

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 Cu_2WS_4 wurde durch Reaktion von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ in H_2O hergestellt. Das Produkt war rot und wies drei IR-Absorptionsbanden bei 482, 440 und 415 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.

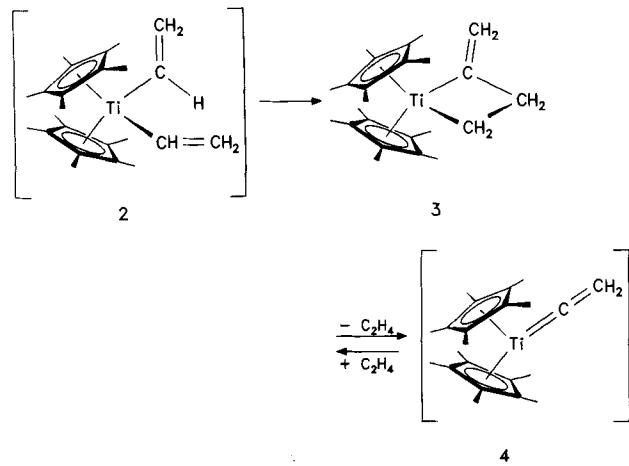
[12] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90.

[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.

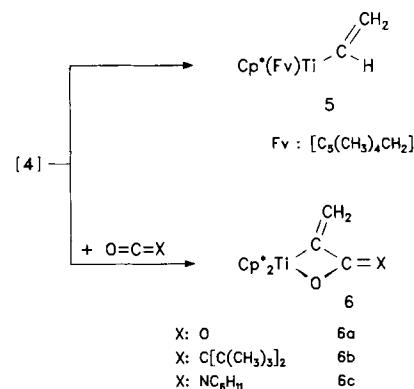
[15] P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, *120*, 375.

[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**.



Versuche, thermisch generiertes **4** mit Phosphanen zu stabilisieren, waren im Unterschied zu Umsetzungen ähnlicher Metallacyclobutane^[5, 6] und von Titan-Kohlenstoff-Doppelbindungssystemen^[7, 8] 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^[9] 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



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

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^[1, 2].



Das Methylidene titanacyclutan **3**, welches über das Di-vinyltitanocen **2** in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich ist^[3a, b], ist eine wirkungsvolle Depotform für das Vinylidentitanocen **4**^[4]. 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^[4].

[*] Dr. R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Dr. P. Kiprof^{†, 1}
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 (Sonderforschungsstipendium 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.

NMR-Spektren (Tabelle 1) das Vorliegen einer Metallaoxetaneinheit, wobei besonders die ¹H-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 verdrillten Metallaoxetans, wobei C(1) 0.090(4) Å oberhalb und C(3) 0.116(3) Å unterhalb der durch die Atome Ti-O-C(2) beschriebenen Ebene liegen. Das Titanatom ist erwartungsgemäß pseudotetraedrisch koordiniert mit typischen Cp^* -Abständen (2.0939(6) Å, 2.0979(6) Å) und einem charakteristischen $\text{Cp}^*\text{-Ti-}\text{Cp}^*$ -Winkel von 140.78° . Die Ti-O- und Ti-C-Bindungslängen liegen mit 1.983(2) bzw. 2.121(3) Å im üblichen Bereich. Für die exocyclische $\text{C}=\text{CH}_2$ - und die exocyclische $\text{C}=\text{N}$ -Gruppierung werden Doppelbindungsängen von 1.325(4) bzw. 1.285(4) Å gefunden.

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

Tabelle 1. Spektroskopische und massenspektrometrische Daten von **5**–**7** [a].

