

Eine weitere Optimierung der auxiliarinduzierten stereoselektiven Protonierung über Borenolate ist von der Variation des chiralen Borrests zu erwarten. Dabei sollte die konformativ bewegliche Bordiisopinocampheylgruppe durch cyclische, chirale, C_2 -symmetrische Borliganden ersetzt werden, wie sie sich schon bei stereoselektiven Aldolreaktionen bewährt haben^[3b,c].

Die Protonierung der eingesetzten Borenolate **4** lässt sich als auxiliarinduzierte, stereoselektive Reaktion beschreiben. Im Normalfall wird bei derartigen Reaktionen das Auxiliar erst in einer Folgereaktion abgespalten. So z. B. in der schon erwähnten Aldoladdition^[3], wo das borhaltige Auxiliar zunächst von der entstandenen Alkoholatfunktion übernommen und nachfolgend hydrolytisch entfernt wird.

Die hier beschriebene Protonierung gehört dagegen zu den seltenen Fällen, bei denen der Aufbau des neuen Stereoenzentrums mit der Abstoßung des Auxiliars gekoppelt ist – ein wichtiger Teilschritt der enantioselektiven katalytischen Synthese.

Eingegangen am 19. November 1992 [Z 5691]

- [1] H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 413–418.
- [2] M. W. Andersen, B. Hildebrandt, G. Dahmann, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2127–2139.
- [3] a) I. Paterson, J. M. Goodman, M. A. Lister, S. M. Riseman, I. Shinkai, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4663–4684; b) S. Masamune, T. Sato, B. M. Kim, T. A. Wollmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8279–8281; c) M. T. Reetz, F. Kunisch, P. Heitmann, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4721–4724.
- [4] H. C. Brown, R. K. Dhar, K. Ganesan, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2716–2721.
- [5] Wir danken Herrn Prof. Dr. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, für die Möglichkeit, die Messung durchzuführen sowie für Interpretationshilfen.
- [6] H. C. Brown, J. Chandrasekharan, V. Ramachandran, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1539–1546.
- [7] H. C. Brown, R. K. Dhar, K. Ganesan, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 499–504.
- [8] M. Gautschi, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1061–1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1083–1085.
- [9] G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 9–27.
- [10] L. A. Duncanson, W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora, R. Shafferman, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3652–3656.
- [11] L. H. Torporcer, R. E. Dessy, S. I. E. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1236–1240.
- [12] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320–1367.

Nucleophile Substitution an Bis(cyclopentadienyl)-zinn(II); Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten in Lösung von *trans*-[$(\eta^3\text{-Cp})\text{Sn}\{\mu_2\text{-N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2$]^{**}

Von Dietmar Stalke, Michael A. Paver und Dominic S. Wright*

In letzter Zeit haben wir uns mit Bindungen zwischen frühen und späten Hauptgruppenmetallen beschäftigt. Diese Studien führten zur Synthese und Charakterisierung von

[*] Dr. D. S. Wright, M. A. Paver
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

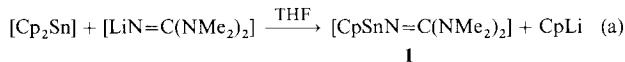
[**] Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von dem SERC (M.A.P., D.S.W.), der Associated Octel Co. Ltd., Großbritannien (M.A.P., D.S.W.), der Nuffield Foundation (D.S.W.), der Royal Society (D.S.W.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (D.S.) und dem Fonds der Chemischen Industrie (D.S.) gefördert.

$\text{Ph}_3\text{ELi} \cdot \text{pmdata}$ Komplexen ($\text{E} = \text{Sn}^{[1]}, \text{Pb}^{[2]}$; pmdata = $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$), den ersten Komplexen mit einer derartigen Bindung. Auf der Suche nach weiteren solchen Komplexen haben wir kürzlich die Reaktionen der Cyclopentadienylkomplexe von schweren p-Block-Metallen (als leicht zugängliche und stabile Vorstufen) mit Nucleophilen untersucht. Nucleophile Addition von CpNa an Bis(cyclopentadienyl)zinn(II)^[3] in Gegenwart von pmdata (im Molverhältnis 1:1:1) führt zur Bildung des äußerst ungewöhnlichen, trigonal-planaren, „schaufelradförmigen“ Triorganostannat-Komplexes [$(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{pmdata}$]^[4].

