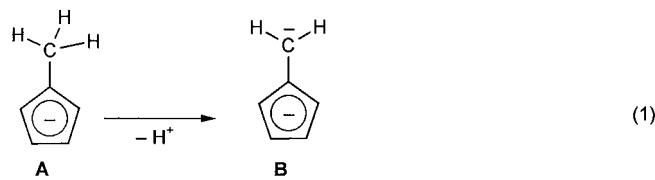


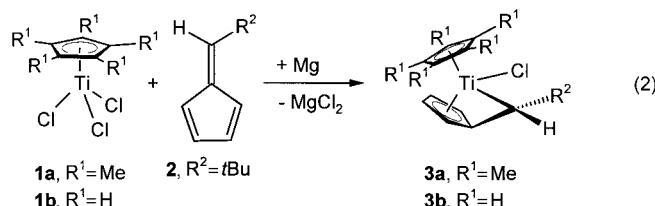
Abbildung 6 gezeigte Struktur. Die Phenylringe von **1Ph(D2)** liegen in der Molekülebene. Die berechnete Struktur, bei der die Phenylringe von **1Ph(D2)** um 90° gedreht sind, liegt 8.2 kcal mol⁻¹ höher als die planare Form.

- [18] R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, *19*, 2724.
- [19] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [20] M. Lewerenz, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Mol. Phys.* **1983**, *49*, 1.
- [21] Anmerkung bei der Korrektur (25. April 2001): Nach Einreichen dieser Arbeit erschien eine wichtige theoretische Arbeit über Si–Si-Dreifachbindungen: K. Kobayashi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 234.



Deprotonierung eines Cyclopentadienylrestes unter Bildung eines Fulvendianions.^[7]

Nachfolgend berichten wir erstmalig über die direkte Komplexierung von Fulvenen an Titan(II)-Fragmenten.^[8] Setzt man die Cyclopentadienyltitantrihalogenide $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ **1a** ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) und $[\text{Cp}\text{TiCl}_3]$ **1b** ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) mit Magnesium in THF als Lösungsmittel und 6-*tert*-Butylfulven **2** im Molverhältnis (1:1:1) um, so tritt bereits nach einer Stunde ein Farbwechsel von Rot (**1a**) bzw. Gelb (**1b**) nach intensiv Grün auf [Gl. (2)]. Nach dem Abtrennen vom gebildeten



Magnesiumchlorid und Kristallisation aus *n*-Pentan lassen sich die hoch diastereoselektiv (*de* > 98 %) gebildeten Komplexe **3a** und **3b** in Form dunkelgrüner, nadelförmiger Kristalle isolieren.

Die Strukturen von **3a** und **3b** wurden durch Röntgenstrukturuntersuchungen belegt.^[9] In Abbildung 1 ist beispielgebend die Struktur von **3a** wiedergegeben.^[10] Für **3b** wurden ähnliche strukturelle Verhältnisse gefunden, weshalb beide Verbindungen gemeinsam diskutiert werden.

