

sehr ähnlich (N-O 1.193(7), Os-N 1.915(6) Å,  $\angle$ Os-N-O 136.9(6)°)<sup>[6]</sup>.

Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu monosubstituierten Diazenen, die normalerweise als *cis*-HN=NR-Liganden koordiniert sind<sup>[10]</sup>, die Stammverbindung Diazen ausschließlich *trans*-HN=NH-Komplexe bildet. Nachdem nun einige Komplexe mit einzähnig koordinierten Diazenliganden verfügbar sind, untersuchen wir momentan die Reaktivität dieser Verbindungen.

### Arbeitsvorschriften

Alle Reaktionen wurden unter Argon mit Ar-gesättigten und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

**2b:** Zu einer Lösung von **1b** (1.00 g, 1.17 mmol) [11] in 35 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Rühren 0.11 mL HOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> gegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das Lösungsmittelvolumen verringert und 0.88 g (75%) **2b** durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O als weiße Kristalle ausgefällt. **2a** wurde analog in 70% Ausbeute aus **1a** hergestellt.

**3b:** In eine Lösung von **2b** (0.15 g, 0.15 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde unter Rühren NH<sub>2</sub>OH (0.025 g, 0.75 mmol) eingebracht [12]. Die Lösung wurde für 15 min gerührt, danach weitere 0.025 g NH<sub>2</sub>OH zugegeben und weitere 10 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittelvolumen verringert und 0.077 g (50%) **3b** durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O als weißes Pulver ausgefällt. **3a** wurde analog in 90% Ausbeute aus **2a** hergestellt.

**4b:** In eine Lösung von **2b** (0.50 g, 0.50 mmol) in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 24 µL (0.75 mmol) 98proz. NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> eingebracht [12]. Die Lösung wurde für 15 min gerührt, danach weitere 8 µL Hydrazin zugegeben und weitere 15 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Lösungsmittelvolumen verringert und 0.41 g (80%) **4b** durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O als weißes Pulver ausgefällt. **4a** wurde analog in 90% Ausbeute aus **2a** hergestellt.

**5b:** Eine Probe von **4b** (0.10 g, 0.10 mmol) wurde in einen mit einer Feststoffzuführung (0.05 g, 0.12 mmol Pb(OAc)<sub>4</sub>) ausgerüsteten 25 mL-Zweihalskolben gegeben. Die Apparatur wurde evakuiert, 5 mL CHCl<sub>3</sub> bei -40 °C in den Kolben vacuum-transferiert und Pb(OAc)<sub>4</sub> portionsweise in die kalte, gut gerührte Lösung gegeben. Die Lösung wurde für 10 min gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Der Extrakt wurde filtriert, das Lösungsmittelvolumen verringert und 0.064 g (64%) **5b** als blaßgelbes Pulver durch Zugabe von Petroether ausgefällt. **5a** wurde analog in 40% Ausbeute aus **4a** hergestellt, die Temperatur bei dieser Reaktion jedoch auf -78 °C gehalten.

Eingegangen am 5. Oktober 1993 [Z 6394]

