

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 isobale 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 Ausbeute 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*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].

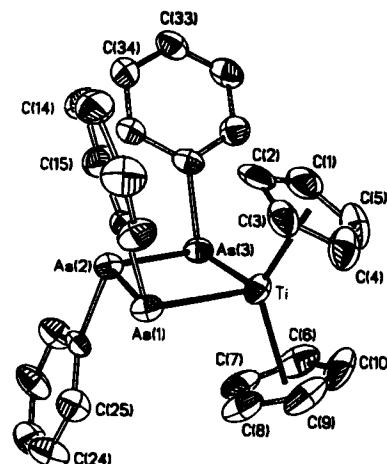
Unter Verwendung des in-situ-Reduktionsverfahrens von Rausch et al. für die quantitative Herstellung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ ^[2,3] gelang uns in guter Ausbeute die Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsPh})_3]$ 1. Die Verbindung entsteht als mäßig luftstabil, violetter, kristalliner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



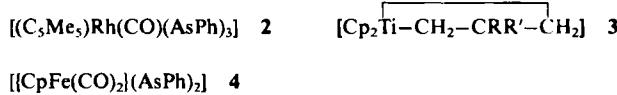
1

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].



steht die Verbindungsline der Cp-Ringzentren senkrecht auf der TiAs_3 -Ebene (Diederwinkel $89.7(2)^\circ$). Der Winkel Ringzentrum-Ti-Ringzentrum von $133.1(2)^\circ$ ähnelt den Winkeln in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ ($133.2(5)$ und $134.3(6)^\circ$ für zwei unabhängige Moleküle)^[3] und in $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ (Durchschnittswert 133.0°)^[1d,e]. Der Winkel As1-Ti-As3 in **1** ($96.8(1)^\circ$) ist größer als in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ ($92.9(1)^\circ$ und $91.5(2)^\circ$), ähnelt aber dem Winkel in $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ (Durchschnittswert 95.0°). Der Winkel As-Rh-As in **2** ($81.41(4)^\circ$) ist deutlich spitzer^[1j].



Auch wenn es nur wenige Vergleichsmöglichkeiten gibt, so scheinen die Ti-As-Abstände mit $2.668(2)$ Å zu As1 und $2.655(2)$ Å zu As3 „normal“ zu sein: In einem Bis(dimethylarsino)-*o*-phenylen-Komplex beträgt die durchschnittliche Länge der Ti-As-Bindung 2.691 Å^[6], und in einem 1-Diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan-Komplex ist die Ti-As-Bindung $2.677(1)$ Å lang^[7]. Die As-As-Bindungslängen kommen mit $2.431(1)$ (As1-As2) und $2.442(1)$ Å (As2-As3) nahe an eine „Standard“-As-As-Einfachbindungsgröße in *cyclo*-(AsPh)₆ (Durchschnittswert 2.459 Å)^[8] heran. Der Winkel As1-As2-As3 ist mit $109.51(6)^\circ$ der unseres Wissens bisher größte; in *cyclo*-(AsPh)₆ beträgt der As-As-As-Winkel im Durchschnitt 91.1° ^[8]. Der große As-As-As-Winkel ist mit dem im isolobalen Titanacyclobutan-Komplex **3** vergleichbar: Für R=H, R'=Ph beträgt der Winkel am zentralen Kohlenstoffatom $112.0(3)^\circ$ und für R=R'=CH₃ $110.9(6)^\circ$ ^[9]. Alle diese Komplexe enthalten ebenfalls annähernd planare TiC_3 -Rhomben. Der Abstand Ti \cdots As2 ist mit $3.173(1)$ Å entsprechend kurz und lässt eine schwache transanulare Wechselwirkung vermuten. In krassem Gegensatz dazu beträgt in **2** der As-As-As-Winkel $82.97(5)^\circ$ ^[1j].

Wendet man die klassische Elektronenzähl-Regel auf **1** an, so resultiert ein 16-Elektronensystem, wenn es sich bei dem Metall um Ti^{IV} handelt und der (AsPh)₃-Ligand als 4-Elektronendonator fungiert, oder wenn das Metall als Ti^{II} und (AsPh)₃ als neutraler 2-Elektronendonator vorliegen. Die erstgenannte Kombination ist vorzuziehen, wenn man *cyclo*-(AsPh)₆ in Analogie zu *cyclo*-(S)₈ als oxidierendes Agens einstuft. Die letztgenannte Kombination scheint möglich, wenn man **1** mit **4** vergleicht. In dieser Verbindung fungiert die PhAsAsPh-Einheit als 2-Elektronendonator^[10].

