

Rb_9O_2 ^[8] und Rb_6O ^[9] Rb_9O_2 -Einheiten vor, die den ersten Schritt der Kondensation von M_6X -Einheiten über Flächen darstellen, die schließlich in den Ketten in NaBa_3N ^[10] endet. Auch in Rb_6O sind Alkalimetallatome gemäß $\text{Rb}_3\text{Rb}_9\text{O}_2$ zwischen die Cluster eingefügt. In einem weiteren Alkalimetallsuboxid, $\text{Rb}_7\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ ^[14], ist die gleiche Präferenz der Metallatome für die eine oder andere Art der Bindung wie in NaBa_3N 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 NaBa_3N erweitert die Chemie der Alkalimetallsuboxide mit diskreten Clustern in Richtung auf niedrigdimensionale Bruchstücke bis hin zur Schichtstruktur von Ba_2N ^[5, 15].

NaBa_3N 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 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ ^[17], $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ^[18] (diskrete Cluster), ZrCl_4 ^[19] (Schichten) und TiMo_3Se_3 ^[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 $\text{HNB}_6\text{I}_{11}$ ^[21] und $\text{Zr}_8\text{Cl}_{14}\text{C}$ ^[22] (diskrete Cluster), GdCH_x ^[23] (Schichten) sowie $\text{Gd}_4\text{I}_5\text{C}$ ^[24] und Ta_4SiTe_4 ^[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 Rb_9O_2 und Cs_{11}O_3 oder Schichtverbindungen wie Ba_2N ^[5, 14] bekannt. NaBa_3N vervollständigt diese Kategorie mit einer quasi-eindimensionalen Kettenverbindung.

Arbeitsvorschrift

NaBa_3N : 0.4731 g (3.445 mmol) destilliertes Barium und 0.0696 g (3.02 mmol) filtriertes Natrium wurden in einem Tantaliegel 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; NaBa_3N ist jedoch offensichtliches Hauptprodukt.

Eingegangen am 19. Juni 1992 [Z 5417]

CAS-Registry-Nummern:

NaBa_3N , 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 NaBa_3N : Raumgruppe $P\bar{6}_3/mmc$; $a = 8.4414(6)$, $c = 6.9817(8)$ Å; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 3.461 \text{ g cm}^{-3}$; Ba in 6h ($x = 0.1439(1)$), Na in 2c, N in 2a; $R = 0.0328$, $R_w = 0.0219$; 195 beobachtete Reflexe, $F(000) = 372$; Syntex-P2₁-Diffraktometer, 2θ-Scan, 2θ-Bereich von 4.0°–55.0°, Mo_{Kα}-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. Küntzel, *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 Ba_3N -Säulen entsprechen denen, die in Cs_3O [11] gefunden wurden, aber es gibt einige Zweifel an der Richtigkeit der Cs_3O -Struktur [12]. Kristalle von Cs_3O weisen starke, diffuse Überstrukturreflexe auf, die in der publizierten Struktur nicht berücksichtigt sind [13]. Das Beugungsdigramm von NaBa_3N 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 Schnerring, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrl, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 281.
- [18] A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Wöhrl, 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. Mattausch, 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 Ti^0 und Bis(η^6 -aren)titan(0)-Komplexe durch Reduktion von TiCl_4 mit Triethylhydorborat**

Von Helmut Bönnemann* und Barbara Korall

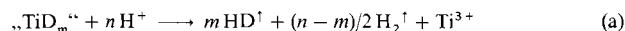
Die Reduktion von Übergangsmetallsalzen mit Alkalimetalltriethylhydorboraten in THF liefert röntgenamorphe Metallpulver in fein verteilter Form^[1]. Die entsprechende Umsetzung von Titan- oder Zirconiumhalogeniden führt überraschenderweise zu etherlöslichen Metallspezies.

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ reagieren in THF mit $\text{K[BET}_3\text{H]}$ unter H_2 -Entwicklung binnen 2 h zu schwarzbraunen Lösungen, von denen man ca. 90 % des ausgefallenen KCl abfiltrieren kann. Lösungsmittel und BET_3 (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.