- [1] N. Wiberg, H. Bachhuber, G. Fischer, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 829.
- [2] R. A. Back, *Rev. Chem. Intermed.* **1984**, *5*, 293; S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 271; C. E. Miller, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 254; J. M. Manriquez, R. D. Sanner, R. E. Marsh, J. E. Bercau, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3042; D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 1; R. N. F. Thorneley, R. R. Eady, D. J. Lowe, *Nature (London)* **1978**, *272*, 5578; R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *27*, 198.
- [3] C. Willis, R. A. Back, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 3605; R. A. Back, C. Willis, *ibid.* **1974**, *52*, 2513.
- [4] D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 1019; D. Sellmann, K. Jödden, *ibid.* **1977**, *89*, 480 bzw. **1977**, *16*, 464; D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner, L. Zsolnai, *ibid.* **1985**, *97*, 984 bzw. **1985**, *24*, 981; D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *ibid.* **1989**, *101*, 1244 bzw. **1989**, *28*, 1271; G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, *ibid.* **1974**, *86*, 860 bzw. **1974**, *13*, 822; D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, C46; G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, *ibid.* **1975**, *91*, 47; D. Sellmann, A. Brandl, R. Endeil, *ibid.* **1973**, *49*, C22; J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, R. Guillard, R. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2794.
- [5] M. R. Smith III, T.-Y. Cheng, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8638.
- [6] K. R. Grundy, C. A. Reed, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1501; R. D. Wilson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 336.
- [7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Kristallstrukturdaten für **4b**: C<sub>39</sub>H<sub>34</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>OsP<sub>3</sub>S, triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.434(3)$ ,  $b = 13.718(4)$ ,  $c = 13.859(3)$  Å,  $\alpha = 98.17(2)^\circ$ ,  $\beta = 100.31(2)^\circ$ ,  $\gamma = 104.13(2)^\circ$ ,  $V = 2034.2(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.685$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 43.04$  cm<sup>-1</sup>,  $T = 296$  K. 12 316 Reflexe wurden gesammelt (Siemens P3,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ), davon waren 11 865 Reflexe unabhängig und 8878 wurden als

beobachtet ( $5\sigma_F$ ) gewertet. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert und die Phenyl-Wasserstoffatome auf idealisierte Positionen gesetzt. Die Wasserstoffatome im Hydrazinliganden wurden nicht berücksichtigt. Die Phenylringe in den Phosphanliganden wurden als starre, planare Sechsringe gerechnet. Bei allen Strukturberechnungen wurden SHELXTL-Programmsysteme eingesetzt. Die endgültige Verfeinerung ergab  $R(F) = 0.0371$ ,  $R(wF) = 0.0430$ .

- [9] Kristallstrukturdaten für **5b**: C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>OsP<sub>3</sub>S, monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.219(2)$ ,  $b = 14.165(3)$ ,  $c = 25.410(6)$  Å,  $\beta = 93.370(2)^\circ$ ,  $V = 4031.2(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.697$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 43.44$  cm<sup>-1</sup>,  $T = 296$  K. 5774 Reflexe wurden gesammelt (Siemens P4,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ), davon waren 5272 Reflexe unabhängig und 3701 wurden als beobachtet ( $4\sigma_F$ ) gewertet. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierte Positionen gesetzt mit Ausnahme derjenigen des Diazenliganden, deren Positionen lokalisiert und verfeinert wurden. Bei allen Strukturberechnungen wurden SHELXTL-Programmsysteme eingesetzt. Die endgültige Verfeinerung ergab  $R(F) = 0.0537$ ,  $R(wF) = 0.0624$ .
- [10] M. R. Smith III, T.-Y. Cheng, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1535, zit. Lit.
- [11] K. R. Laing, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1889; B. R. James, L. D. Markham, B. C. Hui, G. L. Rempel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2247.
- [12] C. H. Hurd, *Inorg. Synth.* **1939**, *1*, 87.

## Titankomplexe mit tripodalen Amidoliganden: Bausteine stabiler heterodinuclearer Komplexe mit stark polaren Metall-Metall-Bindungen\*\*

Stefan Friedrich, Harald Memmler, Lutz H. Gade\*, Wan-Sheung Li und Mary McPartlin

