

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen (δ -Werte) von 1 und 4 [a].

	1	4
$^1\text{H-NMR}$	H_α 5.14 [b]	3.79 [c] 4.88 [c]
$^{13}\text{C-NMR}$	C_α 88.0	79.3 [d] 82.0 [d]
	C_β 84.0	

[a] In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 300 MHz, δ -Werte bezogen auf TMS. [b] Eine zufriedenstellende Spektrensimulation mit dem PANIC-Programm (Bruker) wird für $J_{2,3} = 4.5$ Hz, $J_{2,4} = J_{2,5} = 0.9$ Hz und $J_{3,4} = 3.2$ Hz erhalten. [c] Zufriedenstellende Spektrensimulation für $J_{1,2} = 37.5$ Hz, $J_{1,3} = 5.6$ Hz, $J_{2,3} = 4.15$ Hz, $J_{2,4} = J_{2,5} = 0.9$ Hz, $J_{3,4} = 2.5$ Hz. [d] Siehe [1a].

nendichte vom Zentralmetall abziehen als der Cyclopentadienylring; dabei wird das HOMO von 1 stabilisiert, und das LUMO kann zusätzliche Ladung unterbringen. Ähnliche Befunde ergaben sich auch für 4^[12].

Genau wie bei Arsabenzol 3^[13] findet auch bei 1,1'-Diarasaferrocen 1 ein schneller säurekatalysierter Deuteriumaustausch statt. Bei -20°C in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ tauscht 1 seine vier α -Protonen innerhalb einer Minute aus. Die Protonen in der β -Position werden allerdings selbst bei siebenstündigem Erwärmen auf 70°C nur partiell ausgetauscht. In Konkurrenzreaktionen tauscht ein α -Wasserstoffatom von 1 165mal schneller aus als ein Ferrocen-Wasserstoffatom, während ein β -Wasserstoffatom viermal langsamer austauscht als ein Wasserstoffatom an C4 in Toluol. Zwar liegt bislang nur eine halbquantitative Abstufung vor, jedoch muß die relative Reaktivität $\alpha : \beta = 10^6$ überschreiten^[14, 15]. Auch die Acetylierung von 1 mit Acetylchlorid/ AlCl_3 in CH_2Cl_2 bei 25°C ergibt ausschließlich das α -Acetyl-Derivat von 1^[16]. Dieser dirigierende Effekt ist in 1 viel stärker ausgeprägt als in substituierten Ferrocenen^[17], entspricht aber in etwa dem in Arsabenzol 3^[13] und in metallkomplexierten Heterocyclen^[18].

Eingegangen am 24. September,
veränderte Fassung am 11. Dezember 1986 [Z 1935]

- [1] a) G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 994; b) über Pentaphosphaferrocen wurde kürzlich berichtet: O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* 99 (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 59.
- [2] G. Thiollet, F. Mathey, R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta* 32 (1979) L67.
- [3] A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C95.
- [4] C. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wünsch, A. J. Ashe III, *Angew. Chem.* 98 (1986) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 571.
- [5] A. J. Ashe III, *Top. Curr. Chem.* 105 (1982) 125.
- [6] A. J. Ashe III, F. J. Drone, *Organometallics* 4 (1985) 1478.
- [7] R. Criegee, W. Hörauf, W. D. Schellenberg, *Chem. Ber.* 86 (1953) 126.
- [8] *Arbeitsvorschriften*: 7: Eine Lösung von 1.58 g (12.5 mmol) 6 in 50 mL Ether wird zu einer Lösung von Diliithiophenylarsan getropft, welche aus 2.0 g (13 mmol) Phenylarsan und *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 16.3 mL, 26 mmol) in 250 mL Ether hergestellt wurde. Nach 60 min Rühren bei 25°C wird das Solvens entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Destillation im Vakuum ergibt 0.65 g 7 (25%). - 1: 0.3 g (1.27 mmol) 7 werden mit Lithiumdraht (0.1 g, Überschuß) in 5 mL THF 3 h bei 25°C gerührt. Die tief blaugrüne Lösung wird bei 0°C mit einer Lösung von 0.06 g (0.45 mmol) AlCl_3 in 30 mL THF vereinigt und zu 0.37 g (2.90 mmol) FeCl_2 in 30 mL THF gegeben; es wird 24 h gerührt, dann das Solvens entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Der Extrakt wird eingeeignet und chromatographiert (Silicagel, Benzol/Pentan). Man erhält 200 mg 1 (50%) in Form von roten Kristallen. Für eine ähnliche Vorschrift siehe: F. Mathey, G. DeLauzon, *Organomet. Synth.* 3 (1986) 259.