Wir berichten nun über das Ergebnis der Reaktion von $[\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_6$ ^[5], das ein noch potenteres Nucleophil enthält, mit $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ im Molverhältnis 1:1: Durch nucleophile Substitution nur eines der beiden Cp-Liganden bildet sich der dimere Organozinn(II)-Komplex *trans*-[$(\eta^3\text{-Cp})\text{Sn}\{\mu_2\text{-N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2$] **1**. Dies ist sowohl der erste Iminozinn(II)-Komplex als auch der erste im Festkörper strukturell charakterisierte oligomere Cyclopentadienyl(organo)zinn(II)-Komplex. Die nucleophile Substitution an Cyclopentadienylkomplexen schwerer p-Block-Metalle dürfte ein sauberer und allgemeiner Zugang zu solchen Metallkomplexen mit mehr als einer Ligandenart sein.

Die Zugabe einer Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ in THF zu einer Lösung von $[\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_6$ ^[5] in THF (Molverhältnis 1:1) [Gl. (a)] ergibt eine gelbe Reaktionslösung, aus der farblose Kristalle von **1** erhalten werden (siehe Experimentelles).



Die Röntgenstrukturanalyse von **1**^[6], für die der Kristall direkt aus der Mutterlauge montiert wurde, ergab, daß es sich um den dimeren Komplex [$(\eta^3\text{-Cp})\text{Sn}\{\mu_2\text{-N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2$] (Abb. 1) mit einem zentrosymmetrischen Sn_2N_2 -Ring handelt. Ein nichtkoordinierendes THF-

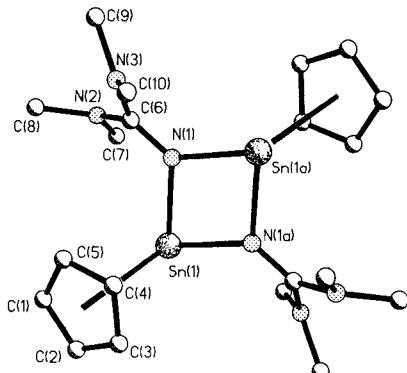


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Sn}(1)\text{-N}(1)$ 2.196(3), $\text{Sn}(1)\text{-N}(1a)$ 2.185(3), $\text{Sn}(1)\text{-C}(4)$ 2.432(4), $\text{Sn}(1)\text{-Cp(Ringzentrum)}$ 2.432(4), $\text{N}(1)\text{-C}(6)$ 1.294(5), $\text{C}(6)\text{-N}(2)$ 1.371(5), $\text{C}(6)\text{-N}(3)$ 1.370(5), mittlere $\text{N}-\text{Me}$ 1.445(7); $\text{N}(1)\text{-Sn}(1)\text{-N}(1a)$ 75.4(1), $\text{Sn}(1)\text{-N}(1)\text{-Sn}(1a)$ 104.6(1), $\text{N}(1)\text{-Sn}(1)\text{-C}(4)$ 91.6(2), $\text{N}(1a)\text{-Sn}(1)\text{-C}(4)$ 93.8(2).

Molekül pro Dimer befindet sich ebenfalls im Gitter. Setzt man die Kristalle kurze Zeit dem Vakuum aus (10^{-1} bar, 15 min), so lässt sich dieses eingeschlossene Lösungsmittel vollständig entfernen – allerdings unter Zerstörung der Kristalle. Im planaren zentralen Ring verbrücken die beiden Iminogruppen die beiden Zinnzentren nahezu symmetrisch ($\text{Sn}(1)\text{-N}(1)$ 2.196(3), $\text{Sn}(1)\text{-N}(1a)$ 2.185(3) Å), und es liegen

für Amidozinnkomplexe typische Sn-N-Bindungslängen vor, vgl. $[\text{Sn}(\text{N}^t\text{Bu})_4]^{[17]}$ mit $2.202(1)$ Å.