Die chemische Reaktivität in Komplexen der frühen Übergangsmetalle auf eine „aktivierte“ Koordinationsstelle zu begrenzen und dabei zugleich die verbleibende Koordinations-sphäre effektiv abzuschirmen, ist eines der Hauptziele neuerer Arbeiten zur Entwicklung mehrzähniger Amidoliganden<sup>[1]</sup>. Ein Beispiel bietet die Reaktivität von Komplexverbindungen mit silylierten Tren-Liganden (Tren = Tris(2-aminoethyl)amin) des Typs [N{CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NSiRMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>MX<sub>n</sub>]<sup>+</sup> (R = Me, *t*Bu; M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ta; X = Cl, PR; n = 0, 1, 2), von der Schrock et al. berichteten<sup>[2]</sup>. Die zu erwartende Stabilisierung eines frühen Übergangsmetalls durch einen polyfunktionellen Liganden erschien uns als Schlüssel zu einer allgemeinen Synthesestrategie für stabile, zweikernige Koordinationsverbindungen mit unverbrückten, stark polaren Metall-Metall-Bindungen. Trotz der regen Aktivitäten auf dem Gebiet der „Early-Late-Heterobimetallics“ gibt es erst wenige stabile Verbindungen dieses Typs<sup>[3]</sup>. Darüber hinaus erschwerte der Einsatz unterschiedlicher Ligandtypen einen systematischen Vergleich ihrer Reaktivität und Strukturchemie<sup>[4]</sup>. Wir haben nun neuartige tripodale Amide des Typs A synthetisiert<sup>[5]</sup>, z.B. **1**<sup>[6a]</sup>, in denen eine größere Koordinationslücke am „Reaktionszentrum“ verbleibt als in den oben erwähnten Tren-Derivaten (Abb. 1)<sup>[6]</sup>. Dadurch sollte die

[\*] Dr. L. H. Gade, S. Friedrich, H. Memmler  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888 4605  
Prof. M. McPartlin, W.-S. Li  
School of Chemistry, University of North London  
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (L. H. G.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (L. H. G., S. F.) und dem SERC (M. McP.) gefördert. Der Wacker AG und Degussa AG danken wir für Chemikalienspenden, Professor H. Werner für die wohlwollende Förderung.

anschließende Knüpfung von M-M'-Bindungen erleichtert sein. In der Tat haben diese Verbindungen die Erwartungen erfüllt.

Mittlerweile haben wir weitere neuartige Liganden synthetisiert und davon ausgehend Komplexe des Typs **B** hergestellt, von denen wir hier Verbindung **2**<sup>[7]</sup> vorstellen.

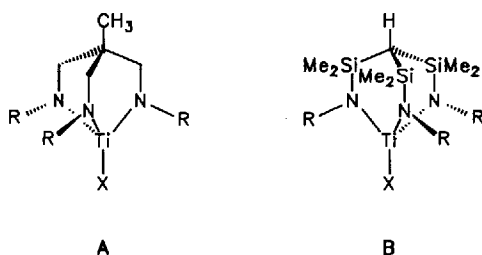
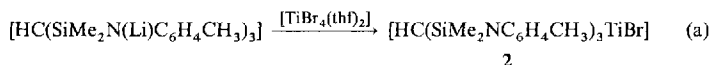


Abb. 1. Ti-Komplexbausteine des Typs **A** und **B** für die Synthese stabiler heteronuclearer Zweikernkomplexe mit unverbrückten Metall-Metall-Bindungen.

Das Amidotitanbromid **2** läßt sich problemlos durch Reaktion des trilitiierten aminofunktionalisierten Trisilylmethans mit [TiBr<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] herstellen [Gl. (a)].

