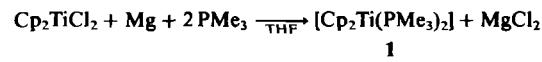


- niedriger als  $\nu_{as}(N_2B)$  (1800–1850 cm<sup>−1</sup>) der  $(R_2N)_2B$ -Kationen: [2] sowie J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* 22 (1982) 716. Danach ist die Kopplung der gleichartigen BN- und BC-Schwingung nicht so ausgeprägt wie in den Bis(amino)bor-Kationen.
- [9] 2b:  $F_p = 153$ –154°C;  $\delta(^{11}B) = 42.3$ ;  $\delta(^{13}C)$  (CDCl<sub>3</sub>) = 14.3, 32.7, 35.6, 55.9 (tmp), 48.5 (B–C), 119.9, 124.2, 126.2, 126.4, 142.1, 146.6 (Fluorenyl).
- [10] 4:  $F_p = 103$ °C;  $\delta(^{11}B) = 34.3$ ;  $\delta(^{13}C)$  (CDCl<sub>3</sub>) = 15.0, 33.1, 36.3, 53.3 (tmp), 49.3 (OCH<sub>3</sub>), 44.3 (B–C), 120.0, 124.3, 125.8, 126.7, 141.7, 146.7 (Fluorenyl).
- [11] 5:  $F_p = 126$ °C;  $\delta(^{11}B) = 37.9$ ;  $\delta(^{13}C)$  (CDCl<sub>3</sub>) = 18.3, 28.5, 33.5, 41.8, 52.3 (tmp), 36.2, 42.0 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 46.5 (B–C), 119.7, 124.8, 125.1, 126.2, 141.4, 148.3 (Fluorenyl).
- [12] 6a:  $F_p = 156$ °C (Zers.);  $\delta(^{11}B) = 36.9$ ;  $\delta(^{13}C)$  (CDCl<sub>3</sub>) = 16.4, 31.9, 39.9, 53.9 (tmp); 89.0 (O–C), 63.5 (B–C), 119.3, 125.6, 125.9, 126.2, 126.6, 127.2, 140.6, 145.6, 146.5 (aromat. C). – Monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 12.910$ ,  $b = 11.778$  Å,  $c = 18.678$  Å,  $\beta = 101.29^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.0848$  und  $R_w = 0.0776$  für 3642 beobachtete Reflexe, Bindungslängen im Vierring: BO 1.398(5), CO 1.457(4), CC 1.612(5), BC 1.624(5) Å.
- [13] 8a:  $F_p = 229$ °C (Lit. 228°C, M. Rabinowitz, I. Agranat, E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc. B* 1967, 1281).
- [14] 6b: Öl;  $\delta(^{11}B) = 36.6$ ;  $\delta(^{13}C)$  (CDCl<sub>3</sub>) = 1.06 (6H), 1.10 (6H), 1.42 (m, 6H), 6.00 (1H), 6.60–7.80 (m, 13H).
- [15] 7a:  $F_p = 151$ °C;  $\delta(^{11}B) = 21.3$ ;  $\delta(^{13}C)$  (CDCl<sub>3</sub>) = 16.8, 32.6, 39.2, 54.1 (tmp), 52.3 (B–C), 119.7, 119.9, 121.2, 121.3, 125.5, 126.2, 128.9, 139.1, 141.7, 146.7 (aromat. C). – 7b:  $F_p = 134$ °C;  $\delta(^{11}B) = 24.0$ ;  $\delta(^{13}C)$  (CDCl<sub>3</sub>) = 17.3, 32.3, 39.6, 53.8 (tmp), 1.7 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 52.9 (B–C), 119.7, 121.2, 124.8, 125.9, 138.4, 150.7 (Fluorenyl).