5: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): $\delta = 1.73$ (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.22, 1.40, 1.61, 1.97 (s, je 3H, CH_3), 1.31, 1.80 (dd, $^2J(\text{H},\text{H}) = 4.2$ Hz, je 1H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2$), 4.27 (dd, $^2J(\text{H},\text{H}) = 3.4$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 22.9$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.29–5.11 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5.67 (dd, $^2J(\text{H},\text{H}) = 3.4$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 18.5$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz): $\delta = 12.1$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 118.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 10.6, 10.7, 10.9, 16.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2$), 76.1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2$), 120.7, 124.0, 125.9, 126.6, 129.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2$), 113.6 ($\text{TiC}=\text{CH}_2$), 208.0 ($\text{TiC}=\text{CH}_2$)

6a: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz): $\delta = 1.61$ (s, 30H), 4.79 (s, 1H, 1H von $=\text{CH}_2$), 7.17 (s, 1H, 1H von $=\text{CH}_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz): $\delta = 11.7$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 125.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 119.6 ($=\text{CH}_2$), 159.9 (C=O), 194.5 (Ti-C); MS (Cl): m/z 389 (M^+ + H, 100%), 318 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2$, 10)

6b: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): $\delta = 1.71$ (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.65 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.72 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.57 (s, 1H, 1H von $=\text{CH}_2$), 6.49 (s, 1H, 1H von $=\text{CH}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz): $\delta = 12.1$ (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 126$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 122.5 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 34.0 (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 125$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.0 (s, $=\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 114.0 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 154.5$ Hz, $=\text{CH}_2$), 143.1 (s, O=C), 184.4 (s, Ti-C); MS (70 eV): m/z 498 (M^+)

6c: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz): $\delta = 1.66$ (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.28–4.20 (m, 1H, $=\text{NCH}$), 2.16–2.12 (m, 2H, H_{CH_2}), 1.99–1.94 (m, 2H, H_{CH_2}), 1.88–1.79 (m, 2H, H_{CH_2}), 1.72–1.60 (m, 1H, H_{CH_2} , verdeckt), 1.60–1.51 (m, 2H, H_{CH_2}), 1.43–1.34 (m, 1H, H_{CH_2}), 7.21 (d, $^2J(\text{H},\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H von $=\text{CH}_2$), 4.68 (d, $^2J(\text{H},\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H von $=\text{CH}_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz): $\delta = 11.7$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 123.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 51.5 (C4), 35.6 (C5, C9), 26.1 (C6, C8), 27.0 (C7), 112.8 (C1), 146.7 (C3), 193.7 (C2) (Zuordnung entsprechend Abb. 1); MS (70 eV): m/z 469 (M^+ , 91%), 454 ($M^+ - \text{CH}_3$), 78, 386 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$, 36), 335 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, 88), 318 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$, 100)

7a: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): $\delta = 1.47$ (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 7.01 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz, 1H, CH), 7.46 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz, 1H, CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz): $\delta = 11.6$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 124.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 151.8 ($\text{TiCH}=\text{CH}$), 240.1 ($\text{TiCH}=\text{CH}$), 325.4 (C=Cr); IR (*n*-Heptan): $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 2040$, 1980, 1923; MS (70 eV): m/z 564 (M^+ , 10%), 536 ($M^+ - \text{CO}$, 3) 508 ($M^+ - 2\text{CO}$, 5), 480 ($M^+ - 3\text{CO}$, 4%), 452 ($M^+ - 4\text{CO}$, 10), 424 ($M^+ - 5\text{CO}$, 100)

7b: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): $\delta = 1.49$ (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 7.20 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ Hz, 1H, $=\text{CH}$), 7.45 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ Hz, 1H, $=\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz): $\delta = 11.7$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 124.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 155.8 ($\text{TiCH}=\text{CH}$), 201.5 (CO-cis), 205.7 (CO-trans), 243.6 ($\text{TiCH}=\text{CH}$), 305.5 (C=W); IR (*n*-Heptan): $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 2050$, 1980, 1920; MS (70 eV): m/z 697 (M^+)

7c: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): $\delta = 1.57$ (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.56 (s, 5H, C_5H_5), 6.72 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.3$ Hz, 1H, $=\text{CH}$), 7.17 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.3$ Hz, 1H, $=\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz): $\delta = 11.8$ (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 126$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 86.5 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 175$ Hz, C_5H_5), 123.9 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 153.8 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 156$ Hz, $\text{TiCH}=\text{CH}$), 227.4 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 143$ Hz, $\text{TiCH}=\text{CH}$), 236.3 (s, CO), 322.5 (s, Mn=C); IR (*n*-Heptan): $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 1918$, 1852; MS (70 eV): m/z 548 (M^+ , 100%), 492 ($M^+ - 2\text{CO}$, 20)

