

gen durchgeführt^[9]. Danach korrelieren die berechneten Ladungsdichten von **2**–**5** bzw. **2**^{2–}–**5**^{2–} und die zugehörigen ¹³C-NMR-Daten gut, wenngleich berücksichtigt werden sollte, daß ¹³C-chemische Verschiebungen mitunter stark von zusätzlichen Faktoren wie Bindungsgrad, Ringströmen, Hybridisierung sowie sterischen Effekten abhängen. Wie in Tabelle 2 gezeigt, spiegeln sich die neuartigen elektronischen Eigenschaften der [3]Radialene von **2** und **2**^{2–} in den berechneten Ladungsdichten wider. Für das neutrale **2** ergibt sich

Tabelle 2. Berechnete Ladungsdichten von **2** und **2**^{2–} im Grundzustand (S_0) und im angeregten Zustand (S_1).

Verbindung	Ladungsdichte [a]
2 (S_0)	+ 0.031 (1.8); + 0.012 (2.7); + 0.014 (3.6); + 0.039 (4.5); – 0.070 (4a,4b); – 0.073 (8a,9a); – 0.099 (9); + 0.192 (10)
2 (S_1)	+ 0.042 (1.8); + 0.007 (2.7); + 0.021 (3.6); + 0.047 (4.5); – 0.082 (4a,4b); – 0.074 (8a,9a); – 0.118 (9); + 0.294 (10)
2 ^{2–} (S_0)	– 0.030 (1.8); – 0.054 (2.7); – 0.093 (3.6); – 0.031 (4.5); – 0.073 (4a,4b); – 0.023 (8a,9a); – 0.205 (9); + 0.146 (10)
2 ^{2–} (S_1)	– 0.012 (1.8); – 0.075 (2.7); – 0.071 (3.6); – 0.038 (4.5); – 0.063 (4a,4b); – 0.034 (8a,9a); – 0.081 (9); + 0.002 (10)

[a] Ziffern der dazugehörigen C-Atome in Klammern.

im Grundzustand (S_0) eine ausgeprägte Ladungstrennung mit positiven Partialladungen an den zentralen Cyclopropan-Kohlenstoffatomen (C10). Interessanterweise findet man diese positiven Partialladungen an C10 nahezu unverändert auch im Grundzustand von **2**^{2–}, obwohl sich die negative Ladungsdichte in den drei Fluoren-Einheiten durch die Reduktion von **2** zu **2**^{2–} erhöht. Die Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffatomen C9 und C10 in **2** beträgt 1.385 (gemessen^[10]) und 1.382 Å (berechnet) sowie in **2**^{2–} 1.428 Å (berechnet), d. h. die symmetrische Grenzstruktur **2a** mit Ladungstrennung leistet einen relativ großen Beitrag zur Stabilisierung von **2**^{2–}.

Im angeregten Zustand (S_1) sind die berechneten positiven Partialladungen an den Kohlenstoffatomen C10 in **2** beträchtlich höher. Auf dieser Ladungsübertragung beruht die bathochrome Verschiebung und damit die tiefblaue Farbe von **2** in Lösung. Für das Ausmaß der Ladungsübertragung vom Dreiring auf die Fluoren-Einheiten von **2** errechnet sich ein Wert von 0.58 Elektronen für den Grundzustand und ein Wert von 0.88 Elektronen für den angeregten Zustand. Dagegen sind die berechneten positiven Partialladungen der Kohlenstoffatome C10 in **2**^{2–} offensichtlich niedriger als in **2** (Rückübertragung von Ladung, Back-Charge-Transfer). Dieser Effekt hat eine hypsochrome Verschiebung und damit die rote Farbe von **2**^{2–} in Lösung zur Folge. Für das Ausmaß dieser Rückübertragung von Ladung von den Fluoren-Einheiten auf den Dreiring ergibt die Rechnung für den Grundzustand den Wert 0.56, für den angeregten Zustand dagegen 0.99. Nach analogen Berechnungen lassen sich für die Grundzustände und die angeregten Zustände von **3** und **3**^{2–} ähnliche elektronische Eigenschaften erwarten.