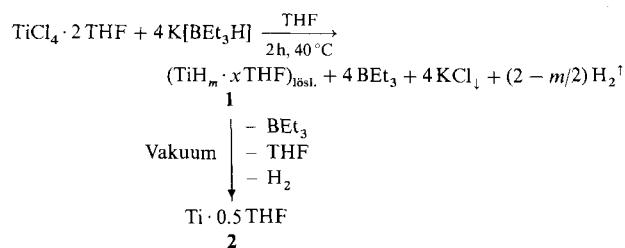
[*] Prof. Dr. H. Bönnemann, Dr. B. Korall
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] 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 (Deussa AG, ZN Wolfgang) für die Überlassung der Metallschwämme.

Pro Mol Titan wird während der Reduktion nur ca. ein Mol H₂ frei. Die fehlende Wasserstoffmenge von ca. 1 Mol H₂ sollte an Titan gebunden vorliegen. Zur Prüfung dieser Annahme wurde K[BEt₃H] eingesetzt. Während der Reaktion entwischen 48 % des theoretisch zu erwartenden D₂. Bei der Protolyse der Reaktionslösung mit 2 n HCl wurde ein Gemisch aus HD und H₂ 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 verloren. Insgesamt lassen sich die Befunde wie in Schema 1 gezeigt zusammenfassen.



Schema 1. Verlauf der Reduktion von TiCl₄ mit K[BEt₃H] in THF.

Die Protolyse von **2** mit 2 n HCl liefert pro Mol Titan 1.5–2 Mol H₂. Pro Ti⁰ sind theoretisch 1.5 H₂ zu erwarten. Dies zeigt, daß in **2** Ti⁰ 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 Ti⁰ 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

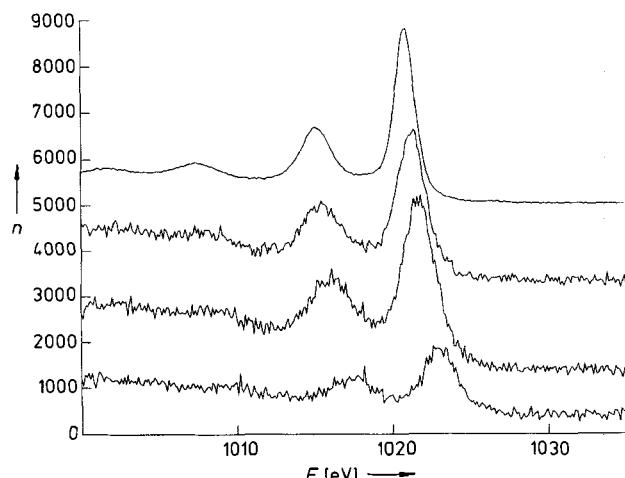


Abb. 1. XPS-Spektren (Doppelpeak Ti2p_{1/2} und Ti2p_{3/2} von a) TiO₂, b) TiO₂ aus **2**, c) oberflächlich anoxidiertem **2**, d) Ti · 0.5 THF **2**. n = Zahl der registrierten Impulse.

Spektrum von TiO₂ (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 TiO₂ (keine Oxidation während der Probenahme). Zum Vergleich der Meßwerte sind die Kurven von aus **2** hergestelltem TiO₂ (Abb. 1 b) und von einer bei der Probenahme anoxidierten Probe (Abb. 1 c) mit aufgeführt.

Es sind zwei Titan-Wasserstoff-Verbindungen bekannt. Bei α -TiH_x ($x < 0.46$) handelt es sich um elementares Titan mit eingelagertem Wasserstoff, während β -TiH_y (ca. $1 < y < 2$) vom CaF₂-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**, α -Ti und β -TiH_{1.971}.

