

bekannt sind die Gaskomplexe TiAlCl_6 und $\text{TiCl}_2 \cdot n\text{AlCl}_3$ ^[3]. Unsere Experimente führten zu den neuen kristallisierten Verbindungen $\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$ und $\text{Ti}_7\text{Br}_{16}$.

$\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$ ist auf mehreren Synthesewegen zugänglich; als günstig erwies sich z. B. folgende Arbeitsweise: In eine zylindrische Ampulle (50 ml) wird zu 400 mg Ti-Folie und 50 mg NH_4Cl nach Spülung mit N_2 soviel Al_2Cl_6 (aus $\text{Al} + \text{Cl}_2$) sublimiert, daß der Al_2Cl_6 -Druck bei 375°C ca. 5 atm beträgt; nach erneuter Spülung mit N_2 werden 1000 mg TiCl_2 (dargestellt nach Ehrlich et al.^[4]) zugegeben. Unter Hochvakuum abgeschmolzen, bilden sich beim Erhitzen im Temperaturgefälle (400→350°C, 3 d) schwarze Kristalle von $\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$ (37,2% Ti, 62,6% Cl) in der 350°C-Zone. Das Röntgendiagramm dieses Produkts unterscheidet sich von denen des TiCl_2 und TiCl_3 . $\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$ ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich, unter Inertgas aber unbegrenzt haltbar; mit verdünnten Säuren entstehen unter H_2 -Entwicklung braune Lösungen.

$\text{Ti}_7\text{Br}_{16}$ kann aus einem Ti-Überschuß und Br_2 in Gegenwart von Al_2Br_6 erhalten werden (Umsetzung zu TiBr_3 bei 350→250°C und weiter zu $\text{Ti}_7\text{Br}_{16}$ bei 300→250°C). Auch diese Verbindung ist analysenrein.

Das nach Guinier-Aufnahmen mit $\text{Ti}_7\text{Br}_{16}$ isotype $\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$ kristallisiert orthorhombisch ($a=14.421$, $b=9.987$, $c=6.890$ Å), Raumgruppe Pnnm, $Z=2$. Die Struktur ($R=3.0\%$) enthält zwei Sorten von Titanatomen, die wir als Ti^{II} und Ti^{IV} ansehen. Es liegen trigonale, aus kantenverknüpften $\text{Ti}^{\text{II}}\text{Cl}_6$ -Oktaedern bestehende $\text{Ti}_3\text{Cl}_{13}$ -Einheiten mit Ti—Ti-Bindungen (2.954(2) Å) vor [gleichseitige, bei ca. 1/6 1/3 1/2, 2/3 1/6 0, 5/6 2/3 1/2 und 1/3 5/6 0 zentrierte Ti_3 -Dreiecke]. Die $\text{Ti}_3^{\text{II}}\text{Cl}_{13}$ -Gruppen sind ohne Ti—Ti-Bindungen ($\text{Ti} \dots \text{Ti} > 3.80$ Å) über Oktaederkanten untereinander und über $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ -Oktaeder [in 0 0 0 und 1/2 1/2 1/2] dreidimensional miteinander verknüpft. Dies kommt in der Formel $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_{6/3} \cdot [\text{Ti}_3^{\text{II}}\text{Cl}_{12/3}\text{Cl}_{6/2}]_2$ („ $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{TiCl}_2$ “) zum Ausdruck. Die Cl-Atome bilden eine verzerrte kubische Dichtestpackung mit Schichten parallel (210).

Zwischen dem Auftreten von Ti_3 -Einheiten und den Strukturen von Nb_3Cl_8 , Nb_3Br_8 , Nb_3I_8 und $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ist ein Zusammenhang erkennbar^[5]. Die für den Aufbau der Ti_3 -Gruppen erforderlichen Elektronen liefert das „isoliert“ vorkommende Ti.

Eingegangen am 18. Januar 1979 [Z 188]

[1] B. S. Sanderson, G. E. MacWood, J. Phys. Chem. 60, 316 (1956).

[2] E. H. Hall, J. M. Blocher, J. Phys. Chem. 63, 1525 (1959).

[3] M. Sörlie, H. A. Øye, Inorg. Chem. 17, 2473 (1978).

[4] P. Ehrlich, H. J. Hein, H. Kühnl, Z. Anorg. Allg. Chem. 292, 139 (1957).

[5] Vgl. H. Schäfer, H. G. v. Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964); A. Simon, H. G. v. Schnering, J. Less-Common Met. 11, 31 (1966).