## [Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] – eine ergiebige Quelle für Titanocenderivate\*\*

Von Lawrence B. Kool, Marvin D. Rausch\*,  
Helmut G. Alt\*, Max Herberhold, Ulf Thewalt und  
Brigitte Wolf

Monomeres Titanocen, TiCp<sub>2</sub> (Cp =  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl), konnte bisher nicht als definierte Verbindung isoliert werden, weil es bereits „in statu nascendi“ zu zwei- oder mehrkernigen „Titanocen“-Spezies weiterreagiert<sup>[1]</sup>. Die beste Quelle für Titanocenderivate war bisher [Cp<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub>], 5<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über Herstellung, spektroskopische Charakterisierung und Molekülstruktur von [Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1, das als Trimethylphosphan-stabilisiertes Titanocen aufgefaßt werden kann. 1 ist der erste isolierte und voll charakterisierte Bis(trimethylphosphan)-Komplex mit einem Metall der 4. Nebengruppe<sup>[3]</sup>. Es läßt sich quantitativ durch Reduktion von Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> mit Magnesium in Gegenwart von Trimethylphosphan herstellen.



1 wurde durch Elementaranalyse, NMR-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Die analoge Zirconiumverbindung wurde ebenfalls durch Reduktion des Mallocendichlorids mit Magnesium erhalten.

[\*] Prof. Dr. M. D. Rausch, L. B. Kool  
Department of Chemistry, University of Massachusetts  
Amherst, MA 01003 (USA)

Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Prof. Dr. M. Herberhold  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth  
Prof. Dr. U. Thewalt [\*], B. Wolf  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[†] Röntgen-Strukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. D. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Humboldt-Preis (Senior U. S. Scientist Award).

Es war nicht möglich, 1 unzersetzt zu sublimieren. Im EI-Massenspektrum wird Cp<sub>2</sub>Ti<sup>+</sup> (*m/z* 178) als intensiver Peak beobachtet; daneben treten auch Peaks mit höherem *m/z* auf; das läßt auf die Bildung zweikerniger Titanocen-Spezies schließen. In den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren können alle zu erwartenden Signale zugeordnet werden<sup>[4]</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> von 1 ergibt, daß in der Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vorliegen, von denen das eine (Ti1 enthaltende) Molekül eine allgemeine und das andere eine spezielle Lage mit kristallographischer C2-Symmetrie einnimmt. Beide Moleküle haben innerhalb enger Grenzen gleiche Metrik und Konformation. Alle PMe<sub>3</sub>-Liganden sind so orientiert, daß jeweils ein C-Atom nahezu in der zugehörigen P–Ti–P-Ebene liegt (Abb. 1).

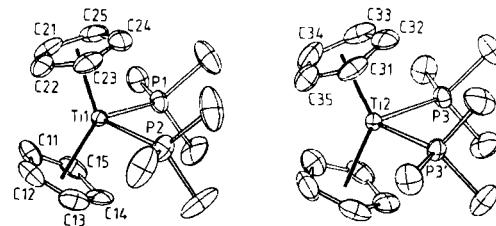
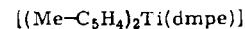
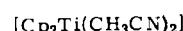
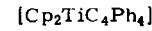
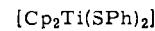
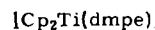
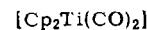
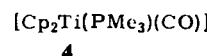
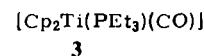


Abb. 1. Die beiden (kristallographisch) unabhängigen Moleküle von 1 im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ti1–P1 2.527(3), Ti1–P2 2.524(4), Ti2–P3 2.527(2), Ti1–Z1 2.057(12), Ti1–Z2 2.062(14), Ti2–Z3 2.049(12); Ti–C(Cp) 2.338(13)–2.422(12); P–C(Me) 1.837(19)–1.887(11); P1–Ti1–P2 92.9(1), P3–Ti2–P3' 91.5(2), Z1–Ti1–Z2 133.2(5), Z3–Ti2–Z3' 134.3(6). Z1, Z2, Z3: Schwerpunkte der C11, C21 bzw. C31 enthaltenden Cp-Ringe; Z3': Schwerpunkt des unbeschrifteten Cp-Rings.

Die Ti–P-Abstände in 1 (2.524(4) und 2.527(3) Å) stimmen ausgezeichnet mit denjenigen im kürzlich untersuchten Komplex 2<sup>[5]</sup> überein. Sie sind jedoch kürzer als der Ti–P-Abstand in 3 (2.585(1) Å)<sup>[6]</sup>. Die Cp<sub>2</sub>Ti-Einheiten in 1, 2 und 3 unterscheiden sich nur unwesentlich. Der P–Ti–P-Winkel in 1 (91.5(2) und 92.9(1)°) ist erwartungsgemäß größer als in der Chelatverbindung 2 (76.9(2)°)<sup>[5]</sup>.



2, dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan



Mit **1** ist der Baustein Titanocen in bisher unerreichter Einfachheit in Lösung zugänglich geworden, weil die beiden  $\text{PMe}_3$ -Liganden unter sehr milden Bedingungen durch eine Vielzahl von Substraten ersetzt werden können; alle Produkte entstehen in ausgezeichneten Ausbeuten. Mit Kohlenmonoxid bildet sich innerhalb von Minuten zunächst der Mono-<sup>[7]</sup>, dann der Dicarbonylkomplex<sup>[2]</sup> **4** bzw. **5**. Mit dmpe entsteht der Chelatkomplex **6**<sup>[5]</sup>. Diphenyldisulfid reagiert mit **1** unmittelbar zu **7**<sup>[8]</sup>. Mit Diphenylacetylen werden nacheinander Komplex **8**<sup>[9]</sup> und der Metallacyclus **9**<sup>[10]</sup> gebildet. Mit Acetylen reagiert **1** zum ersten  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Komplex **10**, zum ersten Metallacyclopentadien-Derivat mit einem Metall der 4. Nebengruppe **11** und zu Polyacetylenen  $[-\text{HC}=\text{CH}-]_n$ . Ethylen wird in Gegenwart von **1** bei Raumtemperatur und unter Druck (60 bar) katalytisch dimerisiert; NMR-Spektren bei  $-50^\circ\text{C}$  deuten darauf hin, daß dabei der Ethylenkomplex **12** und der gesättigte Metallacyclus **13**<sup>[11]</sup> als Zwischenverbindungen auftreten. Acetonitril verdrängt die beiden  $\text{PMe}_3$ -Liganden von **1**, wobei das Disubstitutionsprodukt **14** und andere, noch nicht aufgeklärte Produkte, entstehen. Testversuche zeigen, daß **1** auch mit Isocyaniden, Diazoalkanen, Schwefeldiimiden, Kohlendioxid, Kohlenstoffdisulfid, Nitrosylchlorid, Wasserstoff etc. reagiert.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 10.0 g (40.2 mmol)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in 200 mL Tetrahydrofuran (THF) wird unter Argon mit 4.3 g (177 mmol) Magnesiumspänen sowie 19 mL (200 mmol) Trimethylphosphan versetzt und 20 h gerührt. Die rote Suspension wird bald blau, im Laufe von mehreren h rotbraun. Nun wird das Lösungsmittel bei  $10^{-2}$  bar abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus der eingegangten, orangebraunen Lösung kristallisieren bei  $-78^\circ\text{C}$  schwarze Nadeln von **1**, die sich bei ca.  $105^\circ\text{C}$  zersetzen. Ausbeute 13.27 g (100%).

Eingegangen am 7. Dezember 1984,  
in veränderter Fassung am 30. Januar 1985 [Z 1103]

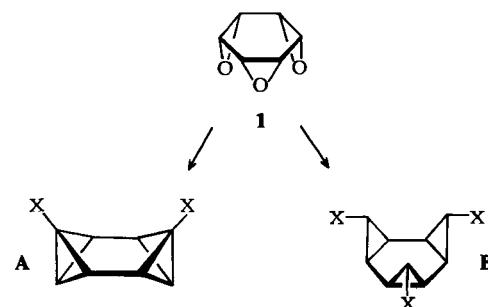
- [1] a) G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 1; b) M. Bottrell, P. D. Gavens, J. McMeeking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 281.
- [2] D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [3]  $\text{Cp}_2\text{ZrL}_2$  ( $\text{L} = \text{PMePh}_2, \text{PMe}_2\text{Ph}$ ) werden als nicht isolierbare Verbindungen beschrieben: K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 244; *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2687.
- [4]  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}, -20^\circ\text{C}$ ):  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 4.51$  (t,  $J(\text{P},\text{H}) = 2.2$  Hz, 10 H, Cp), 0.83 (vt,  $J(\text{P},\text{H}) = 2.0$  Hz, 18 H,  $\text{PMe}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 91.2$  (Cp), 23.6 (br. m,  $\text{PMe}_3$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 45.2$  (br.). - Kristalldaten:  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Ti}$ ,  $M_w = 330.45$  g mol $^{-1}$ ,  $\text{Fdd}2$ ,  $Z = 24$ ,  $a = 44.018(15)$ ,  $b = 28.755(6)$ ,  $c = 8.603(3)$  Å,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.209$  g cm $^{-3}$ . Intensitätsmessung bei Raumtemperatur; alle 2053 unabhängigen, bis  $\theta_{\text{max.}} = 23^\circ$  erfaßten Reflexe benutzt. H-Atome nicht berücksichtigt;  $R = 0.075$ ,  $R_w(\text{F}) = 0.074$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51211, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2347.
- [6] B. H. Edwards, R. D. Rogers, D. J. Sikora, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 416.
- [7] B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **93** (1975) 199.
- [8] G. Facchinetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2433.
- [9] B. Demerseman, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 665.
- [10] J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2454.
- [11] a) J. X. McDermott, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 947; b) J. X. McDermott, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *ibid.* **98** (1976) 6529.

