

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<sup>[6]</sup>. 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  $90^\circ$  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<sup>[8]</sup> (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  $\pi^6$ -Elektronensystemen im zentralen  $(C_2B_2S)_2Fe$ -Sandwich zurück. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in (4) können zwei äquivalente Betrachtungen herangezogen werden. Nach der  $\pi^6/d^6-8$ -Systematik<sup>[9a]</sup> ist (4) das erste Glied der Tetraederfamilie mit 42–48 Valenzelektronen; es werden vier Ligandenebenen (zwei  $C_2B_2S$ -Ringe als  $\pi^6$ - und zwei  $(CO)_3$ -Gruppen als  $\sigma^6$ -Elektronendonoren) durch drei  $d^6$ -Metallionen zusammengehalten. Nach der *closo*-Systematik<sup>[9b]</sup> 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 Tetraeder-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  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{ber} = 1.539 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 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);

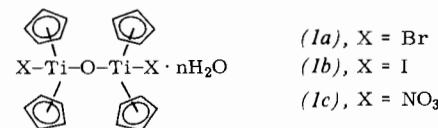
W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 131, 1 (1977).

- [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).

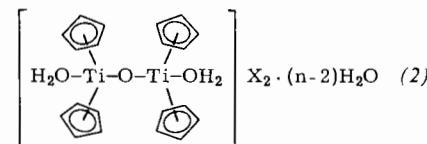
#### Ein Organometallkomplex mit koordinativ gebundenem Wasser: $[(\{\eta\text{-}C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\}_{2}\text{O}]S_2\text{O}_6^{[**]}$

Von Ulf Thewalt und Gerhard Schleußner<sup>[\*]</sup>

Dichlorobis( $\eta$ -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<sup>[1]</sup>. Bei den Umsetzungen mit  $NaX$  ( $X = Br, I, NO_3$ ) in wässriger Lösung entstehen zweikernige, als (1) formulierte Komplexe<sup>[2]</sup>.



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.

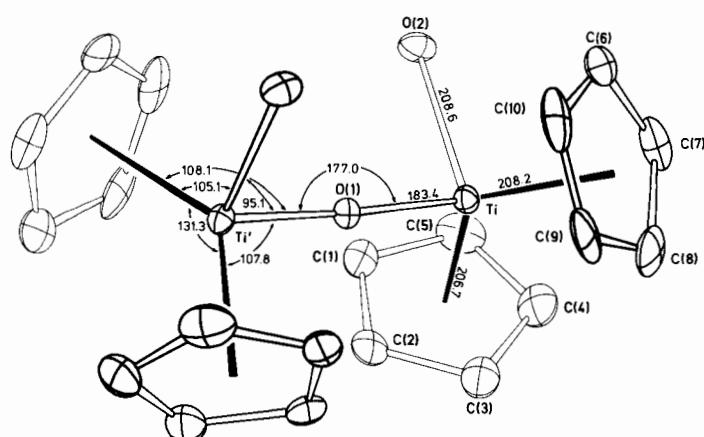


Abb. 1. Das Zweikernation von (2a). Die Fehler der angegebenen Abstände und Winkel liegen bei 0.5 pm bzw.  $0.3^\circ$ . Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Schwerpunkte der  $C_5H_5$ -Ringe. Der Winkel  $Z(1)-Ti-O(2)$  beträgt  $103.3^\circ$  [ $Z(1)$  = Zentrum des C(1) enthaltenden Rings].

[\*] Prof. Dr. U. Thewalt, Dipl.-Phys. G. Schleußner  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Verbindung (2a) kann leicht aus  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  und  $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$  in Wasser dargestellt werden<sup>[3]</sup>. Sie bildet harte, luftbeständige, orangefarbene, kurzprismatisch geformte orthorhomische Kristalle<sup>[4]</sup>. Wie in  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ <sup>[5]</sup> 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  $C_{2h}$  auf, und ihre zweizähligen Symmetriechsen fallen mit den raumgruppenbedingten zweizähligen Symmetriechsen zusammen. Abbildung 1 zeigt das Kation mit seinen wesentlichen Bindungsängen und -winkeln. Die Ti—O—Ti-Gruppe ist mit dem Bindungswinkel  $177^\circ$  nahezu linear. In der vergleichbaren Verbindung  $C_5H_5(Cl_2)TiOTi(Cl_2)C_5H_5$  beträgt der Ti—O—Ti-Winkel  $180^\circ$ <sup>[6]</sup>. Der Diederwinkel O(2)—Ti—Ti’—O(2') zwischen den beiden Komplexhälften beträgt  $74.1^\circ$ . 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.

