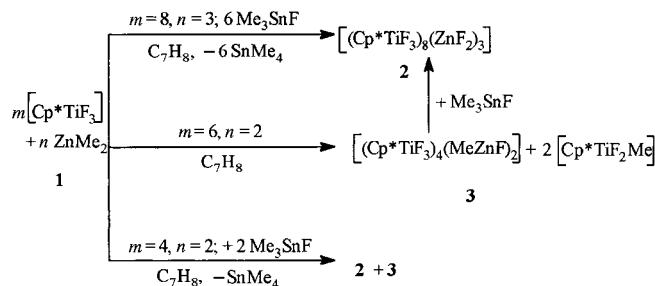


- 1812; c) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, 382, 607–609; d) R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin, *Science* **1997**, 277, 1078–1080; e) J. J. Storhoff, R. Elghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1959–1964; f) R. C. Mucic, J. J. Storhoff, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12674–12675; g) C. M. Niemeyer, W. Bürger, J. Peplies, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2391–2395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2265–2268.
- [5] a) S. Jordan, Dissertation, Universität Göttingen, **1993**; b) M. Scheffler, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1999**.
- [6] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, K. J. Theriot, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5552–5554.
- [7] a) S. Teigelkamp, D. W. Will, T. Brown, J. D. Begg, *Nucleic Acids Res.* **1993**, 21, 4651–4652; b) R. H. E. Hudson, K. Ganeshan, M. J. Damha, *Carbohydr. Modif. Antisense Res.* **1994**, 133–152; c) R. H. E. Hudson, M. J. Damha, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2119–2124; d) M. S. Shchepinov, I. A. Udalova, A. J. Bridgman, E. M. Southern, *Nucleic Acids Res.* **1997**, 25, 4447–4454; e) T. Horn, M. S. Urdea, *Nucleic Acids Res.* **1989**, 17, 6959–6967.
- [8] M. S. Shchepinov, K. U. Mir, J. K. Elder, M. D. Frank-Kamenetskii, E. M. Southern, *Nucleic Acids Res.* **1999**, 27, 3035–3041.
- [9] a) E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, *Nature* **1998**, 391, 775–778; b) S. O. Kelley, J. K. Barton, *Science* **1999**, 283, 375–381.

richten wir über die ersten Aggregate, die ZnF_2 und MeZnF enthalten und in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Obwohl ZnF_2 wegen seiner hohen Gitterenergie und seiner Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht direkt mit Organotitanfluoriden reagiert, ließ es sich, nachdem man es in situ aus Dimethylzink und Trimethylzinnfluorid hergestellt hatte, erfolgreich mit $[\text{Cp}^*\text{TiF}_3]$ **1** ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) ausfällen.^[8] Man erhält $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_8(\text{ZnF}_2)_3]$ **2** in mäßiger Ausbeute. Die Reaktion von **1**, Me_3SnF und ZnMe_2 im Molverhältnis 8:3:6 in Toluol mit nachfolgendem Entfernen von SnMe_4 und dem Lösungsmittel und Umkristallisieren aus Toluol ergab bei 0°C rote Kristalle von **2**. Wenn man **1** mit ZnMe_2 im Molverhältnis 3:1 reagieren ließ, entstand sofort eine rote Lösung und orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_4(\text{MeZnF})_2]$ **3**. Die Reaktion von **1**, ZnMe_2 und Me_3SnF im Molverhältnis von 4:2:2 in Toluol ergab jedoch nur eine Mischung von **2** und **3**. Offensichtlich ist **3** die Zwischenstufe für die Bildung von **2**. Im ersten Schritt der Reaktion wird ein Fluoratom von **1** schnell gegen eine Methylgruppe von ZnMe_2 ausgetauscht, dabei bildet sich **3** und das Nebenprodukt $[\text{Cp}^*\text{TiF}_2\text{Me}]$. Anschließend können die verbleibenden Methylgruppen am Zinkatom in **3** leicht durch Me_3SnF ausgetauscht werden, und es entsteht **2** (Schema 1).



Schema 1.

