

1,1-Dibrom-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan dürfte zu einem Carbenoid mit starker sterischer Hinderung und geringer Tendenz zur Dimerisierung führen. Dementsprechend bilde te es nur Spuren (<1 %) an 1,2-Dilithioethan-Derivat. Nach Aufarbeitung mit Dimethylsulfat wurden Pentamethylcyclopropan (20 %) und Hexamethylcyclopropan (47 %) erhalten. Aus unerfindlichen Gründen wurde bisher aus 1,1-Dibromcyclopropan nach Aufarbeitung mit Trimethylzinnchlorid als einziges Produkt Cyclopropyltrimethylzinn (20 %) isoliert. Bei Umsetzung eines 1:1-Gemisches von 1,1-Dibromcyclopropan und **5a** wurde jedoch unter anderem das **9** entsprechende 7-Lithio-7-(1-Lithiocyclopropyl)norcaran erhalten.

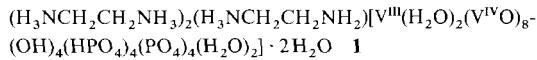
Eingegangen am 26. Oktober 1992 [Z 5648]

- [1] J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 43; B. J. Wakefield, *The Chemistry of Lithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, **1974**.
- [2] a) Übersicht: A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *138*, 1–61.  
b) Für **2** siehe auch Literaturübersicht in [3a].
- [3] a) N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1146–1151. b) Siehe aber: A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, J. A. Pople, *ibid.* **1981**, *103*, 4996–5002; A. Streitwieser, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 353–357.
- [4] a) Zur erschwerten (oder unvollständigen) Bildung von **2** siehe J. R. Baran, Jr., R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9415–9416; H. Kawa, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1664–1665.  
b) Relativ leicht bilden sich Verbindungen **3** nur unter dem Einfluß carbionenstabilisierender Faktoren (I. Sethson, D. Johnels, T. Lejon, U. Edlund, B. Wind, A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 953–955, zit. Lit.; A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *ibid.* **1989**, *111*, 3748–3750; I. Murata, T. Nakawaza, M. Kato, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1647–1650; A.-D. Schlüter, H. Huber, G. Szemies, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 406–407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 404–405) oder bei der Addition von Lithium an olefinische Doppelbindungen, bei der die Ringspannung erniedrigt wird (C. P. Vlaar, unveröffentlicht). Zur Darstellung der Stammverbindung  $H_2LiC-ClLiH_2$  durch Addition von Lithium an Ethylen bei  $-180^\circ C$  muß extrem reaktiver Lithiumdampf eingesetzt werden (N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1100–1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1083–1084).
- [5] LiH-Eliminierung aus **2**: Lit. [2a], S. 28f; LiH-Eliminierung aus **3**: [7a]. Etherspaltung durch **2**, siehe [7b] und [7d].
- [6] Beispieleweise P. M. Warner, S.-C. Chang, N. J. Koszewski, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2605–2606.
- [7] a) N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 514–515; b) N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5237–5240; c) N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 438–440; d) C. P. Vlaar, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2951–2952.
- [8] T. Lansbury, V. A. Pattison, W. A. Clement, J. D. Sidler, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2247–2251.
- [9] Authentisches **10** ( $Y = H$ ) wurde durch oxidative Kupplung von *exo*-7-Lithionorcaran mit  $CuBr_2$  dargestellt.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS):  $\delta = 1.75$  (m, 4H), 1.52 (m, 4H), 1.12 (m, 8H), 0.51 (m, 4H), 0.42 (m, 2H);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS):  $\delta = 25.04$ , 23.56, 21.49, 14.88. (Aus *endo*-7-Lithionorcaran entstand auf die gleiche Weise das *endo,endo*-Diastereomer von **10**.) Authentisches **12** ( $Y = H$ ) erhielt man aus dem Addukt von 7-Lithio-7-trimethylsilylnorcaran und Cyclohexan-carbaldehyd durch Behandlung mit  $tBuOK$  [10].  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS):  $\delta = 5.63$  (d,  $^3J(H,H) = 7$  Hz, 1H), 2.12 (m, 1H), 1.8–1.1 (m, 20H);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS):  $\delta = 129.93$ , 123.16, 40.35, 32.96, 26.15, 26.12, 26.08, 23.26, 23.11, 21.38, 21.09, 12.83, 11.36.
- [10] T. Hiyama, A. Kanakura, Y. Morizawa, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1279–1280.
- [11] K. M. Nicholas, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4999–5001.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS):  $\delta = 2.30$  (m, 2H), 1.72 (m, 8H), 1.36 (m, 12H);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS):  $\delta = 84.37$ , 33.07, 28.89, 26.14, 25.84.
- [12] Siehe z.B.: G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6190–6198.
- [13] C. Rohde, T. Clark, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 882–884.
- [14] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.
- [15] 7,7'-Binorcaryliden reagierte unter unseren Versuchsbedingungen nicht mit LiDBB zu **9**.
- [16] J. Villiéras, M. Rambaud, B. Kirschleger, R. Tarhouni, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 837–843.