7d: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz): $\delta = 1.60$ (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.96 (s, 3H, $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}_3$), 4.42, 4.55 (t, $J(\text{H},\text{H}) = 1.9$ Hz, je 2H, $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}_3$), 6.73 (d, $^2J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ Hz, 1H, $=\text{CH}$), 7.17 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ Hz, 1H, $=\text{CH}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz): $\delta = 11.9$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 124.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 14.5 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 85.8, 88.2, 101.2 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 154.0 ($\text{TiCH}=\text{CH}$), 227.2 ($\text{TiCH}=\text{CH}$), 236.8 (CO), 322.6 (C=Mn); IR (*n*-Heptan): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}](\text{CO}) = 1911$, 1847; MS (70 eV): m/z 563 (M^+ , 25%), 506 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100)

[a] NMR-Spektren wurden bei 25 °C aufgenommen; Lösungsmittel C_6D_6 , Standard TMS.

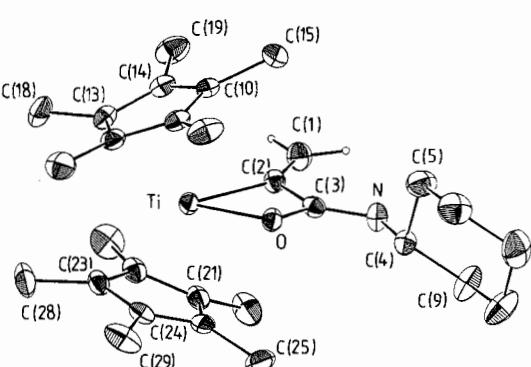
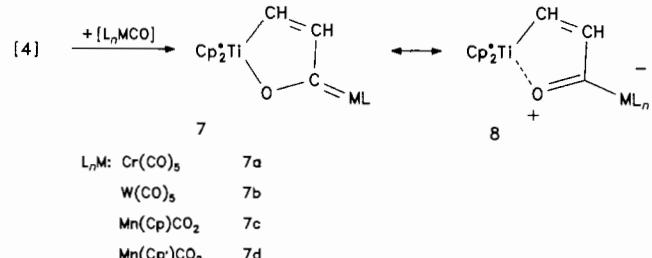


Abb. 1. Struktur von **6c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Cp(1) und Cp(2) bezeichnen die Zentren der Cp*-Liganden am Titanocenfragment): Ti-Cp(1) 2.09339(6), Ti-Cp(2) 2.0979(6), Ti-O 1.983(2), Ti-C(2) 2.121(3), C(2)-C(1) 1.325(4), C(1)-H(1) 0.99(3), C(1)-H(1) 0.95(4), C(2)-C(3) 1.477(4), C(3)-N 1.285(4), N-C(4) 1.459(4), C(4)-C(9) 1.516(4), C(3)-O 1.348(3), Cp(1)-Ti-Cp(2) 140.78, C(2)-Ti-O 67.6(1), Ti-O-C(3) 96.7(2), O-C(3)-C(2) 107.9(2), C(3)-C(2)-Ti 87.2(2), C(1)-C(2)-Ti 147.3(3), H1₁-C(1)-H1₁ 114.3(3) [15].

[Cp'Mn(CO)₃] (Cp' = $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)\text{H}_4$) als Heterocumulenbausteine führt überraschenderweise bei Umsetzungen mit **3** (\rightarrow **4**) zu den zweikernigen Fischer-Carben-Komplexen **7** mit einem fünfgliedrigen Titanacyclus. So findet man in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein AB-Muster für die $\text{CH}=\text{CH}$ -Einheit, die das Titan- mit dem Carben-C-Atom verbrückt, und in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren typische Werte für $^1J_{\text{C},\text{H}}$ -Kopplungen der Methinkohlenstoffatome (**7c**: $J = 156$, 143 Hz). Die chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome liegen im erwarteten Tiefeldbereich ($\delta = 325.4$ (**7a**); 305.5 (**7b**); 322.5 (**7c**); 322.6 (**7d**)).



Die Röntgenstrukturuntersuchung von **7d** belegt das Vorliegen eines nahezu planaren Metallacyclopentens, dessen C(4)-C(5)-Bindung 1.330(5) Å lang ist, was einer C-C-Doppelbindung entspricht (Abb. 2).