Der viergliedrige Ring hat eine ausgeprägte Rautenform (N-Sn-N $75.4(1)$, Sn-N-Sn $104.6(1)^\circ$). Noch spitzere Winkel am Zinn wurden unseres Wissens nur in $[\text{Sn}_3(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{O}^t\text{Bu})_2]^{[8]}$ mit einem mittleren N-Sn-N-Winkel von $68.0(2)^\circ$ gefunden. Relativ zum zentralen Ring sind die terminalen η^3 -Cp-Liganden *trans* angeordnet (der kürzeste Sn-C-Abstand ist Sn(1)-C(4) mit $2.432(4)$ Å). Die im wesentlichen planaren Imino-Ionen müssen, um den *trans*-ständigen Cp-Liganden auszuweichen, eine zueinander ekliptische Anordnung einnehmen. Sie passen sich in die Lücken ein, die von den Cp-Liganden gelassen werden, und sind ca. 37° gegen die Sn_2N_2 -Ringebene gedreht.

Die Struktur von **1** ist beispiellos unter den Cyclopentadienylzinn(II)-Verbindungen. Die meisten anderen strukturell charakterisierten sind einkernig, z.B. das neutrale $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ und Verbindungen mit dem kationischen $[\text{Cp}\text{Sn}]^+^{[19]}$. Im polymeren $[(\eta^5\text{-Cp})\text{SnCl}]_{\infty}$, das aus $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ und SnCl_2 im Molverhältnis 1:1 erhalten wurde, sind alternierende monomere Einheiten durch $\text{Sn} \cdots \text{Cl}$ -Brücken verknüpft^[10]. Die Struktur von **1** kann mit der von Iminoaluminiumkomplexen verglichen werden, in denen ähnlich μ_2 -verbrückende Iminogruppen die Metallzentren verknüpfen^[11, 12]. In letzteren sind die Al_2N_2 -Ringe ebenfalls deutlich rhombisch verzerrt, wenngleich die Winkel an den Metallzentren nicht so spitz sind wie in **1** (mittlerer N-Al-N-Winkel ca. 83°).

Untersuchungen der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400.13 MHz) belegen, daß in THF ein *cis-trans*-Isomerengleichgewicht von **1** mit einem Isomerenverhältnis bei 25°C von etwa 1:1 vorliegt. In der *trans*-Form, die der Festkörperstruktur entspricht, führt der sterische Anspruch zu einer Hinderung der Rotation der Me_2N -Gruppen mit folglich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Me-Gruppen ($\delta = 2.73$ und 2.68 (1:1)). In der *cis*-Form sind diese Methylgruppen äquivalent ($\delta = 3.11$), wahrscheinlich als Folge der ungehinderten Rotation wegen des geringeren sterischen Anspruchs. Die beiden Isomere unterscheiden sich auch in den Lagen der Cp-Signale ($\delta = 5.98$ und 5.91). Die koaleszierten Me-Signale des *cis*-Isomers lassen sich durch Absenken der Meßtemperatur auflösen. Bei ca. -95°C beginnt das Signal aufzuspalten, und bei -125°C ist es vollständig in zwei Signale im Verhältnis 1:1 getrennt. Dies ist konsistent mit der Annahme einer ungehinderten Rotation im *cis*-Isomer und einer entsprechend niedrigeren Aktivierungsenergie der Rotation gegenüber der im *trans*-Isomer. Die Tatsache, daß das Intensitätsverhältnis der Signale in Lösung unabhängig von der Konzentration ist, spricht ebenfalls für ein intramolekulares *cis-trans*-Gleichgewicht, denn für ein alternativ mögliches intermolekulares Dimer-Monomer-Gleichgewicht würde man eine Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Konzentration erwarten.

