

Rb₉O₂^[8] und Rb₆O^[9] Rb₉O₂-Einheiten vor, die den ersten Schritt der Kondensation von M₆X-Einheiten über Flächen darstellen, die schließlich in den Ketten in NaBa₃N^[10] endet. Auch in Rb₆O sind Alkalimetallatome gemäß Rb₃Rb₉O₂ zwischen die Cluster eingefügt. In einem weiteren Alkalimetallsuboxid, Rb₇Cs₁₁O₃^[14], ist die gleiche Präferenz der Metallatome für die eine oder andere Art der Bindung wie in NaBa₃N zu erkennen, wobei die Cs-Atome zusammen mit den O-Atomen die Cluster bilden und die Rb-Atome zwischen die Cluster eingebettet sind. Die Struktur von NaBa₃N erweitert die Chemie der Alkalimetallsuboxide mit diskreten Clustern in Richtung auf niedrigdimensionale Bruchstücke bis hin zur Schichtstruktur von Ba₂N^[15, 16].

NaBa₃N kann helfen, ein einheitliches Bild der Metallclusterverbindungen zu vervollständigen^[16]. Metallcluster können in elektronenreiche, elektronenarme oder solche mit einer mittleren Zahl an Elektronen für Metall-Metall-Bindungen eingeteilt werden. Innerhalb jeder dieser Gruppen findet man diskrete Cluster, quasi-zweidimensionale und quasi-eindimensionale Strukturen (Schichten bzw. Ketten). Im elektronenreichen Fall gibt es genug Elektronen, um Bindungen zu den elektronegativen Elementen (Cl, S etc.) außerhalb der Cluster zu bilden und zusätzlich die Cluster zusammenzuhalten. Dazu gehören die Beispiele Mo₆Cl₁₂^[17], Nb₆Cl₁₄^[18] (diskrete Cluster), ZrCl₁₄^[19] (Schichten) und TiMo₃Se₃^[20] (Ketten). Auch im Zwischenbereich gibt es genug Elektronen, um Bindungen mit den elektronegativen Elementen außerhalb der Cluster zu bilden, es sind aber interstitielle Atome in den Clustern zur Stabilisierung des gesamten Systems notwendig. Beispiele aus dieser Gruppe sind HNb₆I₁₁^[21] und Zr₆Cl₁₄C^[22] (diskrete Cluster), GdClH_x^[23] (Schichten) sowie Gd₄I₅C^[24] und Ta₄SiTe₄^[25] (Ketten). Schließlich sind im elektronenarmen Fall nicht genug Elektronen für Bindungen mit den außenliegenden elektronegativen Elementen vorhanden, und ein interstitielles Atom ist notwendig. Lange Zeit waren in dieser Kategorie nur Verbindungen mit diskreten Clustern wie Rb₉O₂ und Cs₁₁O₃ oder Schichtverbindungen wie Ba₂N^[15, 16] bekannt. NaBa₃N vervollständigt diese Kategorie mit einer quasi-eindimensionalen Kettenverbindung.

Arbeitsvorschrift

NaBa₃N: 0.4731 g (3.445 mmol) destilliertes Barium und 0.0696 g (3.02 mmol) filtriertes Natrium wurden in einem Tantaltiegel unter Ar (0.0347 MPa) auf 410 °C erhitzt und 27.52 mL Stickstoff (99.99 %, 0.0253 MPa bei 26.5 °C; ca. 0.28 mmol N₂) zugegeben. Der gesamte Druck (Argon und Stickstoff) lag zuerst bei 0.0088 MPa und nahm dann innerhalb einer Stunde bis auf 0.0047 MPa ab. Als nächstes wurde genug Argon zugegeben, um den Druck auf 0.0399 MPa zu bringen. Die Reaktionsmischung wurde 3.5 h bei 400 °C gehalten und dann innerhalb von 15 h auf 100 °C abgekühlt. Dabei bildeten sich viele große (> 1 mm), harte, nadelförmige, schwarze Kristalle, die sich leicht aus dem weichen verfestigten „Flux“ von Ba und Na entnehmen ließen. Die vollständige Entnahme der Kristalle aus dem Flux war nicht möglich, so daß keine Ausbeute angegeben werden kann; NaBa₃N ist jedoch offensichtliches Hauptprodukt.

