

**Schema 2.** a) DMT-Cl, THF/Pyridin,  $-5^{\circ}\text{C}$ , 2 h (90%); b)  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ , Ethyldiisopropylamin,  $40^{\circ}\text{C}$ , 20 h (89%); c)  $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$ , RT, 2 h (89%); d) Allyloxycarbonyl-chlorid, Pyridin/CH<sub>3</sub>CN,  $-35^{\circ}\text{C}$ , 2 h (79%); Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>, Dioxan,  $100^{\circ}\text{C}$ , 0.5 h (82%); e)  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}/\text{AcOH}$ , RT, 2 h (99%); f) 70% HF/Pyridin,  $0^{\circ}\text{C}$ , 1 h (70%); g)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$ , 1 h (84%); h)  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{AcOH}/\text{AcONa}$ , 16 h, RT (40%); i)  $\text{Hg}(\text{CN})_2/\text{HgBr}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MS 4 Å, 40 h, RT (65%); j)  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , MS 4 Å, 2,6-Di-tert-butylpyridin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-55^{\circ}\text{C}$ , 2 h (50%); k)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ , RT, 16 h (78%); l)  $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{SO}_3$ , DMF,  $50^{\circ}\text{C}$ , 24 h (58%); m)  $\text{H}_2$ , Pd/C,  $t\text{BuOH}/\text{H}_2\text{O}$ , RT (90%); n) Pyridin-SO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, RT (55%).

Glykonjugaten finden. Diesem Zweck kann die hier beschriebene Methode zur Einführung asymmetrisch substituierter  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ -Acetalfunktionen dienen.

Eingegangen am 5. Mai 1988 [Z 2745]

- [1] a) J. Choay, M. Petitou, J. C. Lormeau, P. Sinaÿ, B. Casu, G. Gatti, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **116** (1983) 492; b) P. Sinaÿ, J.-C. Jacquinet, M. Petitou, P. Duchaussy, I. Lederman, J. Choay, G. Torri, *Carbohydr. Res.* **132** (1984) C 5; c) C. A. A. van Boeckel, T. Beetz, J. N. Vos, A. J. M. de Jong, S. F. van Aelst, R. H. van den Bosch, J. M. R. Mertens, F. A. van der Vlugt, *J. Carbohydr. Chem.* **4** (1985) 293; d) Y. Ichikawa, R. Monden, H. Kuzuhara, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 611.
- [2] a) M. Petitou, *Nouv. Rev. Fr. Hematol.* **26** (1984) 221; b) M. Petitou, J. C. Lormeau, J. Choay, *Thromb. Haemostasis* **58** (1987) 7; c) T. Beetz, C. A. A. van Boeckel, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5889.
- [3] a) C. A. A. van Boeckel, T. Beetz, S. F. van Aelst, *Tetrahedron Lett.* **28** (1988) 803; b) C. A. A. van Boeckel, S. F. van Aelst, T. Beetz, D. G. Meuleman, T. G. van Dinther, H. C. T. Moelker, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1988**, im Druck.
- [4] a) D. R. Ferro, A. Provasoli, M. Ragazzi, G. Torri, B. Casu, G. Gatti, J.-C. Jacquinet, P. Sinaÿ, M. Petitou, J. Choay, *J. Am. Chem. Soc.* **108**

(1986) 6773; b) C. A. A. van Boeckel, S. F. van Aelst, G. N. Wagenaars, J.-R. Mellema, H. Paulsen, T. Peters, A. Pollex, V. Sinnwell, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **106** (1987) 19; c) H. Paulsen, A. Pollex, V. Sinnwell, C. A. A. van Boeckel, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 411.

- [5] a) C. A. A. van Boeckel, H. Lucas, S. F. van Aelst, M. W. P. van den Nieuwenhof, G. N. Wagenaars, J.-R. Mellema, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **107** (1987) 581; b) S. F. van Aelst, C. A. A. van Boeckel, *ibid.* **106** (1987) 593.