Eingegangen am 5. September 1992 [Z 5559]

- [1] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1080.
- [2] M. Iyoda, A. Mizusuna, H. Kurata, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1690.
- [3] J. M. Edinger, A. R. Day, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 240.
- [4] Y. Cohen, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1071; R. H. Cox, *J. Magn. Reson.* **1970**, *3*, 223.
- [5] Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel über Radialene: H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931.

[6] Die dianionische Natur von **2**^{2–}–**5**^{2–} ergibt sich aus der Korrelation von ¹H- und ¹³C-NMR-Daten mit Ladungsdichten [7], Quenchexperimenten sowie dem Vergleich mit bekannten Werten [4].

[7] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. MacLean, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5846; R. Schaeffer, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 966; H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468; D. A. Forsyth, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4086.

[8] Absorptionsmaxima und ε -Werte (berechnet unter der Annahme quantitativer Bildung der Dianionen): **Na**₂**2**^{2–}: UV/VIS (THF): λ_{max} [nm] ($\log \varepsilon$) = 533 (sh, 4.01), 480 (4.57), 445 (sh, 4.38), 356 (4.22), 303 (sh, 4.75), 269 (4.97), 259 (4.97); **Na**₂**3**^{2–}: UV/VIS (THF): λ_{max} [nm] ($\log \varepsilon$) = 534 (3.21), 455 (4.58), 448 (4.56), 394 (sh, 4.03), 330 (sh, 3.98), 305 (sh, 4.29), 280 (4.54), 254 (4.46); **Na**₂**4**^{2–}: UV/VIS (THF): λ_{max} [nm] ($\log \varepsilon$) = 827 (4.28), 742 (4.00), 624 (sh, 4.04), 567 (4.56), 486 (sh, 3.80), 410 (4.03), 382 (4.01), 293 (4.61).

[9] Die Berechnungen wurden nach der PPP-Methode (π -Elektronennäherung) mit einem neuen γ (Zweielektronen-Abstoßungsintegral) und variabler β -Technik durchgeführt: K. Nishimoto, L. S. Forster, *Theor. Chim. Acta* **1965**, *3*, 407; K. Nishimoto, *2nd Int. Symp. Chem. Functional Dyes*, Kobe, **1992**, Abstract, S. 40; *Proc. Chem. Functional Dyes '92*, Plenum, New York, **1993**, 2A-1. Ein neues γ wird für die Berechnung der Elektronenspektren von Farbstoffen vorgeschlagen. Die berechneten Elektronenspektren der [3]Radialene stimmen mit den berechneten überein.

[10] M. Iyoda, N. Ueno, M. Oda, unveröffentlicht.

Metathese schwefelhaltiger Olefine mit einem metallacyclischen Aryloxo(chloro)neopentyliden-wolfram-Komplex**

Von Jean-Luc Couturier, Katsumi Tanaka, Michel Leconte, Jean-Marie Basset* und Jean Ollivier

Die Metathese^[1] acyclischer und cyclischer Olefine mit funktionellen Gruppen dürfte eine der vielversprechendsten Anwendungen der Olefinmetathese sein, da so wertvolle organische Produkte oder Polymere, die anders nur schwierig zu erhalten sind, zugänglich werden^[2, 3]. Bisher wurde die Metathesereaktion auf Olefine mit Sauerstoff, Stickstoff, Halogen oder Silicium als Heteroatom angewendet, aber so weit uns bekannt ist, wurde noch keine erfolgreiche Reaktion mit acyclischen oder ungespannten cyclischen Systemen, die Schwefelsubstituenten enthalten, beschrieben^[4, 5]. Dieser Mangel an Ergebnissen war aufgrund der Tatsache, daß schwefelhaltige Gruppen als Katalysatorgift wirken, zu erwarten; ein derartiger Effekt war zuvor bei klassischen hetero- und homogen-katalytischen Systemen beobachtet worden^[6]. Doch gerade diese spezielle Anwendung der Olefinmetathese wäre besonders interessant, da sie das Gebiet der Schwefelchemie erweitern würde und Gelegenheit böte, bekannte oder neue schwefelhaltige Verbindungen auf einem neuen, einfachen Weg herzustellen. Wir beschreiben nun die erfolgreiche Metathese von olefinischen Sulfiden mit dem Aryloxo(chloro)neopentylidenwolfram-Komplex **1**, den wir kürzlich synthetisiert haben und der sich als hochaktiv bei der Metathese von Olefinen und olefinischen Estern erwiesen hat^[7], als Homogenkatalysator.