## Ein aus Oktaedern, quadratischen Pyramiden und Tetraedern aufgebauter Festkörper mit Vanadiumphosphat-Gerüst und einem Hohlraumdurchmesser von $18.4 \text{ \AA}^{**}$

Von Victoria Soghomonian, Qin Chen,  
Robert C. Haushalter\* und Jon Zubieta\*

Das aktuelle Interesse an der Chemie von Vanadiumoxid-phosphat(V-P-O)-Verbindungen spiegelt die katalytische Bedeutung des V-P-O-Systems<sup>[1,2]</sup> und die erstaunliche Strukturvielfalt der Netzwerke aus miteinander verknüpften Vanadium- und Phosphorpolyedern, die in diesen Verbindungen vorliegen<sup>[3–10]</sup>, wider. Diese strukturelle Vielfalt resultiert zum Teil daraus, daß Vanadium-Sauerstoff-Verbindungen tetraedrische, quadratisch-pyramidal oder oktaedrische Koordinationspolyeder bilden können, die sich durch Kondensation über gemeinsame Sauerstoffatome zu größeren Aggregaten zusammenlagern<sup>[11]</sup>. Unser Ziel war die Herstellung von Feststoffen mit V-P-O-Gerüst, die organische Gastmoleküle einschließen, um große Hohlräume oder Kanäle zu erzeugen; diese sollen – nach Entfernen des Templaats durch Ionenaustausch oder thermische Methoden – großen- und formselektiv Substratmoleküle sorbieren<sup>[12]</sup>. Um Materialien mit voneinander getrennten polaren und nichtpolaren Hohlräumen zu enthalten<sup>[13]</sup>, haben wir hydrophobe/hydrophile Wechselwirkungen genutzt. Darüber hinaus wurden Stellen mit niederwertigem Vanadium in das V-P-O-Netzwerk eingeführt, um die Polarität des Gerüsts zu verringern und der bei  $MO(PO_4)_2$ -Netzwerken so häufigen Tendenz zur Bildung lamellarer Rückgratkettten<sup>[14]</sup> entgegenzuwirken. Bei unseren Experimenten gelang uns die Isolierung der neuartigen V-P-O-Phase **1**.