Eingegangen am 19. Juni 1992 [Z 5417]

CAS-Registry-Nummern:

NaBa₃N, 143968-89-2; Ba, 7440-39-3; N₂, 7727-37-9; Na, 7440-23-5.

[1] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, 36, 81.

[2] C. C. Addison, R. J. Pulham, E. A. Trevillion, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2080.

[3] a) Strukturanalyse von NaBa₃N: Raumgruppe *P6₃/mmc*; *a* = 8.4414(6), *c* = 6.9817(8) Å; *Z* = 2; *ρ*_{ber.} = 3.461 g cm⁻³; Ba in 6*h* (*x* = 0.1439(1)), Na in 2*c*, N in 2*a*; *R* = 0.0328, *R*_w = 0.0219; 195 beobachtete Reflexe, *F*(000) = 372; Syntex-P2₁-Diffraktometer, 2θ-Scan, 2θ-Bereich von 4.0°–55.0°, MoK_α-Strahlung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56436, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] G. N. Tishchenko, *Trans. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk. USSR* **1955**, 11, 93.

[5] H.-T. Künzel, *Metallreiche Bariumnitride*, Dissertation, Universität Stuttgart, **1980**.

[6] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 2, Pergamon, London, **1967**, S. 80.

[7] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York, **1972**, S. 151.

[8] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 43, 5.

[9] A. Simon, H. J. Deiseroth, *Rev. Chim. Minér.* **1976**, 13, 98.

[10] Die Ba₃N-Säulen entsprechen denen, die in Cs₃O [11] gefunden wurden, aber es gibt einige Zweifel an der Richtigkeit der Cs₃O-Struktur [12]. Kristalle von Cs₃O weisen starke, diffuse Überstrukturreflexe auf, die in der publizierten Struktur nicht berücksichtigt sind [13]. Das Beugungsdiagramm von NaBa₃N ist frei von solchen diffusen Reflexen.

[11] K.-H. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassettre, *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 338.

[12] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 395, 301.

[13] F. Okino, A. Simon, unveröffentlichte Ergebnisse, **1985**.

[14] A. Simon, W. Brämer, H. J. Deiseroth, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 875.

[15] S. M. Ariya, E. A. Prokofyeva, I. I. Matveeva, *J. Gen. Chem. USSR* **1955**, 26, 609.

[16] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 159.

[17] H. Schäfer, H. G. von Schnering, J. Tillack, F. Kuhn, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 281.

[18] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 339, 155.

[19] D. Adolphson, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1820.

[20] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 1545.

[21] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 311.

[22] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1989**, 80, 56.

[23] H. Mattauch, W. Schramm, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 530, 43.

[24] A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 2; S. M. Kauzlarich, T. Hughbanks, J. D. Corbett, P. Klavins, R. N. Shelton, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1791.

[25] M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3952.

Etherlösliches Ti⁰ und Bis(η⁶-aren)titan(o)-Komplexe durch Reduktion von TiCl₄ mit Triethylhydroborat**

Von Helmut Bönnemann* und Barbara Korall

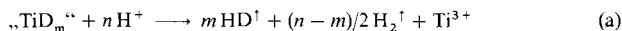
Die Reduktion von Übergangsmetallsalzen mit Alkalimetalltriethylhydroboraten in THF liefert röntgenamorphe Metallpulver in fein verteilter Form^[1]. Die entsprechende Umsetzung von Titan- oder Zirkoniumhalogeniden führt überraschenderweise zu etherlöslichen Metallspezies.

TiCl₄ · 2 THF und TiCl₃ · 3 THF reagieren in THF mit K[BET₃H] unter H₂-Entwicklung binnen 2 h zu schwarzbraunen Lösungen, von denen man ca. 90 % des ausgefallenen KCl abfiltrieren kann. Lösungsmittel und BEt₃ (¹¹B-NMR-spektroskopisch identifiziert) werden im Vakuum (10 Pa) abdestilliert, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt, der mit THF extrahiert wird. Aus der THF-Lösung fällt man durch Zugabe von Pentan einen schwarzbraunen Niederschlag aus, der laut Elementaranalyse aus 23.7 % C, 4.4 % H, 0.3 % B, 8.5 % Cl, 8.8 % K und 46.7 % Ti (Rest: O) besteht und nach Trocknung im Vakuum extrem pyrophor ist. Der K- und Cl-Anteil wurde röntgendiffraktometrisch als KCl identifiziert. Die Substanz ist nahezu borfrei. Sie ist löslich in THF und Ether, unlöslich in Pentan und in Arenen. Beim Lösen in THF erhält man eine ca. 0.5 M Lösung, deren Konzentration durch Abdestillieren von THF ohne Auftreten eines Niederschlages auf ca. 2.5 M erhöht werden kann.