[*] Dr. J.-M. Basset, Dr. J.-L. Couturier, Dr. K. Tanaka^[+], Dr. M. Leconte Institut de Recherches sur la Catalyse, Laboratoire Propre du CNRS conventionné à l'Université Claude Bernard – Lyon 1 und

Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon
2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex (Frankreich)

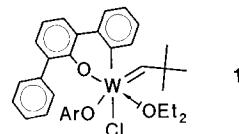
Dr. J. Ollivier

Groupement de Recherche de Lacq, SNEA
BP 34, Lacq, F-64170 Artix (Frankreich)

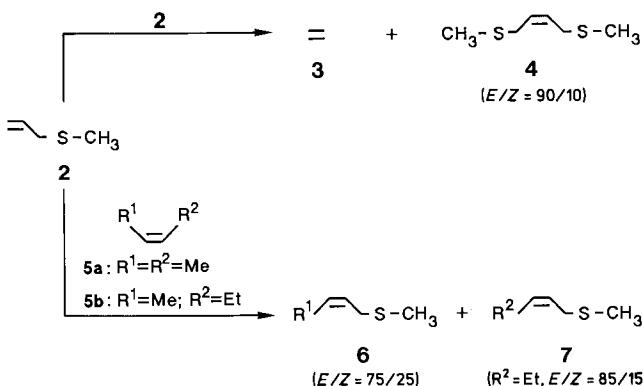
[+] Gegenwärtige Adresse: Department of Electronics Engineering, The University of Electro-Communications, Chofugaoka 1-5-1, Chofu Tokyo, 182 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Société Nationale Elf-Aquitaine gefördert.

Der Komplex **1** kann auf zwei unabhängigen Wegen, ausgehend von $[WCl_3(CCMe_3)(dme)]^{[18]}$ ($dme = \text{Dimethoxyethan}$) oder von $[WCl_4(2,6-\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2]^{[19]}$, erhalten werden. In dem durch ein Et_2O -Molekül koordinativ abgesättigten Komplex ist das Wolframatom sterisch sehr stark abgeschirmt, und aufgrund der metallacyclischen Struktur kann man eine extrem starre Koordinationssphäre erwarten.



In Gegenwart von **1** läuft sowohl die Selbstmetathese von Allylmethylsulfid **2** zu **3** und **4** als auch seine Cometathese mit *cis*-2-Buten **5a** oder *cis*-2-Penten **5b** zu **6** und **7**^[10] (Schema 1)^[11] ab. Die Reaktionsgeschwindigkeiten (Tabelle 1) sind geringer als bei der durch **1** katalysierten Metathese von 2-Penten oder Ethyloleat^[17], was eine reversible Koordination der Schwefelverbindung an **1** vermuten lässt, die zu einer partiellen Desaktivierung des Katalysators führt. Trotzdem ist die Reaktion hochselektiv (nur die erwarteten Metathese-Produkte wurden nachgewiesen), und die Umwandlung von **2** gelingt in hoher Ausbeute, wenn ein Überschuss an Olefin-Coekdukt verwendet wird.



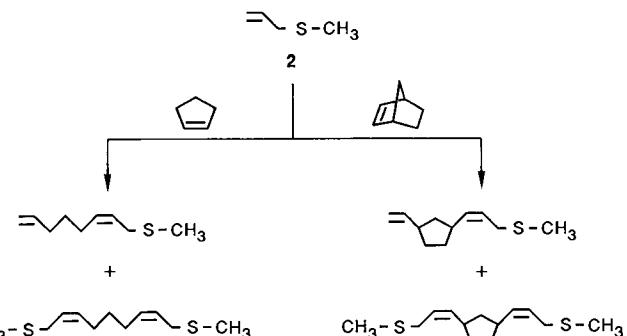
Schema 1. Metathesen von **2** mit acyclischen Olefinen.