Die $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektren von **1** in THF (148.89 MHz) zeigten bei jeder Meßtemperatur nur ein einziges Resonanzsignal^[13]. Bei einem Dimer-Monomer-Gleichgewicht würde man, wenn auch nicht zwingend, zwei sehr unterschiedliche Signale für das Dimer und ein THF-solvatisiertes Monomer erwarten. In aromatischen Lösungsmitteln liegt nach $^1\text{H-NMR}$ -Studien und Molmassenbestimmungen nur das *cis*-Isomer vor. So weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Toluol bei 25°C für den Cp-Liganden ($\delta = 5.28$) und für die Methylgruppen ($\delta = 2.62$) jeweils nur ein Resonanzsignal auf. Das Signal für die Methylgruppen verbreitert sich bei ca. -80°C und spaltet sich bei -95°C , also bei der Temperatur, bei der die Rotation der Me_2N -Gruppen eingefroren wird, in zwei Signale im Verhältnis 1:1. Kryoskopische Messungen an einer gesättigten Lösung von **1** in Benzol bestätigen die dimere

Struktur auch in Lösung ($n = 2.05 \pm 0.07$ (0.026 M)). Das Verhalten von **1** ähnelt dem von $[\text{Sn}(\mu\text{-Cl})\text{NCMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{CMe}_2]_2$, bei dem *cis-trans*-Isomere in Toluol bei tiefer Temperatur identifiziert wurden; in THF tritt dagegen nur ein (nicht näher beschriebenes) Isomer auf^[14].

Die Synthese von **1** durch nucleophile Substitution an $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ mit $[\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)]_6$ ist bemerkenswert. Frühere Studien konzentrierten sich auf Reaktionen von $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ mit Elektrophilen^[19]. Während die doppelte nucleophile Substitution an $[\text{Cp}_2^*\text{Sn}]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit Alkyllithiumverbindungen beschrieben wurde, scheint die Monosubstitution unmöglich zu sein. So liefert z.B. die Reaktion von $[\text{Cp}_2^*\text{Sn}]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ eine Mischung aus Cp^*Li , $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ und unumgesetztem $[\text{Cp}_2^*\text{Sn}]^{[15]}$. Wir untersuchen derzeit die Reaktionen von $[\text{Cp}_2\text{E}]$ ($\text{E} = \text{Sn}^{[3]}$, $\text{Pb}^{[16]}$) mit einer Vielfalt von Nucleophilen mit C-, O-, S-, N- und P-Zentren sowie die Kombination aus Addition^[14] und Substitution an $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ um neue Triorganostannat-Reagenzien mit drei verschiedenen organischen Resten zu synthetisieren.

Experimentelles

Eine Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ (siehe [3]) in THF (0.5 g, 2.0 mmol in 1.5 mL) wurde unter Stickstoff zu einer Lösung von $[\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)]_6$ in THF (2.0 mmol in 5 mL) gegeben. Es entstand eine intensiv gelbe Lösung, die nach Entfernen von ca. 1 mL Lösungsmittel im Vakuum 24 h auf 5°C gekühlt wurde. Dabei bildeten sich luftempfindliche kristalline Säulen, die als **1** identifiziert wurden. Die Kristalle enthalten pro Dimer ein unkoordiniertes THF-Molekül. Werden die Kristalle der Mutterlauge entnommen und das Vakuum ausgesetzt (10^{-1} bar, 15 min), so erhält man ein trockenes, von Gitterlösungsmitte freies Pulver. Die folgenden analytischen und spektroskopischen Daten wurden mit diesem trockenen, solvensfreien Pulver erhalten. Ausbeute der ersten Kristallisation: 0.25 g (42%); $F_p = 179 - 181^\circ\text{C}$ (Zersetzung zu einem braunen Öl); befriedigende C,H,N-Analyse. IR (Preßling): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3066, 1512$ (vgl. mit 1600 cm^{-1} in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C=NH}$). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , 400.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 5.98, 5.91$ (je 5 H, Cp der *cis*- und *trans*-Isomere von **1**), 3.11 (s, 12 H; Me_2N des *cis*-Isomers), 2.73, 2.68 (je 12 H; Me_2N des *trans*-Isomers). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (25°C , 400.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 5.28$ (s, 5 H; Cp des *cis*-Isomers), 2.62 (s, 12 H; Me_2N des *cis*-Isomers).