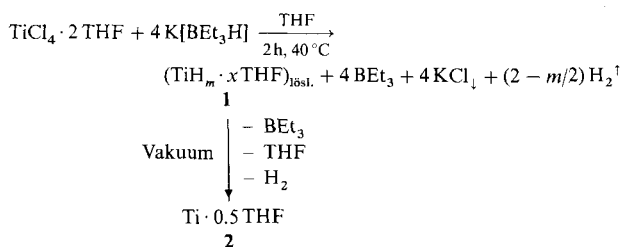
[*] Prof. Dr. H. Bönnemann, Dr. B. Korall
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 10153, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Dr. K. Seevogel danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren mit dem Nicolet-FT-IR-Spektrometer 7199 und für deren Interpretation, Dr. G. Block (Krupp Industrietechnik GmbH, Essen) für Röntgendiffraktogramme, Prof. Dr. R. Courths (Universität-Gesamthochschule Duisburg) für XPS-Spektren mit ESCALAB Mark II und Prof. Dr. P. Kleinschmit (Degussa AG, ZN Wolfgang) für die Überlassung der Metallschwämme.

Pro Mol Titan wird während der Reduktion nur ca. ein Mol H_2 frei. Die fehlende Wasserstoffmenge von ca. 1 Mol H_2 sollte an Titan gebunden vorliegen. Zur Prüfung dieser Annahme wurde $K[BET_3D]$ eingesetzt. Während der Reaktion entweichen 48 % des theoretisch zu erwartenden D_2 . Bei der Protolyse der Reaktionslösung mit 2 N HCl wurde ein Gemisch aus HD und H_2 frei [Gl. (a)]. Aus dem HD-Anteil konnte gemäß Gleichung (a) bei bekanntem Titangehalt das D/Ti-Verhältnis in „ TiD_m “ zu $m = 2$ bestimmt werden.



Im aufgearbeiteten, trockenen Produkt betrug das D/Ti-Verhältnis nur noch $m = 0.3$. Daraus ergibt sich, daß in Lösung 1 vorliegt, dieses aber durch die Aufarbeitung im Vakuum Wasserstoff verliert. Insgesamt lassen sich die Befunde wie in Schema 1 gezeigt zusammenfassen.



Schema 1. Verlauf der Reduktion von $TiCl_4$ mit $K[BET_3H]$ in THF.

Die Protolyse von 2 mit 2 N HCl liefert pro Mol Titan 1.5–2 Mol H_2 . Pro Ti^0 sind theoretisch 1.5 H_2 zu erwarten. Dies zeigt, daß in 2 Ti^0 mit wechselnden Mengen Restwasserstoff vorliegt.

Laut IR-Spektrum ist in 2 intaktes THF an das Metallzentrum koordiniert. Ti-gebundener Wasserstoff ist weder IR- noch 1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Für eine Spaltung von THF durch Ti^0 gibt es keine spektroskopischen Belege. Das Röntgendiffraktogramm von 2 zeigt außer den Reflexen der KCl-Verunreinigung nur einen diffusen, kleinen Peak bei $2\theta = 30^\circ$, dessen Lage mit der des Peaks von röntgenamorphem Titan übereinstimmt. Der zugehörige Netzebenenabstand von ca. 0.3 nm entspricht dem Abstand im Metall. Im XPS-Spektrum von 2 (Abb. 1 d) tritt der $Ti2p$ -Peak bei einer um 2.3 eV höheren Energie auf als im