Cometathese von **2** mit Cyclopenten oder Norbornen in Gegenwart von **1** führt zu den Dienen, die in Schema 2 dargestellt sind^[10–12]. Das bei der Ringöffnungsmetathese des cyclischen Olefins primär gebildete Produkt (jeweils oben in Schema 2) kann mit einem zweiten Molekül **2** zum jeweils unten angegebenen Produkt weiter reagieren. Die Kreuzmetathese mit **2** wird gegenüber der Ringöffnungsmetathese-Polymerisation von Cyclopenten oder Norbornen durch die Verwendung eines Überschusses an **2** begünstigt.

Tabelle 1. Durch **1** katalysierte Selbstmetathese von **2** und Cometathese von **2** mit **5a** und **5b** [a].

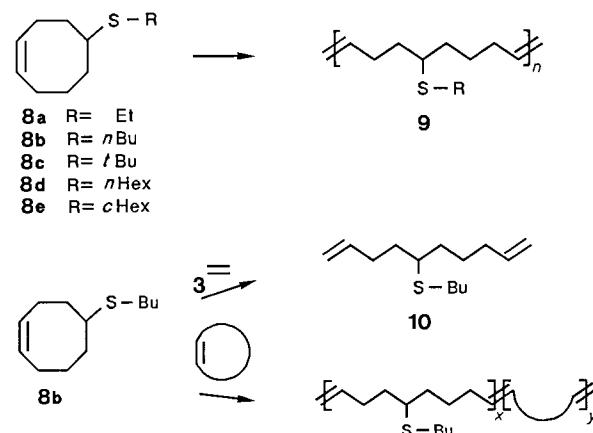
2/1 [b]	5a/t [b]	5b/t [b]	T [°C] [c]	t [h] [d]	Umsatz von 2 [%]	3	Ausbeute [%] [e]	4	6	7
25/1	–	–	80	15	40	20	20	–	–	–
25/1	100/1	–	20	15	95	–	–	95	–	–
20/1	–	20/1	80	15	60	5	5	30	20	–

[a] Typischerweise wurden die Metathesereaktionen mit 0.025 mmol **1** und 5 mL $C_6H_5\text{Cl}$ als Lösungsmittel durchgeführt. [b] Anfangsmolverhältnisse. [c] Reaktionstemperatur. [d] Reaktionszeit. [e] Bezogen auf die Anfangskonzentration von **2**.



Schema 2. Metathesen von **2** mit cyclischen Olefinen.

Die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation von einigen 5-Alkylthiocyclooctenen (**8a–e**)^[13] führt zu den olefinischen, schwefelhaltigen Polymeren **9** (Schema 3)^[14] mit Reaktionsgeschwindigkeiten, die höher sind als die bei der Metathese von Allylmethylsulfid **2** (Tabelle 2). Die Ergebnisse



Schema 3. Metathesen von alkylthiosubstituierten cyclischen Olefinen.

Tabelle 2. Durch **1** katalysierte Ringöffnungsmetathese-Polymerisation der 5-Alkylthiocyclooctene **8** [a].

8	R	8/1 [b]	T [°C] [c]	t [min] [d]	Umsatz von 8 [%]
a	Et	100/1	20	200	97
b	nBu	100/1	20	120	97
c	tBu	100/1	20	10	99
		100/1	80	5	96
		500/1	80	30	96
		100/1 [e]	20	2	(65) [f]
d	nHex	100/1	20	100	99
e	cHex	100/1	20	30	99

[a]–[d] Siehe Tabelle 1. [e] Polymerisation ohne Lösungsmittel. [f] Ausbeute des isolierten Polymers ($M_w = 140\,100$, $M_n = 39\,700$, $M_w/M_n = 3.5$, $T_g = -26^\circ\text{C}$).