[9] L. D. Quin, J. G. Bryson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5984; F. Mathey, R. Mankowski-Farelier, *Org. Magn. Reson.* 4 (1972) 171.

[10] Die Packung in den fehlgeordneten Kristallen von 1 entspricht der in Kristallen von 2. (Raumgruppe $P2_{1/n}$: $a = 628.4(1)$, $b = 770.2(2)$, $c = 946.9(2)$ pm; $\beta = 96.35(2)$, $Z = 2$.)

[11] $E_{1/2}(5/5^{\circ\circ}) = 0.49$ V (DME/TBAP vs. SCE): C. Elschenbroich, E. Boller, R. D. Ernst, D. R. Wilson, M. S. Kralik, *Organometallics* 4 (1985) 2068. $E_{1/2}(5/5^{\circ\circ}) = -2.93$ V (*N,N*'-Dimethylformamid/nBu₄Ni vs. SCE): Y. Mugnier, C. Moise, J. Tirouflet, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* 180 (1980) C49.

[12] P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps, J. H. Nelson, *Organometallics* 3 (1984) 1303. Die elektrochemischen Messungen an 4 wurden in Propylenkarbonat/Tetraethylammoniumperchlorat durchgeführt. Aufgrund der Unterschiede im Elektrolyt ist ein quantitativer Vergleich der elektrochemischen Daten von 1 und 4 nicht sinnvoll.

[13] A. J. Ashe III, W.-T. Chan, T. W. Smith, K. M. Taba, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 881.

[14] Pentamethylbenzol unterliegt bei 70°C in Trifluoressigsäure einem Protonenaustausch, der 1.7×10^4 mal schneller abläuft als der in der C4-Position von Toluol [15]. Wir fanden, daß bei Ferrocen 5 bei -20°C in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ein 2.4mal schnellerer Austausch stattfindet als bei Pentamethylbenzol. Dieser Befund gestattet einen Vergleich zwischen den α - und β -Positionen.

[15] K. E. Richards, A. L. Wilkinson, G. J. Wright, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 2369.

[16] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.95$ (s, CH_2CO), 4.13, 4.25 (dt, $J = 4.5, 0.8, 0.8$ Hz, H_2' , H_5'), 4.40 (dd, $J = 4.5, 0.8$ Hz, H_5), 5.03, 5.17 (ddd, $J = 4.5, 3.2, 0.8$ Hz, H_3' , H_4'), 5.12 (dd, $J = 4.5, 3.2$ Hz, H_4), 5.77 (dd, $J = 3.2, 0.8$ Hz, H_3).

[17] V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *Usp. Khim.* 37 (1968) 1729.

[18] A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. Von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6865.

MNDOC-Berechnung der Potentialhyperflächen für die photochemische α -Spaltung**

Von *Manfred Reinsch, Udo Höweler und Martin Klessinger**

Anders als thermische Reaktionen konnten photochemische Reaktionen bisher kaum erfolgreich mit semiempirischen Rechenverfahren behandelt werden. Dafür gibt es zwei Gründe: die auf den Grundzustand zugeschnittene Parametrisierung der semiempirischen Verfahren und die für eine angemessene Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung (Cl) unvertretbar langen Rechenzeiten. Wir zeigen hier, daß diese Schwierigkeiten zu überwinden sind. Dazu wird die MNDOC-Methode^[1], die für eine explizite Berechnung der Elektronenkorrelation parametrisiert und bereits zur Berechnung angeregter Zustände eingesetzt wurde^[1b], mit einer durch geeignete Auswahlkriterien begrenzten Cl-Rechnung kombiniert, wobei für die einzelnen Zustände unterschiedliche Referenzkonfigurationen benutzt werden müssen^[2].

