jedes  $\text{Re}^{II}$ -Zentrums ist pseudooktaedrisch und besteht aus vier nahezu in einer Ebene liegenden  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Liganden, einer zusätzlichen axialen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Gruppe mit schwacher Wechselwirkung ( $\text{Re}-\text{N} = 2.51(3)$   $\text{\AA}$ ) und dem zweiten Re-Atom. Das neue Molekül hat, wie bei einer Metall-Metall-Dreifachbindung zu erwarten, eine gestaffelte Konformation, in der die beiden  $\text{Re}(\text{NCCH}_3)_4$ -Einheiten im Mittel um  $44.5(1)^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Der Re-Re-Abstand

## Neue Strategien für die Synthese und Kristallisation von elektrophilen zweikernigen Kationen: Lösungs- und Festkörpereigenschaften von $[\text{Re}_2(\text{NCCH}_3)_{10}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2$ \*\*

Von Stacey N. Bernstein und Kim R. Dunbar\*

Den Professoren F. Albert Cotton  
und Richard A. Walton gewidmet

Seit dem ersten Bericht im Jahre 1858 über einkernige Übergangsmetall-Acetonitril-Komplexe bringen die Anor-

[\*] Prof. K. R. Dunbar, S. N. Bernstein  
Department of Chemistry, Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grants CHE-89149, CHE-8403823, CHE-8908088 und CHE-88-00770), den National Institutes of Health (Grant 1-S10-RR04750-01) und der Camille and Henry Dreyfus Foundation gefördert. Wir danken Dr. J. Amarasekera und Professor T. J. Pinnavaia für die TGA-Analysen, Dr. J. Ledford für die XPS-Untersuchungen, A. Quillevére für Diskussionen und Dr. D. Ward für die ORTEP-Zeichnungen.