In Tabelle 2 zeigen, daß der Einfluß des Alkylthiosubstituenten auf die Geschwindigkeit der Polymerisation groß ist: Je größer die Raumbeanspruchung des Alkylsubstituenten ist, desto größer ist die Geschwindigkeit der Polymerisation. Das bestätigt die naheliegende Hypothese, daß eine Vergrößerung der Substituenten am Schwefelatom die geschwindigkeitsverringende Koordination von Schwefel an das Wolframatom weniger wahrscheinlich macht. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und/oder durch Arbeiten ohne Lösungsmittel gesteigert werden. Die ziemlich große Polydispersität des Polymers aus **8c** ($M_w/M_n = 3.5$) ist wahrscheinlich eine Folge der extrem hohen Aktivität des Katalysators in der Kettenfortpflanzung: Dieser Katalysator kann die Doppelbindungen acyclischer und cyclischer Olefine öffnen, was Kettentransferreaktionen zur Folge hat. Üblicherweise sind Katalysatoren, die zu lebenden Polymeren führen, dagegen nur bei der Metathese von cyclischen Olefinen aktiv und nicht bei der von acyclischen^[15a, 15, 16].

Die Reaktion von *n*-Butylthiocycloocten **8b** mit Ethylen **3** in Gegenwart von **1** führt zu dem Alkylthio-Dien **10**^[10]. Sowohl der Umsatz von **8b** als auch die Ausbeute an **10** steigen, wenn das Anfangsmolverhältnis **8b/1** bei konstantem Anfangsmolverhältnis **3/1** verringert wird (Tabelle 3). Hohe Temperaturen erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch.

Tabelle 3. Durch **1** katalisierte Cometathese von **8b** mit Ethen **3** [a].

8b/1 [b]	3/1 [b]	<i>T</i> [°C] [c]	<i>t</i> [h] [d]	Umsatz von 8b [%]	Ausbeute an 10 [%] [e]
200/1	200/1	20	8	82	39
100/1	200/1	20	6	96	59
50/1	200/1	20	6	99	72
50/1	200/1	80	0.25	93	61
25/1	200/1	20	6	99	75

[a]–[d] Siehe Tabelle 1. [e] Bezogen auf die Anfangskonzentration von **8b**.

Auch die Copolymerisation von **8b** mit einer Reihe cyclischer Olefine (Cyclopenten, Cycloocten, Cyclododecen, 1,5-Cyclooctadien, 1,5,9-Cyclododecatrien, Norbornen, Dicyclopentadien) ist möglich (Schema 3)^[17]. Die Zusammensetzung der Copolymeren (*x/y*-Verhältnis) hängt nicht nur vom Anfangsmolverhältnis der beiden Comonomere ab, sondern auch vom Verhältnis ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Metathese. Bei Verwendung hochreaktiver Comonomere wie Norbornen oder Dicyclopentadien wird das Thiocycloolefin nicht leicht in das Polymer eingebaut (*x/y* = 20/80 bei äquimolaren Anfangskonzentrationen), während weniger aktive Comonomere (Cyclopenten, Cycloocten etc.) günstig für den Einbau des Thioolefins sind (*x/y* ≈ 50/50).

Schließlich erfolgt in Gegenwart von **1** eine intramolekulare Metathese von Diallylsulfid **11**, die zu Ethylen **3** und 2,5-Dihydrothiophen **12**^[18] führt (Schema 4)^[19]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind ziemlich hoch (Tabelle 4), und die Ausbeute an **12** kann ca. 90% erreichen (die Hauptnebenprodukte sind vermutlich Oligomere, die aus einer intermolekularen Metathese von **11** herrühren). Interessanterwei-



Schema 4. Intramolekulare Metathese von **11**.

Tabelle 4. Durch **1** katalisierte Metathese von **11** [a].

11/1 [b]	<i>T</i> [°C] [c]	<i>t</i> [h] [d]	Umsatz von 11 [%]	Ausbeute an 12 [%]
100/1	50	3	98	82
100/1 [e]	80	8	99	85
250/1	50	6	88	78
250/1	80	3	98	88

[a]–[d] Siehe Tabelle 1. [e] Polymerisation ohne Lösungsmittel.

se kann die Metathese von **11** leicht lösungsmittelfrei durchgeführt werden, was für Synthesezwecke besonders nützlich ist. Die Reaktion eröffnet eine neue Möglichkeit zur Synthese von Thiophen.

