

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 ($400 \rightarrow 350^\circ\text{C}$, 3d) 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-Überschub und Br_2 in Gegenwart von Al_2Br_6 erhalten werden (Umsetzung zu TiBr_3 bei $350 \rightarrow 250^\circ\text{C}$ und weiter zu $\text{Ti}_7\text{Br}_{16}$ bei $300 \rightarrow 250^\circ\text{C}$). 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 ($a = 14.421$, $b = 9.987$, $c = 6.890 \text{ \AA}$), 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 ($2.954(2) \text{ \AA}$) 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 $\text{Ti}_3\text{Cl}_{13}$ -Gruppen sind ohne Ti—Ti-Bindungen ($\text{Ti...Ti} > 3.80 \text{ \AA}$) über Oktaederkanten untereinander und über $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ -Oktaeder [in $0/0$ 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. Sørlie, 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. Schnerring, Angew. Chem. 76, 833 (1964); A. Simon, H. G. v. Schnerring, 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^[*]

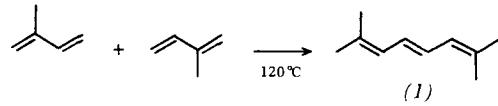
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

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

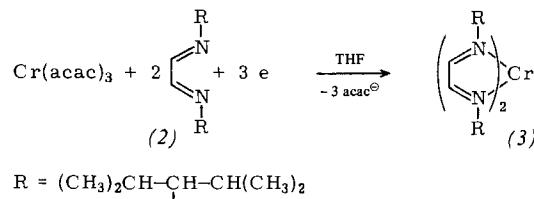
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] 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'*-Ethandiyliden-bis(2,4-dimethyl-3-pentanamin) (2) unter Reduktion in Tetrahydrofuran (THF) erzeugt.

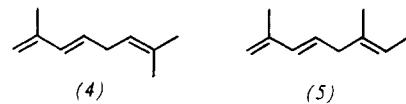


$R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\underset{|}{\text{C}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

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 eingengegt, (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 V(dad)₃/AlR₃ zu beobachten^[2].

(1), $F_p = 35 \rightarrow 37^\circ\text{C}$, $K_p = 110 \rightarrow 115^\circ\text{C}/55$ 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 geflammten 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)^[3] und 0.69 g (30 mmol) Natrium werden in 150 ml THF bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Die braune Lösung wird zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 150 ml *n*-Hexan aufgenommen, die Lösung durch eine feine Fritte gesaugt und eingeengt. 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 [(dad) $_2$ 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 geflammten 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 Et₂AlOEt wird die Ampulle eingefroren, an der Ölspitze 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 (CDCl₃, TMS intern): δ =1.76 (s, 6H), 1.78 (s, 6H), 5.78–6.35 (m, 4H, AA'BB'-System); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ =18.3, 26.1 (CH₃), 125.7, 126.7 (=CH—), 134.3 (=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).

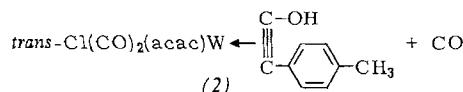
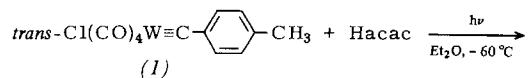
Komplexstabilisiertes Hydroxy(*p*-tolyl)acetylen durch Reaktion von *trans*-Chlorotetracarbonyl(tolylcarbin)-wolfram mit Acetylacetone^[1]

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 Acetylacetone. 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 Acetylacetation 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-alkine 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 Tol—C≡C—O [$d_{\text{C}\equiv\text{C}}=130(2)$ pm, $\angle_{\text{C}\equiv\text{C}\text{—O}}=141(1)$ °, $\angle_{\text{C}\equiv\text{C}\text{—O}}=138(1)$ °] denen in anderen η^2 -Acetylen-wolframkomplexen^[5] ähnlich.

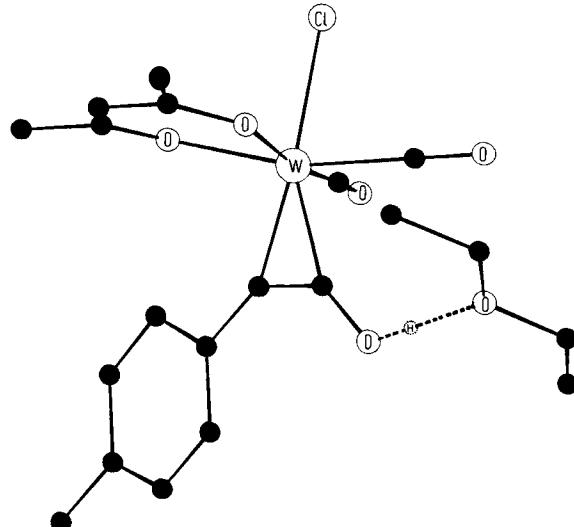


Abb. 1. Struktur des Adduktes (2) · O(C₂H₅)₂ im Kristall. Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe P₂₁/c, $Z=4$; $a=1069$, $b=1716$, $c=1547$ pm, $\beta=126.8^\circ$, $V=2272 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}}=1.697$, $\rho_{\text{exp.}}=1.64$ g cm⁻³; 2423 unabhängige Reflexe; Syntex-P₂₁-Vierkreisdiffraktometer. Lösung: Syntex-XTL, konventionell, $R_1=0.042$.

Ein sehr kurzer Kontaktabstand zwischen den Sauerstoffatomen der OH-Gruppe in (2) und des Solvatherers [257(1) pm, $\angle_{\text{C}\text{—O}\cdots\text{O}(\text{Et}_2\text{O})}=125(1)$ °] 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 $\delta=14.4$ ([D₆]-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; C₆H₄), 5.78 (S, 1; CH (acac)^[8]), 3.42 (Q, 4; CH₂ (Et₂O)), 2.49 (S, 3; CH₃—C₆H₄), 2.16 (S, 6; CH₃ (acac)) und 1.17 (T, 6; CH₃ (Et₂O)) 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 Acetylacetatliganden zuzuordnen^[8]. Eine mittelstarke Bande bei 1675 cm⁻¹ ist in Übereinstimmung mit anderen Acetylenwolframkomplexen^[9] auf die durch Koordination stark geschwächte C≡C-Bindung des Hydroxy(tolyl)acetylenliganden zurückzuführen.

Arbeitsvorschrift

Alle präparativen Arbeiten sind unter N₂-Schutz mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchzuführen. – In