

- [5] Siehe zum Beispiel: a) E. Sandre, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 269; b) A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **1974**, *9*, 191.
- [6] Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde ein SQUID-Magnetometer von Quantum Design verwendet. Die Daten wurden ab einer Probentemperatur von 15 K gemessen. Das Feld wurde vor der Datensammlung durch die Messung der supraleitenden Eigenschaften einer Zinnkugel kalibriert.
- [7] Der prozentuale Meißner-Effekt wurde unter der Annahme einer Dichte von  $6.0 \text{ g cm}^{-3}$  und ohne Entmagnetisierungskorrekturen berechnet.
- [8] Siehe zum Beispiel: a) P. W. Anderson, *Science* **1987**, *235*, 1196; b) A. W. Sleight, J. L. Gillson, D. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* **1975**, *17*, 27; c) R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 408; d) D. C. Johnston, *J. Low Temp. Phys.* **1976**, *25*, 145.

## Ein neues ternäres Sulfid mit Schichtstruktur: Bildung von $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ durch Reaktion von $\text{WS}_4^{2-}$ mit $\text{Cu}^+$ -Ionen\*\*

Von Eugene A. Pruss, Barry S. Snyder und Angelica M. Stacy\*

Die Tetrathiomallate  $\text{MS}_4^{2-}$  mit  $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$  und  $\text{Re}$  sind für die Synthese einer großen Vielfalt von Übergangsmetallsulfiden eingesetzt worden. Die dabei erhaltenen Produkte reichen von kleinen Metallsulfid-Anionen bis zu Heterometallclustern<sup>[1]</sup>. Wir zeigen hier, daß auch Sulfide mit ausgedehnten Festkörperstrukturen aus Thiomallaten zugänglich sind.  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ , ein neues ternäres Sulfid mit Schichtstruktur, wird durch Umsetzung von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  in einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid und Butyronitril erhalten; in dieser Phase bleiben die  $\text{WS}_4^{2-}$ -Einheiten erhalten und werden von  $\text{Cu}^+$ -Ionen zu Schichten verknüpft.

Aus Schichten aufgebaute Übergangsmetallchalcogenide haben als direkte Folge ihrer niedrigdimensionalen Struktur viele nützliche Eigenschaften<sup>[2]</sup>. Die Sulfide bestehen typischerweise aus kovalent aufgebauten Schichten aus Metallatomen, die durch Schwefelatome verbrückt sind; zwischen diesen Schichten treten nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Obwohl diese „zweidimensionalen“ Materialien unter anderem in Batterien<sup>[3]</sup> und als Katalysatoren eingesetzt werden<sup>[4]</sup>, ist nur eine begrenzte Zahl von Phasen und Strukturtypen bekannt; fast ausschließlich liegen binäre Phasen vor.

Normalerweise werden die binären Phasen mit Schichtstruktur durch direkte Reaktion der Elemente bei Temperaturen über  $400^\circ\text{C}$  hergestellt. Da unter ähnlichen Bedingungen nur wenige ternäre Sulfide hergestellt werden konnten, ist die Fällung aus organischen Lösungsmitteln bei tieferen Temperaturen ein attraktiver Zugang zu dieser Substanzklasse.  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  haben wir durch Reaktion von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  im Verhältnis 2:1 in einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid und Butyronitril bei  $135^\circ\text{C}$  erhalten. Die relativ schwach gebundenen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Liganden werden hierbei leicht durch  $\text{WS}_4^{2-}$ -Ionen ersetzt. Nach 24 h bildete sich ein helloranger Niederschlag,

der isoliert wurde. Das Produkt ist diamagnetisch, wie für  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - und  $\text{W}^{\text{VI}}$ -haltige Verbindungen zu erwarten ist.