- [6] K. C. Nicolaou, A. Chucholowski, R. E. Dolle, J. L. Randall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1155.
- [7] C. M. Lok, J. P. Ward, D. A. van Dorp, *Chem. Phys. Lipids* **16** (1976) 115.

- [8] M. Hayashi, S. Hashimoto, R. Noyori, *Chem. Lett.* **1984**, 1747.

- [9] H. Paulsen, W. Stenzel, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2334.

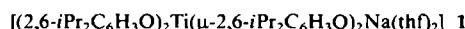
- [10] <sup>1</sup>H-NMR-Daten (360 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , HOD als Referenzsignal). Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **II** konnten durch 2D-COSY-NMR-Spektren vollständig zugeordnet werden. Die folgenden Resonanzsignale sind wichtig: Einheit 6: 5.03 (d,  $J=3.6$  Hz, 1H, H-1), 3.48 (dd,  $J=3.6, 9.4$  Hz, 1H, H-2), 4.45 (dd,  $J=9.4, 9.9$  Hz, 1H, H-3), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); Einheit 5: 4.91, 5.11 (AB,  $J=7.5$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ), 3.85, 4.12 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{C}$ ), 4.41 (t,  $J=2.4$  Hz, 1H, CHCOO<sup>0</sup>); Einheit 4: 5.12 (d,  $J=3.6$  Hz, 1H, H-1), 3.42 (dd,  $J=3.6, 9.4$  Hz, 1H, H-2), 4.37 (dd,  $J=9.4, 9.9$  Hz, 1H, H-3); Einheit 3: 4.61 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H, H-1); Einheit 2: 5.61 (d,  $J=3.6$  Hz, 1H, H-1), 3.25 (dd,  $J=3.6, 9.4$  Hz, 1H, H-2), 3.62 (t,  $J=9.9$  Hz, 1H, H-3), 3.56 (t,  $J=9.9$  Hz, 1H, H-4);  $[\alpha]_D^{20} = +92.7$  ( $c=0.91$ , H<sub>2</sub>O).

## Synthese und Struktur von $[\text{NaTi}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_4(\text{py})_2]$ : Eine dimere Verbindung mit einer neuartigen Phenoxidbrücke\*\*

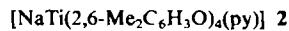
Von Loren D. Durfee, Phillip E. Fanwick und Ian P. Rothwell\*

In den letzten Jahren ist das Interesse an Struktur und Bindung bei Hauptgruppenelement-Verbindungen wieder aufgelebt<sup>[1]</sup>. Bei den Alkalimetall-Verbindungen untersucht man vor allem die Bedeutung von  $\pi$ -Bindungen zwischen Metallatom und organischem Fragment<sup>[2]</sup>. Bei unseren Studien zur Chemie der Natriumamalgam-Reduktion von Titan(IV)-aryloxiden<sup>[3]</sup> haben wir ein ungewöhnliches Doppelesalz von Natrium und Titan isoliert, das aus einer dimeren Einheit besteht, die durch eine einzigartige Natriumphenoxid-Brücke zusammengehalten wird.

Die Reduktion der Tetraaryloxide  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ,  $\text{R} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  oder  $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , mit Na/Hg (1 Äquiv.) in THF ergibt blaugrüne Produkte, die sowohl Natrium als auch Titan enthalten. Im Falle des sterisch anspruchsvolleren 2,6-Diisopropylphenoxids wurde die Verbindung



erhalten und strukturell charakterisiert<sup>[3]</sup>. Das weniger voluminöse 2,6-Dimethylphenoxid ergibt ein schwieriger zu charakterisierendes Produkt. Versuche zur Abtrennung des Natriums aus der Verbindung durch Behandlung mit Pyridin schlugen fehl; sie führten zu tiefvioletten Feststoffen<sup>[4]</sup>, die in Kohlenwasserstoffen nur sehr wenig löslich sind. Nach zahlreichen Versuchen gelang es schließlich, aus heißer Toluollösung Einkristalle von



zu erhalten.

Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> hat **2** ein pentakoordiniertes Titanzentrum, welches von vier Aryloxid-Sauerstoffatomen und einem Pyridin-Stickstoff-

[\*] Prof. I. P. Rothwell, Dr. L. D. Durfee, Dr. P. E. Fanwick  
Department of Chemistry, Purdue University  
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert.

atom in annähernd trigonal-bipyramidaler Anordnung umgeben ist (Abb. 1 oben). Zwei der Aryloxid-Sauerstoffatome, eines in äquatorialer und eines in axialer Position, koordinieren das Natriumatom und ergeben eine  $[\text{Ti}(\mu\text{-OR})_2\text{Na}]$ -Einheit ähnlich wie in 1<sup>[3]</sup>. Jedoch kann im  $\sigma$ -Gerüst dieser Einheit das hohe Elektronendefizit des zweifach koordinierten Natrium-Ions nicht kompensiert werden. Die Verbindung überwindet dieses Problem durch die Bildung von Phenoxid-Brücken zwischen Paaren von Na/Ti-Einheiten, allerdings nicht über Sauerstoffbrücken, sondern durch eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Natrium-Ion der einen Einheit und dem aromatischen Ring einer der Phenoxid-Gruppen in der zweiten Einheit (Abb. 1 unten). Die Abstände zwischen dem Natrium-Ion und den

- [1] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* 26 (1986) 217.
- [2] a) W. N. Setzer, P. von Ragus Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; b) G. Stucky, *Adv. Chem. Ser.* 130 (1974), Kap. 3.
- [3] L. D. Durfee, S. L. Latesky, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, K. Folting, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4569.
- [4] Elementaranalyse für  $\text{NaTiC}_3\text{H}_4\text{NO}_4$ : Ber.: C 70.03; H 6.52; N 2.21. Gef.: C 70.31; H 6.21; N 2.51%.
- [5] Kristallstrukturdaten: Raumgruppe  $C2/c$ ;  $a = 29.636(6)$  Å;  $b = 12.579(3)$  Å;  $c = 17.849(3)$  Å;  $\beta = 93.99(2)^\circ$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$ ; 2389 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ;  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.059$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53302, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] a) R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, D. W. Macomber, W. P. Heist, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) 79; b) T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *ibid.* 175 (1979) 21.
- [7] A. Flaminio, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 454.