Angewendet wurde das Verfahren auf Formaldehyd als einfachste Modellverbindung für eine photochemische α -Spaltung. In Abbildung 1 sind die so erstmals dreidimensional erhaltenen Potentialhyperflächen des Grundzustands S_0 , der (n, π^*) -Zustände S_a und T_a sowie des (π, π^*) -Zustands T_s für Formaldehyd dargestellt. Die wichtigsten Angaben zur Berechnung der Potentialhyperflächen sowie einige für die Abschätzung der Genauigkeit der Ergebnisse erforderliche Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

[*] Prof. Dr. M. Klessinger, Dipl.-Chem. M. Reinsch, Dr. U. Höweler
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
Prof. W. Thiel, Universität-Gesamthochschule Wuppertal, danken wir für eine Version des MNDOC-Programms sowie für wertvolle Diskussionen und Dr. J. Downing, University of Utah (USA), für das DZDO-Programm.

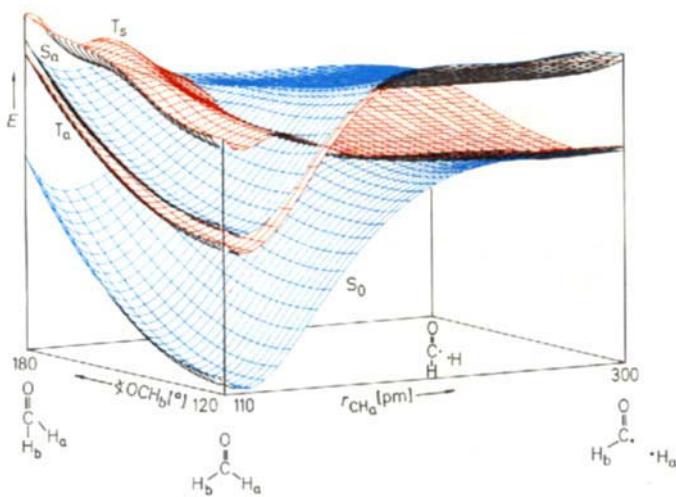


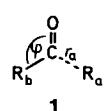
Abbildung 1. Potentialhyperflächen der energieärmsten Singulett- und Triplett-Zustände von Formaldehyd in Abhängigkeit vom CH_a -Abstand und OCH_b -Winkel. Die Oberseiten der Potentialhyperflächen sind für Singulett-Zustände blau, für Triplett-Zustände rot.

Tabelle 1. MNDOC-Rechnungen an Formaldehyd (planare Konformationen). ψ = Referenzkonfiguration, n_{Cl} = Zahl der in der Cl-Rechnung berücksichtigten Konfigurationen.

Zustand	ψ	n_{Cl}	E [kJ mol ⁻¹] [a]				
			diese Arbeit	[6] [b]	[7] [c]	[8] [c]	[1b] [c]
S_0	GZ [d]	93	348	366	403	425	—
S_a	$^1(\text{n},\pi^*)$	108	275	337	287	282	287 [e]
T_a	$^3(\text{n},\pi^*)$	128	241	301	234	247	264
T_s	$^3(\text{n},\pi^*)$	137	425	—	—	—	492

[a] Dissoziationsenergie bei S_0 , vertikale Anregungsenergie bei S_a , T_a und T_s .
 [b] Experimenteller Wert. [c] Berechneter Wert. [d] Grundzustand. [e] Berechnet bei optimierter S_0 -Geometrie.

Eine Darstellung der Energien als Funktionen des Abstands r_a zur Abgangsgruppe R_a und des Winkels φ zwischen Carbonylgruppe und Substituent R_b in 1 (siehe Abb. 1) lässt klar erkennen, welches Produkt in welchem Zustand gebildet wird. Das ist ein deutlicher Vorteil gegenüber der getrennten Darstellung der ditopen Reaktion zu gewinkelten und der tritopen Reaktion zu linearen Primärprodukten, wie sie bei der Diskussion der α -Spaltung anhand von Korrelationsdiagrammen üblich ist^[3].



