

Tl⁺ zur Stabilisierung der Struktur beiträgt. Auch die Zugehörigkeit zu einer Symmetrieklasse ohne Symmetriezentrum (62m) ist in diesem Zusammenhang von Interesse.

Arbeitsvorschrift

Zur Synthese röntgenographisch reiner Verbindungen werden die sorgfältig gereinigten Ausgangsmaterialien Thalliumiodid, ein Iodid des Elementes M und Iod gemäß der Stöchiometrie $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{M}_2^{n+}(\text{I}_4)^{2-}$ in eine Quarzglasampulle eingewogen, und die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen. Zur Kompensation des freien Volumens ist ein entsprechender Iodüberschuß notwendig. Das Reaktandengemisch wird bis zur Schmelze erhitzt, die Ampulle geschüttelt und in Wasser abgeschreckt. Anschließend wird zwei bis drei Wochen bei einer Temperatur dicht unterhalb der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur angelassen.

Bisher wurden Einkristalle der Ag-, Au-, Pb- und Bi-Verbindung durch Hydrothermalsynthese in Iodwasserstoffsäure^[5] und nach dem Bridgman-Verfahren^[6] erhalten.

Eingegangen am 17. Mai 1978 [Z 4]

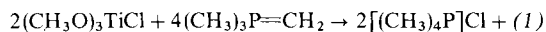
- [1] a) A. Rabenau, H. Schulz, W. Stoeger, *Naturwissenschaften* 63, 245 (1976); b) W. Stoeger, H. Schulz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 432, 5 (1977).
- [2] K. F. Tebbe, 24. IUPAC-Congress Hamburg 1973, Kurzreferate, S. 346; Habilitationsschrift, Universität Münster 1975.
- [3] a) W. Stoeger, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B*, im Druck; b) unveröffentlichte Befunde.
- [4] E. Dubler, L. Linowski, *Helv. Chim. Acta* 58, 2604 (1975).
- [5] A. Rabenau, H. Rau, *Inorg. Synth.* 14, 160 (1973).
- [6] J. Brice: *The Growth of Crystals from Liquids*. North-Holland, Amsterdam 1973, S. 4ff.; E. Schönherr in L. Genzel: *Die feste Materie*. Umschau-Verlag, Frankfurt a. M. 1973, S. 277 ff.
- [7] Das Auftreten dieses Strukturtyps wurde auch für Cer und die schweren Lanthanoide Gadolinium, Terbium, Dysprosium und Erbium sowie für Yttrium beobachtet: G. Trageser, unveröffentlicht.

Eine Organotitanverbindung mit Ylid-Klammern zwischen zwei oktaedrisch koordinierten Metallatomen^[**]

Von Wolfgang Scharf, Dietmar Neugebauer, Ulrich Schubert und Hubert Schmidbaur^[*]

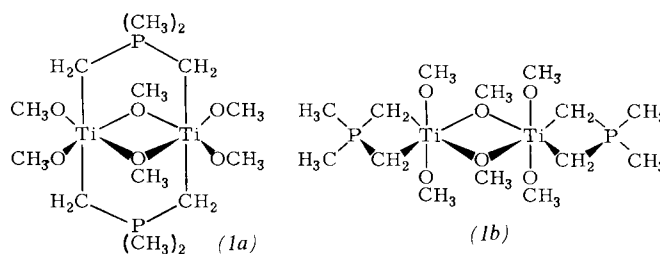
Die sich von Phosphor-Yliden ableitenden Organometallverbindungen sind wegen neuartiger Struktur- und Bindungsphänomene^[1] sowie ihrer potentiellen Verwendung zur Homogenkatalyse^[2] von aktuellem Interesse. Die Derivate des in diesem Zusammenhang besonders aussichtsreichen Zentralatoms Titan sind bisher auf wenige Beispiele beschränkt^[2a, 3]. Wir berichten hier über Synthese und strukturelle Charakterisierung einer zweikernigen Titanverbindung, für die es in der Koordinationschemie der Ylide noch keinen Präzedenzfall gibt.

