

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.

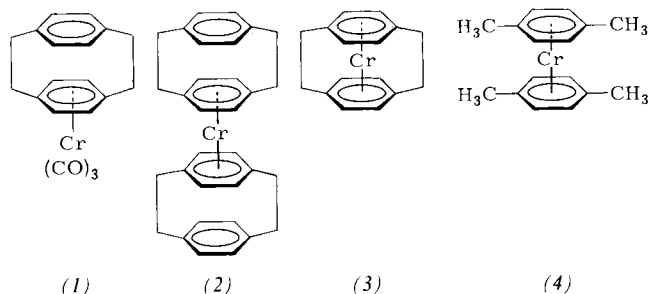
Eingegangen am 10. März,
in geänderter Fassung am 28. April 1978 [Z 997]

- [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 Strukturfaktoren [$F_o > 2\sigma(F_o)$], 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)).

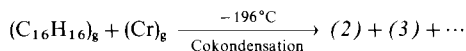


[*] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, Dipl.-Chem. R. Möckel, Dipl.-Chem. U. Zenneck
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

[**] 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 $\pi\text{-}\pi$ -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(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-

grenzt haltbar, wird es durch Zugabe von konz. HCl sofort zerstört), spaltet einerseits (2)⁺ bei Raumtemperatur in Methanol mit $t_{1/2} \approx 8$ h (ESR) die Liganden ab und wird andererseits (3)⁺ in konz. HCl während einer Woche nicht angegriffen. Die hohe Stabilität von (3)⁺ findet ihre Erklärung darin, daß [2.2]Paracyclophan hier als starrer Chelatligand dem Metallatom die konkave Seite der Benzolringe zuwendet und es so vor solvolytischem Angriff abschirmt. Bei (2)⁺ hingegen kann die Spaltung in zwei Stufen über den Halbsandwichkomplex (η^6 -[2.2]Paracyclophan)chrom⁺ ablaufen, wobei der primäre Angriff leichter als bei (4)⁺ erfolgt, weil durch die konvexseitige Koordination der nichtplanaren Benzolringe das Metall sich gegenüber dem Solvens in exponierter Lage befindet.

Arbeitsvorschrift

In einem 1L-Reaktionsgefäß (−196°C, 10^{−4} Torr) werden gleichzeitig aus einer Mo-Draht(ϕ 1 mm)-Spirale (12 V, 44 A) 0.48 g Cr sowie aus einem beheizbaren Reservoir (1 V, 1.5 A, Wandtemperatur $\approx 100^\circ\text{C}$) 2.5 g [2.2]Paracyclophan verdampft. Nach dem Aufwärmen wird das Kokondensat mit warmem (+60°C) Toluol gelöst. Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation aus dem Rückstand bei 120°C/10^{−3} Torr liefern einen elfenbeinfarbenen Produktanteil, der in 200 ml Toluol gelöst und mit 100 ml Wasser unterschichtet wird. Die nach kurzzeitigem Durchleiten von Luft erhaltene gelbe wäßrige Lösung wird 5mal mit je 100 ml Toluol gewaschen und nach Überschichten mit 30 ml Toluol und Zugabe von je 20 g KOH und Na₂S₂O₄ 2 h gerührt. Die gelbe Toluollösung wird über KOH getrocknet, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei 100°C/10^{−3} Torr sublimiert. Hierbei erhält man ca. 10 mg zitronengelbes (3) (5%, bezogen auf nicht zurückgewinnbaren Liganden). – Ligandenrückgewinnung: Der Rückstand der ersten Sublimation, der (2) sowie oligomere Komplexe enthält, wird an der Luft mit 20proz. KOH zersetzt und 3mal mit je 100 ml Toluol extrahiert. Aus den gesammelten Extrakten können 2.25 g (90%) [2.2]Paracyclophan isoliert werden.

Eingegangen am 9. Mai 1978 [Z 999]

- [1] D. J. Cram, D. I. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 82, 5721 (1960); F. Cristiani, D. De Filippo, P. Deplano, F. Devillanova, A. Diaz, E. F. Trogu, G. Verani, Inorg. Chim. Acta 12, 119 (1975); H. Ohno, H. Horita, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1977, 265.
 [2] E. O. Fischer, H. P. Fritz, Angew. Chem. 73, 353 (1961).
 [3] K. N. Trueblood, J. Bernstein, H. Hope, zitiert in D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1971); K. Lonsdale, H. J. Milledge, K. V. K. Rao, Proc. Roy. Soc. A 555, 82 (1960).
 [4] A. Haaland, Acta Chem. Scand. 19, 41 (1965); E. Keulen, F. Jellinek, J. Organomet. Chem. 5, 490 (1966).
 [5] Bei (η^6 -Cycloheptatrien)(η^5 -cyclopentadienyl)chrom(I), für das ein analoger Spinübertragungsmechanismus anzunehmen ist, korrelieren die ESR-Kopplungskonstanten mit den Abständen Cr—C(Cycloheptatrien): Ch. Elschenbroich, F. Gerson, F. Stohler, J. Am. Chem. Soc. 95, 6956 (1973).