Da es uns nicht gelang, Einkristalle zu züchten, lösten wir die Struktur durch die Analyse von Pulver-Röntgenbeugungsdaten. Das beobachtete, berechnete und das Differenzprofil aus der Rietveld-Verfeinerung der Struktur sind in Abbildung 1 dargestellt. Atomkoordinaten und Tempera-

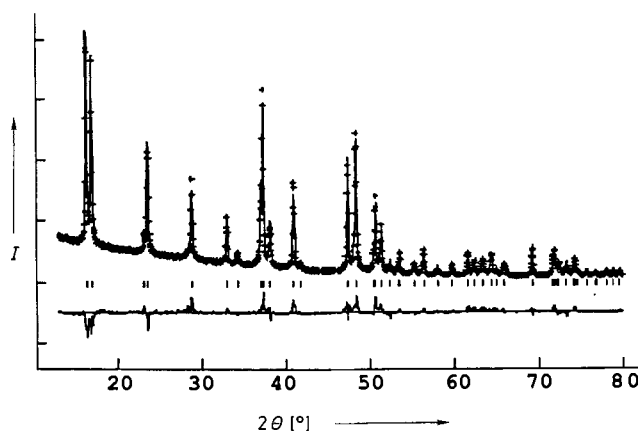


Abb. 1. Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm für  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  mit beobachtetem (+) und berechnetem (—) Profil sowie dazugehörigem Differenzprofil.

turfaktoren sind in Tabelle 1, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 aufgelistet. Müller und Menge haben über die Herstellung einer amorphen Form von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  berichtet<sup>[5]</sup>, die andere Eigenschaften aufweist als die hier beschriebene kristalline Form<sup>[6]</sup>.

Tabelle 1. Parameter und isotrope Temperaturfaktoren von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ ; Raumgruppe  $P4_2m$ , Gitterkonstanten:  $a = 5.4244(2)$  und  $c = 5.2336(3)$  Å.

Atom	Lage	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ [Å <sup>2</sup> ]
W	1a	0	0	0	0.499(8)
Cu	2e	0	0.5	0	1.075(8)
S	4n	0.2482(7)	0.2482(7)	0.2617(5)	0.552(7)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .

Bindungslängen		Bindungswinkel	
W-Cu	2.712(1)	S-W-S	109.9(1)
W-S	2.345(1)	S-W-S	108.6(1)
Cu-S	2.356(1)	S-Cu-S	110.3(1)
S-S	3.808(1) [a]	S-Cu-S	108.9(1)
	3.855(1) [b]	S-Cu-S	109.16(1)
	3.841(1) [c]	W-S-Cu	10.45(1)
	3.699(1) [d]		

[a] S-S-Bindungslängen für benachbarte S-Atome, die beide an W koordiniert sind und in den Ebenen parallel zur *a*-Achse liegen. [b] S-S-Bindungslängen für benachbarte S-Atome, die beide an Cu koordiniert sind und in den Ebenen parallel zur *a*-Achse liegen. [c] S-S-Bindungslänge für den Abstand innerhalb einer Schicht zwischen benachbarten S-Atomen, die oberhalb und unterhalb der Metallatomebene liegen. [d] S-S-Bindungslänge für den Abstand zwischen benachbarten S-Atomen in verschiedenen Schichten.

Die Struktur von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  kann man, wie in Abbildung 2 dargestellt, als aus  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ -Schichten aufgebaut betrachten, die senkrecht zur *c*-Richtung verlaufen. Die Atome innerhalb der Schichten sind kovalent gebunden, zwischen den Schichten treten nur van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Jede Schicht besteht aus W-Atomen in einer quadratischen

[\*] Prof. Dr. A. M. Stacy, E. A. Pruss  
Department of Chemistry  
University of California  
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. B. S. Snyder  
Rohm & Haas Co.  
Springhouse, PA 19477-0904 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research gefördert (Vertrag N00014-87-0660). Die Autoren danken K. Schwartz von Raychem für die Sammlung der Pulver-Röntgenbeugungsdaten. A.M.S. dankt der Alfred P. Sloan und der Camille and Henry Dreyfus Foundation für ihre Unterstützung.