Eingegangen am 10. August,
ergänzte Fassung am 28. Oktober 1992 [Z 5505]

- [1] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1539–1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1459–1460.
- [2] D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Moncrieff, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1992**, 1413.
- [3] a) E. O. Fischer, H. Gruber, *Z. Naturforsch. B* **1956**, *11*, 423–424;
b) A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeld, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 97–104.
- [4] M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1265–1267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1226–1227.
- [5] a) I. Pattison, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 837–842; b) W. Clegg, R. Snaith, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1309–1317.
- [6] Kristalldaten von **1**: $C_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Sn} + 0.5\text{thf}$, $M = 329.98$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 14.654(1)$, $b = 16.517(2)$, $c = 11.971(2)$ Å, $\beta = 94.73(3)^\circ$, $V = 2887.6(6)$ Å 3 , $Z = 8$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.518\text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1312$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 223\text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.755\text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen $0.5 \times 0.3 \times 0.15$ mm nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq \theta \leq 52^\circ$ gesammelt. Von den 7346 Reflexen sind 2853 unabhängig; diese wurden nach semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum: 0.66 bzw. $-0.69\text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473) und mit dem Volle-Matrix-kleinste Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL-92; G. M. Sheldrick, Göttingen, **1992**); $wR1 = 0.031$, $wR2 = 0.102$. Die Wasserstoffatomen wurden in einer Differenz-Fourier-Mappe lokalisiert und nach einem Reitermodell, bei dem die H_3C -Gruppen um ihre lokale dreizählig Achse rotieren können, verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] M. Veith, O. Rechtenwald, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1054–1061.

- [8] M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 163–164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 158–159.
 - [9] a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *26*, 217–288; b) J. W. Connely, C. Hoff, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 123–153.
 - [10] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 71–77.
 - [11] W. S. McDonald, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1969**, *25*, 1385–1391.
 - [12] S. J. Bryan, W. Clegg, R. Snaith, K. Wade, E. H. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1223–1224.
 - [13] Die chemische Verschiebung des ^{119}Sn -Signals war charakteristisch temperaturabhängig; das Signal verschob sich linear von $\delta = 2068.5$ bei 25°C zu $\delta = 2090.5$ bei -60°C (externer Standard [Cp_2Sn] in THF bei 25°C). Die Halbwertsbreite des Signals war bei 25°C ca. 243 Hz, bei -60°C nur noch ca. 104 Hz.
 - [14] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, B. S. Jolly, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1302–1303.
 - [15] P. Jutzi, B. Hielscher, *Organometallics* **1986**, *5*, 2511–2514.
 - [16] a) E. O. Fischer, H. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237–242; b) C. Pannattoni, G. Bombieri, U. Croatto, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 823–826.

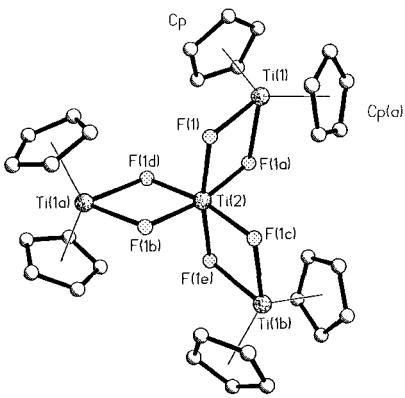


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ti2-F1 197.5(1), Ti1-F1 209.4(1), Ti1-Cp 204.4(1); F1-Ti2-F1a 76.18(6), Ti2-F1-Ti1 106.34(5), F1-Ti1-F1a 71.15(6), Cp-Ti1-Cp(a) 135.8; die Flächen der viergliedrigen Ti_2F_2 -Ringe bilden einen Propellerwinkel von 86.5° untereinander.

Metallorganische Titankomplexe mit ungepaarten Elektronen: Synthese und Struktur von $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiF}_2]_3\text{Ti}$ und $[(\eta^5\text{-Cp}')_2\text{TiF}_2]_3\text{Al}^{**}$

Von *Feng-quan Liu, Heinz Gornitzka, Dietmar Stalke*
und *Herbert W. Roesky**

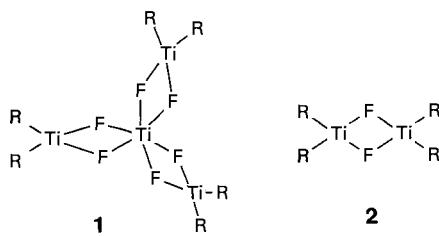
Professor Jean'ne M. Shreeve zum 60. Geburtstag gewidmet