Die Verbindungen **2** und **3** sind in Toluol und Trichlormethan löslich, allerdings nur wenig löslich in Benzol und *n*-Hexan. Die Schmelzpunkte sowohl von **2** (155°C) als auch **3** (121°C) sind niedriger als die der Ausgangsverbindung **1** (189°C). In der Gasphase beobachtete man massenspektrometrisch (m/z 240) nur das Ion $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)]^+$ sowohl für **2** als auch für **3**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sieht man sieben Protonensignale für **2** ($\delta = 2.07$ – 2.13 (Cp^*)) und zwei Signale für **3** ($\delta = 1.95$ (Cp^* , breit), -0.71 (MeZn)). Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von **2** in C_7D_8 zeigt sieben Signale für die endständigen Fluoratome (Ti-F_1) von $\delta = 371.1$ bis 305.8 und 13 Signale für die Brückenfluoratome ($\text{Ti-F}_b\text{-Ti}$ und $\text{Ti-F}_b\text{-Zn}$) von $\delta = 178.1$ bis 49.9, während man im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von **3** in C_6D_6 vier Signale für die Fluoratome findet ($\delta = 121.8$ (TiF , breit), 83.8 ($\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Ti}$), -20.0 ($\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Zn}$), -40.0 ($\text{Ti}(\mu_3\text{-F})\text{Zn}$)). Den $^{19}\text{F-NMR}$ -Daten nach stimmt die Struktur von **2** und **3** in Lösung mit derjenigen im festen Zustand überein.

Die Strukturen von **2** und **3** sind durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert worden. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen den zentralen anorganischen Kern von **2** und die Molekülstruktur von **3**. Die Verbindungen **2**^[9a] und **3**^[9b] kristallisieren in der triklinen bzw. monoklinen Raumgruppe

Organotitanfluoride als Matrix zum Abfangen von molekularem ZnF_2 und MeZnF^{**}

Peihua Yu, Peter Müller, Herbert W. Roesky,*
Mathias Noltemeyer, Alojz Demsar und Isabel Usón

Professor Marianne Baudler gewidmet

Die Kenntnis der Herstellung von Einkristallen aus Lösung steckt immer noch in den Kinderschuhen. Dabei ist gerade diese Hürde oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Weiterentwicklung der Forschung. Unser Interesse richtete sich daher auf das Verhalten von molekularen Feststoffen. Eine wichtige Strategie bei unseren Untersuchungen ist die Einbeziehung des HSAB-Konzepts von Pearson.^[1] Gerade in den letzten Jahren sind die Organometallfluoride von Metallen der Gruppe 4 sehr intensiv als Komplexierungsreagentien für in organischen Lösungsmitteln unlösliche anorganische Stoffe wie LiF , NaF , MgF_2 , CaF_2 und Li_2O verwendet worden. Diese Kombination ergibt in organischen Lösungsmitteln lösliche Feststoffe, bei denen nicht nur die harten Kationen der Gruppe 4, sondern auch die der Alkali- und der Erdalkalimetalle an die harte Base Fluorid gebunden sind.^[2–7] Bisher ist noch nicht bekannt, ob die Organometallfluoride von Metallen der Gruppe 4 auch die in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Übergangsmetallfluoride komplexieren, in denen weiche Säuren als Kationen vorliegen. Hier be-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. P. Yu, Dipl.-Chem. P. Müller, Dr. M. Noltemeyer, Dr. A. Demsar, Dr. I. Usón
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Witco GmbH unterstützt.

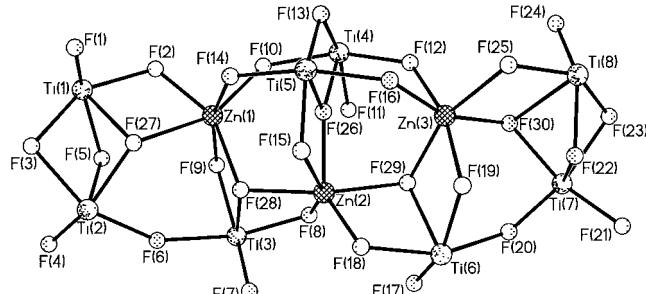


Abbildung 1. Struktur des anorganischen Kerns von **2** im Kristall. Zur besseren Übersicht sind die Cp^* -Gruppen am Titanatom nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Ti-F_t 1.836* (1.823–1.849), Ti-F_b 2.034* (1.912–2.317), Zn-F 2.047* (1.924–2.260), Ti(1)-F(2) 1.912, Ti(1)-F(3) 2.008, Ti(1)-F(5) 1.973, Ti(1)-F(27) 2.257, Ti(2)-F(27) 2.027(2), Ti(3)-F(28) 2.139, Ti(4)-F(26) 2.120, Ti(5)-F(26) 2.132, Ti(6)-F(29) 2.152, Ti(7)-F(30) 2.030, Ti(8)-F(30) 2.317. Die mit * markierten Werte sind Durchschnittswerte.