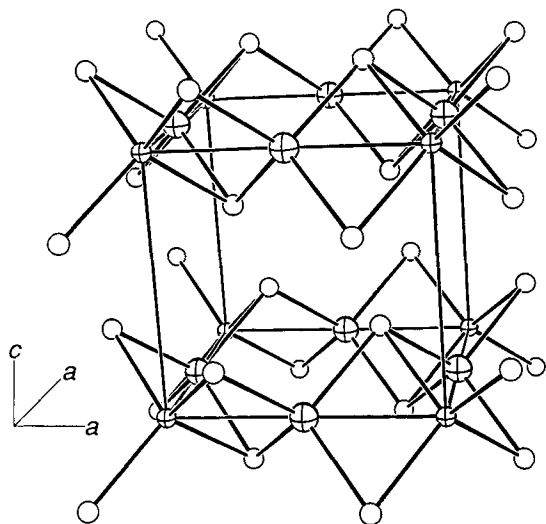


Abb. 2. Ansicht der Elementarzelle von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ . W-Atome sind durch kleine Kreise mit Kreuzen, Cu-Atome durch große Kreise mit Kreuzen und S-Atome durch leere Kreise wiedergegeben.

Umgebung; die Cu-Atome liegen auf den Seiten der Quadrate zwischen den W-Atomen. Jedes S-Atom ist  $\mu_3$ -verbrückend und überspannt ein W-Atom und zwei angrenzende Cu-Atome, wobei sich die S-Atome abwechselnd oberhalb und unterhalb der Metallatomebene befinden. Während in  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  die Cu-Atome die  $\text{WS}_4^{2-}$ -Einheiten zu Schichten verknüpfen, werden in  $\text{NH}_4\text{CuWS}_4$  die  $\text{WS}_4^{2-}$ -Einheiten zu  $\text{CuWS}_4$ -Ketten verbunden<sup>[5]</sup>.

Die Abstände in den  $\text{WS}_4^{2-}$ -Einheiten in  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  weichen leicht von denen des isolierten Anions ab. Die Verzerrung der tetraedrischen Anordnung um das Metallzentrum zeigt sich an den S-W-S-Winkeln, die zwischen  $108.6(1)^\circ$  und  $110.3(1)^\circ$  liegen; die S-Cu-S-Winkel sind ähnlich (siehe Tabelle 2). Die W-S-Bindungslänge von  $2.345(1) \text{ \AA}$  ist länger als die bisher beobachteten. Zum Vergleich: Die W-S-Bindungslänge in isolierten  $\text{WS}_4^{2-}$ -Ionen mit terminalen S-Atomen beträgt  $2.177 \text{ \AA}$ <sup>[14]</sup>. Für S-Atome, die Cu und W überbrücken, betragen diese Bindungslängen in den mehrkernigen Clustern  $(\text{PPh}_3)_3[\text{Cu}_2\text{WS}_4] \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>[7]</sup> und  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{WS}_4]$ <sup>[8]</sup>  $2.217(8)$  bzw.  $2.228(7) \text{ \AA}$ . Darüber hinaus befinden sich die S-Atome in  $(\text{PPh}_3)_3\text{S}[\text{Cu}_3\text{WS}_3\text{Cl}]$ <sup>[7]</sup>,  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_{2.5}\text{Cl}_{2.5}\text{WS}_4]$ <sup>[8]</sup> und  $(\text{PPh}_3)_4\text{O}_2[\text{Cu}_4\text{W}_2\text{S}_6]$ <sup>[9]</sup> in einer ähnlichen Umgebung wie in  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ ; jedoch sind auch in diesen mehrkernigen Clustern die W-S-Bindungslängen mit  $2.261(4)$ ,  $2.256(3)$  bzw.  $2.206(1) \text{ \AA}$  signifikant kürzer. Im Gegensatz dazu ähnelt die Cu-S-Bindungslänge von  $2.356(1) \text{ \AA}$  in  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  den entsprechenden Cu<sup>I</sup>-S-Bindungslängen in den fünf zuvor genannten mehrkernigen Clustern (z.B.  $2.328(8)$ <sup>[7]</sup>,  $2.240(9)$ <sup>[8]</sup>,  $2.343(4)$ <sup>[7]</sup>,  $2.234(6)$ <sup>[8]</sup> bzw.  $2.358(4) \text{ \AA}$ <sup>[9]</sup>).

