

als wichtigste Fragmente $\{M-3CO\}^+$ (50), $\{Mn_2L_2Fe\}^+$ (16), $\{MnLFe-28\}^+$ (8), MnL^+ (4), L^+ (12), $(C_2H_5)_2C_2BCH_3^+$ (100).

Der Aufbau des Komplexes (4) wird durch die Röntgen-Strukturanalyse bewiesen^[6]. Beide unabhängigen Moleküle in der triklinen Elementarzelle sind durch ein Inversionszentrum (Fe) charakterisiert; sie unterscheiden sich in der Konformation der Substituenten an den planaren ($\pm 0.01 \cdot 10^{-10}$ m) C_2B_2S -Ringen. Aufgrund des Inversionszentrums haben diese Ringe zueinander transoide Anordnung (vgl. Abb. 1), während sie im vergleichbaren Tripeldecker-Sandwich $(C_2B_2S)_3Co_2$ ^[7] gestaffelt (jeweils um 90° gedreht) angeordnet sind. Die Bindungslängen der bifacial koordinierten Ringatome sind in charakteristischer Weise gegenüber den entsprechenden Abständen in unifacial koordinierten C_2B_2S -Ringen vergrößert^[8] (Durchschnittswerte: B—S 1.928(7), B—C 1.544(9), C—C 1.477(9)). Die Fe—Mn-Abstände betragen 3.408(1) und 3.391(1) 10^{-10} m.

Die erstmals gefundene *trans*-Orientierung benachbarter C_2B_2S -Ringe führen wir auf die Bildung von zwei π^6 -Elektronensystemen im zentralen $(C_2B_2S)_2Fe$ -Sandwich zurück. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in (4) können zwei äquivalente Betrachtungen herangezogen werden. Nach der π^6/d^6-8 -Systematik^[9a] ist (4) das erste Glied der Tetradecker-Familie mit 42–48 Valenzelektronen; es werden vier Ligandenebenen (zwei C_2B_2S -Ringe als π^6 - und zwei $(CO)_3$ -Gruppen als σ^6 -Elektronendonoren) durch drei d^6 -Metallionen zusammengehalten. Nach der *closo*-Systematik^[9b] läßt sich (4) als Doppelcluster aus zwei pentagonalen Bipyramiden mit gemeinsamer Fe-Spitze auffassen; für den Zusammenhalt der C_2B_2SMnFe -Cluster sind $2n+2=16$ Gerüstelektronen notwendig, die von C(2×3), B(2×2), S(4), Mn(1) und Fe(1) geliefert werden.

Arbeitsvorschrift

0.85 g (5.12 mmol) (1), 1.49 g (3.84 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ und 1.35 g (3.84 mmol) $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ in 20 ml Mesitylen werden 0.5 h unter N_2 auf 165°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Hexan aufgenommen und über trockenes Silicagel (Woelm 100–200) chromatographiert. Die erste Zone enthält $Mn_2(CO)_{10}$ und wenig $[(CO)_3Mn \cdot (1) \cdot Mn(CO)_3]$, die folgende 0.82 g grünes (2) (beste Ausbeute bei analogen Umsetzungen 37%).

0.25 g (0.58 mmol) (2) und 0.25 g (1.87 mmol) $AlCl_3$ werden in 20 ml Benzol 0.5 h unter N_2 bei 90°C gerührt, wobei rot-violettes (3) ausfällt (0.26 g, 74%). Durch Erhitzen von 0.2 g (0.33 mmol) (3) auf 140–160°C/0.1 Torr erhält man ein gelbbraunes Sublimat, das aus CS_2 orange-rote Kristalle liefert, Ausbeute 3 mg (2.7%).

Eingegangen am 25. April 1978 [Z 991]

- [1] 1. Mitteilung über Tetradecker-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] a) H. Werner, Angew. Chem. 89, 1 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 1 (1977); b) D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc. 95, 3046 (1973).
- [3] W. Siebert, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 597 (1977); W. Siebert, M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 895 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 857 (1977).
- [4] a) W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, Chem. Ber. 111, 823 (1978); b) W. Siebert, K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 434 (1976).
- [5] W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, Inorg. Chem. 15, 1343 (1976).
- [6] Kristalldaten: $a=9.679(2)$, $b=12.286(2)$, $c=13.364(3)$ (alle Angaben in 10^{-10} m), $\alpha=113.38(2)$, $\beta=97.61(2)$, $\gamma=80.08(1)^\circ$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$, $d_{\text{ber}}=1.539 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 4986 Reflexe, davon 1150 unbeobachtet; $R=0.046$.
- [7] C. Krüger, J. C. Sekutowski, unveröffentlicht.
- [8] W. Siebert, T. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann, C. Krüger, Angew. Chem. 88, 850 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 779 (1976);