Schale	2	α -Ti ($a = 2.952$, $c = 4.689 \text{ \AA}$ [3])	β -TiH _{1.971} ($a = 4.440 \text{ \AA}$ [3])
1	2.96 \AA	2.90 \AA 2.95 \AA	2.925 \AA
2	4.21 \AA	4.14 \AA	4.44 \AA
3	5.68 \AA	5.85 \AA	5.44 \AA

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 ZrCl₄ in THF mit K[BEt₃H] 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 TiCl₄ mit K[BEt₃H] statt in THF in Arenen (Benzol, Toluol, p-Xylol und Mesitylen) durchgeführt, erhält man die entsprechenden Bis(η^6 -aren)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(η^6 -aren)titan-Komplexe durch Umsetzung von **2** mit dem entsprechenden Aren gelingt nicht.

Anwendung finden **2** und die Bis(η^6 -aren)titan-Komplexe zur Dotierung von Edelmetall-Hydrierkatalysatoren, was die Katalysatoraktivitäten und Standzeiten erheblich verbessert^[5, 7]. Selbst katalytisch aktiv sind **2** und die entsprechenden Zirconiumverbindung bei der Hydrierung von Titan- und Zirconiumschwamm sowie von einer Hydridbatterie-Legierung.

Experimentelles

Synthese von **2**: Die Lösung von 6.68 g (20 mmol) TiCl₄ · 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[BEt₃H] in THF versetzt. Dabei entweichen ca. 20 mmol H₂. Nach beendetem Zugabe wird noch 30 min bei 40 °C gerührt. Das ausgefallene KCl wird über eine D4-Fritte abfiltriert und verworfen. Das braune Filtrat (¹¹B-NMR (THF, 300 K): $\delta = 76.73$) wird im Vakuum (10 Pa) von BEt₃ 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 ausgesetzte schwarze Niederschlag besteht aus **2**.

derschlag wird abfiltriert und 16 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.68 g (82%) 2, 5.24 g (88%) KCl. – IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 867 s, 915 vw, 1035 s, 1340 br, 1455 w; ¹H-NMR ([D₆]THF, 300 K, TMS): δ = 1.77 (m, 2H), 3.61 (m, 2H); MS: *m/z* 72 (C₄H₆O⁺); Röntgenbeugung: KCl, Titanantiste 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 ZrCl₄: Durchführung analog wie für 2 beschrieben; Ausbeute an Zr-haltigem Produkt: 31.93 g (81%).

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

a) Bis(η^6 -benzol)titan: 2.2 mL (20 mmol) TiCl₄, gelöst in 50 mL Benzol, werden im Ultraschallbad innerhalb 1 h bei Raumtemperatur mit 160 mL einer 0.5 M (80 mmol) Lösung von K[BEt₃H] 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 eingeengt. 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%). ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 300 K, TMS): δ = 4.92 (s, 6H, CH) (nach Lit. [8]: δ (in [D₆]Benzol) = 5.04); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 673 vs, 694 vs, 943 s, 973 s, 1.406 w, 1.478 w (nach Lit. [8]): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 946 s, 979 s.

b) Bis(η^6 -toluol)titan: Analog wie bei a), Toluol als Lösungsmittel. Ausbeute: 1.014 g (22%), befriedigende C,H,Ti-Analyse. ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 300 K, TMS): δ = 2.13 (s, 3H, CH₃), 5.01 (m, 5H, CH) (nach Lit. [8]: δ (in [D₁₂]SiMe₄) = 2.15, 4.89); MS: *m/z* 232 [(H₆C₁₄)⁴⁸Ti⁺, 52%], 140 [(H₈C₇)⁴⁸Ti⁺, 100], 138 [(H₆C₇)⁴⁸Ti⁺, 35], 116 [(H₁₆C₁₄)⁴⁸Ti²⁺, 6], 70 [(H₈C₇)⁴⁸Ti²⁺, 4], 48 [⁴⁸Ti⁺, 13].