Bei einer anderen Beschreibung der Struktur betrachtet man das Sulfidgitter als eine verzerrte, kubisch-dichteste Anordnung von S-Atomen. Die zweidimensionale Struktur ergibt sich aus der Tatsache, daß die Metallatome 3/4 der in den entlang der *c*-Richtung abwechselnden Schichten vorhandenen Tetraederlücken besetzen; insgesamt sind also nur 3/8 aller Tetraederlücken gefüllt. Die Abstände zwischen den S-Atom-Ebenen verschiedener Schichten, die senkrecht zur *c*-Richtung liegen, betragen ungefähr  $2.5(1) \text{ \AA}$ , während sie innerhalb einer Schicht bei  $2.7(1) \text{ \AA}$  liegen. So sind also die metallatomhaltigen Schichten in *c*-Richtung im Verhältnis zum Abstand zwischen den Schichten aufgeweitet; tatsächliche S-S-Abstände siehe Tabelle 2.

Obwohl auch im Falle von  $\text{Al}_2\text{CdS}_4$ ,  $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ ,  $\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$  und  $\text{In}_2\text{CdSe}_4$ , die kubisch dichtest gepackte

Anionen enthalten, nur 3/8 der Tetraederlücken besetzt sind, bestehen diese Strukturen aus dreidimensional eckenverknüpften Tetraedern<sup>[10]</sup>. Der  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  am ehesten entsprechende Strukturtyp ist der von  $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ , das aus  $[\text{Mn}_3\text{S}_4]$ -Tetraederschichten besteht, die durch Alkalimetall-Ionen getrennt sind<sup>[11]</sup>. Da man jedoch die genaue Anordnung der Tetraederlücken in den  $[\text{Mn}_3\text{S}_4]$ -Schichten nicht kennt, ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Die Struktur von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  kann auch als eine Defektstruktur vom Anti-PbO-Typ beschrieben werden, wobei 3/4 der Sauerstoffpositionen von Metallatomen besetzt sind<sup>[10]</sup>.

Es ist bemerkenswert, daß  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  nicht bei erhöhter Temperatur aus den Elementen hergestellt werden kann; man erhält dabei nur binäre Sulfide. Des weiteren zersetzt sich  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  in Argon oberhalb ca.  $175^\circ\text{C}$ . Thiometallate sind also nützliche Reagentien für die Synthese von Festkörpersulfiden und insbesondere neuen ternären Phasen mit Schichtstruktur. Über drei weitere derartige Verbindungen,  $\text{CuReS}_4$ ,  $\text{CsCuWS}_4$  und  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{AgWS}_4$ , die mit ähnlichen Methoden hergestellt wurden, werden wir in Kürze berichten.

### Experimentelles

Alle Arbeiten, die der Bildung des Produktes vorausgingen, wurden unter Stickstoff mit Standard-Schlenk-Techniken ausgeführt.