Die Hydrothermalreaktion von  $V_2O_5$ , metallischem Vanadium, Ethylendiamin, Methylphosphonsäure und Phosphorsäure ergab blaue Kristalle von **1** in 80 % Ausbeute<sup>[15]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse von **1**<sup>[16]</sup> ergab eine komplexe dreidimensionale Struktur mit großen Hohlräumen, die von den organischen Kationen besetzt sind (Abb. 1). Verbindung **1** ist aus eckenverknüpften quadratischen  $V^{IV}$ -Pyramiden,  $V^{III}$ -Oktaedern<sup>[17]</sup> sowie  $PO_4^{3-}$ - und  $HPO_4^{2-}$ -Tetraedern aufgebaut und weist mehrere der bei V-P-O-Phasen häufig zu findenden Strukturelemente auf. Zwei Arten von zweierkennigen  $V^{IV}$ -Einheiten kommen im lamellaren V-P-O-Gerüst vor:  $[V_2(\mu_2-PO_4)_2]$ - und  $[V_2(\mu-OH)(\mu_2-PO_4)]$ -Gruppen<sup>[18]</sup>. Diese Strukturelemente alternieren innerhalb der V-P-O-Ebenen; dadurch sind die (V-O-V)-Einheiten voneinander isoliert und bilden keine bei V-P-O-Phasen häufiger beobachtbaren (V-O-V)<sub>n</sub>-Ketten.

Die Kristallstruktur ist aus gewellten Schichten aufgebaut. Diese Schichten bestehen aus quadratischen  $V^{IV}$ -Pyramiden sowie  $HPO_4^{2-}$ - und  $PO_4^{3-}$ -Tetraedern mit gemeinsamen Ecken (Verbrückung über eine  $\mu_2$ -OH-Gruppe) und sind untereinander über  $V^{III}$ -Oktaeder verknüpft. Die Grundbausteine der Schichten sind Ringe aus acht Polyedern, und zwar aus

[\*] Prof. J. Zubieta, V. Soghomonian, Dr. Q. Chen

Department of Chemistry

Syracuse University

Syracuse, NY 13244 (USA)

Dr. R. C. Haushalter

NEC Research Institute

4 Independence Way

Princeton, NJ 08540 (USA)

[\*\*] Die Arbeit an der Syracuse University wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9119910 für J. Z.) gefördert.

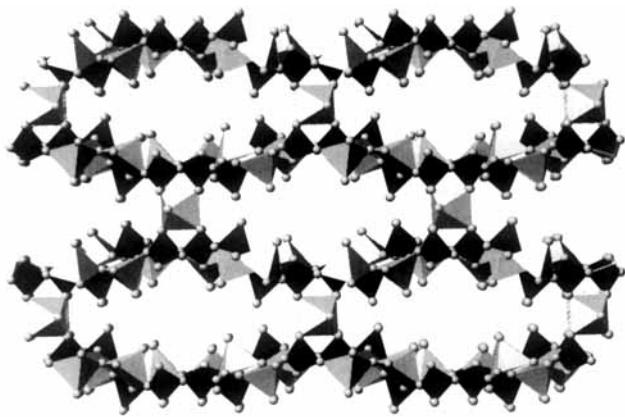


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **1** entlang der kristallographischen *b*-Achse. Man erkennt die ellipsoide Kanäle, die Atom-zu-Atom-Durchmesser von 18.4 Å haben.

vier quadratischen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden, zwei  $\text{HPO}_4^{2-}$ - und zwei  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraedern (Abb. 2 oben). Diese gewölbten Ringe sind amphiphil; die V- und P-Atome der Ringe definieren jeweils eine Ebene, auf deren einen Seite die vier weniger polaren Vanadylgruppen, auf der anderen Seite die vier PO-Gruppen liegen (Abb. 2 unten). Zwei dieser vier PO-Einheiten sind stark polare P-OH-Gruppen, die anderen beiden sind an die zwischen den Schichten liegenden Diaqua-V<sup>III</sup>-Zentren gebunden. Jeder Ring enthält die V=O- und P-OH-Gruppen in *anti*-Orientierung und ist von sechs anderen Ringen umgeben. Zwei der Ringe haben bezüglich der *b*-Achse nach oben gerichtete V=O- und nach unten gerichtete P-OH-Gruppen (V=O up/P-OH down), vier Ringe dagegen V=O-down/P-OH-up-Anordnung. Innerhalb jeder Schicht wechseln sich parallele Bänder aus V=O-up/