Nach Abbildung 1 steigt die Energie des Grundzustands entlang beider Koordinaten an, und der Grundzustand geht in den diradikaloiden $^1\text{D}_{\sigma\sigma}$ -Zustand über. Die beiden (n,π^*) -Zustände S_a und T_a haben im gesamten Bereich annähernd parallele Hyperflächen und bilden nach Kreuzung mit dem (π,π^*) -Zustand T_s das $^1,3\text{D}_{\sigma\pi}$ -Zustandspaar. Der (π,π^*) -Zustand T_s schließlich weist eine Barriere auf, die auf eine vermiedene Kreuzung mit dem hochangeregten $^3(\text{n},\sigma^*)$ -Zustand zurückgeführt werden kann, und ergibt den $^3\text{D}_{\sigma\sigma}$ -Zustand. Bei einem OCH_b -Winkel von 180° und einem großen CH_a -Abstand sind alle vier Zustände entartet.

Die Reaktionskoordinate entlang des Weges minimaler Energie lässt sich für die verschiedenen Zustände aus den Höhenliniendiagrammen in Abbildung 2 ablesen. Danach ändert sich für die Reaktion im Grundzustand S_0 und im

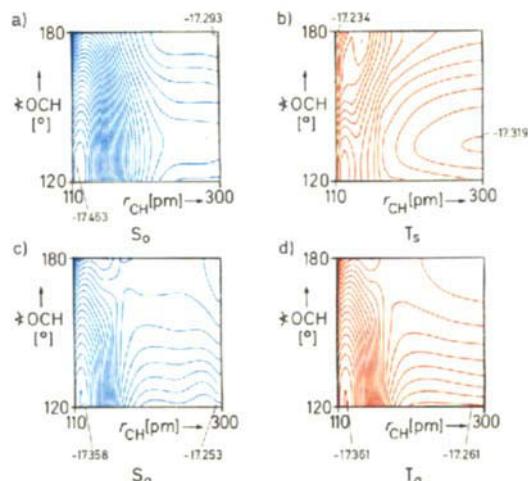


Abbildung 2. Höhenliniendiagramme der energieärmsten Singulett- und Triplett-Zustände. a) Singulett-Grundzustand S_0 , b) Symmetrischer Triplett-Zustand T_s , c) Antisymmetrischer Singulett-Zustand S_a , d) Antisymmetrischer Triplett-Zustand T_a . In jedem Diagramm sind der maximale und der minimale Energiewert eingetragen. Der Unterschied zwischen benachbarten Höhenlinien beträgt $5 \cdot 10^{-3}$ a.u.

(π,π^*) -Zustand T_s der Bindungswinkel nur minimal von $\varphi = 125^\circ$ auf $\varphi = 130^\circ$; der in Abbildung 3a für $\varphi = 130^\circ$ gezeigte Schnitt durch die Potentialhyperflächen von Ab-

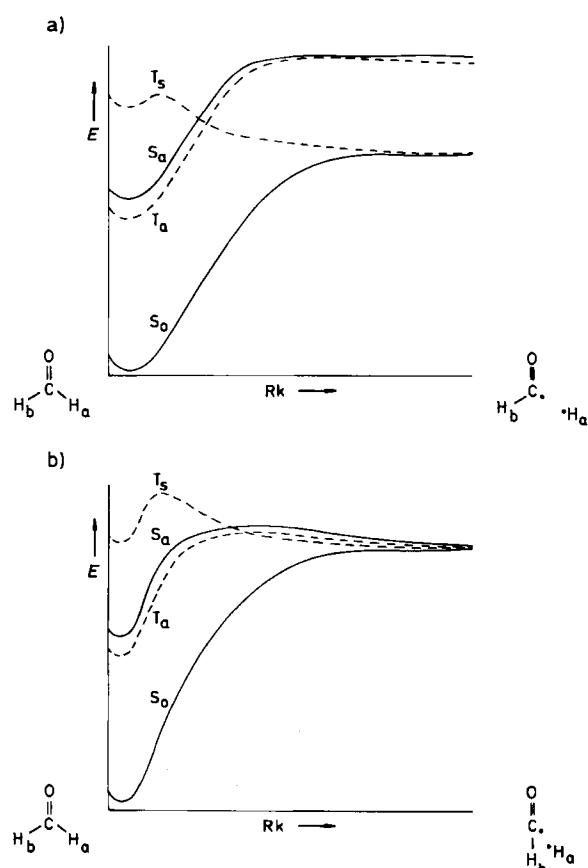


Abbildung 3. Potentialkurven für die ditope (a) und die tritope (b) Reaktion. a) Schnitt entlang der Linie für einen OCH_b -Winkel von 130° . b) Schnitt entlang des Wegs minimaler Energie in den antisymmetrischen Zuständen. Rk = Reaktionskoordinate.