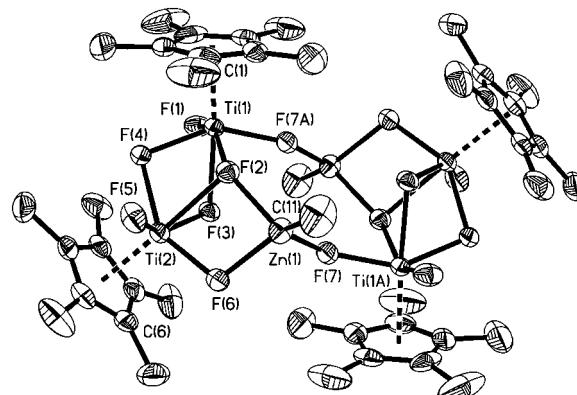


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ti(1)-F(1) 1.820, Ti(2)-F(5) 1.823, Ti(1)-F(7A) 1.925, Ti(1)-F(4) 2.008, Ti(1)-F(2) 2.035, Ti(1)-F(3) 2.160, Ti(2)-F(6) 1.934, Ti(2)-F(4) 2.007, Ti(2)-F(3) 1.951, Ti(2)-F(2) 2.302, Zn(1)-F(7) 1.973, Zn(1)-F(6) 2.053, Zn(1)-F(2) 2.035, Zn(1)-C(11) 1.937; F(1)-Ti(1)-F(7A) 93.88, F(1)-Ti(1)-F(4) 92.47, F(4)-Ti(1)-F(7A) 148.24, F(1)-Ti(1)-F(2) 149.28, F(2)-Ti(1)-F(7A) 83.48, F(1)-Ti(1)-F(3) 80.25, F(5)-Ti(2)-F(3) 145.27, F(5)-Ti(2)-F(6) 89.74, F(5)-Ti(2)-F(4) 87.16, F(4)-Ti(2)-F(6) 143.59, F(3)-Ti(2)-F(6) 88.10, F(2)-Zn(1)-F(6) 77.97, F(2)-Zn(1)-F(7) 105.92, F(7)-Zn(1)-F(6) 89.54, Ti(2)-F(6)-Zn(1) 109.96, Ti(1)-F(2)-Zn(1) 143.97, Ti(1)-F(4)-Ti(2) 99.84, Ti(1A)-F(7)-Zn(1) 141.18, C(11)-Zn(1)-F(2) 118.32, C(11)-Zn(1)-F(6) 136.92, C(11)-Zn(1)-F(7) 119.14.

$P\bar{1}$ bzw. $P2_1/n$. In **2** existiert eine Pseudo-Spiegelebene, die durch die Atome Ti(4) , Ti(5) , F(11) , F(13) , F(26) , F(15) und Zn(2) geht (durchschnittliche Abweichung von der Ebene 0.0179 \AA), aber die sieben endständigen Fluoratome ausschließt (F(1) , F(4) , F(7) , F(17) , F(21) , F(24)) und dreizehn verbrückende Fluoratome enthält. Das vollständige Molekül **2** ist asymmetrisch angeordnet. Acht $[\text{Cp}^*\text{TiF}_3]$ -Moleküle schließen drei ZnF_2 -Moleküle völlig ein, und zwar so, daß jedes Titanatom an fünf Fluoratome und eine Cp^* -Gruppe koordiniert ist, wobei eine verzerrte oktaedrische Struktur entsteht. Außer Ti(5) hat jedes Titanatom ein endständiges Fluoratom. Außerdem ist jedes Zinkatom in **2** an sechs Fluoratome koordiniert, was eine verzerrte oktaedrische Struktur ergibt. Diese Anordnung läßt sich sehr gut mit der Rutilstruktur von ZnF_2 vergleichen.^[10] Die Molekülstruktur von **3** läßt den dimeren Charakter der $[(\text{Cp}^*\text{TiF})_2(\mu\text{-F})_4(\mu_3\text{-F})(\text{ZnMe})]$ -Einheiten erkennen, die durch zwei $\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Zn}$ -