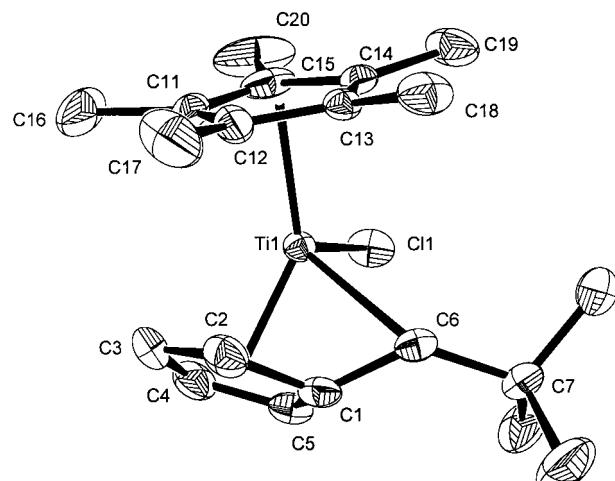


Abbildung 1. Struktur von **3a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (Werte für **3b** in Klammern): Ti-C1 2.151(2) (2.155(2)), Ti-C6 2.355(2) (2.367(2)), Ti-C2 2.279(2) (2.286(2)), Ti-C5 2.293(2) (2.291(2)), Ti-C3 2.446(3) (2.443(2)), Ti-C4 2.452(2) (2.446(2)), Ti-Cl 2.355(1) (2.354(1)), Ti-Ct2 1.993(2) (1.991(2)), Ti-Ct1 2.062(2) (2.045(2)), C1-C6 1.432(3) (1.434(3)), C1-C2 1.431(4) (1.443(3)), C1-C5 1.440(3) (1.440(3)), C2-C3 1.401(4) (1.395(3)), C4-C5 1.394(4) (1.400(3)), C3-C4 1.395(4) (1.405(3)), Ct1-Ti-Ct2 136.8 (138.3)) (Ct1 = Schwerpunkt C11 – C15, Ct2 = Schwerpunkt C1 – C5).

Ein neuartiger Zugang zu Fulvenkomplexen des Titans – diastereoselektive Komplexierung von Pentafulvenen an Cyclopentadienyltitan-Fragmente**

Rüdiger Beckhaus,* Arne Lützen, Detlev Haase, Wolfgang Saak, Jörg Stroot, Sigurd Becke und Jürgen Heinrichs

Metallocenverbindungen bestimmen weite Bereiche der metallorganischen Chemie.^[1] Insbesondere die gewinkelten Dicyclopentadienylderivate der Metalle der Titangruppe haben große Bedeutung für die Gewinnung von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation erlangt.^[2] Schon früh wurde festgestellt, dass alkylsubstituierte Liganden wie $\text{C}_5\text{Me}_x\text{H}_{5-x}$ ($x = 1-5$) bei thermischer Belastung spontan C-H-Aktivierungen unter Bildung von Fulvenkomplexen unterliegen.^[3] In jüngster Zeit erlangten diese so genannten „Tuck-in“-Komplexe sowohl hinsichtlich ihrer Koordinationschemie^[3d, 4, 5] als auch ihrer katalytischen Eigenschaften großes Interesse.^[6] Formal entspricht die Umwandlung **A** → **B** [Gl. (1)] der

[*] Prof. Dr. R. Beckhaus, Dr. A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot
Fachbereich Chemie
Universität Oldenburg
Postfach 2503, 26111 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3581
E-mail: ruediger.beckhaus@uni-oldenburg.de

Dr. S. Becke
Bayer AG
ZSB Zentrale Forschung
Materialforschung
Gebäude Q 18, 51368 Leverkusen (Deutschland)

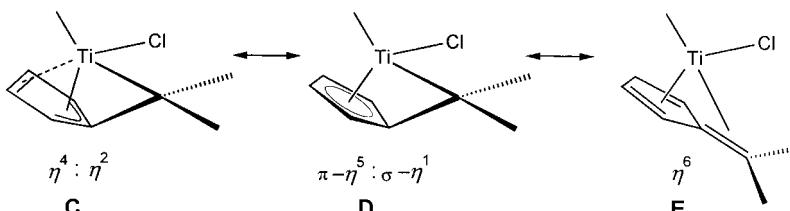
Dr. J. Heinrichs
Condea Chemie GmbH
Römerstraße 733, 47443 Moers (Deutschland)

[**] Fulvenkomplexe elektronenärmer Übergangsmetalle, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Bayer AG, Leverkusen (J.H.), vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (J.S., 03C0276G/4), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Karl-Ziegler-Stiftung der GDCh gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Das koordinierte Fulven kann allgemein als neutraler, olefinischer (**E**, Ti^{II} -Komplex) oder dianionischer Ligand (**C**, Ti^{IV} -Komplex) aufgefasst werden (Schema 1).