Homogenkatalytische Isoprendimerisierung zu 2,7-Dimethyl-2,trans-4,6-octatrien am Chromkatalysator^[**]

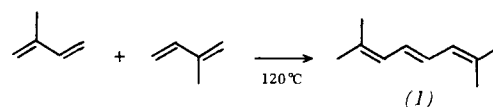
Von Heindirk tom Dieck und Alois Kinzel^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Versuchen zur homogenkatalytischen Oligomerisierung von Dienen an dad-modifizierten Metallkatalysatoren (dad=1,4-Diaza-1,3-dien) fanden wir, daß ein Chrom-dad-System Isopren sehr spezifisch unter Schwanz-Schwanz-Verknüpfung mit zweifacher Wasserstoffverschiebung zu 2,7-Dimethyl-2,trans-4,6-octatrien (1) umzusetzen vermag.

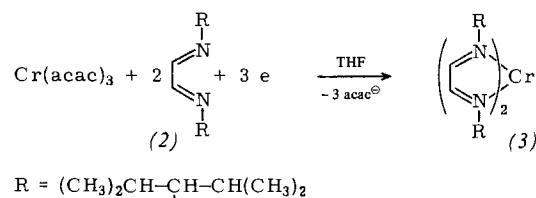
[*] Prof. Dr. H. tom Dieck, Dipl.-Chem. A. Kinzel
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der BASF AG unterstützt.



Offenkettige Dimere des Isoprens werden mit vielen Katalysatorsystemen gebildet. Dabei entsteht – oft nur in geringen Ausbeuten – das Kopf-Schwanz-Dimer 2,6-Dimethyl-1,3,6-octatrien (5). Lediglich an Palladium^[1] erhält man neben Polymeren 2,7-Dimethyl-1,3,7-octatrien, welches basekatalysiert in mäßigen Ausbeuten zu (1) umgelagert werden kann.

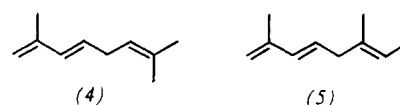
Zur katalytischen Direktsynthese von (1) wird vorzugsweise der Chrom(0)-Komplex (3) aus Chrom(III)-Verbindungen und dem dad-Liganden *N,N'*-Ethandiyliiden-bis(2,4-dimethyl-3-pentanamin) (2) unter Reduktion in Tetrahydrofuran (THF) erzeugt.



Aktivierung von (3) mit Et_2AlOEt in Gegenwart von Isopren (Molverhältnis ca. 1:2:500) führt zum bisher besten Ergebnis: Neben wenig trimeren (10%) und höheren Produkten (10%) entstehen 80% (1).

Bei vereinfachter Reaktionsführung wird (3) nicht isoliert. Nach Reduktion in THF wird die Lösung zur Trockne eingedunstet, (3) mit Isopren aus dem Rückstand extrahiert und dann mit Et_2AlOEt aktiviert. Auch mit einer Chrom(III)-Verbindung, dem Liganden (2) und AlR_3 als Reduktionsmittel erhält man im Stahlautoklaven, allerdings neben viel polymerem Rückstand, als Dimer nur (1). Überschüssiges (2) erhöht die Ausbeute.

Chrom-Komplexe vom Typ (3) mit anderen Substituenten R geben weniger spezifische Reaktionen; die Produkte enthalten kein (1). Mit $R = \text{Cyclohexyl}$ wird unter anderem 2,7-Dimethyl-1,3,6-octatrien (4), die wahrscheinliche Vorstufe der letzten Wasserstoffwanderung, neben dem Kopf-Schwanz-Dimer 2,6-Dimethyl-1,3,6-octatrien (5) gebildet.



Die ausschließliche Bildung des Schwanz-Schwanz-Dimers (1) an einem Katalysatorsystem aus (3) legt eine starke sterische Wechselwirkung während der ersten C—C-Verknüpfung nahe.

Eine ähnliche sterische Kontrolle für Schwanz-Schwanz-Verknüpfung bei Metall-Diazadien-Katalyse ist auch im System $\text{V}(\text{dad})_3/\text{AlR}_3$ zu beobachten^[2].