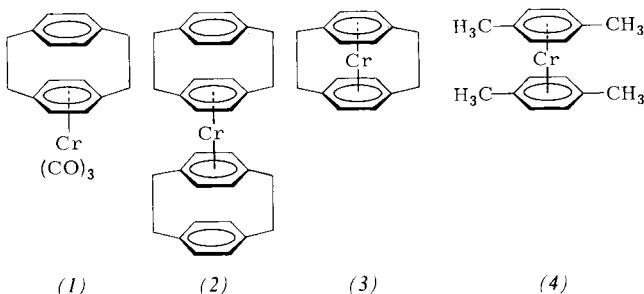
Eingegangen am 10. März,  
in geänderter Fassung am 28. April 1978 [Z 997]

- [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. Kebbel.
- [4] Raumgruppe Pbca mit  $Z=4$ ; Gitterkonstanten  $a=1582.7(4)$ ,  $b=1192.2(3)$ ,  $c=1215.2(3)$  pm;  $d_{be}=1.646$ ,  $d_{exp}=1.64$  g·cm $^{-3}$ . Bestimmung und Verfeinerung der Struktur mit 1261 Strukturfaktoren [ $F_0 > 2\sigma(F_0)$ , 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. Saldaña-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).

### $(\eta^6\text{-[2.2]} \text{Paracyclophan})\text{chrom}(0)^{[\star]}$

Von Christoph Elschenbroich, Reinhart Möckel und Ulrich Zenneck<sup>[†]</sup>

Cyclophane konnten bisher nur in Kombination mit Carbonylliganden an Übergangsmetalle koordiniert werden<sup>[1]</sup> (Beispiel: (1)).

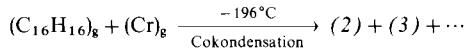


[†] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, Dipl.-Chem. R. Möckel, Dipl.-Chem. U. Zenneck  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

[\*\*] Metall- $\pi$ -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  $[(\eta\text{-Cyclophan})\text{metall}]_n$ , und (3) sollte kinetisch außerordentlich inert sein und sich durch eine Transformation intramolekularer  $\pi\text{-}\pi$ -Abstoßung (freier Ligand) in bindende  $\eta\text{-Aren-Metall-Wechselwirkung}$  (Komplex) auszeichnen.

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



Bis( $\eta^6\text{-[2.2]} \text{paracyclophan})\text{chrom}(0)$  (2), ( $\eta^{12}\text{-[2.2]} \text{Paracyclophan})\text{chrom}(0)$  (3) sowie oligomere Produkte erhalten. Zusammen mit freiem Cyclophan läßt sich (3) durch Sublimation abtrennen ( $10^{-3}$  Torr,  $120^\circ\text{C}$ ) und schließlich über das Redoxsystem (3)/(3) $^{\pm}$ <sup>[2]</sup> rein isolieren. Die Labilität von (2) $^{\pm}$  gegen solvolytischen Angriff verhindert die Anwendung dieses Verfahrens zur Reingewinnung des Komplexes (2) aus dem Sublimationsrückstand. (2) kann jedoch massenspektroskopisch (FD-MS:  $m/e=468$ ,  $C_{32}H_{32}\text{Cr}^+=M^+$ ) sowie anhand des ESR-Spektrums von (2) $^{\pm}$  nachgewiesen werden (Tabelle 1). Die Struktur von (3) wird durch das Auftreten zweier scharfer Singulette im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $[\text{D}]_6\text{-Benzol}$ :  $\delta=2.64$  (s,  $H_{\text{Methylen}}$ ), 4.63 (s,  $H_{\text{Aren}}$ ); 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%),  $C_{16}H_{16}\text{Cr}^+=M^+$ ], 208 (13,  $C_{16}H_{16}^+$ ), 156 (33,  $C_8H_8\text{Cr}^+$ ), 104 (100,  $C_8H_8^+$ ), 78 (12,  $C_6H_6^+$ ), 52 (96,  $\text{Cr}^+$ )]. Ein Vergleich der Röntgenstrukturdaten des [2.2]Paracyclopans (Interring-C—C-Abstände 278 bis 309 pm<sup>[3]</sup>) mit denen von Bis( $\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}(0)$  (Abstand Cr-Ringe 161 pm<sup>[4]</sup>) läßt vermuten, daß in (3) ein komprimierter Sandwichkomplex vorliegt. Dies kommt in den ESR-Daten von (3) $^{\pm}$  deutlich zum Ausdruck, denen in Tabelle 1 entsprechende Daten für (2) $^{\pm}$  und (4) $^{\pm}$  gegenübergestellt sind.

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

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

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

[b] Kopplung nicht aufgelöst.

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