Zur Synthese von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  wurden mit einer Spritze  $15 \text{ mL}$  Butyronitril in einen Kolben mit  $0.60 \text{ mmol}$  ( $0.14 \text{ g}$ )  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$  [12] gegeben; entsprechend  $15 \text{ mL}$  *N,N*-Dimethylformamid zu  $0.30 \text{ mmol}$  ( $0.10 \text{ g}$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  [13]. Nach Auflösung der Reaktanten wurde der Cu-Komplex über eine Kanüle in den  $\text{WS}_4^{2-}$ -enthaltenden Kolben überführt. Man rührte die entstandene Lösung  $15 \text{ min}$  und erhitze sie dann im Ölbad  $24 \text{ h}$  auf  $135^\circ\text{C}$ . Danach isolierte man einen hellorange, polykristallinen Niederschlag aus einer ebenfalls orangefarbenen Lösung. Die Ausbeute war  $0.088 \text{ g}$  ( $67\%$ ). Durch Zugabe von Acetonitril wurde die Lösung klar, und die Ausbeute konnte auf  $100\%$  gesteigert werden; jedoch war das so erhaltene Produkt kaum kristallin, wie die Pulver-Röntgenbeugung ergab.

Eine Elementaranalyse (Atomabsorptionsspektroskopie) ergab ein Cu-W-Verhältnis von  $2:1.04$ . Im IR-Spektrum wurde eine Absorptionsbande bei  $443 \text{ cm}^{-1}$  [14] und im UV/VIS-Spektrum der diffusen Reflexion drei Absorptionsbanden bei  $22000$ ,  $29000$  und  $34000 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

**Strukturbestimmung:** Die Strukturlösung erfolgte durch Analyse der Pulver-Röntgenbeugungsdaten (Siemens D500-Diffraktometer,  $\theta$ - $2\theta$ -Geometrie, Flachbett-Probenhalter, Monochromator mit gebogenem Ge-Einkristall ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ), ortsempfindlicher Detektor, konstanter Scan-Modus von  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  im Bereich  $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ ). Der Nullpunkt des Diffraktometers wurde anhand eines externen Si-Standards bestimmt.

Zur Bestimmung der Zellparameter wurde das Indizierungsprogramm TREOR [15] benutzt; eine gute Anpassung lieferte eine tetragonale Elementarzelle mit  $a = 5.4244(2) \text{ \AA}$  und  $c = 5.2336(3) \text{ \AA}$ . Es gibt keine systematischen Auslöschungen, die die Wahl der Raumgruppe eingeschränkt hätten, wenn wir jedoch annehmen, daß das tetraedrische  $\text{WS}_4^{2-}$ -Anion erhalten bleibt, kommen vernünftigerweise vor allem die nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen  $P4$ ,  $P422$ ,  $P42m$  und  $P4m2$  in Frage. Die Struktur wurde nach der Trial-and-error-Methode bestimmt. Die Rietveld-Verfeinerung wurde unter Verwendung des Software-Pakets GSAS [16] durchgeführt. Die üblichen Profilparameter (Skalierungsfaktor, Gitterkonstanten, Variationskoeffizienten der Peakform-Funktion, Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren) wurden verfeinert. Eine Ausgleichsgerade zwischen den Meßpunkten diente zur Anpassung des Untergrundes. Die Peakformen wurden mit einer Pseudo-Voigt-Funktion modelliert, die einen kleinen linearen Gauß-Anteil, nichtlineare Lorentz-Komponenten und eine Asymmetriekorrekturen enthält. Die Verfeinerung der Pulverbeugungsdaten wurde für alle nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen versucht. Jedoch nur zwei der vier möglichen Raumgruppen ( $P42m$  und  $P4$ ) ergaben eine zufriedenstellende Anpassung an das Beugungsdiagramm. Da die *R*-Werte für beiden Raumgruppen identisch waren, wurde die höhersymmetrische Raumgruppe  $P42m$  gewählt. Die abschließenden Zuverlässigkeitsfaktoren waren  $R_p = 0.0970$ ,  $R_{wp} = 0.0643$  und  $\chi^2 = 5.3$  für 11 Variablen und 7 Parameter.