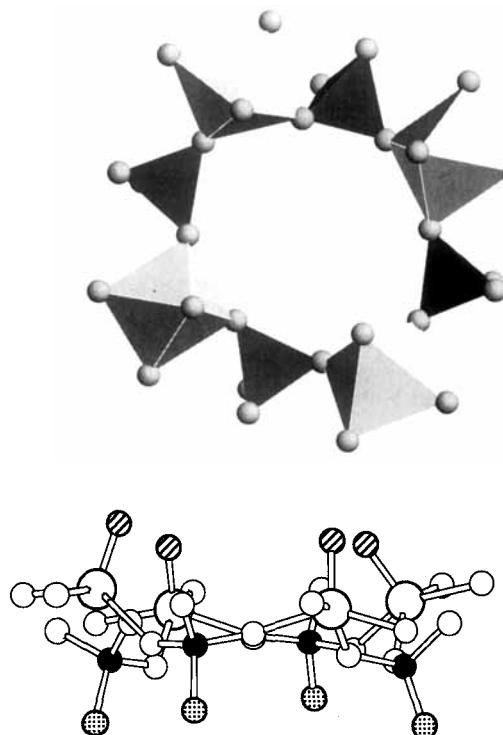


Abb. 2. Der aus acht Polyedern bestehende ringförmige Baustein von **1**. Oben: Sicht senkrecht, unten: Sicht parallel zur Ringebene. Man beachte in der Darstellung unten, daß die weniger polaren V=O-Gruppen auf einer Seite (schwarze Kreise) und die stärker polaren P-O-Gruppen (gepunktete Kreise) auf der anderen Seite des Rings liegen. Die größten Kreise sind V-Atome, die schwarzen Kreise P-Atome.

P-OH-down- und V=O-down/P-OH-up-Ringen ab. Die beiden Ringtypen in den parallelen Bändern sind um 0.5 b gegeneinander versetzt. Diese up-down-Verknüpfung der gewölbten Ringe bewirkt die Wellung der Schichten und führt zu großen Hohlräumen (Durchmesser von Atom zu Atom ca. 6.2 Å–7.2 Å) innerhalb der Schichten.

Die dreidimensionale Struktur wird durch die Verknüpfung dieser Schichten über  $\text{V}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Zentren gebildet. Diese  $\text{V}^{\text{III}}$ -Atome bewirken den elliptischen Querschnitt der großen Hohlräume, indem sie die polaren Bereiche der Schicht zueinander hinziehen, während die nichtpolaren Bereiche von den organischen Kationen weggeschoben werden. Der  $\text{V}^{\text{III}}\text{-V}^{\text{III}}$ -Abstand der längeren Ellipsenachse der Kanäle entspricht mit 18.4 Å der Länge der Elementarzelle entlang der *c*-Achse. Die polaren  $\text{NH}_3^+$ -Enden der organischen Kationen und das Kristallwasser sind innerhalb der Hohlräume so positioniert, daß die Wasserstoffbrückenbindungen mit den polaren P-OH- und  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Gerüsteinheiten maximiert werden, während das weniger polare Kohlenstoff-Rückgrat der organischen Template mit den V=O-Gruppen wechselt.

Wie im Fall der mikroporösen Molybdänphosphate berichtet wurde<sup>[1,2]</sup>, scheinen hydrophile/hydrophobe Wechselwirkungen eine wichtige Rolle bei der Frage zu spielen, wie diese gemischt organisch-anorganische Verbindung kristallisiert. Verbindung **1** hat einen potentiell labilen Aqualiganden an einer später freien Koordinationsstelle und Mikroporen. Obwohl wir noch keine Experimente zu den Sorptionseigenschaften von **1** durchgeführt haben, könnten solche mikroporösen Oxide von praktischem Nutzen sein<sup>[1,2]</sup>, da sie einen formselektiven Zugang zu einem Übergangsmetallzentrum bieten.