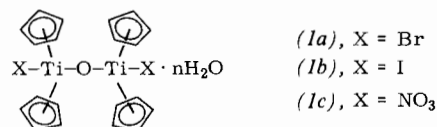
W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 131, 1 (1977).

- [9] a) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976); b) K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1 (1976).

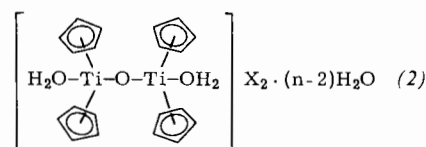
Ein Organometallkomplex mit koordinativ gebundenem Wasser: $[\{(\eta-C_5H_5)_2Ti(H_2O)\}_2O]S_2O_6^{[**]}$

Von Ulf Thewalt und Gerhard Schleußner^[*]

Dichlorobis(η -cyclopentadienyl)titan spielt aufgrund seiner Stabilität und der Vielfalt möglicher Reaktionen, bei denen die $(C_5H_5)_2Ti$ -Gruppe erhalten bleibt, eine zentrale Rolle in der Organotitanchemie^[1]. Bei den Umsetzungen mit NaX (X=Br, I, NO_3) in wäßriger Lösung entstehen zweikernige, als (1) formulierte Komplexe^[2].

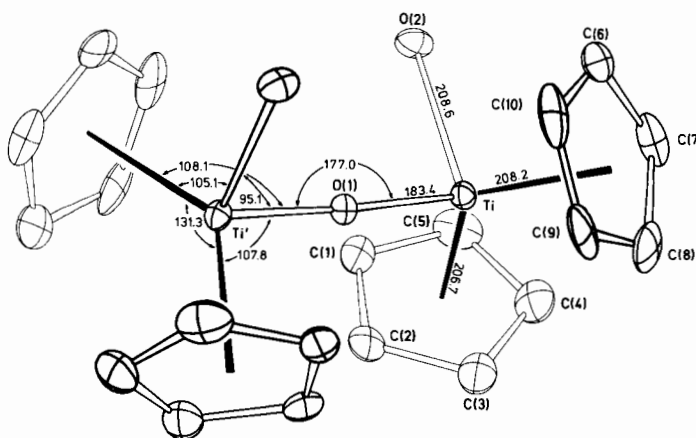


Für den Fall, daß wie in (1c) X ein Oxoanion ist, sollte aber auch eine Struktur des Typs (2) in Frage kommen, wobei X und H_2O ihre Funktion als Liganden innerer bzw. äußerer Sphäre vertauscht haben.



Metallorganische Verbindungen, die nebeneinander $\eta-C_5H_5$ - und H_2O -Liganden enthalten, sind – abgesehen von postulierten oder unvollständig charakterisierten Spezies – unseres Wissens bisher nicht bekannt.

Wir haben nun durch Röntgen-Strukturanalyse an dem Salz (2a) mit $2X$ =Dithionat und $n=2$ gefunden, daß dieser Komplex tatsächlich entsprechend Formel (2) aufgebaut ist.



Die Verbindung (2a) kann leicht aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ in Wasser dargestellt werden^[3]. Sie bildet harte, luftbeständige, orangefarbene, kurzprismatisch geformte orthorhombische Kristalle^[4]. Wie in $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ^[5] sind die Ti-Zentren pseudotetraedrisch von vier Liganden umgeben. Eine Koordinationsstelle pro Ti-Atom wird von einem H_2O -Molekül eingenommen. Sowohl das Anion $S_2O_6^{2-}$ als auch das Komplex-Kation besetzen in der Elementarzelle eine spezielle Lage: beide weisen exakt die Symmetrie C_2 -2 auf, und ihre zweizähligen Symmetrieachsen fallen mit den raumgruppenbedingten zweizähligen Symmetrieachsen zusammen. Abbildung 1 zeigt das Kation mit seinen wesentlichen Bindungslängen und -winkeln. Die Ti—O—Ti-Gruppe ist mit dem Bindungswinkel 177° nahezu linear. In der vergleichbaren Verbindung $C_5H_5(Cl_2)TiOTi(Cl_2)C_5H_5$ beträgt der Ti—O—Ti-Winkel 180° ^[6]. Der Diederwinkel O(2)—Ti—Ti'—O(2') zwischen den beiden Komplexhälften beträgt 74.1° . Wie in $(C_5H_5)_2TiCl_2$ sind die C_5H_5 -Gruppen gestaffelt angeordnet.