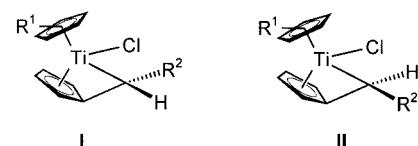
Im Vergleich zu klassischen $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ti}]$ -Derivaten, ist die Normale vom Metallzentrum auf die C1-C5-Ebene in **3a** und **3b** um 0.32 bzw. 0.31 Å aus dem Schwerpunkt der Ringatome



Schema 1. Koordinationsformen von Fulvenliganden.

in Richtung C1 verschoben. Demzufolge sind die Abstände Ti-C3 und Ti-C4 deutlich länger als die restlichen Ti-C-Bindungen. Die gleichzeitige Verkürzung der Bindung C3-C4 (1.395(4) (**3a**), 1.405(3) Å (**3b**)) gegenüber der in freien Fulvenen (1.476,^[11a] 1.462(9) Å^[11b]) ist ein Indiz für eine trimethylenmethanartige $\eta^4:\eta^2$ -Koordination (**C**), wie sie für Fulvenkomplexe mit Ansa-Struktur beschrieben wird.^[4b, 12] Die Abwinkelung ϑ der Bindung C1-C6 aus der Ebene C1-C5 in **3a** und **3b** (35.6°) liegt im Erwartungsbereich dieser Verbindungsklasse (35(1)°^[5]). Der Abstand Ti-C6 (2.355(2) (**3a**), 2.367(2) Å (**3b**)) ist länger als der in exocyclically unsubstituierten Fulvenkomplexen (2.281(14) Å^[5]). Die NMR-Daten belegen die Integrität der Verbindungen **3a** und **3b** in Lösung. Die Protonensignale in **3a** und **3b** sind gegenüber denen von **2** hochfeldverschoben, wobei große Differenzen in der einzelnen Signallagen der Fulvenringprotonen zu verzeichnen sind.^[10] Das H6-Signal erfährt die stärkste Verschiebung ($\delta = 6.18$ (**2**), 1.68 (**3a**), 2.04 (**3b**)) entsprechend der für **C** und **D** anzunehmenden $\text{C}_{\text{sp}^2} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^3}$ -Umhybridisierung. Anhaltspunkte für das Mesomer **E** lassen sich aus der für Olefine typischen C-H-Kopplungskonstante des Henkelkohlenstoffatoms C6 ($J(\text{C},\text{H}) = 149.8$ (**2**), 148.6 (**3a**), 144.0 Hz (**3b**)) sowie aus den UV/Vis-Spektren ableiten. So resultiert die grüne Farbe von **3a** und **3b** aus einer schwachen Absorption ($\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 670$ (150) (**3a**), 665 nm (150) (**3b**)), die wahrscheinlich durch d-d-Übergänge hervorgerufen wird. Damit verbleibt Elektronendichte am Titanzentrum, was einer niedrigeren Oxidationsstufe entspricht.

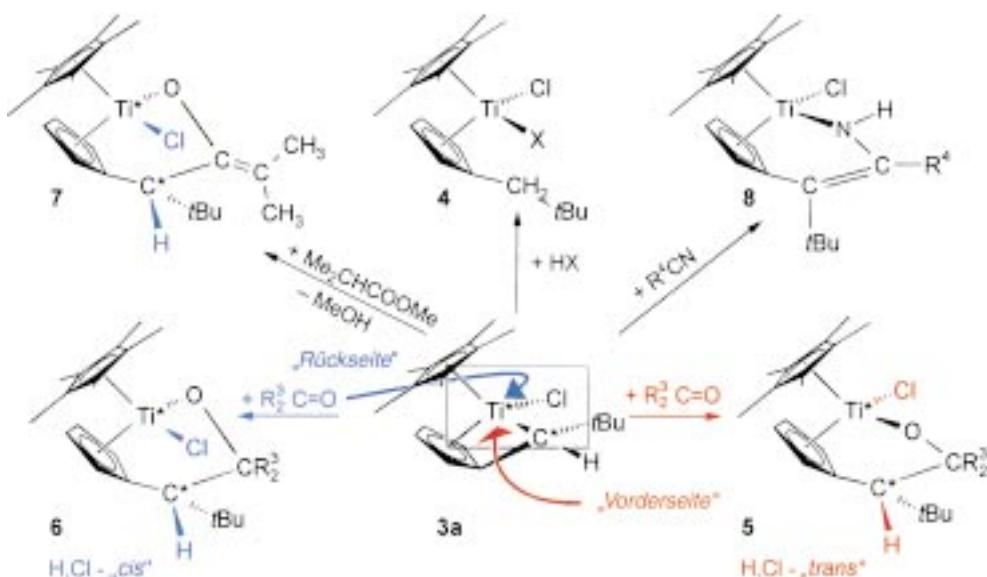
Die hohe Diastereoselektivität der Bildung von **3a** und **3b** liegt im vergleichsweise hohen Energieunterschied der Diastereomerenpaare **I** und **II** begründet (Schema 2).^[16] So ist laut Dichtefunktionalrechnungen mit dem B3LYP-Funktional für **3a** ($\text{R}^1 =$