Synthese von N-Methyliminoschwefeltetrafluorid, CH₃N=SF₄, aus dem Kation CH₃NSF₃⁺[**]

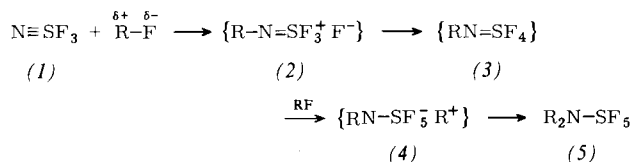
Von Rüdiger Mews^[*]

Die Addition polarer Reagentien RF an die formale Dreifachbindung von NSF₃ zu Produkten des Typs R₂N—SF₅ (z. B. R = H, Cl^[1]) sollte nach dem Mechanismus^[2]

[*] Dr. R. Mews

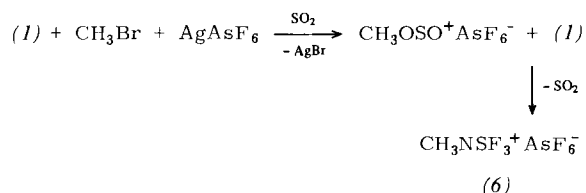
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Niedersächsischen Zahlenlotos unterstützt.



verlaufen. Die Zwischenstufen (2), (3) und (4) konnten jedoch bisher in keinem Fall isoliert werden, da das Kation in (2) durch das nucleophile F[−] angegriffen wird, der penta-koordinierte Schwefel in (3) unter Erhöhung der Koordinationszahl zum Anion von (4) reagiert, aus dem sich dann die Verbindung (5) bildet.

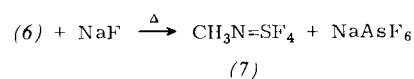
Jetzt gelang erstmals eine stufenweise Addition von „Methylfluorid“ und die Isolierung von Zwischenprodukten des Typs (2) und (3).



Als Methylierungsreagens wirkt dabei das auch auf anderem Wege zugängliche Kation CH₃OSO⁺[3]. Diese Reaktion ist allgemein auf Alkylhalogenide RX (z. B. R = CH₃, C₂H₅; X = Br, I) anwendbar, der Alkylierungsschritt läßt sich als nucleophiler Austausch des SO₂ durch die schwache Base (1) deuten. ROSO⁺ ist ein extrem gutes Alkylierungsmittel, selbst aus perfluorierten Alkyliminoschwefeldifluoriden und -oxiden können damit die entsprechenden Kationen R_fRNSF₂⁺ bzw. R_fRNSO⁺ (R_f = CF₃, C₂F₅, i-C₃F₇; R = CH₃, C₂H₅) erhalten werden^[4].

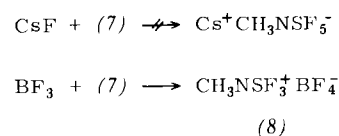
Das farblose Salz (6), Fp = 190°C, zeigt in den ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren die erwarteten Quartetts (δ_{SF} = 48.2; δ_{CH} = 3.87; J_{HF} = 8.7 Hz; δ_{AsF} = −60.85; J_{AsF} ≈ 900 Hz). Im IR-Spektrum ordnen wir die Bande bei 1790 cm^{−1} der SN-Valenzschwingung zu, sie liegt damit noch um 100 Wellenzahlen höher als die bisher höchste ν_{SN}-Bande von F₃B·NSF₃^[5].

Erhitzt man (6) mit einem Überschuß NaF im Vakuum auf 160°C, so bildet sich mit 67% Ausbeute das kovalente Tetrafluorderivat (7).



Verbindung (7) ist eine farblose, stabile Flüssigkeit, Kp = 21.8°C/760 Torr (extrapoliert). Im ¹⁹F-NMR-Spektrum findet man bei Raumtemperatur ein breites Signal (δ_{SF} = 71.3), im ¹H-NMR-Spektrum das erwartete Quintett (δ_{CH} = 2.97, J_{HF} = 3.65 Hz)^[6]. Das IR-Spektrum zeigt ν_{SN} bei 1313/1307 cm^{−1}, die SF-Valenzschwingungen erscheinen in dem für SV^I-Derivate charakteristischen Bereich zwischen 800 und 900 cm^{−1} (852, 815 cm^{−1}).

Das Reaktionsverhalten von (7) sollte dem von O=SF₄ ähnlich sein. Erwartungsgemäß ist (7) ein schwächerer Acceptor für F[−], ein dem Cs⁺OSF₅[−]^[7] analoges Salz ist bei Raumtemperatur nicht beständig.



Die Fähigkeit, als Donor von F[−] zu wirken, verhält sich umgekehrt. So ist das Tetrafluorborat (8) außerordentlich