(2a) und der ebenfalls untersuchte Komplex mit ClO_4^- als Anion sind die ersten Organotitan(IV)-Verbindungen, für die eine Koordination von H_2O am Ti-Zentrum bewiesen ist. Es liegt nahe anzunehmen, daß der als (1c) formulierte Komplex analog gebaut ist.

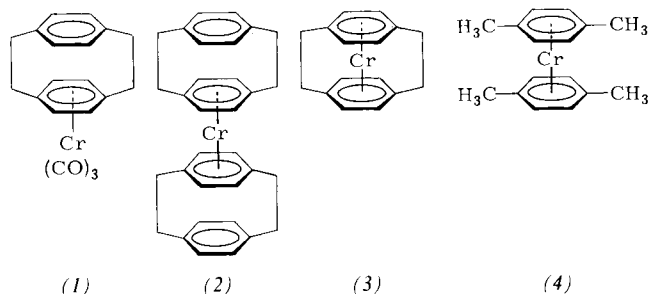
Eingegangen am 10. März,
in geänderter Fassung am 28. April 1978 [Z 997]

- [1] P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold: Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium. Academic Press, New York 1974.
[2] E. Samuel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3548.
[3] Kristallzüchtung: Dipl.-Chem. B. Kebab.
[4] Raumgruppe Pbcn mit $Z=4$; Gitterkonstanten $a=1582.7(4)$, $b=1192.2(3)$, $c=1215.2(3)$ pm; $d_{het}=1.646$, $d_{exp}=1.64$ g·cm⁻³. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur mit 1261 Strukturaktoren [$F_o > 2\sigma(F_o)$], Philips-PW1100, $2\theta < 50^\circ$, $\lambda=71.069$ pm, $R_1=0.061$ (SHELX-Programm: G. M. Sheldrick, unveröffentlicht).
[5] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, Can. J. Chem. 53, 1622 (1975); V. V. Tkachev, L. O. Atovmyan, Zh. Strukt. Khim. 13, 287 (1972).
[6] P. Corradini, G. Allegra, J. Am. Chem. Soc. 81, 5510 (1959); U. Thewalt, D. Schomburg, J. Organomet. Chem. 127, 169 (1977).

$(\eta^{1,2}\text{-[2.2]Paracyclophan})\text{chrom(0)}^{[**]}$

Von Christoph Elschenbroich, Reinhart Möckel und Ulrich Zenneck^[*]

Cyclophane konnten bisher nur in Kombination mit Carbo-nylliganden an Übergangsmetalle koordiniert werden^[1] (Beispiel: (1)).

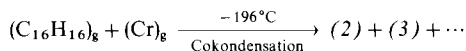


[*] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, Dipl.-Chem. R. Möckel, Dipl.-Chem. U. Zenneck
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

[**] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 8. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, R. Möckel, Angew. Chem. 89, 908 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 870 (1977).

Von besonderem Interesse sind jedoch binäre Komplexe vom Typ (2) und (3), denn (2) ist ein potentieller Baustein für Kolumnarstrukturen der Zusammensetzung $[(\eta\text{-Cyclophane})\text{metall}]_n$, und (3) sollte kinetisch außerordentlich inert sein und sich durch eine Transformation intramolekularer π - π -Abstoßung (freier Ligand) in bindende η -Aren-Metall-Wechselwirkung (Komplex) auszeichnen.