Schema 2. Die Diastereomerenpaare **I** und **II**.

$\text{Me}, \text{R}^2 = \text{tBu}$) das Diastereomer **I** gegenüber **II** um 29.1 kcal mol⁻¹ bevorzugt. Dieser Energieunterschied sinkt bei abnehmendem sterischen Anspruch der Fulvensubstituenten. So ergibt sich für $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ eine Differenz von 4.5 kcal mol⁻¹. Dieses entspricht den experimentellen Befunden für die Synthese verschieden substituierter $[(\text{C}_5\text{R}_3^1)(\text{C}_5\text{H}_4 = \text{CR}^2\text{H})\text{TiCl}]$ -Komplexe: $de = 98\%$ ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{iPr}$), 49 % ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}$), 81 % ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{iPr}$).^[17a]

Mit dem beschriebenen dianionischen Charakter des Fulvenliganden geht eine Reaktivitätsumpolung einher, weshalb die C6-Position anders als im freien Fulven elektrophil angegriffen werden kann. Erste Folgereaktionen sind in Schema 3 zusammengestellt.^[17] Mit einfachen Elektrophilen HX (X = OH, Cl, RO) werden gemischt substituierte Titanocenkomplexe **4** gebildet. Insertionsreaktionen mit Ketonen belegen die Seitendifferenzierung im Primärangriff des jeweiligen Substrates (Vorderseiten- bzw. Rückseitenangriff). So werden ausgehend von **3a** in Umsetzungen mit Benzophenonderivaten $\text{R}_3^2\text{C=O}$ ($\text{R}^3 = p\text{-X}\text{C}_6\text{H}_4$; X = H, F, Cl, Br, Me, MeO, Me₂N) die Diastereomere **5** und **6** gebildet. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Anordnung des Fulvenprotons (H6) zum Chloratom bezüglich einer durch die stereogenen Zentren und das O-Atom bestimmten Ebene. Die Diastereomeren trennung gelingt in allen untersuchten Fällen durch selektive Kristallisation, wobei sich **6** als schwerlöslich in *n*-Hexan erweist. Das Verhältnis **5**:**6** lässt sich durch elektronische und sterische Eigenschaften der verwendeten Ketone steuern. Für $\text{R}^3 = p\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$ dominiert die Bildung von **5**, während für $\text{R}^3 = p\text{-FC}_6\text{H}_4$ das *cis*-Isomer **6** bevorzugt



Schema 3. Ausgewählte Folgereaktionen von **3a**.

wird. Im Unterschied zu den verwendeten Benzophenonen, reagiert Campher (sperrige Carbonylverbindung) ausschließlich zu **6**. Mit Isobuttersäuremethylester (verminderte Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffatoms) wird ausschließlich im Sinne eines Rückseitenangriffs nach thermischer Methanolabspaltung das Isomer **7** isoliert. Ähnlich verlaufen auch Insertionsreaktionen mit Nitrilen, die allerdings infolge einer Imin-Enamin-Umlagerung zu **8** ($R^4 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$) reagieren und damit die stereochemische Information verlieren.

Die nach dem vorgestellten Verfahren bequem diastereo-selektiv zugänglichen Fulvenkomplexe des Titans und deren Folgereaktionen haben den Zugang zu substituierten Metalocenderivaten elektronenärmer Übergangsmetalle, insbesondere solchen mit stereochemisch einheitlichen α,π -Ligan- den wesentlich bereichert.