(1), $\text{Fp} = 35\text{--}37^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 110\text{--}115^\circ\text{C}/55$ Torr, bildet mit Tetracyanoethylen das erwartete Diels-Alder-Addukt 3,3-Dimethyl-6-(2-methyl-1-propenyl)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril, während mit Maleinsäureanhydrid nur ein gelboranger Charge-Transfer-Komplex beobachtet wird. Bei der uneinheitlichen Bromierung entsteht unter anderem 2,3,6,7-Tetrabrom-2,7-dimethyl-trans-4-octen in ca. 10% Ausbeute^[2].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3): Die Synthese gelang nur in geflämmten Schlenk-Gefäßen unter nachgereinigtem Argon mit wasserfrei-

en Lösungsmitteln. 3.49 g (10 mmol) Tris(2,4-pentandionato)-chrom(III), 5.04 g (20 mmol) (2)^[1] und 0.69 g (30 mmol) Natrium werden in 150 ml THF bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Die braune Lösung wird zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in 150 ml *n*-Hexan aufgenommen, die Lösung durch eine feine Fritte gesaugt und eingedunstet. Im Tiefkühlschrank fällt (3) als dunkelbrauner Niederschlag aus, der mit Acetonitril gewaschen wird. (3) zerfließt an Luft rotbraun. MS: $m/e = 556$ (M^+), 304 ((dadCr^+)), 278 [$(\text{dad})_2\text{Cr}^{++}$] usw.; VIS-Spektrum (*n*-Hexan): 13 250, 15 750, 17 290 (sh), 21 100 (sh), 24 690, 28 170 cm^{-1} .

Dimerisierung von Isopren zu (1): Die Dimerisierung wurde in einer geflämmten Glasampulle im Stahlautoklaven mit *n*-Pentan als Gegendruck bei 120°C durchgeführt. 265.1 mg (3) werden unter Argon in eine Ampulle gegeben. Nach Zupipettieren von 25 ml frisch destilliertem Isopren und 0.15 ml Et_2AlOEt wird die Ampulle eingefroren, an der Ölpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Nach 20 h bei 120°C (Volumenkontraktion betrug ca. 10%) enthält die Reaktionslösung kein Isopren mehr.

Destillation ergibt 13 g (80%) (1) und 1.8 g (11%) Trimere, der Rest ist nicht destillierbar. UV (Cyclohexan): 34 250, 35 710, 37 170 cm^{-1} ; 270 MHz- ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS intern): $\delta = 1.76$ (s, 6H), 1.78 (s, 6H), 5.78–6.35 (m, 4H, AA'BB'-System); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS intern): $\delta = 18.3$, 26.1 (CH_3), 125.7, 126.7 ($=\text{CH}-$), 134.3 ($=\text{C}<$).

Eingegangen am 27. Dezember 1978 [Z 190]

[1] A. D. Josey, J. Org. Chem. 39, 139 (1974).

[2] A. Kinzel, geplante Dissertation, Universität Hamburg, voraussichtlich 1979.

[3] H. tom Dieck, M. Svoboda, Chem. Ber. 109, 1657 (1976).

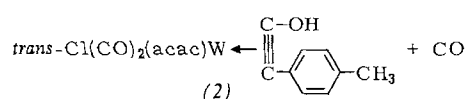
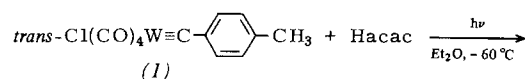
Komplexstabilisiertes Hydroxy(*p*-tolyl)acetylen durch Reaktion von *trans*-Chlorotetracarbonyl(tolylcarbin)-wolfram mit Acetylaceton^[1]

Von Ernst Otto Fischer und Peter Friedrich[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von *trans*-Halogenotetracarbonyl- oder Cyclopentadienyldicarbonyl-Carbinkomplexen mit Nucleophilen wurden neben Halogen- und Carbonylsubstitution vor allem auch spezifische Umwandlungen des Carbinliganden $\equiv\text{CR}$ beobachtet^[2].

Eine neue kombinierte Reaktionsvariante fanden wir nun bei der photochemischen Umsetzung von *trans*-Chlorotetracarbonyl(*p*-tolylcarbin)wolfram (1)^[3] mit Acetylaceton. Durch fraktionierende Kristallisation ließ sich aus dem Rohprodukt ein luft- und wärmeempfindlicher tiefblauer Komplex isolieren (1:1-Addukt mit Diethylether), der sich in polaren Lösungsmitteln gut, in Pentan nur wenig löst. Aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten dieser diamagnetischen Verbindung (2) sowie der Ergebnisse einer Röntgen-



[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. P. Friedrich
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Strukturanalyse (Abb. 1) kann man ihre Bildung wie folgt formulieren:

Zwei *cis*-ständige Carbonylliganden sind in (2) durch das über die Sauerstoffatome koordinierte Acetylaceton substituiert. Eine der beiden CO-Gruppen wird als Kohlenmonoxid freigesetzt, während die zweite mit dem Tolylcarbinliganden und einem H-Atom einen neuen zum Halogenatom *trans*-ständigen Liganden, nämlich η^2 -Hydroxy(*p*-tolyl)acetylen, bildet. 1-Hydroxy-1-alkyne galten bisher als zumindest im freien Zustand nicht existenzfähig^[4].