Eingegangen am 20. August 1992 [Z 5524]

[1] Siehe zum Beispiel: a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 934; b) D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 201; c) R. H. Holm, E. D. Simhon in *Molybdenum Enzymes*, (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley-Interscience, New York, **1985**, Kap. 2; d) A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim.*

- Acta* **1983**, 69, 5; e) K. E. Howard, J. R. Lockemeyer, M. A. Massa, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, X. Yang, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4385; f) D. Coucouvanis, A. Toupadakis, S.-M. Koo, A. Hadjikyriacou, *Polyhedron* **1989**, 1705.
- [2] Beispiele: M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* **1978**, 12, 41; b) D. W. Murphy, P. A. Christian, *Science* **1979**, 205, 651.
- [3] J. Rouxel, R. Brec, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, 16, 137.
- [4] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, T. R. Halbert, H. W. Pan, E. I. Stiefel, *J. Catal.* **1984**, 86, 226.
- [5] A. Müller, R. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 393, 259.
- [6] Das amorphe  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  wurde durch Reaktion von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Das Produkt war rot und wies drei IR-Absorptionsbanden bei 482, 440 und  $415\text{ cm}^{-1}$  auf.
- [7] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 69, 5.
- [8] F. Secheresse, M. Salis, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 114, L19.
- [9] A. Müller, H. Bögge, T. K. Hwang, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 39, 71.
- [10] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1987**, S. 269.
- [11] A. Völker, *Liebigs Ann. Chem.* **1846**, 59, 35.
- [12] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 90.
- [13] J. W. McDonald, G. D. Friesen, L. D. Rosenhein, W. E. Newton, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 72, 205.
- [14] Wir beobachten nur eine Bande im IR-Spektrum obwohl es eigentlich zwei geben sollte, eine stärkere ( $E$ ) und eine schwächere ( $B_2$ ). Siehe A. Müller, W. Jaegermann, W. Hellman, *J. Mol. Struct.* **1983**, 100, 559.
- [15] P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 375.
- [16] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *GSAS—Generalized Crystal Structure Analysis System*, Los Alamos Report LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory, USA, **1988**.

## Überraschende Differenzierung bei der Cycloaddition von Cumulen und Heterocumulen an ein Vinylidentitanocen: Bildung vier- und fünfgliedriger Titanacyklen\*\*

Von Rüdiger Beckhaus\*, Isabelle Strauß, Trixie Wagner und Paul Kiprof

Die komplexchemische Stabilisierung des reaktiven, zum Acetylen tautomeren Vinylidens  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}:$  als Metallaallen **1** hat zu einer umfangreichen Chemie, besonders von elektronenreichen Übergangsmetallen, geführt<sup>[1, 2]</sup>.

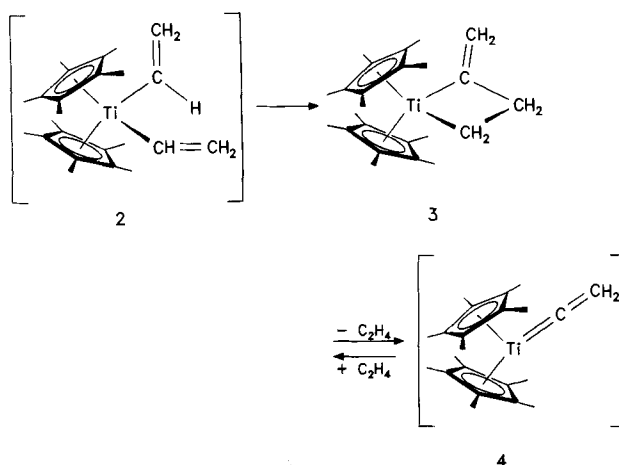


Das Methylidentitanacyclobutan **3**, welches über das Divinyltitanocen **2** in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich ist<sup>[3a, b]</sup>, ist eine wirkungsvolle Depotform für das Vinylidentitanocen **4**<sup>[4]</sup>. So wird **4** durch Erhitzen von **3** unter Abspaltung von Ethylen gebildet; Extended-Hückel-MO-Rechnungen belegen, daß **4** aufgrund seiner Elektronenstruktur ideal für Cycloadditionsreaktionen mit Mehrfachbindungssystemen geeignet ist<sup>[4]</sup>.