Experimentelles

Allgemeines: Die Verbindungen **3a** und **3b** wurden unter Inertgasatmosphäre (Schlenk-Technik) hergestellt und gehandhabt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.

3a: Zu einem Reaktionsgemisch aus 2.895 g (10 mmol) **1a**^[13] und 0.255 g (10.5 mmol) Mg in 40 mL THF wird eine Lösung von 1.356 g (10.1 mmol) **2**^[14] in 20 mL THF getropft. Nach ca. 1 h findet ein Farbwechsel der Lösung von Rot nach Grün statt. Es wird bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung des Magnesiums gerührt (8 h), anschließend zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 60 mL *n*-Pentan aufgenommen und das gebildete MgCl_2 abfiltriert. Das Filtrat wird auf 10 mL eingeengt und auf -20°C abgekühlt. **3a** wird in Form dunkelgrüner, nadelförmiger Kristalle (2.388 g, 68 %) isoliert. Schmp. 118 °C; ¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 1.15$ (s, 9H; *t*Bu), 1.68 (s, 1H; H6), 1.71 (s, 1H; Cp*), 3.17 (m, 1H; H2), 4.76 (m, 1H; H3), 5.96 (m, 1H; H4), 6.60 (m, 1H; H5); ¹³C-NMR (125 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 13.1$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 33.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 115.7 (C3), 119.2 ($^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 148.6$ Hz, C6), 119.7 (C4), 120.2 (C2), 121.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 126.1 (C5), 129.6 (C1); ^[15]MS (70 eV): *m/z* (%): 352 (6) [M^+], 316 (100) [$M^+ - \text{HCl}$], 218 (32) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{14}$]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2947$, 2903, 2863, 1481, 1452, 1377, 1360, 1248, 1217, 1049, 1024 cm⁻¹; UV/Vis (*n*-Pentan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 670$ nm (150); C,H-Analyse (%): gef.: C 68.57, H 8.03; ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{TiCl}$: C 68.09, H 8.29.

3b: Vorgehensweise analog zur Herstellung von **3a**; aus 2.194 g (10 mmol) [CpTiCl_3]^[13] 0.255 g (10.5 mmol) Mg, 1.356 g (10.5 mmol) **2**^[14] werden 1.362 g (48 %) **3b** erhalten. Schmp. 92 °C; ¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 1.05$ (s, 9H; *t*Bu), 2.04 (s, 1H; H6), 3.25 (m, 1H; H2), 4.80 (m, 1H; H3), 6.17 (m, 1H; H4), 6.61 (m, 1H; H5), 5.84 (s, 5H; C_5H_5); ¹³C-NMR (125 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 32.7$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 111.0 (C_5H_5), 111.4 (C3), 116.5 ($^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 144.0$ Hz, C6), 117.2 (C2), 121.5 (C4), 127.3 (C1), 127.5 (C5); ^[15]MS (70 eV): *m/z* (%): 282 (2) [M^+], 246 (95) [$M^+ - \text{HCl}$], 148 (100) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{14}$]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3102$, 2959, 2905, 2866, 1466, 1454, 1387, 1362, 1252, 1215, 1194, 1159, 1055, 1022 cm⁻¹; UV/VIS (*n*-Pentan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 665$ nm (150); C,H-Analyse (%): gef.: C 63.70, H 7.00; ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{TiCl}$: C 63.74, H 6.78.

Die Folgeprodukte **4**–**8** wurden vollständig spektroskopisch, strukturell sowie durch korrekte Elementaranalysen charakterisiert. Herstellung von **5** und **6**: Zu einer Lösung von 1.764 g (5.0 mmol) **3a** in 20 mL *n*-Hexan gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.911 g (5.0 mmol) Benzophenon (**a**) gelöst in 10 mL *n*-Hexan. Nach 8 h beginnt die Abscheidung von **5a** als gelber, perlmuttartig glänzender Niederschlag. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 60 h isoliert man **5a** durch Filtration und Trocknung (82 %). Das Filtrat liefert nach dem Einengen (10 mL) und Kühlen (-20°C) **6a** (12 %) in Form gelboranger, quaderförmige Kristalle. (Analog konnten weitere Benzophenonderivate umgesetzt werden; Reaktionsbedingungen der Umsetzung mit Campher: 8 d, 60°C).