Damit haben wir als neue Eigenschaft des neutralen, metallacyclischen Neopentylidewolfram-Komplexes **1** die Katalyse der Metathese von schwefelhaltigen Olefinen gezeigt. Eine schlüssige Erklärung für diese Reaktivität von **1** steht noch aus. Doch ist vermutlich die starre metallacyclische Struktur in Verbindung mit der begrenzten Koordinationsphäre am Wolframatom, die eine starke Koordination des Schwefelzentrums an das Metallatom verhindert, eine wesentliche Ursache. Diese Hypothese wird durch die Beobachtung gestützt, daß die sterischen Verhältnisse am Schwefel eine ähnliche Rolle zu spielen scheinen. Unseres Wissens ist dies der erste Bericht, der sich mit der Metathese von *acyclischen* und *ungespannten cyclischen* schwefelhaltigen Olefinen befaßt. Unsere Ergebnisse könnten die Schwefelchemie wie auch die Polymerchemie deutlich beeinflussen.

Die Tatsache, daß ein Wolframkatalysator so aktiv in der Metathese funktionalisierter Olefine sein kann, verdient einige Bemerkungen. Bisher wurde angenommen, daß Wolframkatalysatoren mit d^0 -Konfiguration, auch wenn sie gute Metathesekatalysatoren für gewöhnliche Olefine sind, funktionalisierte Olefine nicht tolerieren, da das Heteroatom fest an das Metallzentrum gebunden würde. Daher wurde beispielweise kürzlich unter großem Aufwand eine Metathese funktionalisierter Olefine mit Rutheniumkatalysatoren erreicht, von denen man weiß, daß sie Olefine mit Heteroatomen nicht so stark binden^[20]. Die Tatsache, daß ein Wolframkatalysator mit d^0 -Konfiguration die Metathese schwefelhaltiger Olefine ermöglicht, eröffnet neue Perspektiven bei der Wahl des Metalls das für die Metathese cyclischer und acyclischer funktionalisierter Olefine optimal geeignet ist, sowie der Liganden, mit denen die Reaktivität eines Metalls mit d^0 -Konfiguration sterisch und elektronisch kontrolliert werden kann. Offensichtlich sind Aryloxoliganden für diesen Zweck sehr gut geeignet.

Eingegangen am 9. Juli 1992 [Z 5454]

- [1] Übersichten zur Olefinmetathese: a) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, 1983; b) V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie, *Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1985.
- [2] Aktuelle Übersicht zur Metathese funktionalisierter acyclischer Olefine: J. C. Mol. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 145–162.
- [3] Beispiele zur Synthese heteroatomhaltiger Polymere durch Metathese: a) R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907–915; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158–165.
- [4] Im Hinblick auf acyclische schwefelhaltige Olefine wurde unseres Wissens nur in einem Satz und ohne experimentelle Daten darüber berichtet, daß Allylpentylsulfid in geringem Umfang durch $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ metathetisiert werden kann: J. C. Mol. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 35–45.
- [5] Kürzlich wurde über zwei Ringöffnungsmetathese-Polymerisationen hochgespannter cyclischer Olefine (Norbornene und Oxanorbornene) mit schwefelhaltigen funktionellen Gruppen berichtet: a) C. C. Cummins, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 27–30; b) E. G. Burns, R. H. Grubbs, Poster beim 9th Int. Symp. *Olefin Metathesis and Polymerization*, Collegeville, PA, USA, 1991.

- [6] a) F. Pennella, *J. Catal.* **1981**, *69*, 206–208; b) T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, K. Sugasaki, *ibid.* **1981**, *70*, 24–31.

[7] J.-L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte, J.-M. Basset, K. Weiss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 628–631.

[8] a) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645; b) R. R. Schrock, J. Sancho, S. F. Pedersen, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 44–51.

