

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 orthorhombische 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 Bindungslängen 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.

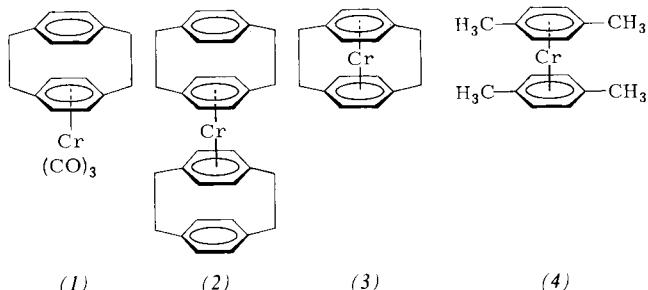
Eingegangen am 10. März,  
in geänderter Fassung am 28. April 1978 [Z 997]

- [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 Pbcn 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 Struktur faktoren [ $F_0 > 2\sigma(F_0)$ , 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).

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

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)).

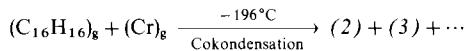


[\*] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, Dipl.-Chem. R. Möckel, Dipl.-Chem. U. Zenneck  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

[\*\*] 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( $\eta^6\text{-[2.2]paracyclophan})\text{chrom}(0)$  (2), ( $\eta^{12}\text{-[2.2]Paracyclophan})\text{chrom}(0)$  (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 Singulets im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $[D]_6$ -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]Paracyclophans (Interring-C—C-Abstände 278 bis 309 pm<sup>[3]</sup>) mit denen von Bis( $\eta^6$ -benzol)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  $\text{Cr}(3d_{z^2}) \rightarrow \text{Aren}(\sigma, a_{1g})$ -Spindelokalisation 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-

grenzt haltbar, wird es durch Zugabe von konz. HCl sofort zerstört), spaltet einerseits (2)<sup>†</sup> bei Raumtemperatur in Methanol mit  $t_{1/2} \approx 8$  h (ESR) die Liganden ab und wird andererseits (3)<sup>†</sup> in konz. HCl während einer Woche nicht angegriffen. Die hohe Stabilität von (3)<sup>†</sup> 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)<sup>†</sup> hingegen kann die Spaltung in zwei Stufen über den Halbsandwichkomplex ( $\eta^6$ -[2.2]Paracyclophan)chrom<sup>‡</sup> ablaufen, wobei der primäre Angriff leichter als bei (4)<sup>‡</sup> erfolgt, weil durch die konvexe Koordination der nichtplanaren Benzolringe das Metall sich gegenüber dem Solvens in exponierter Lage befindet.

#### Arbeitsvorschrift

In einem 1 L-Reaktionsgefäß ( $-196^\circ\text{C}$ ,  $10^{-4}$  Torr) werden gleichzeitig aus einer Mo-Draht( $\phi 1\text{ mm}$ )-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 Cokondensat mit warmem ( $+60^\circ\text{C}$ ) Toluol gelöst. Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation aus dem Rückstand bei  $120^\circ\text{C}/10^{-3}$  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 5 mal mit je 100 ml Toluol gewaschen und nach Überschichten mit 30 ml Toluol und Zugabe von je 20 g KOH und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  2 h gerührt. Die gelbe Toluollösung wird über KOH getrocknet, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei  $100^\circ\text{C}/10^{-3}$  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 20 proz. KOH zersetzt und 3 mal 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 ( $\eta^6$ -Cycloheptatrienyl) ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)chrom(1), 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).