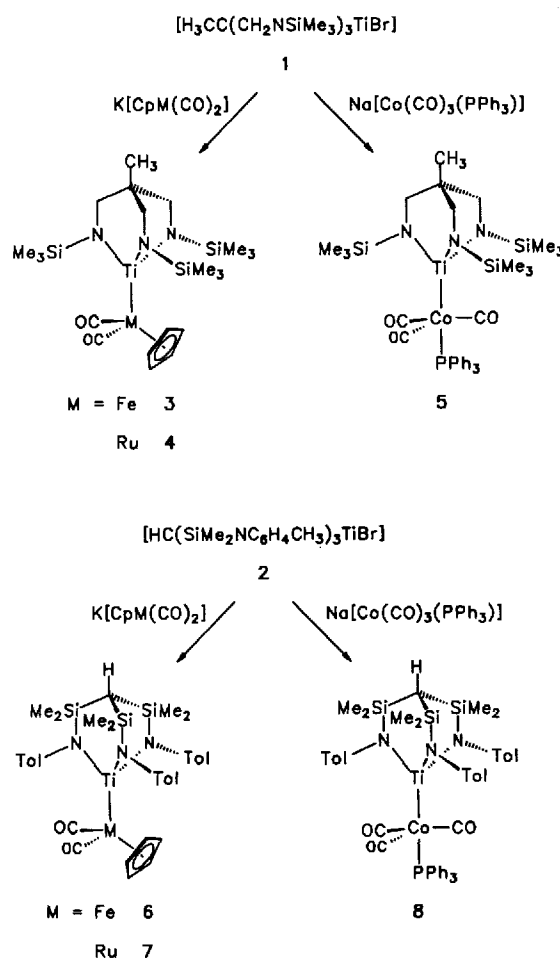


Die spektroskopischen Daten der feuchtigkeitsempfindlichen, roten, kristallinen Verbindung (Tabelle 1) belegen die in Abbildung 1 dargestellte Molekülstruktur. Setzt man die Kom-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten. NMR-Spektren von Lösungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen bei 200.13 MHz (<sup>1</sup>H), 50.32 MHz (<sup>13</sup>C), 77.78 MHz (<sup>29</sup>Si) und 81.03 MHz (<sup>31</sup>P). Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

<p><b>2:</b> <sup>1</sup>H-NMR: δ = -0.28 (s, HC(Si...)), 0.37 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.07 (s, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, H<sub>2</sub><sub>tol</sub>), 7.10 (d, H<sub>3</sub><sub>tol</sub>); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 3.8 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 9.9 (HC(Si...)), 20.8 (4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 123.1, 130.3, 133.4, 148.1 (C2, C4, C3, C1 Toly); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 6.5</p> <p><b>3:</b> <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.41 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.70 (s, CH<sub>3</sub>-C), 3.10 (s, CH<sub>2</sub>N), 4.59 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 2.2 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.7 (CH<sub>3</sub>-C), 49.5 (CH<sub>3</sub>-C), 60.5 (CH<sub>2</sub>N), 84.4 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 216.6 (CO); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 2.5; IR(Toluol): ν(CO) = 1968(s), 1916(s)</p> <p><b>4:</b> <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.40 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.72 (s, CH<sub>3</sub>-C), 3.14 (s, CH<sub>2</sub>N), 4.99 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 2.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.5 (CH<sub>3</sub>-C), 50.3 (CH<sub>3</sub>-C), 60.6 (CH<sub>2</sub>N), 87.2 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 205.6 (CO); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 1.9; IR(n-Hexan): ν(CO) = 1988(s), 1932(s)</p> <p><b>5:</b> <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.46 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.85 (s, CH<sub>3</sub>-C), 3.39 (s, CH<sub>2</sub>N), 6.96–7.09, 7.51–7.61 (m, Phenyl); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 1.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.4 (CH<sub>3</sub>-C), 50.2 (CH<sub>3</sub>-C), 61.5 (CH<sub>2</sub>N), 128.7, 130.1, 133.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12.5 Hz), 135.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 39.7 Hz) (C3, C4, C2, C1 Phenyl), 206.6 (CO); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 2.6; <sup>31</sup>P-NMR: δ = 56.0; IR(n-Hexan): ν(CO) = 1930(vs)</p> <p><b>6:</b> <sup>1</sup>H-NMR: δ = -0.78 (s, HC(Si...)), 0.33 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.21 (s, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.55 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, H<sub>2</sub><sub>tol</sub>), 7.56 (d, H<sub>3</sub><sub>tol</sub>); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 4.0 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.7 (HC(Si...)), 21.0 (4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 85.3 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 126.4, 130.3, 132.2, 150.8 (C2, C4, C3, C1 Toly), 213.2 (CO); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 2.0; IR(Benzol): ν(CO) = 1975(s), 1928(s)</p> <p><b>7:</b> <sup>1</sup>H-NMR: δ = -0.68 (s, HC(Si...)), 0.36 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.20 (s, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.07 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, H<sub>2</sub><sub>tol</sub>), 7.52 (d, H<sub>3</sub><sub>tol</sub>); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 4.0 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.1 (HC(Si...)), 20.9 (4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 87.6 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 126.1, 130.0, 132.2, 149.5 (C2, C4, C3, C1 Toly), 202.8 (CO); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 2.6; IR(KBr): ν(CO) = 1990(s), 1932(s)</p> <p><b>8:</b> <sup>1</sup>H-NMR: δ = -0.53 (s, HC(Si...)), 0.43 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.28 (s, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.69–6.99 (m, Phenyl), 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, H<sub>2</sub><sub>tol</sub>), 7.61 (d, H<sub>3</sub><sub>tol</sub>); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 4.2 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 8.6 (HC(Si...)), 21.1 (4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 125.7, 129.4, 132.0, 150.5 (C2, C4, C3, C1 Toly), 129.3, 129.8, 133.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12.5 Hz), 134.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 40.0 Hz) (C4, C3, C2, C1, Phenyl), 205.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 16.4 Hz, CO); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 3.8; <sup>31</sup>P-NMR: δ = 56.7; IR(Benzol): ν(CO) = 2003(w), 1938(vs)</p>	
--	--