Wenn man *cyclo*-(AsPh)₆ unter gleichen Reaktionsbedingungen durch *cyclo*-(AsMe)₆ ersetzt, nimmt die Reaktionszeit stark ab (1 h gegenüber 2 d), und laut ¹H-NMR-Daten entsteht das Analogon $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsMe})_3]$ ^[11].

Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 0.863 g (35.9 mmol) pulverisiertem Magnesium und 7.321 g (8.03 mmol) *cyclo*-(AsPh)₆ in 50 mL wasserfreiem, entgastem Tetrahydrofuran (THF) werden unter Röhren 2.00 g (8.03 mmol) $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in 150 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h zum Sieden erhitzt. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung nach blauviolett. Nach Kühlung und Filtration wird das Solvens entfernt und der Rückstand in 400 mL warmem Toluol gelöst. Anschließend wird wieder filtriert, und die Lösung wird auf 200 mL eingegengt. Bei langsamer Kühlung auf -78°C bilden sich violette Kristalle von **1** (60%); $\text{Fp} = 212\text{--}214^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 20. November,
veränderte Fassung am 29. Dezember 1986 [Z 1992]

[1] a) P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *Angew. Chem.* **94** (1982) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 384; b) A. Shaver, J.

M. McCall, *Organometallics* **3** (1984) 1823; c) H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **101** (1968) 272; d) E. F. Epstein, I. Bernal, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 229; e) E. G. Müller, J. L. Peterson, L. F. Dahl, *ibid.* **111** (1976) 91; f) C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3947; g) K. Issleib, G. Wilke, F. Krich, *Angew. Chem.* **84** (1972) 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 527; h) H. Köpf, U. Görges, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 1205; i) H. Köpf, R. Voigtlander, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2731; j) H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* **96** (1984) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 626.

[2] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 27.

[3] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **97** (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 394.

[4] ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 5.11$ (s, 5 H), 5.27 (s, 5 H), 7.13 (m, 8 H), 7.63 (m, 4 H), 8.39 (m, 3 H); Massenspektrum (EI): m/z 634 (M^+ , ber. 634).

[5] Kristallographische Daten (293 K): $a = 10.694(3)$, $b = 15.327(4)$, $c = 15.881(4)$ Å, $\beta = 109.36(2)$, $V = 2456$ Å³, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/n$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.715$ g cm⁻³, 4821 unabhängige Reflexe ($4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$), 2927 Reflexe mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$. Für 290 Variable ergab sich $R(F) = 0.0498$, $R(wF) = 0.0501$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] R. A. Jones, S. T. Schwab, B. R. Whittlesey, *Polyhedron* **3** (1984) 505.

[7] L. P. Battaglia, A. B. Corradi, M. Nardelli, *Inorg. Chim. Acta* **50** (1981) 125.

[8] A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* **2** (1983) 327.

[9] J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7358.

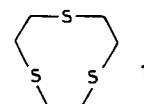
[10] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *Organometallics* **1** (1982) 1429.

[11] ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 5.17$ (s, 5 H), 5.02 (s, 5 H), 1.46 (6 H), 1.38 (3 H).

Synthese und Kristallstruktur des homoleptischen Thioether-Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(1,4,7\text{-trithiacyclonan})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{Me}_2\text{SO}^{**}$

Von Michael N. Bell, Alexander J. Blake,
Martin Schröder*, Heinz-Josef Küppers und
Karl Wieghardt*

Bei Untersuchungen der Bindung von 1,4,7-Trithiacyclonan **1** an Übergangsmetall-Ionen^[1-3] interessierten vor allem stereochemische und elektronische Einflüsse der homoleptischen Koordination durch sechs Schwefelatome auf die Metallzentren. In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir die Koordination von **1** an Platinmetalle sowie die Redoxchemie der resultierenden Komplexe untersucht.



Wir berichten nun über Synthese, Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse und Redox-Verhalten des äußerst stabilen Bis(sandwich)ruthenium(II)-Komplexes $[\text{Ru}(1)_2]^{2+}$. Das Komplex-Kation $[\text{Ru}(1)_2]^{2+}$ entsteht aus $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und **1** im Überschuss in Me_2SO bei erhöhter Temperatur^[4] oder aus $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ und **1** im Überschuss in Methanol bei Raumtemperatur^[5]. Durch Umkristallisation aus Me_2SO in

[*] Dr. M. Schröder, M. N. Bell, Dr. A. J. Blake
Department of Chemistry,
West Mains Road, University of Edinburgh
Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. H.-J. Küppers
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Poststrach 102148, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität Edinburgh (M. N. B.), dem Science and Engineering Research Council (UK), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Johnson-Matthey (Edelmetallspenden) gefördert.