bildung 1 entspricht in guter Näherung dem Korrelationsdiagramm für die ditope Reaktion zum gewinkelten Acylradikal. Auf den (n,π^*) -Flächen (Zustände S_a und T_a) führt der Reaktionsweg von einem Punkt nahe der Grundzustandsgeometrie zu einem linearen Acylradikal. Einen Schnitt durch die Flächen von Abbildung 1 entlang dieses Wegs zeigt Abbildung 3b; er entspricht dem Korrelationsdiagramm für die tritope Reaktion zum linearen Produkt. Photochemische α -Spaltungen aus dem (π,π^*) -Zustand T_s sollten demnach zu gewinkelten und solche aus den (n,π^*) -Zuständen zu linearen Produkten führen. Doch ist zu beachten, daß für eine nicht-planare Konformation die Kreuzung zwischen den Triplett-Zuständen verboten ist. Außerdem sollten nach der Kasha-Regel vom (π,π^*) -Zustand T_s ausgehende Reaktionen wenig wahrscheinlich sein.

Bei Formaldehyd sind die Barrieren in den (n,π^*) -Zuständen deutlich zu hoch für eine photochemische Reaktion^[4], auch wenn man die vermiedene Kreuzung im Fall der nicht-ebenen Reaktion berücksichtigt. Dies ist mit dem experimentellen Befund in Einklang, daß Formaldehyd bei der photochemischen Reaktion bevorzugt in molekulare Produkte dissoziiert^[5]. Analoge Rechnungen für Acetaldehyd und Aceton ergaben, daß die allgemeine Form der Potentialhyperflächen in Abbildung 1 für die α -Spaltung charakteristisch ist, daß die Höhe der Barrieren aber von der Molekülstruktur bestimmt wird. So sind die Barriere für die H-Abspaltung und die für die CH_3 -Abspaltung im $^3(n,\pi^*)$ -Zustand von Acetaldehyd um 45 bzw. 80 kJ mol^{-1} höher als die für die H-Abspaltung von Formaldehyd.

Eingegangen am 26. September,
veränderte Fassung am 28. November 1986 [Z 1938]

- [1] a) W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1413, 1420; b) A. Schweig, W. Thiel, *ibid.* **103** (1981) 1425.
- [2] Die CI-Rechnungen wurden mit den entsprechenden Teilen des Programms DZDO von J. Downing (unveröffentlicht) durchgeführt; vgl. J. Downing, J. Michl, P. Jørgensen, E. W. Thulstrup, *Theor. Chim. Acta* **32** (1974) 203. Die Kriterien, nach denen Konfigurationen berücksichtigt werden, wurden so gewählt, daß die Zahl der Konfigurationen hinreichend groß ist, um den entscheidenden Teil der Korrelationsenergie auch ohne zusätzliche störungstheoretische Abschätzung zu erfassen: U. Höweler, M. Klessinger, M. Reinsch, unveröffentlicht.
- [3] N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA (USA) 1978, Kap. 7.
- [4] A. Devaquet, A. Sevin, B. Bigot, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2009.
- [5] R. D. McQuigg, J. G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1590; J. H. Clark, C. B. Moore, N. S. Nogar, *J. Chem. Phys.* **58** (1978) 1264.
- [6] P. L. Houston, C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 757.
- [7] W. H. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1073.
- [8] D. M. Hayes, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **12** (1972) 539.