Brücken verbunden sind. Daher ist **3** ein zentrosymmetrisches Molekül mit einem Inversionszentrum im Mittelpunkt des achtgliedrigen $\text{Ti}_2\text{F}_4\text{Zn}_2$ -Rings. Die verzerrte tetraedrische Umgebung des Zinkatoms in **3** unterscheidet sich stark von der in **2**. Die Koordinationssphäre am Zinkatom wird von drei der Brückenfluoratome und einer Methylgruppe gebildet. Die Titanatome in **3** sind dagegen ähnlich wie die in **2** gebunden. Sie sind an fünf Fluoratome und einen Cp^* -Liganden koordiniert und bilden damit eine verzerrte oktaedrische Anordnung. Die durchschnittlichen endständigen Ti-F_t -Bindungslängen (1.84 \AA für **2** und 1.82 \AA für **3**) sind kürzer als die Ti-F_b -Brückenabstände (2.10 \AA für **2** und 2.04 \AA für **3**), wobei die durchschnittlichen μ_3 -verbrückenden $\text{Ti}(\mu_3\text{-F}_b)$ -Abstände (2.17 \AA für **2** und 2.15 \AA für **3**) etwas länger sind als die μ -verbrückenden $\text{Ti}(\mu\text{-F}_b)$ -Abstände (2.07 \AA und 2.00 \AA jeweils für **2** und **3**). Die durchschnittlichen Zn-F_b -Bindungslängen (2.05 \AA und 2.02 \AA jeweils für **2** und **3**) sind mit denen in $\text{Ca}[\text{ZnF}_4]$ vergleichbar (Zn-F 1.93 \AA).^[11]

Wir haben hiermit erstmals gezeigt, daß ZnF_2 und MeZnF als molekulare Festkörper abgefangen werden können. In Verbindung **2** sind die Zinkatome von sechs Fluoratomen umgeben, vergleichbar der Struktur von ZnF_2 im festen Zustand. Außerdem wurde zum ersten Mal das kleine Molekül MeZnF isoliert und als Addukt charakterisiert.

Experimentelles

2: Zu einer Mischung aus **1** (0.65 g, 2.7 mmol) und Me_2SnF (0.37 g, 2 mmol), suspendiert in Toluol (40 mL), wurde bei Raumtemperatur ZnMe_2 (0.5 mL, 1 mmol, 2.0 M Lösung in Toluol) mit einer Spritze zugeführt. Die hellrote Lösung wurde über Nacht gerührt, bis alle festen Stoffe in Lösung gingen. Im Vakuum wurden alle flüchtigen Stoffe entfernt und der Rückstand in Toluol (15 mL) bei Raumtemperatur umkristallisiert. Es entstanden rote Kristalle der Verbindung **2**, isoliert bei 0 °C, in 40% Ausbeute bezogen auf **1** (0.30 g). Schmp. 154–156 °C; EI-MS: m/z (%): 240 (30) [Cp^*TiF_3], 135 (100) [Cp^*]; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): δ = 2.07, 2.08, 2.09, 2.10, 2.11, 2.12, 2.13 (Cp^*); $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): δ = 371.1, 370.1, 353.6, 349.3, 326.5, 313.8, 306.1 (Ti-F_t), 188.7, 169.2, 149.2, 143.8, 140.1, 138.3, 131.2, 120.6, 115.8, 108.4, 103.7, 73.4, 49.9 ($\text{Ti-F}_b\text{-Ti}$, $\text{Ti-F}_b\text{-Zn}$); Elementaranalyse für $\text{C}_{80}\text{H}_{120}\text{F}_{30}\text{Ti}_8\text{Zn}_3$: ber.: C 43.0, H 5.4, F 25.6; gef.: C 43.3, H 5.8, F 26.0.