Eingegangen am 15. November 2000,
veränderte Fassung am 8. März 2001 [Z16114]

- [1] *Metallocenes* (Hrsg.: R. L. Halterman, A. Togni), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [2] a) *Ziegler Catalysts—Recent Scientific Innovations and Technological Improvements* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. Bräntzinger), Springer, Berlin, 1995; b) *Metallocene-based Polyolefins—Preparation, Properties and Technology* (Hrsg.: J. Scheirs, W. Kaminsky), Wiley, Chichester, 2000.
- [3] Ausgewählte Beispiele für Titanfulvenkomplexe $x = 5$ ^[3a–d] $x = 4$ ^[3e] $x = 1$ ^[3f] a) C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 1629–1634; b) G. A. Luijstra, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3361–3367; c) R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 179–190; d) U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 119–129; e) K. Mach, V. Varga, V. Hanus, P. Sedmera, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 87–95; f) G. Erker, U. Korek, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1593–1598.
- [4] a) P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 81–90; b) H. Lee, J. B. Bonanno, T. Hascall, J. Cordaro, J. M. Hahan, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1365–1368; c) P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8313–8323; d) J. J. Eisch, F. A. Owuor, X. Shi, *Organometallics* **1999**, *18*, 1583–1585; e) J. J. Eisch, X. Shi, F. A. Owuor, *Organometallics* **1998**, *17*, 5219–5221; f) G. A. Luijstra, P. H. Brinkmann, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 125–131; g) Y. Sun, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1997**, *16*, 2509–2513.
- [5] J. M. Fischer, W. E. Piers, V. G. Young, Jr., *Organometallics* **1996**, *15*, 2410–2412.
- [6] a) F. T. Edelmann, S. Gießmann, A. Fischer, *Chem. Commun.* **2000**, 2153–2154; b) R. Beckhaus, J. Heinrichs, S. Becke (Bayer AG, Leverkusen), DE-B 19837734, 1998; c) Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649–3657; d) Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5132–5143.
- [7] Das Fulvendianion (Fv) wurde erstmals in Form von Li_2Fv isoliert: T. Matsuo, A. Sekiguchi, M. Ichinohe, K. Ebata, H. Sakurai, *Organometallics* **1998**, *17*, 3143–3145.
- [8] Fulvenkomplexe wurden bereits ausgehend von Titan(0)-aren-Derivaten hergestellt (J. A. Bandy, V. S. B. Metwally, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2037–2049); zur reduktiven Dimerisierung von Fulvenen zu Ansametalloacen siehe Lit. [4e].
- [9] Kristallstrukturdaten von **3a**: STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo_{Ka} -Strahlung), 175 Aufnahmen, ϑ /Aufnahme = 1.2° , $T = 193$ K. Kristallabmessungen $0.77 \times 0.18 \times 0.07$ mm³, $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{CITi}$; $M_r = 352.78$, monoklin, Raumgruppe *C2/c*, $a = 15.9880(14)$, $b = 8.2220(4)$, $c = 28.952(2)$ Å, $V = 3736.8(5)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.254$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.596$ mm⁻¹, $F(000) = 1504$, $\vartheta_{\text{max.}} = 25.97^\circ$. 14604 gemessene Reflexe, 3394 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0438$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben. H6 wurde frei verfeinert. 2539 Reflexe $I > 2\vartheta(I)$ und 203 verfeinerte Parameter, $\text{GOF}(F^2) = 0.991$, endgültige R -Werte: $R_1 = 0.0358$, $wR_2 = 0.0858$, max./min. Restelektronendichte 0.498/–0.299 e Å⁻³. Kristallstrukturdaten von **3b**: STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo_{Ka} -Strahlung), 136 Aufnahmen, ϑ /Aufnahme = 1.4° , $T = 193$ K. Kristallabmessungen $0.31 \times 0.25 \times 0.14$ mm³, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{CITi}$; $M_r = 282.65$, monoklin, Raumgruppe *I2/c*, $a = 14.0197(10)$, $b = 11.8928(6)$, $c = 16.7877(13)$ Å, $V = 2792.5(3)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.345$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.780$ mm⁻¹, $F(000) = 1184$, $\vartheta_{\text{max.}} = 25.94^\circ$. 10130 gemessene Reflexe, 2704 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0462$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben. 1915 Reflexe $I > 2\vartheta(I)$ und 154 verfeinerte Parameter, $\text{GOF}(F^2) = 0.892$, endgültige R -Werte: $R_1 = 0.0291$, $wR_2 = 0.0582$, max./min. Restelektronendichte 0.236/–0.268 e Å⁻³. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-97^[18]) gelöst und gegen F^2 verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-149627 (**3a**) und -149628 (**3b**) 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).
- [10] Für weitere Details siehe Hintergrundinformationen.
- [11] a) $C_5H_4=CH_2$: P. A. Baron, R. D. Brown, F. R. Burden, P. J. Domaille, J. E. Kent, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *43*, 401–410; b) $C_5H_4=CMe_2$: J. F. Chaing, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 261–265.
- [12] Allgemein kann mit $\eta^5 \rightarrow \eta^3 : \eta^2$ -Umlagerungen („ring-slippage“) das Reaktionsverhalten zahlreicher Metallocenkomplexe gut erklärt werden: a) J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307–318; b) H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323–329; c) M. J. Veiros, L. F. Calhorda, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *186*, 37–51.
- [13] G. Hidalgo, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: W. A. Herrmann), Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 95.
- [14] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849–1853.
- [15] Die Signale wurden mittels H,H-COSY-, HMQC-, HMBC-, 2D-NOESY- und sel-1D-NOESY-Spektren zugeordnet, die Nummerierung entspricht der von **3a**.
- [16] G. Frenking, T. Wagener, J. Stroot, R. Beckhaus, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] a) J. Heinrichs, Dissertation, RWTH Aachen, **1999**; b) J. Stroot, Dissertation, Universität Oldenburg, **2001**.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm for Structure Solutions, Universität Göttingen, **1997**.