#### (Z)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)pentacyclo-[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan, ein Octabisvalen-Derivat\*\*

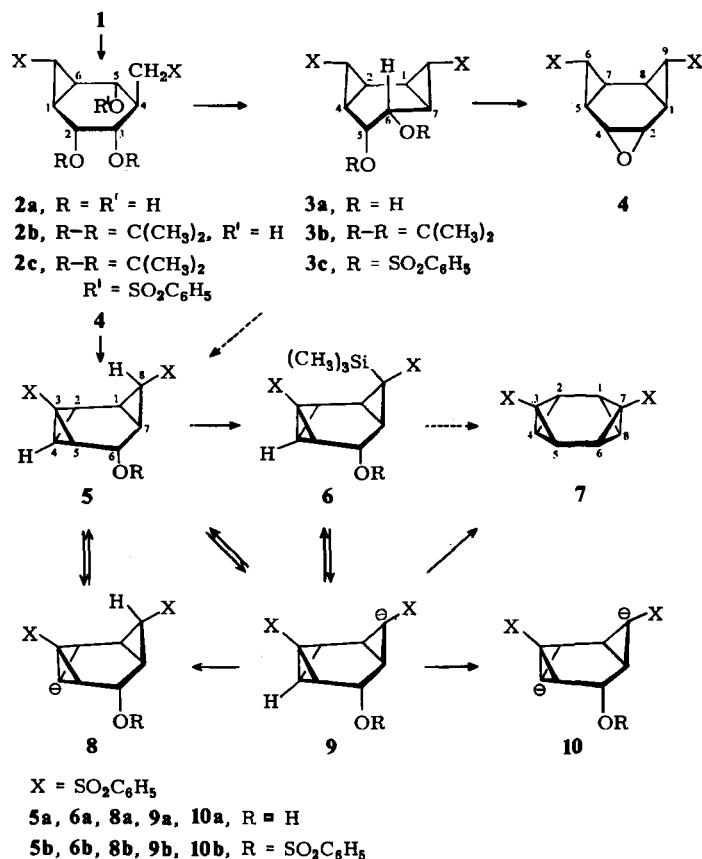
Von *Christoph Rücker\** und *Horst Prinzbach*

*Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet*

„Octabisvalen“ **A** ( $\text{X} = \text{H}$ )<sup>[1]</sup> ist das noch unbekannte dritte gesättigte (neben Cuban und Cunean<sup>[2]</sup>) und hochgespannte ( $E_{\text{Sp}} = 130$ –140 kcal/mol) Valenzisomer von Cyclooctatetraen. Ausgehend von *cis*-Benzoltrioxid **1** ist jetzt die Synthese eines ersten Octabisvalens (**7**,  $\text{X} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) gelungen<sup>[3]</sup>.



Das in Schema 1 skizzierte Vorgehen basiert auf dem Befund – vgl. die Herstellung des carbocyclischen *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzol-Gerüsts **B** aus **1**<sup>[4]</sup> –, daß sich aus **1** mit 5 Äquiv. Phenylsulfonylmethylolithium praktisch quantitativ



Schema 1.

[\*] Dr. C. Rücker, Prof. Dr. H. Prinzbach

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – Wir danken Prof. Dr. H. Fritz und Dr. D. Hunkler für NMR-Messungen, Dr. J. Wörth für MS-Messungen und Frau M. Lutterbeck für experimentelle Mitarbeit.