[9] F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, L.-Y. Hsu, J. J. Alexander, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1987**, *27*, 4272–4277.

[10] Alle acyclischen schwefelhaltigen Produkte der Metathese wurden durch Gaschromatographie + Massenspektrometrie (GC/MS) identifiziert.

[11] Zur größeren Übersichtlichkeit sind die bei den Cometathesen entstehenden schwefelfreien Olefine nicht in den Schemata dargestellt.

[12] Die Reaktionen wurden in Chlorbenzol bei 80 °C (Cyclopenten) oder bei 25 °C (Norbornen) mit einem 2/1-Molverhältnis von 25/1 durchgeführt.

[13] Die 5-Alkylthiocyclooctene **8** können leicht durch eine radikalische Addition der entsprechenden Thiole an Cyclooctadien synthetisiert werden: K. Kriesbaum, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 276–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 273–287.

[14] Die Polymere konnten als klebrige Feststoffe durch Verdünnung des Reaktionsmediums mit THF und Ausfällen mit Methanol isoliert werden. Elementaranalyse und NMR-Spektren (^1H und ^{13}C in CDCl_3) stimmen mit Formel **9** überein. Insbesondere zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, daß es keinen Verlust von Doppelbindungen während der Reaktion gibt, was beweist, daß es sich um eine Ringöffnungsmetathese handelt.

[15] a) L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733–742; b) Z. Wu, D. R. Wheeler, R. H. Grubbs, *ibid.* **1992**, *114*, 146–151.

[16] G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899–6907.

[17] Die Copolymerisationen wurden bei 25 °C lösungsmittelfrei durchgeführt; das Anfangsmolverhältnis **8b/1** betrug 100/1. Die x/y -Verhältnisse der Copolymeren (Schema 3) wurden durch Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

[18] 2,5-Dihydrothiophen **12** wurde durch GC/MS sowie ^1H - (100 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (25 MHz) identifiziert (CDCl_3 , 25 °C): $\delta(\text{CH}) = 5.83$, $\delta(\text{CH}_2) = 3.73$; $\delta(\text{CH}) = 128.45$, $\delta(\text{CH}_2) = 38.88$.

[19] Über Ringschlußmetathesen von sauerstoff- und stickstoffhaltigen Dienen wurde kürzlich berichtet: G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426–5427, 7324–7325.

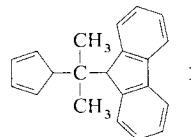
[20] a) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960–961, 7542–7543; b) D. V. McGrath, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *ibid.* **1991**, *113*, 3611–3613.

Zwei Modifikationen eines Cyclopentadienyl-thallium(I)-Komplexes: Bindeglieder zwischen Hauptgruppenelement-Cp- und Hauptgruppenelement-Aren-Komplexchemie**

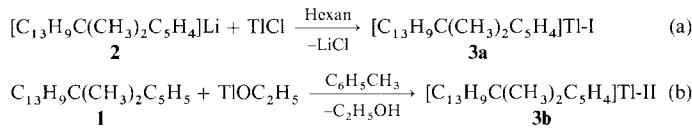
Von *Walter Frank**, *Dietmar Kuhn*, *Stefan Müller-Becker*
und *Abbas Razavi*

Nachdem die Wechselwirkungen zwischen Hauptgruppenmetallen und aromatischen π -Systemen zunächst vor allem anhand von Cyclopentadienylverbindungen studiert worden waren, wurden in den letzten Jahren auch verstärkt Arenkomplexe untersucht^[1, 2]. Wie sieht es aber mit der Existenz gemischter π -Aren- π -Cp-Komplexe (Cp = Cyclopentadienyl) aus? Koordinativ ungesättigte monomere Einheiten wie CpTi, CpSnCl oder CpSbCl₂ sollten Arene binden können. Zugänglich für die Synthese sind solche Bausteine allerdings nur, wenn es gelingt, die Konkurrenz der Selbstassoziation zum Kettenpolymer oder Oligomer mit verbrückenden Cp- oder Halogenidliganden auszuschalten. Hinwei-