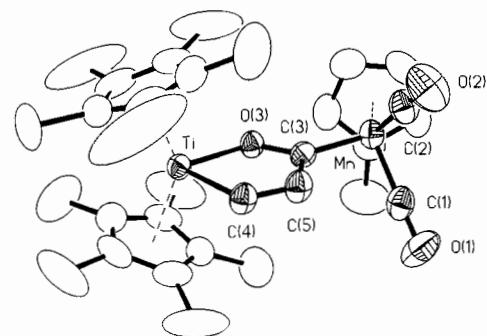


Abb. 2. Struktur von **7d** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. Cp(1) bezeichnet das Zentrum der fünf Ringatome des Methylocyclopentadienyl-Liganden des Manganzentrums, Cp(2) und Cp(3) bezeichnen die Zentren der Cp*-Liganden am Titanocenfragment: Mn-C(1) 1.776(3), Mn-C(2) 1.767(4), Mn-C(3) 1.915(4), Ti-O(3) 1.983(2), Ti-C(4) 2.109(3), O(1)-C(1) 1.154(5), O(2)-C(2) 1.156(5), O(3)-C(3) 1.314(4), C(3)-C(5) 1.472(5), C(4)-C(5) 1.330(5), Mn-Cp(1) 1.791, Ti-Cp(2) 2.092, Ti-Cp(3) 2.112, C(1)-MnC(2) 89.3(2), C(1)-Mn-C(3) 90.2(2), C(2)-Mn-C(3) 90.2(2), Cp(1)-Mn-C(2) 126.3, Cp(1)-Mn-C(3) 124.6, Mn-C(1)-O(1) 178.2(4), Mn-C(2)-O(2) 178.8(3), Mn-C(3)-O(3) 125.2(3), Cp(2)-Ti-Cp(3) 141.6, Ti-O(3)-C(3) 122.4(2), Ti-C(4)-C(5) 112.4(3), O(3)-Ti-C(4) 125.0(2), Cp(2)-Ti-O(3) 106.2, Cp(2)-Ti-C(4) 103.7, Cp(3)-Ti-O(3) 105.6, Cp(3)-Ti-C(4) 103.9, O(3)-C(3)-C(5) 125.0(2) [15].

Die Bindungslängen sind charakteristisch für Fischer-Carben-Komplexe^[10a], wobei der für Oxatitanacyclen typischen, relativ langen Ti-O-Bindung (1.983(2) Å) ein kurzer C(3)-O-Abstand (1.314(4) Å) gegenübersteht. Ähnliche Verhältnisse liegen im Cycloadditionsprodukt aus $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ und $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ vor (Ti-O 2.02(2) Å)^[10b]. Der Ti-O-Abstand in **7d** ist größer als z.B. im Titanalkoxid $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$ (Ti-O: 1.855(2) Å)^[11] oder dem Titanenolat $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2]$ (Ti-O 1.903(02) Å)^[12]. So mit lässt sich **7** unter Einbeziehung der ionischen Resonanzstruktur **8** beschreiben.

Die Carbenkomplexe **7** sind thermisch auffallend stabil und zersetzen sich im Festzustand erst oberhalb 200 °C. In den Massenspektren lassen sich die entsprechenden Mole-

kül-Ionen beobachteten, deren Fragmentierungsmuster primär durch eine stufenweise und vollständige Abspaltung von CO-Liganden charakterisiert sind.

Die Bildung der fünfgliedrigen Metallacyclen **7** anstelle der Vierringe **6** entspricht formal einer Cycloaddition eines Acetylenintermediates an eine C-O-Bindung des jeweiligen Metallcarbonyls. Einen ähnlichen Verlauf nahmen Umwandlungen von Vinylzirconocenen^[13]. Eine Vinyliden-Acetylen-Umlagerung entspräche dem Verhalten von freiem Vinyliden, welches aufgrund der niedrigen Energiebarriere sehr schnell in das tautomere Acetylen übergeht^[14]. Den mechanistischen Fragen zur Bildung von **7** wie Beteiligung primärer Cycloadditionsprodukte vom Typ **6** oder von Vinylintermediaten **5** gehen wir im Moment nach.