c) Bis(η^6 -*p*-xylo)titan: Analog wie bei a), *p*-Xylo als Lösungsmittel, 4 h Behandlung mit Ultraschall. Ausbeute: 0.462 g (9%). ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 300 K, TMS): δ = 1.96 (s, 6H, CH₃), 4.84 (s, 4H, CH); MS: *m/z* 260 [(H₂₀C₁₆)⁴⁸Ti⁺, 100%], 154 [(H₁₀C₉)⁴⁸Ti⁺, 85], 152 [(H₈C₈)⁴⁸Ti⁺, 41], 130 [(H₂₀C₁₆)⁴⁸Ti²⁺, 14], 77 [(H₁₀C₈)⁴⁸Ti²⁺, 9], 48 [⁴⁸Ti⁺, 5].

d) Bis(η^6 -mesitylen)titan: Analog wie bei a), Mesitylen als Lösungsmittel, 16 h Behandlung mit Ultraschall. Ausbeute: < 5%. ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 300 K, TMS): δ = 1.99 (s, 9H, CH₃), 4.74 (s, 3H, CH); nach Lit. [8]: δ (in [D₁₂]SiMe₄) = 1.96, 4.69; MS: *m/z* 288 [(H₂₄C₁₈)⁴⁸Ti⁺, 100%], 168 [(H₁₂C₉)⁴⁸Ti⁺, 42], 166 [(H₁₀C₉)⁴⁸Ti⁺, 38], 144 [(H₂₄C₁₈)⁴⁸Ti²⁺, 21], 48 [⁴⁸Ti⁺, 4].

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

- [1] H. Bönnemann, 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. Séances Acad. Sci.* **1954**, *238*, 1423.
- [3] S. S. Sidhu, L. Heaton, D. D. Zauberis, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 607.
- [4] Dr. L. Aleandri, Mülheim, persönliche Mitteilung, **1991**. Das Röntgenabsorptionspektrum 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. Bönnemann, 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. Bönnemann, 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

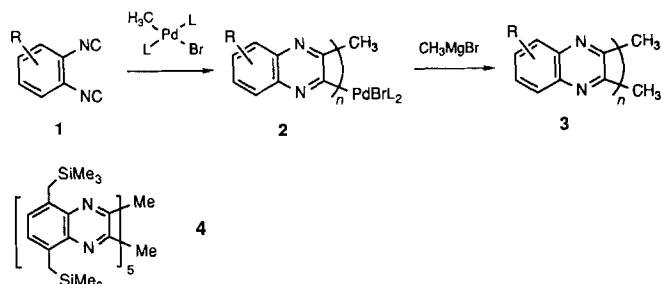
Von Yoshihiko Ito*, Eiji Ihara und Masahiro Murakami

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(phosphoran)palladium(II) katalysierten lebenden Polymerisation von 1,2-Diisocyanarenen **1** Poly(chinoxalin-2,3-diylen) **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].

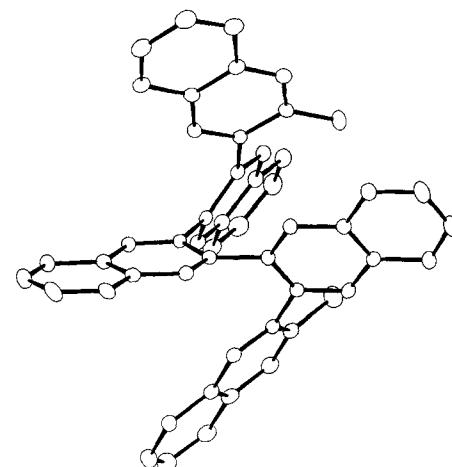


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**. Me₃SiCH₂-Gruppen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Dieses Ergebnis veranlaßte uns, optisch aktives Poly(chinoxalin-2,3-diylen) **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}phenylphosphoran]methylpalladium(II) (**1** Äquiv.) als Katalysator liefert in quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Oligo(5,8-di-*p*-tolylchinoxalin-2,3-diylyl)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(phosphoran)palladium(II)-Einheit kann aus **5** durch Reaktion mit Methylmagnesiumbromid entfernt werden, so daß man die Quinque(chinoxalin-2,3-diylyl) **6** erhält, deren spektroskopische