Wir haben jetzt [2.2]Paracyclophan und Chromatome kondensiert und dabei durch Umsetzung nach



Bis(η^6 -[2.2]paracyclophan)chrom(0) (2), ($\eta^{1,2}$ -[2.2]Paracyclophan)chrom(0) (3) sowie oligomere Produkte erhalten. Zusammen mit freiem Cyclophan läßt sich (3) durch Sublimation abtrennen (10^{-3} Torr, $120^\circ C$) und schließlich über das Redoxsystem (3)/(3)⁺ rein isolieren. Die Labilität von (2)⁺ gegen solvolytischen Angriff verhindert die Anwendung dieses Verfahrens zur Reingewinnung des Komplexes (2) aus dem Sublimationsrückstand. (2) kann jedoch massenspektroskopisch (FD-MS: $m/e=468$, $C_{32}H_{32}Cr^+=M^+$) sowie anhand des ESR-Spektrums von (2)⁺ nachgewiesen werden (Tabelle 1). Die Struktur von (3) wird durch das Auftreten zweier scharfer Singulets im 1H -NMR-Spektrum ([D]₆-Benzol: $\delta=2.64$ (s, $H_{Methylen}$), 4.63 (s, H_{Aren}); Int. 1:1) bestätigt, die relativ zu freiem [2.2]Paracyclophan um 0.19 bzw. 1.70 ppm nach hohem Feld verschoben sind; sie ist auch in Einklang mit dem Massenspektrum [70 eV: $m/e=260$ (21%, $C_{16}H_{16}Cr^+=M^+$), 208 (13, $C_{16}H_{16}^+$), 156 (33, $C_8H_8Cr^+$), 104 (100, $C_8H_8^+$), 78 (12, $C_6H_6^+$), 52 (96, Cr^+)]. Ein Vergleich der Röntgenstrukturdaten des [2.2]Paracyclophans (Interring-C—C-Abstände 278 bis 309 pm^[3]) mit denen von Bis(η^6 -benzol)chrom(0) (Abstand Cr-Ringebene 161 pm^[4]) läßt vermuten, daß in (3) ein komprimierter Sandwichkomplex vorliegt. Dies kommt in den ESR-Daten von (3)⁺ deutlich zum Ausdruck, denen in Tabelle 1 entsprechende Daten für (2)⁺ und (4)⁺ gegenübergestellt sind.

Tabelle 1. ESR-Daten der Radikalkationen von (2), (3) und (4) [a].

	$\langle g \rangle$	$a(^1H_{Aren})$ [G]	$a(^1H_{Methylen})$ [G]	$a(^{53}Cr)$ [G]
(3) ⁺	1.9905	4.0 ± 0.05 (8 H)	0.25 ± 0.01 (8 H)	16.5 ± 0.2
(2) ⁺	1.9865	3.55 ± 0.05 (8 H)	[b]	18.5 ± 0.2
(4) ⁺	1.9865	3.7 ± 0.05 (8 H)	0.57 ± 0.05 (8 H)	17.8 ± 0.2

[a] Erzeugt durch Luftoxidation der in Methanol gelösten Neutralkomplexe und anschließendes Entgasen. Meßtemperatur: $-55^\circ C$.

[b] Kopplung nicht aufgelöst.

Die Hyperfeinkopplungskonstanten sind bei (3)⁺ für die Ringprotonen größer, für ^{53}Cr hingegen kleiner als bei (2)⁺ und (4)⁺. Dieser Befund spiegelt die stärkere $Cr(3d_z^2) \rightarrow \text{Aren}(\sigma, a_{1g})$ -Spindelokalisation in (3)⁺ wider, die wahrscheinlich auf den verglichen mit (4)⁺ kürzeren Metall-Ligand-Abstand zurückzuführen ist^[5]; für eine geringere Spinpopulation auf dem Zentralmetall in (3)⁺ spricht auch die kleinere Abweichung des isotropen g-Faktors vom Wert 2.0023. Die ESR-Daten für (2)⁺ sind erwartungsgemäß denen für (4)⁺ ähnlich, da sich hier der normale Cr-Aren-Abstand einstellen kann. Es ist verlockend, die kleinen Unterschiede durch eine in (2)⁺ etwas geringere $Cr(3d_z^2)$ -Aren(σ, a_{1g})-Überlappung zu erklären, welche daher rührt, daß die im [2.2]Paracyclophan vorliegenden nichtplanaren Benzolringe in (2)⁺ dem Zentralmetall ihre konvexe Seite zuwenden. Diese Vorstellung mag auch zur Deutung der überraschend unterschiedlichen Reaktivität von (2)⁺, (3)⁺ und (4)⁺ bei der solvolytischen Metall-Ligand-Spaltung dienen. Während (4)⁺ eine Mittelstellung einnimmt (in Methanol gelöst praktisch unbe-