Wie die Kristallstrukturanalyse von (2) zeigt, sind die beiden Acetylenkohlenstoffatome völlig symmetrisch am Zentralatom koordiniert; die Abstände W—C betragen 204(2) pm und sind somit wie die übrigen Bindungslängen und -winkel im Fragment $\text{Tol}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-$ [$d_{\text{C}\equiv\text{C}} = 130(2)$ pm, $\angle_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}} = 141(1)^\circ$, $\angle_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}} = 138(1)^\circ$] denen in anderen η^2 -Acetylenwolframkomplexen^[5] ähnlich.

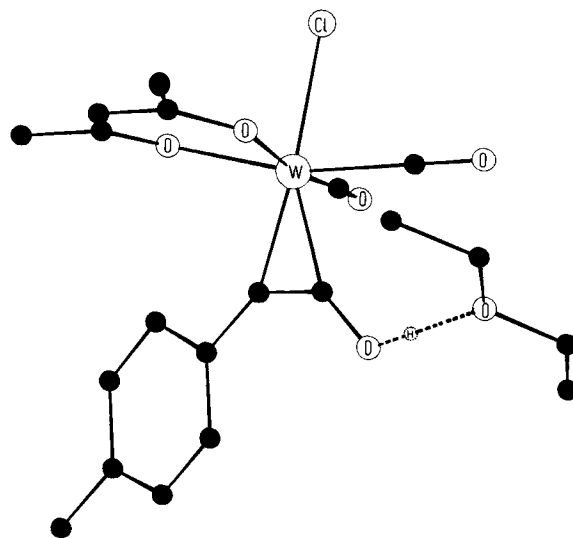


Abb. 1. Struktur des Adduktes (2)·O(C_2H_5)₂ im Kristall. Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$; $a = 1069$, $b = 1716$, $c = 1547$ pm, $\beta = 126.8^\circ$, $V = 2272 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}} = 1.697$, $\rho_{\text{exp}} = 1.64$ g cm⁻³; 2423 unabhängige Reflexe; Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer. Lösung: Syntex-XTL, konventionell, $R_1 = 0.042$.

Ein sehr kurzer Kontaktabstand zwischen den Sauerstoffatomen der OH-Gruppe in (2) und des Solvathethers [$257(1)$ pm, $\angle_{\text{C}-\text{O}\cdots\text{O}(\text{Et}_2)} = 125(1)^\circ$] weist auf eine Wasserstoffbrückenbindung hin, wie sie für NH- oder OH-acide Systeme (z. B. Carbonsäuren, Phenole^[6]) charakteristisch ist.

Ein in Lage und Halbwertsbreite stark temperaturabhängiges ^1H -NMR-Signal von (2) bei $\delta = 14.4$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. TMS int., -80°C) ist dem Hydroxy-H-Atom zuzuordnen; die chemische Verschiebung beweist den aciden Charakter^[7]. Die übrigen Signale (-20°C) bei $\delta = 7.63$ (M, 4; C_6H_4), 5.78 (S, 1; CH (acac)^[8]), 3.42 (Q, 4; CH_2 (Et_2O)), 2.49 (S, 3; $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$), 2.16 (S, 6; CH_3 (acac)) und 1.17 (T, 6; CH_3 (Et_2O)) erscheinen im Erwartungsbereich.

Im IR-Spektrum (KBr-Preßling, Raumtemperatur) beobachtet man die ν_{CO} -Banden der beiden *cis*-ständigen Carbonylgruppen bei 2060 (s) und 1960 cm^{-1} (vs). Absorptionen bei 1590 (s) und 1517 cm^{-1} (s) sind den Valenzschwingungen des Acetylacetonatliganden zuzuordnen^[8]. Eine mittelstarke Bande bei 1675 cm^{-1} ist in Übereinstimmung mit anderen Acetylenwolframkomplexen^[9] auf die durch Koordination stark geschwächte $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Hydroxy(tolyl)acetylenliganden zurückzuführen.

Arbeitsvorschrift

Alle präparativen Arbeiten sind unter N_2 -Schutz mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchzuführen. – In