

- niederfrequenter als $\nu_{\text{as}}(\text{N}_2\text{B})$ (1800–1850 cm^{-1}) der $(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}$ -Kationen: [2] sowie J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* 22 (1982) 716. Danach ist die Kopplung der gleichrassigen BN- und BC-Schwingung nicht so ausgeprägt wie in den Bis(amino)bor-Kationen.
- [9] **2b**: Fp = 153–154°C; $\delta(^1\text{H}) = 42.3$; $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) = 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**: Fp = 103°C; $\delta(^1\text{H}) = 34.3$; $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) = 15.0, 33.1, 36.3, 53.3 (tmp), 49.3 (OCH_3), 44.3 (B–C), 120.0, 124.3, 125.8, 126.7, 141.7, 146.7 (Fluorenyl).
- [11] **5**: Fp = 126°C; $\delta(^1\text{H}) = 37.9$; $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) = 18.3, 28.5, 33.5, 41.8, 52.3 (tmp), 36.2, 42.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 46.5 (B–C), 119.7, 124.8, 125.1, 126.2, 141.4, 148.3 (Fluorenyl).
- [12] **6a**: Fp = 156°C (Zers.); $\delta(^1\text{H}) = 36.9$; $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) = 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 $\text{P}2_1/c$, $a = 12.910$, $b = 11.778$, $c = 18.678$ 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**: Fp = 229°C (Lit. 228°C, M. Rabinowitz, I. Agranat, E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc. B* 1967, 1281).
- [14] **6b**: Öl; $\delta(^1\text{H}) = 36.6$; $\delta(^1\text{H})$ (CDCl_3) = 1.06 (6H), 1.10 (6H), 1.42 (m, 6H), 6.00 (1H), 6.60–7.80 (m, 13H).
- [15] **7a**: Fp = 151°C; $\delta(^1\text{H}) = 21.3$; $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) = 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**: Fp = 134°C; $\delta(^1\text{H}) = 24.0$; $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) = 17.3, 32.3, 39.6, 53.8 (tmp), 1.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 52.9 (B–C), 119.7, 121.2, 124.8, 125.9, 138.4, 150.7 (Fluorenyl).

[Cp₂Ti(PMe₃)₂] – 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_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$), konnte bisher nicht als definierte Verbindung isoliert werden, weil es bereits „in statu nascendi“ zu zwei- oder mehrkernigen „Titanocen“-Spezies weiterreagiert^[1]. Die beste Quelle für Titanocenderivate war bisher $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$, **5**^[2]. Wir berichten nun über Herstellung, spektroskopische Charakterisierung und Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$, **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^[3]. Es läßt sich quantitativ durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit Magnesium in Gegenwart von Trimethylphosphan herstellen.



1 wurde durch Elementaranalyse, NMR-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Die analoge Zirkoniumverbindung wurde ebenfalls durch Reduktion des Metallocendichlorids 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_2Ti^+ (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 ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren können alle zu erwartenden Signale zugeordnet werden^[4].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[4] 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_3 -Liganden sind so orientiert, daß jeweils ein C-Atom nahezu in der zugehörigen P–Ti–P-Ebene liegt (Abb. 1).

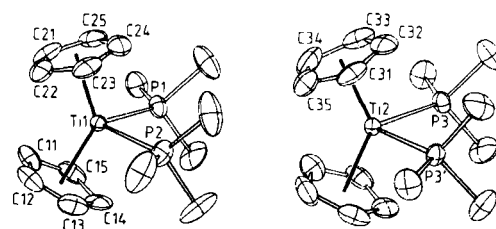
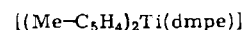
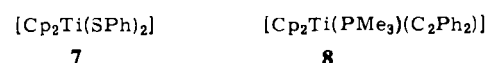


Abb. 1. Die beiden (kristallographisch) unabhängigen Moleküle von **1** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.527(3), Ti1–P2 2.524(4), Ti2–P3 2.527(2), Ti1–Z1 2.057(12), Ti1–Z2 2.062(14), Ti2–Z3 2.049(12); Ti–C(Cp) 2.338(13)–2.422(12); P–C(Me) 1.837(19)–1.887(11); P1–Ti1–P2 92.9(1), 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**^[5] überein. Sie sind jedoch kürzer als der Ti–P-Abstand in **3** (2.585(1) Å)^[6]. Die Cp_2Ti -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)°)^[5].