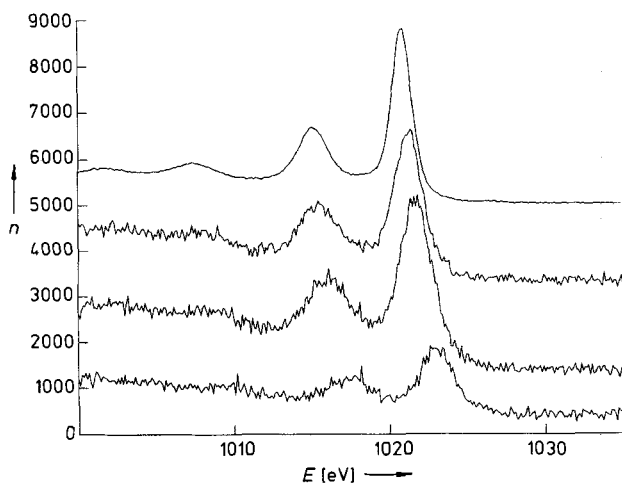


Abb. 1. XPS-Spektren (Doppelpeak $Ti2p_{1/2}$ und $Ti2p_{3/2}$ von a) TiO_2 , b) TiO_2 aus 2, c) oberflächlich anoxidiertem 2, d) $Ti \cdot 0.5 THF$ 2. n = Zahl der registrierten Impulse.

Spektrum von TiO_2 (Abb. 1 a). Obwohl metallisches Titan so fein verteilt wie 2 für Vergleichsmessungen nicht zur Verfügung stand, läßt sich aus den XPS-Spektren (Abb. 1) ableiten, daß der Oxidationszustand von Titan in 2 stark in Richtung auf Titanmetall erniedrigt ist. Das Fehlen der typischen breiten Peaks zwischen 990 und 1010 eV bei 2 zeigt die Abwesenheit von TiO_2 (keine Oxidation während der Probenahme). Zum Vergleich der Meßwerte sind die Kurven von aus 2 hergestelltem TiO_2 (Abb. 1 b) und von einer bei der Probenahme anoxidierten Probe (Abb. 1 c) mit aufgeführt.

Es sind zwei Titan-Wasserstoff-Verbindungen bekannt. Bei $\alpha-TiH_x$ ($x < 0.46$) handelt es sich um elementares Titan mit eingelagertem Wasserstoff, während $\beta-TiH_y$ (ca. $1 < y < 2$)^[2] vom CaF_2 -Typ ist. Die radiale Verteilungsfunktion einer ersten EXAFS-Analyse, angepaßt mit experimentell bestimmter Titan-Phasenfunktion (von Titanmetall), zeigt drei Titanschalen für 2 mit den in Tabelle 1 zusammengefaßten Ti-Ti-Abständen. Aus diesen Werten läßt sich ein dem α -Titan ähnlicher hexagonaler Strukturtyp ableiten. Das Gitter ist jedoch – möglicherweise durch eingelagerten Wasserstoff – etwas aufgeweitet^[4].

Tabelle 1. Vergleich der Ti-Ti-Abstände in 2, $\alpha-Ti$ und $\beta-TiH_{1.971}$.

Schale	2	$\alpha-Ti$ ($a = 2.952$, $c = 4.689$ Å [3])	$\beta-TiH_{1.971}$ ($a = 4.440$ Å [3])
1	2.96 Å	$\left. \begin{matrix} 2.90 \text{ Å} \\ 2.95 \text{ Å} \end{matrix} \right\} 2.925 \text{ Å}$	3.14 Å
2	4.21 Å	4.14 Å	4.44 Å
3	5.68 Å	5.85 Å	5.44 Å

Die bisherigen Ergebnisse der Charakterisierung sprechen dafür, daß es sich bei 2 um ein kolloidales Titan handelt, das durch komplexiertes THF stabilisiert ist und eingelagerten Restwasserstoff enthält. Eine transmissionselektronenmikroskopische Teilchengrößenbestimmung steht noch aus.

Die analoge Reduktion von $ZrCl_4$ in THF mit $K[BET_3H]$ liefert ebenfalls ein THF-lösliches Produkt; seine Zusammensetzung wurde zu 34.1 % C, 8.0 % H, 3.7 % B, 5.2 % Cl, 17.9 % K und 19.4 % Zr (Rest: O) bestimmt. Die Reinigung und nähere Charakterisierung ist noch nicht abgeschlossen.