3: Zu einer Lösung von **1** (0.72 g, 3 mmol) in Toluol (20 mL) wurde ZnMe_2 (0.5 mL, 1 mmol, 2.0 M in Toluol) bei Raumtemperatur mit einer Spritze zugeführt, danach wurde 12 h gerührt. Die Farbe wechselte von Orange nach Hellrot. Nachdem das Lösungsmittel entfernt und die Lösung mehrere Tage bei –20 °C stehengelassen worden war, konnten rote Kristalle von **3** in 30 % Ausbeute bezogen auf **1** (0.18 g) isoliert werden. Schmp. 120–122 °C; EI-MS: m/z (%): 240 (40) [Cp^*TiF_3], 135 (100) [Cp^*]; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): δ = 1.98 (s, 60 H, Cp^*), –0.71 (s, 6 H, ZnMe); $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): δ = 121.8 (s, 4 F, Ti-F_t), 83.8 (s, 4 F, $\text{Ti-F}_b\text{-Ti}$), –20 (s, 4 F, $\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Zn}$), –40.0 (s, 2 F, $\text{Ti}(\mu_3\text{-F})\text{Zn}$); Elementaranalyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{F}_{14}\text{Ti}_4\text{Zn}_2$: ber.: C 43.5, H 5.7, F 23.0; gef.: C 43.7, H 5.6, F 22.8.

Eingegangen am 4. Juni 1999 [Z 13516]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3319–3321

Stichwörter: Fluoride • Lewis-Säuren • Titan • Zink

[1] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533; b) R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403.

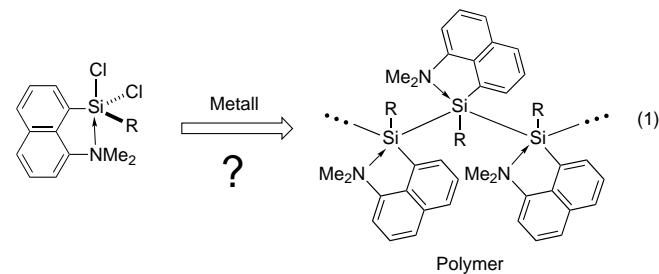
[2] a) E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425; b) M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 943.

- [3] A. Demsar, A. Pevec, L. Golic, S. Petricek, A. Petric, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **1998**, 1029.
- [4] F.-Q. Liu, A. Kuhn, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 555.
- [5] F.-Q. Liu, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1872.
- [6] A. Pevec, A. Demsar, V. Gramlich, S. Petricek, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2215.
- [7] A. Künzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2145.
- [8] A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, *13*, 1251.
- [9] Kristallstrukturanalysen: a) **2**:^[9c] $C_{80}H_{120}F_{30}Ti_8Zn_3 \cdot 2C_7H_8 \cdot 0.5C_6H_6$, $M_r = 2230.95 + 2 \times 92.14 + 0.5 \times 78.11$, Kristallgröße: $0.50 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.260(3)$, $b = 14.217(3)$, $c = 28.568(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.39(3)$, $\beta = 83.31(3)$, $\gamma = 86.06(3)^\circ$, $V = 5305.1(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.537 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 2514$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 133 \text{ K}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 1.327 \text{ mm}^{-1}$. Der Kristall wurde auf einer Glasfaser montiert und schockgefroren.^[12] Die Datensammlungen erfolgten auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer, verbunden mit einem Siemens-CCD-Flächenzähler, bei $133(2) \text{ K}$, mit Graphit-monochromatisierter Mo_K -Strahlung ($\lambda = 0.71073$), unter Ausführung von φ - und ω -Scans. 52524 gemessene Reflexe, davon 14965 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0441$). Daten/Restraints/Parameter: 14965/4589/1297, Bereich: $2.15 \leq \theta \leq 23.26^\circ$. Abschließende R -Werte: $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.0379$, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2} = 0.0814$ für Daten mit $I > 2\sigma(I)$ und $R_1 = 0.0528$, $wR_2 = 0.0887$ für alle Daten; $\text{GOF} = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (n - p)]^{1/2} = 1.069$; max./min. Restelektronendichte $0.610 / -0.396 \text{ e \AA}^{-3}$. b) **3**:^[9c] $C_{42}H_{66}F_{14}Ti_4Zn_2 \cdot C_7H_8$, $M_r = 1251.42$, Kristallgröße: $0.70 \times 0.60 \times 0.50 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.7634(10)$, $b = 20.654(3)$, $c = 13.636(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94.457(11)^\circ$, $V = 2741.5(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.516 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1284$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 153 \text{ K}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 1.495 \text{ mm}^{-1}$. Die Datensammlung wurde durchgeführt auf einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer bei $153(2) \text{ K}$ mit Mo_K -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) unter Ausführung von $2\theta/\omega$ -Scans. 9538 gemessene Reflexe, davon 4776 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0316$). Daten/Restraints/Parameter: 4768/0/340, Bereich: $3.59 \leq \theta \leq 24.93^\circ$. Abschließende R -Werte: $R_1 = 0.0314$, $wR_2 = 0.0819$ für Daten mit $I > 2\sigma(I)$ und $R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.0905$ für alle Daten; $\text{GOF} = 1.042$; max./min. Restelektronendichte $0.410 / -0.309 \text{ e \AA}^{-3}$. c) Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97^[13] gelöst und gegen F^2 für alle Daten in einem Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren mit dem Programm SHELXL-97 verfeinert.^[14] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden dem Modell auf geometrisch berechneten Positionen hinzugefügt und mit Hilfe des Reitermodells verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-125050 (**2**) und CCDC-125051 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] J. W. Stout, S. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5279.
- [11] H. G. von Schnering, D. Vu, K. Peters, *Z. Kristallogr.* **1983**, *165*, 305.
- [12] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.