Umsetzung von Methoxytitanhalogeniden mit (Trimethylphosphonio)methylid in Ether führt selbst bei nicht stöchiometrischen Molverhältnissen unter Umverteilung der Methoxygruppen zu einem gelben, kristallinen Produkt der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{O})_6\text{Ti}_2[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (1). Gleichzeitig entsteht als Nebenprodukt der Umylidierung nach der idealisierten Gleichung



Tetramethylphosphoniumhalogenid. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{TiCl}$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{TiCl}_2$ etc. reagieren sehr ähnlich, was auf eine ungewöhnlich hohe Bildungstendenz von (1), $\text{Fp} = 93\text{--}95^\circ\text{C}$ (Zers.), hinweist; die Formel des zweikernigen Komplexes wird durch Elementaranalyse und Massenspektrum ($M^+ - \text{OCH}_3$, $m/e = 430$) bestätigt.

Die spektroskopischen Daten lassen zwei hochsymmetrische Strukturalternativen (1a) und (1b) offen. Man findet je zwei Singulettssignale (Flächenverhältnis 2:1) für die Methoxygruppen im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta\text{CH}_3\text{O} = 4.45$ und 4.28) und im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta\text{CH}_3\text{O} = 62.09$ und 59.18) sowie je zwei Dublettsignale für die phosphorständigen Alkylgruppen [$\delta\text{CH}_3\text{P} = 1.03$, d, 6H, $^2J(\text{PCH}) = 12.0\text{ Hz}$; $\delta\text{CH}_2\text{P} = 0.45$, d, 4H, $^2J(\text{PCH}) = 13.5\text{ Hz}$ bzw. $\delta\text{CH}_3\text{P} = 20.72$, d, 2C, $^1J(\text{PC}) = 32\text{ Hz}$; $\delta\text{CH}_2\text{P} = 18.73$, d, 2C, $^1J(\text{PC}) = 39\text{ Hz}$]. Das $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment liefert s(6H), s(3H), s(6H), s(4H), und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum erscheint ein scharfes Singulett ($\delta\text{P} = 26.56$).



Erst die Röntgen-Strukturanalyse^[4] zeigte eindeutig, daß nicht die Chelatstruktur (1b) vorliegt, für die es bei anderen Metallen zahlreiche Beispiele gibt^[1, 5], sondern die neuartige Ylid-Überbrückung der Koordinationsoktaeder in (1a).

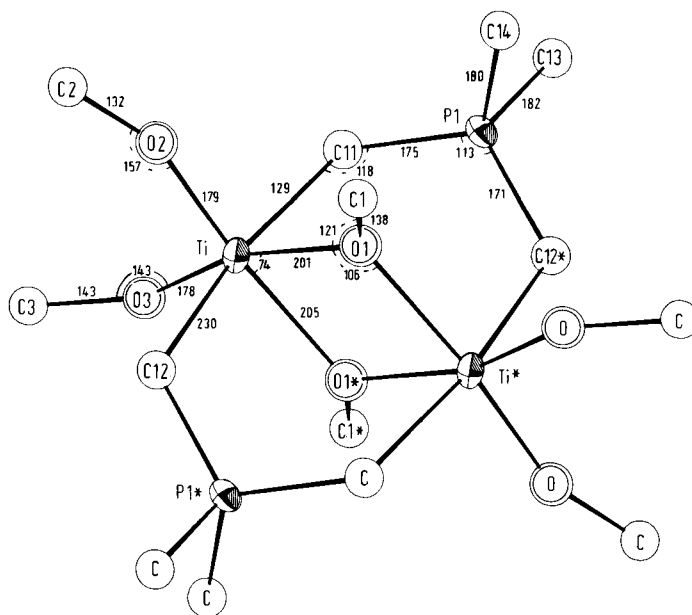
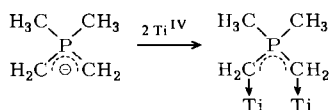


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1) im Kristall mit Bindungslängen [pm] und -winkeln $[\circ]$.

Hervorzuheben sind die langen Ti—C- σ -Bindungen (vgl. Abb. 1 und z. B.^[6]), während die zugehörigen P—CH₂-Abstände noch so kurz sind, daß der Brückenligand seine ylidische Natur offenbar wenigstens teilweise bewahrt hat.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. W. Scharf, Dr. D. Neugebauer, Dr. U. Schubert Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Hoechst AG stellte Chemikalien zur Verfügung.



Dem entspricht die beträchtliche chemische Reaktivität dieser empfindlichen Verbindung.