Wird die Reduktion von $TiCl_4$ mit $K[BET_3H]$ statt in THF in Arenen (Benzol, Toluol, *p*-Xylol und Mesitylen) durchgeführt, erhält man die entsprechenden $Bis(\eta^6\text{-aren})\text{titan}$ -Komplexe in Ausbeuten von bis zu 20 % auf naßchemischem Wege^[5], während sie bisher nur durch die apparativ aufwendige Metallverdampfung zugänglich waren^[6]. Die zweistufige Synthese der $Bis(\eta^6\text{-aren})\text{titan}$ -Komplexe durch Umsetzung von 2 mit dem entsprechenden Aren gelingt nicht.

Anwendung finden 2 und die $Bis(\eta^6\text{-aren})\text{titan}$ -Komplexe zur Dotierung von Edelmetall-Hydrierkatalysatoren, was die Katalysatoraktivitäten und Standzeiten erheblich verbessert^[5, 7]. Selbst katalytisch aktiv sind 2 und die entsprechende Zirkoniumverbindung bei der Hydrierung von Titan- und Zirkoniumschwamm sowie von einer Hydridbatterie-Legierung.

Experimentelles

Synthese von 2: Die Lösung von 6.68 g (20 mmol) $TiCl_4 \cdot 2 THF$ in 250 mL THF wird bei 40 °C unter Rühren innerhalb von 2 h mit 70 mL einer 1.15 M Lösung (80 mmol) von $K[BET_3H]$ in THF versetzt. Dabei entweichen ca. 20 mmol H_2 . Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min bei 40 °C gerührt. Das ausgefallene KCl wird über eine D4-Fritte abfiltriert und verworfen. Das braune Filtrat (1H -NMR (THF, 300 K): $\delta = 76.73$) wird im Vakuum (10 Pa) von BEt_3 und THF befreit und der Rückstand mit 100 mL THF extrahiert. Unlösliches wird durch Filtration abgetrennt und das Filtrat im Vakuum auf ca. 20 mL eingeeengt. Der aus dieser Lösung mit Pentan ausgefällte schwarzbraune Nie-

erschlag wird abfiltriert und 16 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.68 g (82 %) **2**, 5.24 g (88 %) KCl. – IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 867 \text{ s, } 915 \text{ vw, } 1035 \text{ s, } 1340 \text{ br, } 1455 \text{ w}$; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 300 K, TMS): $\delta = 1.77 \text{ (m, 2H), } 3.61 \text{ (m, 2H)}$; MS: m/z 72 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$); Röntgenbeugung: KCl, Titananteil ist röntgenamorph (kleiner diffuser Peak bei $2\theta \approx 30^\circ$); DSC: exotherme Reaktionen bei 73 und 147°C ; Protolyse von **2** mit 2 N HCl liefert ein H/Ti-Verhältnis von 1.7:1.

Reduktion von ZrCl_4 : Durchführung analog wie für **2** beschrieben; Ausbeute an Zr-haltigem Produkt: 31.93 g (81 %).

Synthese der Bis(η^6 -aren)titan-Komplexe:

a) Bis(η^6 -benzol)titan: 2.2 mL (20 mmol) TiCl_4 , gelöst in 50 mL Benzol, werden im Ultraschallbad innerhalb 1 h bei Raumtemperatur mit 160 mL einer 0.5 M (80 mmol) Lösung von $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ in Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 1 h im Ultraschallbad belassen. Der ausgefallene schwarze Feststoff wird über eine D4-Fritte von der klaren, roten Lösung abfiltriert und dreimal mit je 50 mL Benzol extrahiert. Die klaren, roten Filtrate werden vereinigt und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und die rote Lösung vom Unlöslichen über eine D4-Fritte abfiltriert. Das Pentan wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhält Bis(η^6 -benzol)titan als bordeauxrote, metallisch glänzende Plättchen. Ausbeute: 0.449 g (11 %). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, TMS): $\delta = 4.92 \text{ (s, 6H, CH)}$ (nach Lit. [8]): δ (in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$) = 5.04; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 673 \text{ vs, } 694 \text{ vs, } 943 \text{ s, } 973 \text{ s, } 1.406 \text{ w, } 1.478 \text{ w}$ (nach Lit. [8]): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 946 \text{ s, } 979 \text{ s}$.