Experimentelles

5: 500 mg (1.3 mmol) **3** werden in einer Sublimationsapparatur unter Vakuum (10^{-3} Torr) auf 120–140 °C erhitzt. Dabei sublimiert **5** als dunkelgrüne Substanz. Ausbeute 320 mg (71%).

6a: 500 mg (1.3 mmol) **3** werden in 30 mL *n*-Heptan gelöst und in einer trockenen CO_2 -Atmosphäre 45 min auf 80 °C erhitzt. Durch Einengen bei –10–0 °C erhält man **6a** als rotviolette, lichtempfindliche Kristalle. Ausbeute 450 mg (86%).

6b und **6c:** Erhitzt man 500 mg (1.3 mmol) **3** und 250 mg (1.6 mmol) $\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, bzw. 370 mg (1 mmol) **3** und 150 μl (1.2 mmol) Cyclohexylisocyanat in *n*-Heptan 3 h auf 70–90 °C, erhält man nach Filtrieren und Einengen der Lösung bei 0–10 °C **6b** (450 mg, 65% $\text{Fp} = 143$ °C) als goldgelbe bzw. **6c** (352 mg, 75%) als rote Kristalle ($\text{Fp} = 128$ –131 °C).

7a–d: Man erhitzt 500 mg (1.3 mmol) **3** mit äquimolaren Mengen $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$) oder $[\text{LMn}(\text{CO})_5]$ ($\text{L} = \text{Cp, Cp'}$) in 100 mL *n*-Heptan 4 h auf 90–100 °C, filtriert die noch warmen Lösungen von wenig unlöslichem Niederschlag und erhält nach Kristallisieren bei –35 °C rote (**7a,b**) bzw. orangegelbe Kristalle (**7c,d**). Ausbeuten: **7a** 30, **7b** 45, **7c** 60 und **7d** 65%. Alle Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Ti).

Eingegangen am 9. September 1992 [Z 5564]

- [1] H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435–444.
- [2] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257.
- [3] a) Diese Ergebnisse sind Teil der Habilitationsschrift von R. Beckhaus, „Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenärmer Übergangsmetalle“, Technische Hochschule, Merseburg, **1989**; b) R. Beckhaus, K.-H. Thiele, D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 43–54.
- [4] R. Beckhaus, S. Flatau, S. Trojanov, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 291–299.
- [5] J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, *8*, 583–589.
- [6] B. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C25–C28.
- [7] P. Binger, P. Müller, R. Wenz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1070–1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1037–1038.
- [8] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 647–648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 610–611.
- [9] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1992**, *11*, 1793–1801.
- [10] a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**; b) K. Mahima, K. Jyodoi, A. Ohyshi, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1145–1146.
- [11] J. C. Huffman, K. G. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3009–3014.
- [12] M. D. Curtis, S. Thandeder, W. M. Butler, *Organometallics* **1984**, *3*, 1855–1859.
- [13] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 315–322.
- [14] M. M. Gallo, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8714–8719.
- [15] Röntgenstrukturanalysen: **6c:** Rote Quader, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.4 \times 0.5$ mm; Summenformel $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{NOTi}$; Molgewicht $469.55 \text{ g mol}^{-1}$; $a = 9.904(3)$, $b = 13.780(3)$, $c = 19.342(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95.07(2)^\circ$, $V = 2629(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{per}} = 1.1834 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 1016.0$; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); Enraf-Nonius CAD4; 5943 gemessene Reflexe, 2799 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$; 297 Parameter verfeinert; $R = 0.048$, $R_w = 0.051$. – **7d:** Rotbraune Quader, Kristallabmessungen nicht bestimmt; Summenformel $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{MnTi}$; Molgewicht 562.5 g mol^{-1} ; Zellkonstanten aus einer Kleinstes-Quadrat-Verfeinerung von 25 zentrierten Reflexen; $a = 1148.4(4)$, $b = 1179.5(3)$, $c = 1198.2(3) \text{ pm}$, $\alpha = 66.29(3)^\circ$, $\beta = 70.35(2)$ und $\gamma = 82.47(2)^\circ$, $V = 1399 \times$