Synthese des viergliedrigen metallacyclischen Systems $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsPh})_3]$ über die in-situ-Reduktion von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^{**}$

Von Paul Mercando, Anthony-Joseph DiMaio und Arnold L. Rheingold*

Bis(cyclopentadienyl)titan(Cp_2Ti)-Komplexe mit chelatisierenden Trisulfido-^[1a,b] sowie Pentasulfido- und Penta-selenidoliganden ($[\text{Cp}_2\text{TiE}_5]$, E = S oder Se)^[1c-f] sind wohlbekannt und hochreaktiv. Die isoelektronische und isobare Beziehung zwischen Schwefel und einem Phosphanidyl(Phosphiniden-) sowie zwischen Selen und einem Ar-

sandiyl(Arsiniden)fragment veranlaßte uns dazu, ein Syntheseschema für die analogen Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RE})_3]$ zu suchen (E = P oder As). Issleib et al. stellten in bescheidenen Ausbeuten aus $[\text{Na}_2(\text{PPh})_4]$ und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ den Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PPh})_3]$ dar^[1g]. Das Produkt wurde zwar anhand seines ^{31}P -NMR-Spektrums identifiziert, jedoch nicht kristallographisch charakterisiert. Eine ähnliche Reaktion führte zu $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsEt})_3]$ ^[1h]. Die Verbindungen des Typs $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PR})_3]$ (R = Ph, Me, Et und $t\text{Bu}$) wurden aus $[\text{K}_2(\text{PR})_4]$ und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ hergestellt^[1i]. Der Ligand $(\text{AsPh})_3$ wurde bereits im Metallacyclus $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})(\text{AsPh})_3]$ beobachtet, der ein spätes Übergangsmetall enthält^[1j].

Unter Verwendung des in-situ-Reduktionsverfahrens von Rausch et al. für die quantitative Herstellung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ ^[2,3] gelang uns in guter Ausbeute die Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsPh})_3]$ 1. Die Verbindung entsteht als mäßig luftstabil, violetter, kristalliner Feststoff durch Reduktion von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ mit Magnesium in Gegenwart von *cyclo*-(AsPh)₆:



1

Unter den Reaktionsbedingungen sind Mg und *cyclo*-(AsPh)₆ allein inert; anscheinend wird die Ringöffnung erst durch die reduzierte Titan-Spezies bewirkt.

1 wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie^[4] und eine Röntgenbeugungsanalyse^[5] charakterisiert. Bei Raumtemperatur zeigt das ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulets für die Cp-Ringe, und auch bei 80°C wird keine Linienverbreiterung sichtbar. Bei $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ führen Konformationsveränderungen im Ringsystem zu dynamischen Effekten, die bei 80°C deutlich erkennbar sind; der Koaleszenzpunkt ist bei 90°C erreicht^[1c]. $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{TiS}_3]$ ergibt bei Raumtemperatur nur ein Methyl-Signal^[1h].

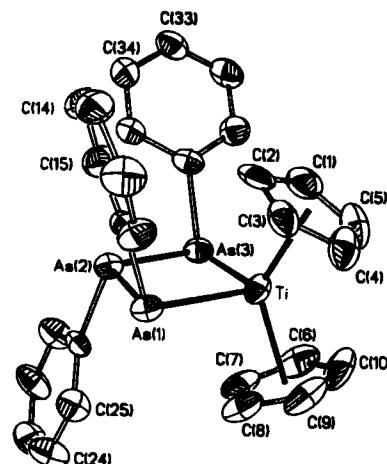


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall; ORTEP-Zeichnung (ohne Wasserstoffatome).

Die Nichtäquivalenz der Cp-Ringe in 1 – auch im Feststoff – wird durch die Anordnung der Phenylringe verursacht (siehe Abb. 1). Außerdem liegt der Bisektor des Winkels Ringzentrum-Ti-Ringzentrum nicht in der As-Ti-As-Ebene. Der zentrale TiAs_3 -Rhomboederring in 1 ist fast planar; As2 liegt 0.018(3) Å von der As-Ti-As-Ebene entfernt. Im Gegensatz dazu ist der RhAs_3 -Ring im Komplex 2 gewellt mit einem Diederwinkel von 23.1°. Diese Abweichung von der Planarität ist im TiS_3 -Ring von $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{TiS}_3]$ sogar noch ausgeprägter: Der Diederwinkel beträgt 49°^[1a]. In 1

[*] Prof. Dr. A. L. Rheingold, P. Mercando, A.-J. DiMaio
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, der von der American Chemical Society verwaltet wird, sowie vom Center for Catalytic Science and Technology gefördert.