Herstellung eines Mikrokettengewebes durch gleichzeitige elektrochemische Metallabscheidung auf einer Ebene und mehreren Zylindern**

Hongkai Wu, Sue Whitesides und George M. Whitesides*

In diesem Beitrag berichten wir über eine Methode zur Herstellung komplexer 3D-Mikrostrukturen aus mehreren Untereinheiten. Auf diese separaten Untereinheiten werden Muster aufgebracht und durch eine entsprechende Anordnung dieser Muster kann die Gesamtstruktur zusammengesetzt werden. Die breite Anwendbarkeit dieser Methode wird anhand der Herstellung eines Mikrokettengewebes demonstriert, einer besonderen Struktur, die auch von anderen Arbeitsgruppen untersucht wird.^[1, 2]

Wir zerlegten die in Abbildung 1 gezeigte Struktur (H) in zwei Gruppen von Linien und Kurven: Das eine Muster wurde auf einer Ebene aufgebracht, das andere auf mehrere Zylinder. Bei entsprechender Anordnung ergänzen die

- [*] Prof. G. M. Whitesides, H. Wu
Department of Chemistry and Chemical Biology
Harvard University, Cambridge, MA 02138 (USA)
Fax: (+1) 617-495-9857
E-mail: gwhitesides@gmwgroup.harvard.edu
Prof. S. Whitesides
School of Computer Science, McGill University
3480 University Street #318, Montreal, PQ H3A 2A7 (Kanada)
- [**] G.M.W. und H.W. bedanken sich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die „Defense Advanced Research Projects Agency“ und die „National Science Foundation“ (ECS-9729405). S.W. dankt der NSERC und FCAR für die Unterstützung.