Der Ti—Ti-Abstand (325 pm) deutet an, daß es zwischen den Metallatomen kaum bindende Wechselwirkungen gibt. Brücken- und terminale Ti—O-Abstände sind erwartungsgemäß stark verschieden. Die Faltung des formalen $P_2C_4Ti_2$ -Achtrings gleicht der in analogen Kupfer^[7] und Gold-Komplexen^[8], in denen die Metallatome jedoch nicht sechsfach, sondern nur zweifach koordiniert sind.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von Dichlorodimethoxy- oder Chlorotrimethoxotitan in Diethylether gibt man bei Raumtemperatur einen Überschuß an (Trimethylphosphonio)methylid [Molverhältnis $\geq 1:2$]. Nach 1 h Rühren wird filtriert, das Filtrat im Vakuum nahezu vollständig eingedampft und bei -20°C kristallisiert. Durch Umkristallisation aus Toluol erhält man gelbe Kristalle von (1) in Ausbeuten von 20–60 %.

Eingegangen am 19. Mai 1978 [Z 5]

- [1] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975); Pure Appl. Chem. 50, 19 (1978).
 [2] Vgl. a) L. E. Manzer, Inorg. Chem. 15, 2567 (1976); b) R. A. Gray, L. R. Anderson, ibid. 16, 9187 (1977).
 [3] H. Schmidbaur, W. Scharf, H. J. Füller, Z. Naturforsch. B 32, 658 (1977); W. Kurras, W. C. Kaska, persönliche Mitteilung; V. L. Shelepina, O. A. Osipov, O. E. Shelepin, Zh. Vses. Khim. Ova. 14, 588 (1969); Chem. Abstr. 72, 37299 (1970); L. N. Holy, T. E. Nalesnik, L. T. Warfield, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 569 (1977).
 [4] 1046 Strukturfaktoren ($I \geq 3.5\sigma$, Syntex P2₁/XTL, $3^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$), $R_1 = 0.082$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 860(1)$, $b = 968(1)$, $c = 1448(3)$ pm; $\alpha = 103.22(14)$, $\beta = 92.02(13)$, $\gamma = 93.77(14)^\circ$, $V = 1169.10^6$ pm³. $Z = 2$. In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, von denen jedes C_2 -Symmetrie besitzt.
 [5] D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).
 [6] H. Stoeckli-Evans, Helv. Chim. Acta 58, 373 (1975).
 [7] G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, J. Organomet. Chem. 72, C 23 (1974).
 [8] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, Chem. Ber. 110, 2236 (1977); H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, ibid. 109, 466 (1976).

Cycloadditionen mit [n]Cyclophanen^[1]

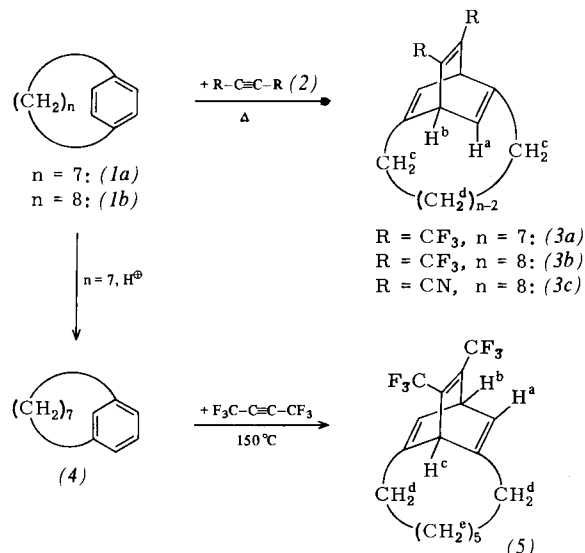
Von Karl-Ludwig Noble, Henning Hopf, Maitland Jones, Jr. und Seetha L. Kammula^[*]

Benzol und seine einfachen Derivate neigen im allgemeinen nicht dazu, in Diels-Alder-Reaktionen die Rolle der Dien-Komponente zu spielen^[2]. Diese Reaktionsträgheit läßt sich jedoch gelegentlich durch drastische Versuchsbedingungen, Lewis-Säurekatalyse oder die Verwendung starker Dienophile wie Dicyanacetylen, Perfluor-2-buten oder Tetrafluordehydrobenzol überwinden^[3].