Professor Jean'ne M. Shreeve zum 60. Geburtstag gewidmet

Über mehrkernige Titankomplexe wurde verschieden-

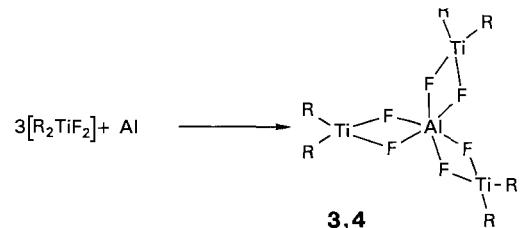
lich berichtet^[1], wobei in allen Komplexen die Titanatome in der höchsten Oxidationsstufe vorliegen. Bekannte paramagnetische d¹-Elektronensysteme wie $\{\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiOH}\}_2$ ^[2] ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), $\{\{\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})\}_2\text{AlCl}\}$ ^[3], $\{\{\text{Cp}_2\text{TiX}\}_2\text{ZnX}_2\}$ ^[4] ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) oder $\{\{\text{Cp}_2\text{TiCl}\}_2\text{MnCl}_2\} \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ ^[5] enthalten maximal zwei Titanatome. Alle diese Verbindungen haben Oxo-, Hydrido-, Chloro- oder Bromobrückengliedern. Da Fluoratome eine ausgeprägte Neigung zur Brückenbildung haben, sollte die Synthese der entsprechenden Fluorotitankomplexe möglich sein^[6].

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]^{[17]}$ mit $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]^{[18]}$ im Molverhältnis 1:1 entstehen die Komplexe **2**^[19] (Schema 1) sowie ein unlöslicher brauner Rückstand.



Schema 1. $R = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

Verbindung **1** fällt als blaue kristalline Verbindung an, der bekannte Komplex **2** bildet grüne Kristalle. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt als charakteristisches Strukturmerkmal von Komplex **1** die verzerrt oktaedrische TiF_6^- -Einheit am zentralen Ti^{2+} -Atom (Abb. 1).



Schema 2. **3**: R = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; **4**: R = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$.

Die Komplex **1** ähnelnde Struktur von **4** konnte ebenfalls durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abb. 2). Die viergliedrigen Ti_2F_2 - (**1**) und $AlTiF_2$ -Ringe (**4**) sind in beiden Strukturen unsymmetrisch aufgebaut [**1**: Ti_2F_1 197.5(1), Ti_1F_1 209.4(1) und **4**: Al_1F_1 181.2(2), Ti_1F_1 209.5(2) pm] und die Zentralatome Ti_2 bzw. Al_1 sind merklich verzerrt oktaedrisch und propellerartig.

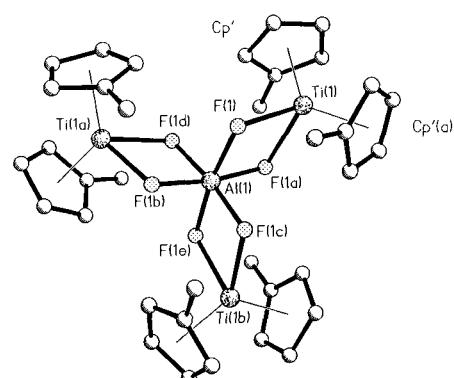


Abb. 2. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Al1-F1 181.2(2), Ti1-F1 209.5(2), Ti1-Cp 204.2(1); F1-Al1-F1a 80.91(10), Al1-F1-Ti1 105.40(8), F1-Ti1-F1a 68.29(9), Cp-Ti1-Cp(a) 134.3, die Flächen der viergliedrigen AlTi₂-Ringe bilden einen Propellerwinkel von 86.9° untereinander.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. F. Liu, Dipl.-Chem. H. Gornitzka,
Dr. D. Stalke

Dr. D. Starke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. F. Koch (Riedel-de Haen, Seelze) danken wir für die polyfluorierten Polyetherprodukte für die Kristallanwendung.