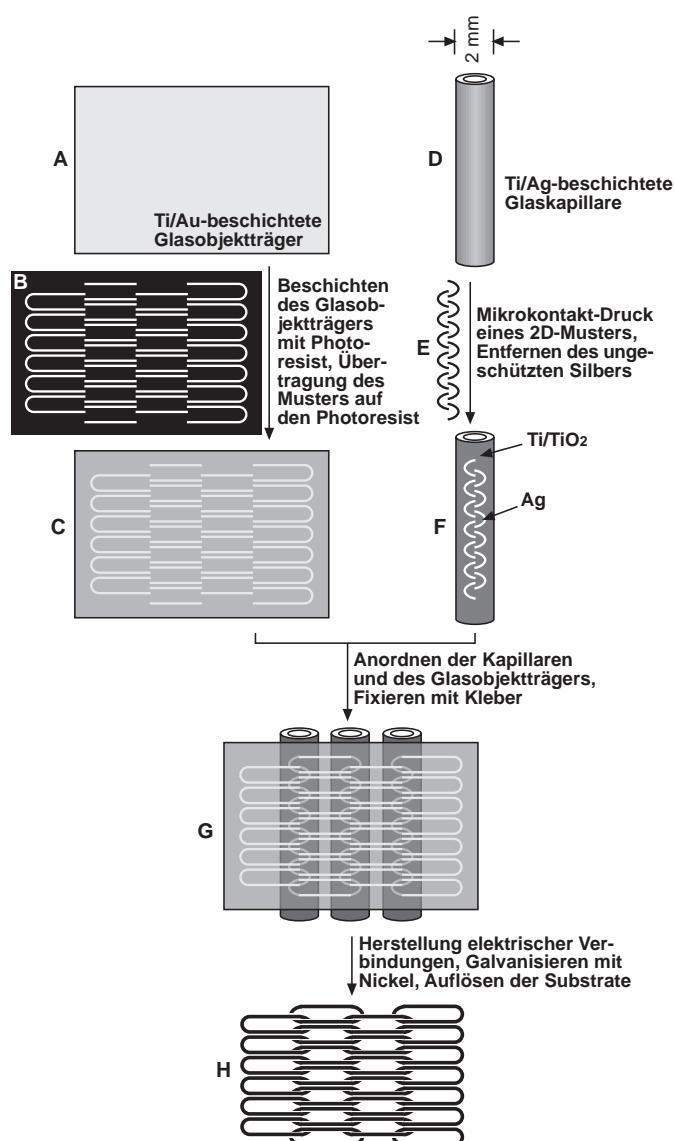


Abbildung 1. Die Herstellung eines Mikrokettengewebes unter Verwendung eines planaren Substrates und mehrerer Zylinder. Der Prozess beginnt mit dem Aufdampfen einer Titan-Adhäsionsschicht sowie einer Goldschicht auf einen Glasobjekträger. Nach dem Beschichten des Glases (A) mit positivem Photoresist, wurde das Muster (B) durch Photolithographie (C) übertragen. Glaskapillaren wurden in einem „ebeam evaporator“ mit Titan und Silber bedampft (D). Mikrokontakt-Drucken von Hexadecanthiol mit einem Polydimethylsiloxanstempel (mit dem Muster E) führte zu einem Mikromuster einer selbstorganisierten Monoschicht auf der Kapillare (F). Die Oberfläche des Titans passiviert an der Luft, und es findet keine Nickelabscheidung am nichtleitenden Ti/TiO₂-Film statt. Objekträger und die Kapillaren werden so angeordnet, dass sich die darauf befindlichen Teilstrukturen zu dem erwünschten Mikrokettengewebe ergänzen (G). Nach der Elektrolyse mit Nickel entstanden die Drähte des Gewebes, und das fertige Mikrokettengewebe wurde vom Substrat abgelöst (H).

Muster auf der Ebene die auf den Zylindern derart, dass sich zwei benachbarte Linien auf der Ebene mit zwei Kurven auf den benachbarten Zylindern zu einem Oval verbanden. Dieses Oval war mit vier weiteren Ovalen verknüpft, sodass in der Gesamtanordnung ein Mikrokettengewebe entstand.

Das 2D-Muster wurde durch Photolithographie auf einen Photoresist übertragen, der auf einen mit Gold bedampften