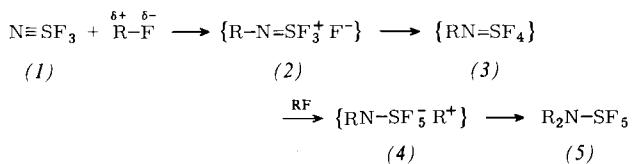
#### Synthese von N-Methyliminoschwefeltetrafluorid, $\text{CH}_3\text{N}=\text{SF}_4$ , aus dem Kation $\text{CH}_3\text{NSF}_3^+^{[**]}$

Von Rüdiger Mews<sup>[\*]</sup>

Die Addition polarer Reagentien RF an die formale Dreifachbindung von  $\text{NSF}_3$  zu Produkten des Typs  $\text{R}_2\text{N}=\text{SF}_5$  (z. B. R = H, Cl<sup>[11]</sup>) sollte nach dem Mechanismus<sup>[2]</sup>

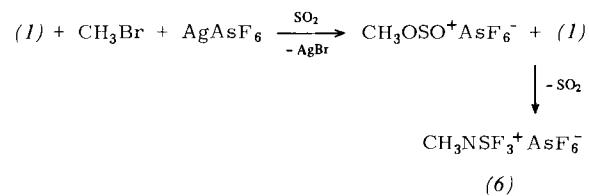
[\*] Dr. R. Mews  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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



verlaufen. Die Zwischenstufen (2), (3) und (4) konnten jedoch bisher in keinem Fall isoliert werden, da das Kation in (2) durch das nucleophile  $\text{F}^-$  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.

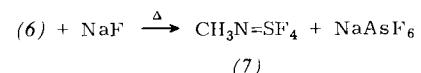
Jetzt gelang erstmals eine stufenweise Addition von „Methylfluorid“ und die Isolierung von Zwischenprodukten des Typs (2) und (3).



Als Methylierungsreagens wirkt dabei das auch auf anderem Wege zugängliche Kation  $\text{CH}_3\text{OSO}^+^{[3]}$ . Diese Reaktion ist allgemein auf Alkylhalogenide RX (z. B. R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; X = Br, I) anwendbar, der Alkylierungsschritt lässt sich als nucleophiler Austausch des  $\text{SO}_2$  durch die schwache Base (1) deuten.  $\text{ROSO}^+$  ist ein extrem gutes Alkylierungsmittel, selbst aus perfluorierten Alkyliminoschwefeldisfluoriden und -oxiden können damit die entsprechenden Kationen  $\text{R}_f\text{RNSF}_2^+$  bzw.  $\text{R}_f\text{RNSO}^+$  ( $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, i\text{-C}_3\text{F}_7$ ; R =  $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) erhalten werden<sup>[4]</sup>.

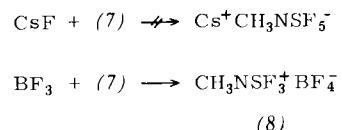
Das farblose Salz (6),  $\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$ , zeigt in den  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die erwarteten Quartetts ( $\delta_{\text{SF}} = 48.2$ ;  $\delta_{\text{CH}} = 3.87$ ;  $J_{\text{HF}} = 8.7\text{ Hz}$ ;  $\delta_{\text{AsF}} = -60.85$ ;  $J_{\text{AsF}} \approx 900\text{ Hz}$ ). Im IR-Spektrum ordnen wir die Bande bei  $1790\text{ cm}^{-1}$  der SN-Valenzschwingung zu, sie liegt damit noch um 100 Wellenzahlen höher als die bisher höchste  $\nu_{\text{SN}}$ -Bande von  $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{NSF}_3^{[5]}$ .

Erhitzt man (6) mit einem Überschuss NaF im Vakuum auf  $160^\circ\text{C}$ , so bildet sich mit 67 % Ausbeute das kovalente Tetrafluorderivat (7).



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

Das Reaktionsverhalten von (7) sollte dem von  $\text{O}=\text{SF}_4$  ähnlich sein. Erwartungsgemäß ist (7) ein schwächerer Acceptor für  $\text{F}^-$ , ein dem  $\text{Cs}^+\text{OSF}_5^-$ <sup>[7]</sup> analoges Salz ist bei Raumtemperatur nicht beständig.



Die Fähigkeit, als Donor von  $\text{F}^-$  zu wirken, verhält sich umgekehrt. So ist das Tetrafluoroborat (8) außerordentlich