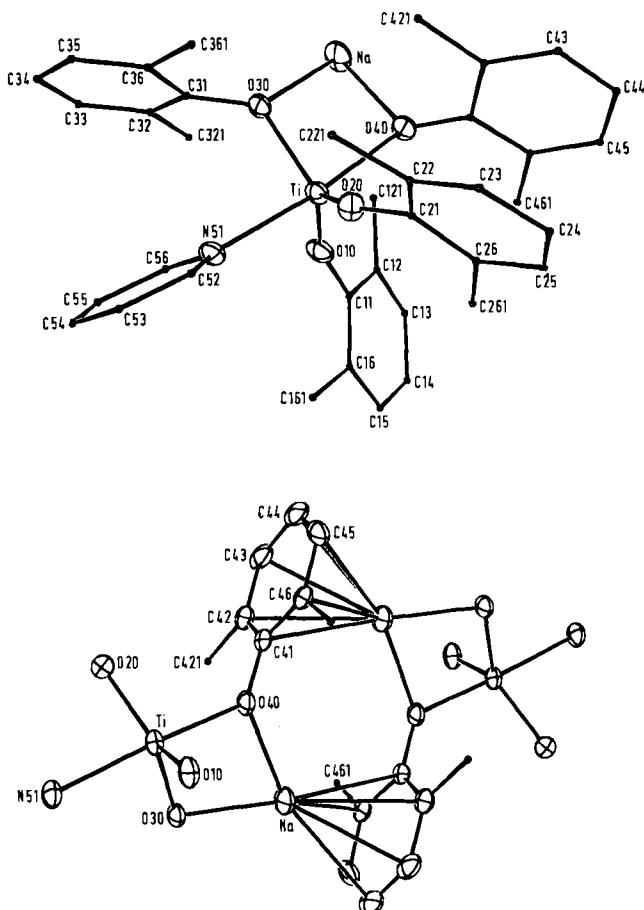


Abb. 1. Oben: Struktur von 2 im Kristall (ORTEP); Blick auf das zentrale  $\sigma$ -Bindungsgerüst mit der verwendeten Numerierung; Abstände [pm]: Ti-O 10187.1(4), Ti-O20 190.4(4), Ti-O30 198.3(4), Ti-O40 208.0(3), Ti-N51 225.6(4). – Unten: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2 (ORTEP); Blick auf die Phenoxid-Brücken, die die dimere Einheit zusammenhalten. Abstände [pm]: Na-O30 222.5(4), -O40 227.0(4), -C41 287.0(5), -C42 288.2(6), -C43 286.5(6), -C44 284.1(6), -C45 279.0(6), -C46 279.1(6).

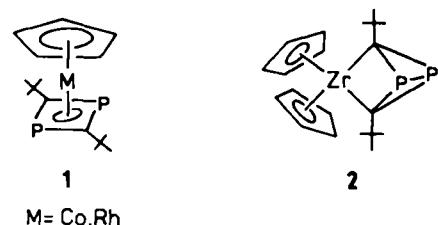
Kohlenstoffatomen im  $\pi$ -gebundenen Ring sind alle ähnlich; mit 2.79–2.88 Å sind sie geringfügig größer als die Abstände zwischen Natrium- und Kohlenstoffatomen in carbanionischen Ringsystemen wie dem Cyclopentadienyl-natrium<sup>[1,6]</sup>. Die Fähigkeit von Phenoxid-Liganden, Natriumatome in dieser Weise zu binden, steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den Schwierigkeiten früherer Arbeiten, die ungewöhnliche Stöchiometrie bei der Alkalimetall-Reduktion von Titanphenoxiden zu erklären<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 18. Mai 1988 [Z 2765]

## Ein 1,4-Diphospha-2-rhoda-cyclopentadien – ein isolierbares Zwischenprodukt der metallinduzierten Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen\*\*

Von Paul Binger\*, Bruno Biedenbach, Richard Mynott, Carl Krüger, Peter Betz und Manfred Regitz

Cyclodimerisierungen von *tert*-Butylphosphaacetylen 3 in der Koordinationssphäre eines Metallatoms sind erst seit kurzem bekannt. In Abhängigkeit vom Metall entstehen hierbei die 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexe 1<sup>[1,2]</sup> ( $M = \text{Co, Rh}$ ) oder der 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butandiyl-Komplex 2<sup>[3]</sup>. Als Zwischenprodukte dieser Reaktionen werden 1,4-Diphospha-2-metalla-cyclopentadiene vermutet, die durch oxidative Kupplung zweier Phosphaalkine am Metall entstehen sollten<sup>[1b]</sup>. Eine solche Spezies konnte nun erstmals isoliert und charakterisiert werden. Es konnte auch nachgewiesen werden, daß sich diese Spezies in Lösung in einen entsprechenden 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplex umwandelt.



M= Co, Rh

Setzt man  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$  bei 0°C mit Trimethylphosphan und *tert*-Butylphosphaacetylen 3 im Molverhältnis 1 : 4 : 4 um, so erhält man ein Gemisch der beiden Rhodiumkomplexe 4 und 5 im Verhältnis 1 : 2 ( $^{31}\text{P}$ -NMR), die durch Extraktion mit Pentan und Ether getrennt werden können. Intermediär entsteht bei dieser Eintopfreaktion wahrscheinlich der bekannte Rhodiumkomplex  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$ <sup>[4]</sup>, der aber nicht isoliert wurde.

Die Kristallstrukturanalysen der beiden neuen Rhodiumkomplexe zeigen, daß es sich bei 4 um ein Chloro-

[\*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. B. Biedenbach, Dr. R. Mynott, Prof. Dr. C. Krüger, Dr. P. Betz  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr  
Prof. Dr. M. Regitz  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.