Eine andere Möglichkeit zur Reaktivitätssteigerung besteht in der Verwendung von sterisch gespannten Arenen. So reagiert z. B. [2.2]Paracyclophan (Spannungsenergie ca. 31 kcal/mol)

mit Dicyanacetylen^[3a] sowie mit Tetrafluordehydrobenzol^[3c] zu 1:1- und 1:2-Addukten. Mit dem weniger reaktiven Acetylendicarbonsäure-dimethylester findet keine Cycloaddition statt, jedoch wird dieses Dienophil an das stärker gespannte [2.2.2](1,2,4)Cyclophan angelagert (170°C, 1 h, 61 %)^[4].

Da [n]Cyclophane kleiner Brückengliederzahl n leicht zugänglich geworden sind^[5], interessierte die Frage nach ihrem Verhalten in [2+4]-Cycloadditionen. Wir berichten hier über Diels-Alder-Reaktionen von [7]- (1a) und [8]Paracyclophan (1b) sowie von [7]Metacyclophan (4).



Die Kohlenwasserstoffe (1a) und (1b) reagieren mit überschüssigem Perfluorbutin (2), $R = CF_3$, beim Erhitzen auf 160°C in 3 h mit 52 bzw. 12.5 % Ausbeute zu 1:1-Addukten (MS-Analyse), deren Strukturen (3a) und (3b) sich aus den spektroskopischen Daten ergeben. Besonders aufschlußreich sind die ¹H-NMR-Spektren dieser überbrückten Barrele^[6]. Im komplexeren Spektrum ($CDCl_3$) des Feststoffs (3b) ($F_p = 53^\circ\text{C}$) erscheinen die Olefinprotonen H^a als pseudo-Doppeldublett bei $\delta = 6.45$ (2H, $J_1 = 6.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, Kopplung mit H^c nicht mehr aufgelöst), die Brückenkopfprotonen H^b als scharfes Doppeldublett bei 4.59 (2H, $J_1 = 6.0$, $J_2 = 2.0$ Hz), die Methylenprotonen H^c bei 2.25 (4H, ps-t, $J = 6.5$ Hz) und die übrigen Brückenprotonen als unstrukturiertes Multipllett zwischen 1.7 und 0.8 (12H). Für das ölige Addukt (3a) werden die entsprechenden Signale bei $\delta = 6.52$ (2H, ps-d, $J = 5.5$ Hz, H^a), 4.64 (2H, dd, $J_1 = 5.5$, $J_2 = 1.5$ Hz, H^b), 2.24 (4H, m, H^c) und 1.26 (10H, m, H^d) registriert. Wird im Falle von (1b) die Reaktionsdauer auf 24 h verlängert, so erhöht sich die Ausbeute von (3b) auf 76.5 %. Das kürzerverbrückte Phan erweist sich demnach als additionsbereiter, was sich auf seine im Vergleich zu (1b) größere Spannungsenergie zurückführen läßt^[7]. Dicyanacetylen (2), $R = CN$, reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit (1b) (o-Dichlorbenzol, 170°C , 24 h); erst bei Zugabe von Aluminiumtrichlorid (o-Dichlorbenzol, 120°C , 24 h) tritt Cycloaddition zu dem Feststoff (3c) ($F_p = 186^\circ\text{C}$) ein [24.6 %; NMR^[6] ($CDCl_3$): $\delta = 6.45$ (2H, ps-dd, $J_1 = 6.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, H^a), 4.58 (2H, dd, $J_1 = 6.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, H^b), 2.27 (4H, ps-t, $J = 7.0$ Hz, H^c), 0.8–1.7 (12H, m, H^d)]. Da sich schließlich Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2), $R = COOCH_3$, selbst bei dieser Art der Aktivierung ($AlCl_3$ /o-Dichlorbenzol, 120°C , 24 h) nicht an (1b) addieren läßt, nimmt die dienophile Kraft der Dreifachbindungsdienophile (2) gegenüber den Arenen (1) in der Reihenfolge $R = CF_3 > CN > COOCH_3$ ab.

Wird (1a) mit einer Mischung aus Fluorsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure in Benzol behandelt, so isomerisiert es

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. K.-L. Noble
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg
 Prof. Dr. M. Jones, Jr., Dr. S. L. Kammula
 Department of Chemistry, Princeton University
 Princeton, New Jersey 08540 (USA)