plexe **1**<sup>[6a]</sup> und **2** nach Schema 1 mit Carbonylmetallat-Derivaten um, so erhält man in einer Kupplungsreaktion die heteronuclearen Zweikernkomplexe **3–5** bzw. **6–8**. Die Ti-Fe-Spezies **3** und **6** sind die ersten Koordinationsverbindungen mit einer unverbrückten Ti-Fe-Bindung, die in Lösung bei Raumtemperatur stabil sind. Auch sind sie relativ inert gegenüber schwachen Nucleophilen, sofern sie nicht photochemisch oder thermisch aktiviert werden<sup>[8]</sup>.



Schema 1. Kondensation von **1** (Typ **A**) und von **2** (Typ **B**) mit Carbonylmetallaten der späten Übergangsmetalle.

Die Existenz von Ti-M-Bindungen in **3–8** wurde zunächst aus den IR-Spektren geschlossen. Die ν(CO)-Banden der Zweikernkomplexe treten bei höheren Wellenzahlen als die der Carbonylmetallat-Derivate auf<sup>[8,9]</sup>, wie dies bei der Bildung von Metall-Metall-Bindungen auch zu erwarten wäre (Tabelle 1). Die Abwesenheit von ν(CO)-Absorptionen, die auf verbrückende Carbonyl- oder auch „Isocarbonyl“-Liganden zurückzuführen wären, belegt die in Schema 1 dargestellten Strukturtypen. Aus der effektiven dreizähligen Symmetrie der Titanamidfragmente, die sich im Signalmuster der bei Raumtemperatur aufgenommenen NMR-Spektren widerspiegelt, folgt die freie Drehbarkeit um die Ti-M-Bindungen. Bei Lösungen von **3**, **4**, **6** und **7** in [D<sub>8</sub>]Toluol wird unterhalb von 190 K eine Austauschverbreiterung der Amidoligandenresonanzen beobachtet. Das Regime der Tieftemperaturgrenzspektren wurde jedoch in keinem Fall erreicht.

Einkristallröntgenstrukturanalysen von **3** und **4**<sup>[10]</sup> ergaben, daß sich die Verbindungen signifikant in ihrer Packung im Fest-

körper und daher auch in ihrer Raumgruppensymmetrie unterscheiden, daß ihre Molekülstrukturen jedoch sehr ähnlich sind (Abb. 2). Zentrale Baueinheit ist die freie Ti-M-Bindung ( $M = \text{Fe, Ru}$ ), die sowohl durch den tripodalen Amidoliganden am Titan als auch durch die Liganden am späten Übergangsmetall wirksam abgeschirmt wird. Der mittlere Ti-Fe-Abstand von 2.433 Å in **3** und der Ti-Ru-Abstand von 2.527(1) Å in **4** sind erheblich kürzer als die entsprechenden Bindungen in  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MTi}(\text{NMe}_2)_3]$  [ $M = \text{Fe}$ ,  $d_{\text{av}}(\text{Ti-Fe})$ : 2.568 Å<sup>[4b]</sup>,  $M = \text{Ru}$ ,  $d(\text{Ti-Ru})$ : 2.663(1) Å<sup>[11a]</sup>] und  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RuTi}(\text{NMe}_2)(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)]$  [ $d(\text{Ti-Ru})$ : 2.573(1) Å<sup>[11b]</sup>]. Die Ti-Fe-Bindung in **3** ist die bis dato kürzeste, unverbrückte Übergangsmetall-Metall-Einfachbindung<sup>[12]</sup>. Dies ist sowohl als Folge der hohen Bindungspolarität als auch der geringen sterischen Hinderung der beiden Molekülteile anzusehen<sup>[13]</sup>.