[\*] Dr. R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen  
Dr. P. Kiprof<sup>[+]</sup>  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

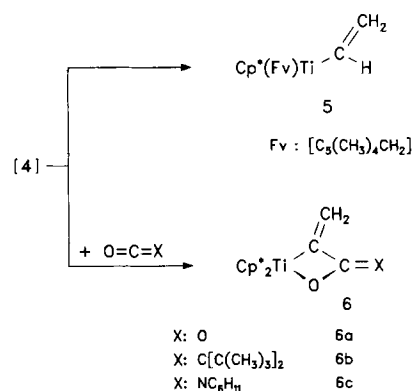
[+] Gegenwärtige Anschrift:  
Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison (USA)

[\*\*] Teile der experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthalts (Sonderforschungstipendium der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für R. B.) am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München ausgeführt. R. B. dankt für Förderung und Sachmittel Herrn Prof. Dr. P. Hofmann und dem Fonds der Chemischen Industrie.



Versuche, thermisch generiertes **4** mit Phosphanen zu stabilisieren, waren im Unterschied zu Umsetzungen ähnlicher Metallacyclobutane<sup>[5, 6]</sup> und von Titan-Kohlenstoff-Doppelbindungssystemen<sup>[7, 8]</sup> erfolglos. Als Reaktionsprodukt bildet sich dabei der Fulvenkomplex **5**, welcher als dunkelgrüner Feststoff bequem auch durch „trockene“ Thermolyse von **3** im Vakuum, oder aus  $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) durch Methaneliminierung in Lösung<sup>[9]</sup> gewonnen werden kann.

Erhitzt man **3** in Gegenwart von Acceptorliganden mit cumulierten Doppelbindungen, wie Kohlendioxid, Ketenen oder Isocyanaten, so bilden sich unter Ethylenabspaltung die Cycloreversionsprodukte **6a, b** bzw. **6c**. Dabei belegen die



NMR-Spektren (Tabelle 1) das Vorliegen einer Metalla-oxetaneinheit, wobei besonders die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der exocyclischen Methylengruppierung ( $\delta = 7.17, 4.79$  (**6a**); 6.49, 4.57 (**6b**); 7.21, 4.68 (**6c**)) und die chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome Ti-C ( $\delta = 194.5$  (**6a**); 184.4 (**6b**); 193.7 (**6c**)) und OC= ( $\delta = 159.9$  (**6a**); 143.1 (**6b**); 146.7 (**6c**)) charakteristisch sind. Die Kristallstrukturanalyse von **6c** (Abb. 1) beweist das Vorliegen eines leicht verdrehten Metalla-oxetans, wobei C(1)  $0.090(4)\text{ \AA}$  oberhalb und C(3)  $0.116(3)\text{ \AA}$  unterhalb der durch die Atome Ti-O-C(2) beschriebenen Ebene liegen. Das Titanatom ist erwartungsgemäß pseudotetraedrisch koordiniert mit typischen Ti-Cp\*-Abständen ( $2.0939(6)\text{ \AA}$ ,  $2.0979(6)\text{ \AA}$ ) und einem charakteristischen Cp\*-Ti-Cp\*-Winkel von  $140.78^\circ$ . Die Ti-O- und Ti-C-Bindungslängen liegen mit  $1.983(2)$  bzw.  $2.121(3)\text{ \AA}$  im üblichen Bereich. Für die exocyclische  $\text{C}=\text{CH}_2$ - und die exocyclische  $\text{C}=\text{N}$ -Gruppierung werden Doppelbindungslängen von  $1.325(4)$  bzw.  $1.285(4)\text{ \AA}$  gefunden.

Die Verwendung von Hexacarbonylchrom- oder -wolfram, Cymantren  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  oder Methylcymantren