b) Bis(η^6 -toluol)titan: Analog wie bei a), Toluol als Lösungsmittel. Ausbeute: 1.014 g (22 %), befriedigende C,H,Ti-Analyse. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, TMS): $\delta = 2.13 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{), } 5.01 \text{ (m, 5H, CH)}$ (nach Lit. [8]): δ (in $[\text{D}_{12}]\text{SiMe}_4$) = 2.15, 4.89; MS: m/z 232 [$(\text{H}_{16}\text{C}_{14})^{48}\text{Ti}^+$, 52 %], 140 [$(\text{H}_8\text{C}_7)^{48}\text{Ti}^+$, 100], 138 [$(\text{H}_6\text{C}_5)^{48}\text{Ti}^+$, 35], 116 [$(\text{H}_{16}\text{C}_{14})^{48}\text{Ti}^{2+}$, 6], 70 [$(\text{H}_8\text{C}_7)^{48}\text{Ti}^{2+}$, 4], 48 [$^{48}\text{Ti}^+$, 13].

c) Bis(η^6 -p-xylyl)titan: Analog wie bei a), p-Xylol als Lösungsmittel, 4 h Behandlung mit Ultraschall. Ausbeute: 0.462 g (9 %). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, TMS): $\delta = 1.96 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{), } 4.84 \text{ (s, 4H, CH)}$; MS: m/z 260 [$(\text{H}_{20}\text{C}_{16})^{48}\text{Ti}^+$, 100 %], 154 [$(\text{H}_{10}\text{C}_8)^{48}\text{Ti}^+$, 85], 152 [$(\text{H}_8\text{C}_6)^{48}\text{Ti}^+$, 41], 130 [$(\text{H}_{20}\text{C}_{16})^{48}\text{Ti}^{2+}$, 14], 77 [$(\text{H}_{10}\text{C}_8)^{48}\text{Ti}^{2+}$, 9], 48 [$^{48}\text{Ti}^+$, 5].

d) Bis(η^6 -mesitylen)titan: Analog wie bei a), Mesitylen als Lösungsmittel, 16 h Behandlung mit Ultraschall. Ausbeute: <5 %. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, TMS): $\delta = 1.99 \text{ (s, 9H, CH}_3\text{), } 4.74 \text{ (s, 3H, CH)}$; nach Lit. [8]: δ (in $[\text{D}_{12}]\text{SiMe}_4$) = 1.96, 4.69; MS: m/z 288 [$(\text{H}_{24}\text{C}_{18})^{48}\text{Ti}^+$, 100 %], 168 [$(\text{H}_{12}\text{C}_9)^{48}\text{Ti}^+$, 42], 166 [$(\text{H}_{10}\text{C}_8)^{48}\text{Ti}^+$, 38], 144 [$(\text{H}_{24}\text{C}_{18})^{48}\text{Ti}^{2+}$, 21], 48 [$^{48}\text{Ti}^+$, 4].

Eingegangen am 27. Juni,
ergänzte Fassung am 28. Juli 1992 [Z 5436]

- [1] H. Bönemann, W. Brijoux, T. Joußen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 324–326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 273.
- [2] A. Chrétien, W. Freundlich, M. Bichara, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1954**, 238, 1423.
- [3] S. S. Sidhu, L. Heaton, D. D. Zaubers, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 607.
- [4] Dr. L. Aleandri, Mülheim, persönliche Mitteilung, **1991**. Das Röntgenabsorptionsspektrum wurde an der Ti-K-Kante (77 K) mit einem EXAFS-3-Spektrometer in DCI (French Synchrotron Facility bei Lure) mit monochromatischer Röntgenstrahlung aufgenommen.
- [5] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, R. Fretzen, T. Joußen, B. Korall, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 323–333.
- [6] F. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden, D. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 866–867; P. N. Hawker, E. P. Kündig, P. L. Timms, *ibid.* **1978**, 730–731. Siehe auch D. W. Blackburn, D. Britton, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, Nr. 11.
- [7] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344–1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312.
- [8] M. T. Anthony, M. L. H. Green, D. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1419–1422.