10^6 pm^3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{per}} = 1.335 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 592$; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); Enraf-Nonius CAD4; 5181 Reflexe gemessen ($h(0/13)$, $k(-14/15)$, $l(-14/14)$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), 4913 unabhängige Reflexe, davon 4155 mit $I > 2.0\sigma$ zur Verfeinerung benutzt; empirische Absorptionskorrektur mit 6 Reflexen ($\mu = 7.4 \text{ cm}^{-1}$). 419 Parameter verfeinert; $R = 0.043$, $R_w = 0.042$; Restelektronendichte $+0.31$, -0.21 e \AA^{-3} . Einer der beiden Cp^* -Ringe des Titanocenfragmente ist zu 20% fehlgeordnet und wurde in zwei Lagen verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56734, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ba[Si(OCH₂CH₂O)₃], ein aus Siliciumdioxid synthetisiertes Hexaalkoxysilicat^{**}

Von *Martin L. Hoppe, Richard M. Laine*, Jeffrey Kampf, Mark S. Gordon und Larry W. Burggraf*

Von anionischen und dianionischen Organosilicaten mit Fünffach- bzw. Sechsachkoordination wurde erstmals vor über 60 Jahren berichtet^[1–4]. Fünffach koordinierte Si-Komplexe sind von Interesse aufgrund ihrer Rolle im Sol-Gel-Prozeß bei der Herstellung von Silicatgläsern^[4–6], ihrer Nützlichkeit in der organischen Synthese und bei der Polymerisation^[7–9] sowie als Vorstufen von Organosiliciumverbindungen^[10–12]. Sie sind leicht aus Verbindungen mit vierfach substituierten Si-Zentren synthetisierbar^[10–22]. Obgleich polyhalogenierte anionische Silicate relativ häufig sind, wird nur bei perfluorierten Derivaten die Bildung von sechsach koordinierten Silicat-Dianionen, z.B. $[\text{SiF}_6]^{2-}$, beobachtet^[23]. Salze des Dianions $[\text{Si}(1,2-\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$, einem Siliciumkomplex mit drei deprotonierten Brenzkatechinchliganden, der erstmals in den frühen 30er Jahren hergestellt wurde, sind die bekanntesten nichtfluoruierten sechsach koordinierten Silicate^[2, 3, 10]. Überraschenderweise sind diese Salze hitze- und hydrolysestabil als fünffach koordinierte Alkoxy silicate, möglicherweise aufgrund einer Ladungsdelokalisierung über die aromatischen Ringe^[1e]. Sechsach koordinierte dianionischen Germaniumkomplexe $\text{M}_2[\text{Ge}(1,2-\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_4)_3]$ ($\text{M} = \text{K, Li}$; $1,2-\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_4$ = Dianion von Pinakol) wurden direkt aus GeO_2 hergestellt; die Silicium-analoga sind jedoch unbekannt^[24]. Auch polyedrische Germanate mit vier, fünf und auch sechs Sauerstoffdonoren am Ge-Atom sind bekannt. Sechsach O-koordinierte Si-Atome liegen dagegen nur im seltenen Mineral Stishovit vor, das durch Meteoriteinschlag entsteht. Man nahm an, daß die Fähigkeit von Germanium (weniger von Silicium), sechs Sauerstoffdonoren zu koordinieren, daraus resultiert, daß es ein auf die Übergangsmetalle folgendes Element ist^[25].

Daß sich Hexaalkoxysilicate nicht so leicht bilden, scheint einsichtig, da seit der Synthese der Tris(benzoldiyl dioxido)-

[*] Prof. R. M. Laine, M. L. Hoppe
Department of Materials Science and Engineering
H. H. Dow Building, 2300 Hayward
University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109–2136 (USA)

J. Kampf
Department of Chemistry, University of Michigan (USA)
M. S. Gordon
Department of Chemistry, North Dakota State University,
Fargo, ND (USA)
L. W. Burggraf
Air Force Office of Scientific Research, Washington DC (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research gefördert. Wir möchten Prof. Linda Nazar, Waterloo, und Prof. Florence Babonneau, Paris, für die kontinuierliche Zusammenarbeit danken, insbesondere für Festkörper-NMR-Untersuchungen, sowie Prof. Dr. R. J. P. Corru für viele hilfreiche Diskussionen, die diese Publikation ermöglicht haben.