Die in dieser Zuschrift beschriebene erfolgreiche Einlagerung eines relativ großen organischen Templatz in eine feste V-P-O-Phase zeigt mehrere neue Konzepte bei der Entwicklung von Synthesewegen zu solchen „Design“-Materialien<sup>[1,2]</sup>. Da die von V-P-O-Phasen angenommenen Strukturen von den eingeführten Templatnen abhängig sind, nutzt man – durch geeignete Wahl der anorganischen und organischen Kationen – hydrophobe/hydrophile Wechselwirkungen bei der Selbstorganisation der Gerüste. Die Einlagerung sowohl anorganischer als auch organischer Kationen in das V-P-O-Gerüst bewirkt eine Trennung von polaren und nichtpolaren Bereichen, wobei große, potentiell leere Räume entstehen. Die Einführung reduzierter Vanadiumzentren, speziell  $\text{V}^{\text{III}}$ , erniedrigt die Polarität des Gerüsts. Darüber hinaus führt die von  $\text{V}^{\text{III}}$ -Zentren bevorzugte Oktaedergeometrie (O-Mangel) zu einer flexibleren Verknüpfung der Einheiten, so daß sich die Strukturchemie dieser Verbindungen drastisch erweitert. Schließlich wächst der relative Vanadyl(V=O)-Gehalt der Struktur, steigert man das V/P-Verhältnis auf Werte oberhalb von 1.0. Da M=O-Einheiten beträchtlich unpolarer sind als PO-Gruppen, sollten Feststoffe, die reich an M=O-Einheiten sind, stärker zum Einschluß organischer Template neigen.

Eingegangen am 2. November 1992 [Z 5659]

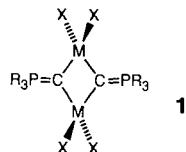
- [1] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 55.
- [2] B. L. Hodnett, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, *27*, 373.
- [3] G. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, E. W. Corcoran, Jr., D. P. Goshorn, *J. Solid State Chem.* **1991**, *93*, 514, zit. Lit.
- [4] K. H. Lii, L. F. Mao, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 436, zit. Lit.
- [5] a) A. Patter, A. R. Saple, R. Y. Kelken, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 351, zit. Lit.; b) C. Montes, M. E. Davis, B. Murray, M. Narayana, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6425.
- [6]  $[\text{Zn}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2]$ : K. H. Lii, H. J. Tsai, *J. Solid State Chem.* **1991**, *90*, 291;  $[\text{Cs}_2\text{V}_3\text{P}_2\text{O}_{11}]$ : K. H. Lii, Y. P. Wang, S. L. Wang, *ibid.* **1989**, *80*, 127;  $[\text{K}_2\text{V}_3\text{P}_2\text{O}_{17}]$ : K. H. Lii, H. J. Tsai, S. L. Wang, *ibid.* **1990**, *87*, 396.