Enantioselektive Polymerisation von 1,2-Diisocyanarenen zu optisch aktiven Poly(chinoxalin-2,3-diylen) mit helicaler Konformation

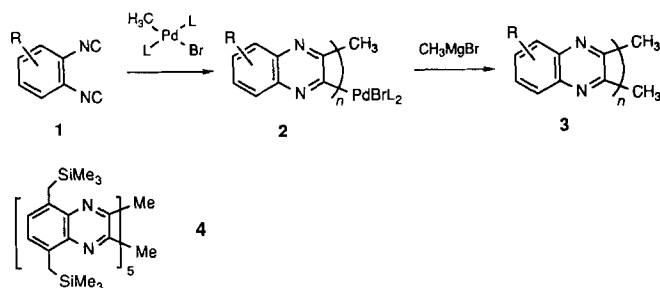
Von Yoshihiko Ito*, Eiji Ihara und Masahiro Murakami

Die Synthese von optisch aktiven Polymeren aus achiralen Monomeren mit Hilfe eines chiralen Katalysators stellt eine große Herausforderung dar^[1]. Wir stellen nun eine enantio-

[*] Prof. Dr. Y. Ito, E. Ihara, Dr. M. Murakami
Department of Synthetic Chemistry
Faculty of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

selektive Polymerisation von 1,2-Diisocyanarenen vor, die durch neuartige chirale Palladiumkatalysatoren mit helicaler Konformation induziert wird.

Vor kurzem berichteten wir, daß man bei einer durch *trans*-Brom(methyl)bis(phosphan)palladium(II) katalysierten lebenden Polymerisation von 1,2-Diisocyanarenen **1** Poly(chinoxalin-2,3-diyl) **3** mit einer engen Molmassenverteilung erhält^[2]. Bemerkenswert war, daß einige der wachsen-



den Palladium(II)-Komplexe **2**, die noch polymerisationsaktiv sind, isoliert und vollständig charakterisiert wurden. Eine Röntgenstrukturanalyse des Pentamers **4** ergab eine helicale Struktur (Abb. 1)^[3].

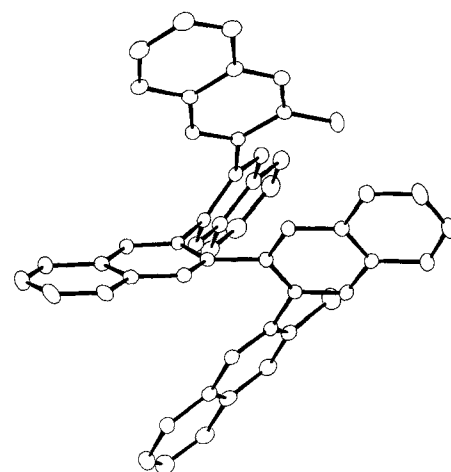


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**. Me_3SiCH_2 -Gruppen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Dieses Ergebnis veranlaßte uns, optisch aktives Poly(chinoxalin-2,3-diyl) **3** zu synthetisieren, das aufgrund seiner helicalen Struktur chiral ist. Die Oligomerisierung von 1,2-Diisocyan-3,6-di-*p*-tolylbenzol (4 Äquiv.) mit *trans*-Brombis[bis(*S*)-2-methylbutyl]phenylphosphan]methylpalladium(II) (1 Äquiv.) als Katalysator liefert in quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Oligo(5,8-di-*p*-tolylchinoxalin-2,3-diyl)palladium(II)-Komplexen. Durch Gelpermeationschromatographie (GPC) konnte das Pentamer **5** isoliert werden. Bemerkenswerterweise ließ es sich durch nachfolgende hochauflösende präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) in die Isomere **5a** und **5b** (3:4) trennen, die auch in Lösung konformativ stabil sind. Die CD-Spektren von **5a** und **5b** zeigen große Cotton-Effekte und sind nahezu spiegelbildlich zueinander, was auf entgegengesetzte Helicität der Isomere hinweist (Abb. 2). Die chirale Bis(phosphan)palladium(II)-Einheit kann aus **5** durch Reaktion mit Methylmagnesiumbromid entfernt werden, so daß man die Quinque(chinoxalin-2,3-diyl) **6** erhält, deren spektroskopi-