Reaktionen von hyperkoordinierten 8-(Dimethylamino)-1-naphthyl-substituierten Dichlorsilanen mit Magnesium: Bildung des 1,2-Disilaacenaphthengerüsts**

Kohei Tamao,* Masahiro Asahara, Tomoyuki Saeki und Akio Toshimitsu*

Vor kurzem berichteten wir darüber, daß bei der reduktiven Kupplung eines fünffach koordinierten Monochlorsilans, das eine 8-(Dimethylamino)-1-naphthylgruppe trägt, mit Magnesium eine Si-Si-Bindung geknüpft wird; diese Reaktion bot eine neue Methode zur direkten Verknüpfung pseudo-fünffach koordinierter Siliciumatome.^[1] Wir nahmen an, daß eine ähnliche Magnesium-Reduktion eines fünffach koordinierten Dichlorsilans mit derselben Aminonaphthylgruppe zu Polysilanen mit ausschließlich fünffach koordinierten Siliciumatomen führen würde [Gl. (1)].^[2] Entgegen unseren Erwartungen lieferte die Reaktion jedoch keine Polysilane, sondern



ausschließlich ein dimeres Produkt mit einem 1,2-Disilaacenaphthengerüst, das durch Bildung je einer Si-Si- und einer Si-C-Bindung sowie Wanderung einer Aminogruppe vom Naphthylkohlenstoffatom zu einem Siliciumatom gebildet wurde (Schema 1).

Das fünffach koordinierte, eine 8-(Dimethylamino)-1-naphthylgruppe tragende Dichlorsilan **1** wurde mit zwei Moläquivalenten Magnesium umgesetzt. Nach Abbrechen der Reaktion durch Zugabe von 2-Propanol wurde das nur eine 8-(Dimethylamino)-1-naphthylgruppe tragende Dimerisierungsprodukt **2** als Stereoisomerenmischung erhalten (*cis:trans* = 2:1). Die Struktur dieses unerwarteten Produkts wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von *cis*-**2** (Abbildung 1)^[4a] sowie durch ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-spektroskopische Untersuchung beider Isomere bestätigt. Bemerkenswerterweise ist die Koordinationszahl eines der beiden Siliciumatome von 5 auf 4 verringert.

Das zwei 8-(Dimethylamino)-1-naphthylgruppen tragende sechsfach koordinierte Dichlorsilan **3** reagierte ebenfalls mit Magnesium und lieferte nach Aufarbeitung mit 2-Propanol als

[*] Prof. Dr. K. Tamao, Dr. A. Toshimitsu, Dr. M. Asahara, T. Saeki
Institute for Chemical Research, Kyoto University
Uji, Kyoto, 611-0011 (Japan)
Fax: (+81) 774-38-3186
E-mail: tamao@scl.kyoto-u.ac.jp
akiot@scl.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur im Rahmen des Schwerpunktfor schungsgebiets „The Chemistry of Inter-element Linkage“ (No. 09239103) gefördert.