- [A<sub>2</sub>VOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] (A = Cs, Rb): K. H. Lii, S. L. Wang, *ibid.* **1989**, *82*, 239; [AVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] (A = Li - Cs): K. H. Lii, Y. P. Wang, Y. B. Chen, S. L. Wang, *ibid.* **1990**, *86*, 143, zit. Lit.; [NaVOPO<sub>4</sub>]: K. H. Lii, C. H. Li, T. M. Chen, S. L. Wang, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 67; [RbV<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>17+</sub>]: K. H. Lii, C. S. Lee, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3298.
- [7] [A<sub>0.5</sub>VOPO<sub>4</sub>] · xH<sub>2</sub>O (A = Na, x = 2.0; A = K, x = 1.5): S. L. Wang, H. Y. Kang, C. Y. Cheng, K. H. Lii, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3496; [K<sub>2</sub>(VO)<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub>] · 1.125H<sub>2</sub>O: K. H. Lii, H. J. Tsai, *ibid.* **1991**, *30*, 446; [K<sub>3</sub>(VO)<sub>3</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]: *J. Solid State Chem.* **1991**, *91*, 331.
- [8] [LiVOPO<sub>4</sub>]: A. V. Lavrov, V. P. Nikolaev, G. G. Sadikov, M. A. Porai-Koshits, *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* **1982**, *27*, 680.
- [9] [NH<sub>4</sub>(VO)(HPO<sub>4</sub>)]: K. H. Lii, N. S. Wu, B. R. Chen, *J. Solid State Chem.* **1992**, *97*, 283.
- [10] [Ca<sub>2</sub>V(PO<sub>4</sub>)(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O und [Ca<sub>2</sub>V(PO<sub>4</sub>)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)]: K. H. Lii, N. S. Wen, C. C. Su, B. R. Chen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 439; [Cs<sub>3</sub>V<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>16</sub>]: A. V. Lavrov, V. P. Nikolaev, G. G. Sadikov, M. Ya, *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* **1981**, *26*, 631; [CsV<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>16</sub>]: B. Klinert, M. Z. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 87; [Na<sub>3</sub>V<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>16</sub>]: C. Delmar, R. Olazcuage, F. Cherkaoui, R. Brochu, G. LeFlen, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1978**, *287*, 169.
- [11] A. Müller, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [12] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31.
- [13] K<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>[V<sub>10</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 4H<sub>2</sub>O: V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubietra, C. J. O'Connor, *Science*, im Druck.
- [14] K<sub>2</sub>[(V<sup>IV</sup>O)<sub>2</sub>V<sup>III</sup>(PO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]: R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, M. Thompson, Z. Wang, J. Zubietra, *Inorg. Chem.*, im Druck; K[V<sup>IV</sup>OV<sup>III</sup>(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]: *ibid.*, im Druck.
- [15] Die Reaktion von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Korngroße 325 mesh), CH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Molverhältnis 0.95:1:2.79:7.33:6.73:1056.5 in einer mit Teflon ausgekleideten Parrschen Säureaufschlußbombe (23 mL, Füllvolumen 30%) lieferte innerhalb von vier Tagen bei 200 °C zwei Produkte. Das Phosphat **1** bildet sich in Form blauer rautenförmiger Tafeln mit über 80% Ausbeute (bezogen auf die Gesamtmenge V), während das amorphe weiße Produkt mit weniger als 20% Ausbeute gebildet wurde. Es ist uns nicht gelungen, diese Reaktionsbedingungen so abzunehmen, daß weniger Nebenprodukte anfielen.
- [16] **1**: monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* mit *a* = 14.313(3), *b* = 10.151(2), *c* = 18.374(4) Å,  $\beta$  = 90.39(2)°,  $V$  = 2669.5(10) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 2.086 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 20.4 cm<sup>-1</sup>, *R* = 0.0565 für 2084 Reflexe mit  $2\theta < 45^\circ$  und  $I < 3\sigma(I)$  (248 Parameter); Rigaku-AFC5S-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte MoK<sub>α</sub>-Strahlung. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-Programmpaket). Eins der (H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>-Ionen zeigt bei einer der terminalen NH<sub>3</sub>-Gruppen eine Fehlordnung bezüglich zwei Lagen; die Fehlordnung wurde modelliert, indem die Besetzungsparameter (N) bei jeder Lage als 0.75 bzw. 0.25 fixiert wurden. Die anderen organischen Kationen waren an den Inversionszentren fehlgeordnet und wurden als feste Gruppen mit C-C-Abständen von 1.48(2) Å und C-N-Abständen von 1.41(2) Å modelliert. Die Fehlordnung der Gruppen kommt in den großen thermischen Parametern dieser Kationen zum Ausdruck. Ein solches Verhalten ist bei Strukturen dieses Typs nicht ungewöhnlich, da die Kationen in großen Hohlräumen sind und sich stark bewegen können. Die anderen Parameter sind normal. Die Wasserstoffatome konnten auf der letzten Differenz-Fourier-Karte nicht lokalisiert werden. Sie wurden – mit Ausnahme der Phosphat-OH-Gruppen, die weder in fixierte noch in beobachtete Positionen eingeführt wurden –, auf ihre geometrisch berechneten Positionen gelegt und als „Reiter“ auf den zugehörigen Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen behandelt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56810, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] Die Zuordnung der Oxidationsstufen zu den Vanadiumzentren ist mit den beobachteten Geometrien und mit Valenzsummenberechnungen in Einklang. I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1957.
- [18] D. Beltran-Porter, P. Amoros, R. Ibanez, E. Martinez, A. Beltran-Porter, *Solid State Ionics*, **1989**, *32/33*, 57.