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



Mit **1** ist der Baustein Titanocen in bisher unerreichter Einfachheit in Lösung zugänglich geworden, weil die beiden 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-^[7], dann der Dicarboxylkomplex **4** bzw. **5**. Mit dmpe entsteht der Chelatkomplex **6**^[5]. Diphenyldisulfid reagiert mit **1** unmittelbar zu **7**^[8]. Mit Diphenylacetylen werden nacheinander Komplex **8**^[9] und der Metallacyclus **9**^[10] gebildet. Mit Acetylen reagiert **1** zum ersten C_2H_2 -Komplex **10**, zum ersten Metallacyclopentadien-Derivat mit einem Metall der 4. Nebengruppe **11** und zu Polyacetylen $[-\text{HC}=\text{CH}-]_n$. Ethylen wird in Gegenwart von **1** bei Raumtemperatur und unter Druck (60 bar) katalytisch dimerisiert; NMR-Spektren bei -50°C deuten darauf hin, daß dabei der Ethylenkomplex **12** und der gesättigte Metallacyclus **13**^[11] als Zwischenverbindungen auftreten. Acetonitril verdrängt die beiden PMe_3 -Liganden von **1**, wobei das Disubstitutionsprodukt **14** und andere, noch nicht aufgeklärte Produkte, entstehen. Testversuche zeigen, daß **1** auch mit Isocyaniden, Diazoalkanen, Schwefeldiimid, Kohlendioxid, Kohlenstoffdisulfid, Nitrosylchlorid, Wasserstoff etc. reagiert.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 10.0 g (40.2 mmol) Cp_2TiCl_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 eingedampften, orangebraunen Lösung kristallisieren bei -78°C schwarze Nadeln von **1**, die sich bei ca. 105°C zersetzen. Ausbeute 13.27 g (100%).

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

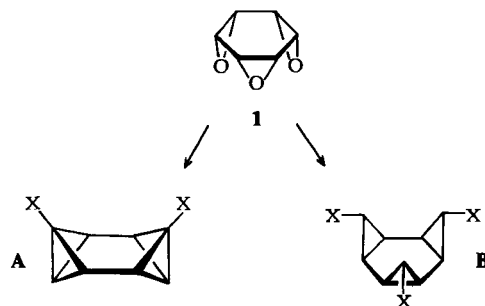
- [1] a) G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 1; b) M. Bottril, P. D. Gavens, J. McMeeking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 281.
- [2] D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [3] Cp_2ZrL_2 ($\text{L} = \text{PMePh}_2$, PMe_2Ph) 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] ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -20°C): ^1H -NMR: $\delta = 4.51$ (t, $J(\text{P,H}) = 2.2$ Hz, 10H, Cp), 0.83 (vt, $J(\text{P,H}) = 2.0$ Hz, 18H, PMe_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 91.2$ (Cp), 23.6 (br. m, PMe_3); ^{31}P -NMR: $\delta = 45.2$ (br.). - Kristalldaten: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Ti}$, $M_w = 330.45$ g mol $^{-1}$, Fdd2, $Z = 24$, $a = 44.018(15)$, $b = 28.755(6)$, $c = 8.603(3)$ 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; $R = 0.075$, $R_w(F) = 0.074$. 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. Demersemann, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* 93 (1975) 199.
- [8] G. Facchinetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2433.
- [9] B. Demersemann, 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^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan, ein Octabisvalen-Derivat**

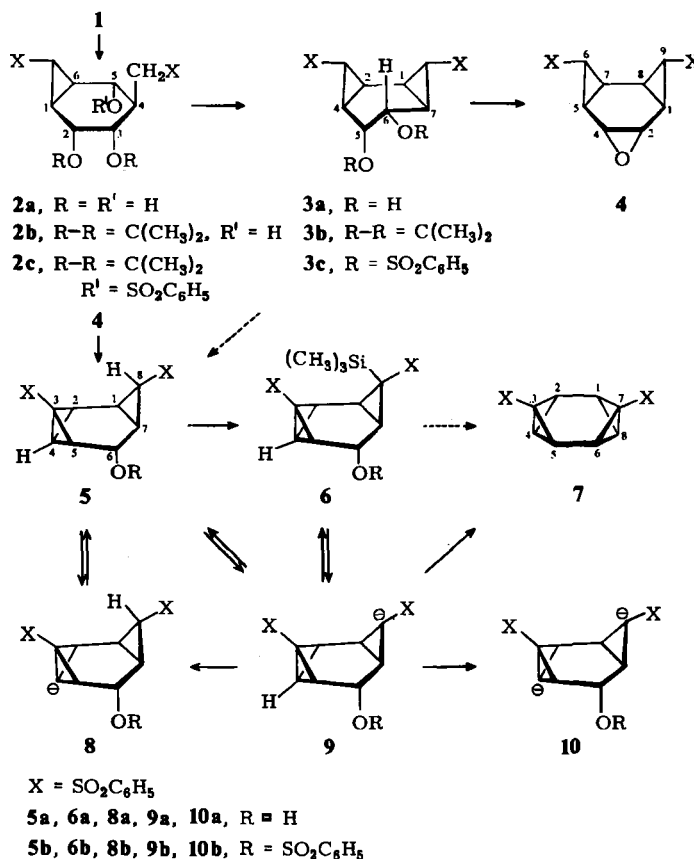
Von Christoph Rücker* und Horst Prinzbach

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

„Octabisvalen“ **A** ($\text{X} = \text{H}$)^[1] ist das noch unbekannte dritte gesättigte (neben Cuban und Cunean^[2]) und hochgespannte ($E_{\text{Sp}} = 130\text{--}140$ 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^[3].



Das in Schema 1 skizzierte Vorgehen basiert auf dem Befund – vgl. die Herstellung des carbocyclischen *cis*-Tris- σ -homobenzol-Gerüsts **B** aus **1**^[4] –, 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.