se auf die Fähigkeit, Arene zu addieren, liegen bisher lediglich vom extrem thermolabilen Pentachlorcyclopentadienylthallium vor^[3], ohne daß allerdings ein genauerer Einblick in die Bindungsverhältnisse der Addukte möglich gewesen wäre. Bei (Dimethylphenylsilyl)- und (Benzyldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienylthallium wurden ^{203, 205}Tl-¹³C- und ^{203, 205}Tl-¹H-Kopplungen der Aren-Kohlenstoff- bzw. Aren-Wasserstoffatome im Sinne einer intramolekularen Tl-Aren-Wechselwirkung in Lösung interpretiert^[4]. Es ist uns nun gelungen, unter Verwendung des 9-(1-Cyclopentadicnyl-1-methylethyl)fluoren-Liganden **1**^[5] zwei Modifikationen des Tl¹-Komplexes **3** herzustellen, in deren Festkörperstrukturen das Schwermetall Thallium jeweils von drei aromatischen Systemen koordiniert ist.



Wir haben **3** durch Metathesereaktion aus dem Lithium-derivat **2**^[5] und Thallium(i)-chlorid [Gl. (a)] sowie durch direkte Metallierung des Liganden **1** mit Thalliummethoxid [Gl. (b)] hergestellt. Nach (a) erhielten wir stets die Modifi-



kation **3a**, nach (b) stets die Modifikation **3b**. Beide Modifikationen konnten einkristallstrukturanalytisch charakterisiert werden^[6].

Neben der primären Tl-Cp-Wechselwirkung, die jeweils als geringfügig verzerrte η^5 -Koordination aufzufassen ist (Abb. 1) und die nach Analyse des Tl-C-Abstandsspektrums den wesentlichen Teil der Bindungskraft des Thalliumatoms in Anspruch nimmt, führen jeweils zwei sekundäre Tl-Aren-Kontakte zur Bildung eines Ketten- oder Schichtenkoordinationspolymers **3a** bzw. **3b** (Abb. 2). Bei **3a** erinnert das

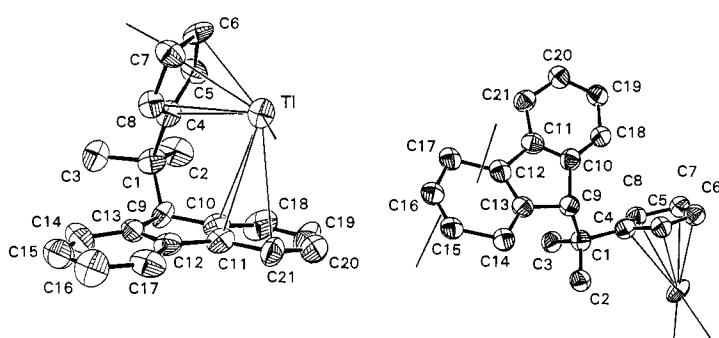


Abb. 1. Quasimolekulare Baueinheiten von **3a** (links) und **3b** (rechts). Die Ellipsoide der thermischen Bewegung entsprechen jeweils einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; die Richtungen der weiteren Verknüpfung im Kristall sind angeeutet. Ausgewählte Abstände [pm] in **3a**: TI-C4 296,4(9), TI-C5 295,0(8), TI-C6 280,0(9), TI-C7 273(1), TI-C8 286(1), TI-C10 350,5(8), TI-C11 337,4(8), TI-C21 349,2(9), TI-C20 373(1), TI-C19 390(1), TI-C18 380,3(9); in **3b**: TI-C4 284(2), TI-C5 281(2), TI-C6 271(2), TI-C7 272(2), TI-C8 275(2). Die Abstände und Winkel in den $C_{21}H_{19}$ -Liganden entsprechen den Erwartungen.

[*] Prof. Dr. W. Frank, Dipl.-Chem. D. Kuhn, Dr. S. Müller-Becker
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Dr. A. Razavi
Fina-Research
B-6520 Feluy (Belgien)

[**] Schwermetall- π -Komplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Forschungsfonds des Landes Rheinland-Pfalz gefördert. – 6. Mitteilung: W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, 331.