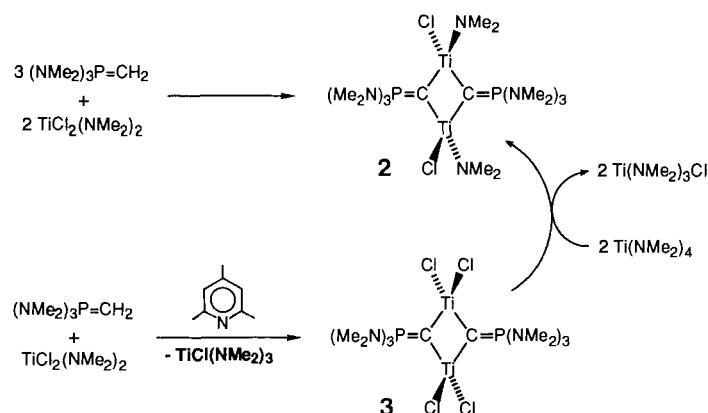
## Ti<sup>IV</sup>-Komplexe mit Brücken-Ylidliganden: Verbindungen mit zwei oxophilen Zentren und Reaktionen mit Aldehyden

Von Karin A. Hughes, Pablo G. Dopico, Michal Sabat und M. G. Finn\*

Die von Schmidbaur et al.<sup>[1]</sup> beschriebenen Komplexe der Metalle der vierten Nebengruppe mit verbrückenden Ylidliganden mit der allgemeinen Struktur **1** bieten mit Phosphor und fröhlem Übergangsmetall eine interessante Kombination von Oxophilen. Wir berichten hier über zwei neue Beispiele aus dieser Klasse von Metallacyclen und über die selektive Allenbildung bei ihren Reaktionen mit aromatischen Aldehyden.



Wird (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> im Überschuß nach der allgemeinen Vorschrift von Schmidbaur et al.<sup>[1c, d]</sup> mit TiCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> behandelt, wobei das Phosphor-Ylid sowohl als Base als auch als Nucleophil dient, so wird der Komplex **2** erhalten, der erste dieser Art mit unterschiedlichen terminalen Liganden am Titan (Schema 1). Die Röntgenkristallstrukturana-



Schema 1. Synthese der Komplexe **2** und **3**.

lyse von **2** ergab die in Abbildung 1 gezeigte zentrosymmetrische Struktur mit *trans*-Anordnung der Cl-Liganden<sup>[2]</sup>. Die Bindungslängen und -winkel in **2** sind denen im analogen Komplex  $\{(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C}-\text{TiCl}_2\}_2$ <sup>[1c]</sup> ähnlich, doch sind aufgrund der  $\pi$ -Bindung zwischen Amidoliganden und Titan in **2** die Ti-Cl-Bindungen geringfügig länger und die C1-P1-Bindungen kürzer.

Zugabe von 2,4,6-Trimethylpyridin zu einer äquimolaren Mischung aus Ylid und TiCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> führt mit 17% Ausbeute zum neuen Metallacyclus  $\{(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C}-\text{TiCl}_2\}_2$  **3** anstelle von **2** (Schema 1). Die Rohproduktmischung enthielt einen hohen Anteil TiCl(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, entstanden durch Disproportionierung von TiCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, was impliziert, daß das andere Disproportionierungsprodukt, TiCl<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>), das aktive Reagens bei der Synthese von **3** ist. Setzt man aber TiCl<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>) statt TiCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>) ein, so wird **3** mit dersel-

[\*] Prof. M. G. Finn, K. A. Hughes, P. G. Dopico, M. Sabat  
Department of Chemistry, University of Virginia  
Charlottesville, VA 22901 (USA)