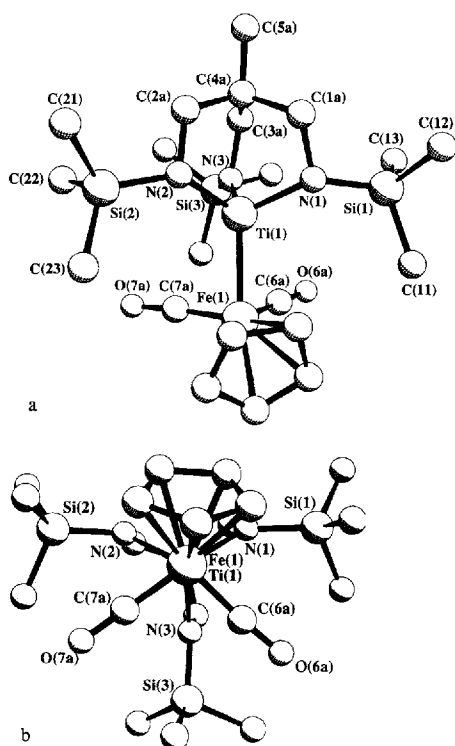


Abb. 2. a) Molekülstruktur von **3**; b) Blick entlang der Fe-Ti-Bindungsachse in **3**. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit: Ti-Fe 2.433(5), Fe-C6 1.73(2), Fe-C7 1.68(2), Ti-N1 1.90(2), Ti-N2 1.88(2), Ti-N3 1.89(2); Ti-Fe-C6 81.3(8), Ti-Fe-C7 83.8(8), C6-Fe-C7 96(1), Fe-Ti-N1 114.1(5), Fe-Ti-N2 116.1(5), Fe-Ti-N3 117.3(6). Die entsprechenden Strukturparameter von **4**, welches eine ähnliche Molekülstruktur hat (aber nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit): Ti-Ru 2.527(1), Ru-C6 1.840(9), Ru-C7 1.835(9), Ti-N1 1.907(5), Ti-N2 1.905(6), Ti-N3 1.907(6); Ti-Ru-C6 79.6(3), Ti-Ru-C7 81.9(3), C6-Ru-C7 93.1(4), Ru-Ti-N1 118.1(2), Ru-Ti-N2 115.3(2), Ru-Ti-N3 113.1(2).

Die annähernd linearen Carbonylliganden sind merklich zu den Ti-Atomen hin geneigt [mittlerer Winkel Ti-Fe-CO: 82.5° (**3**); mittlerer Winkel Ti-Ru-CO: 80.8° (**4**); der Ti...CO-Abstand von ca. 2.8 Å in beiden Verbindungen ist aber unvereinbar mit einer halbverbrückenden („semi-bridging“) Stellung<sup>[14]</sup> der CO-Liganden und deutet darauf hin, daß ihre Anordnung im wesentlichen vom sterischen Anspruch der sperrigen Cyclopentadienylgruppen bestimmt wird. Die Abstoßung zwischen den Cp-Liganden und den sehr großen, N-gebundenen Me<sub>3</sub>Si-Gruppen auf der anderen Seite der Metall-Metall-Bindung in beiden Komplexen bewirkt ein Auseinanderbiegen der Silyl-

gruppen und damit den Bruch der ansonsten dreizähligen Symmetrie dieses Komplexfragments (siehe Abb. 2b). Der Triamidoligand ist aber hinreichend flexibel, um diese Verzerrung abzufangen, ohne daß der Komplex dabei signifikant destabilisiert wird.

Zur Sicherung der wesentlichen Strukturmerkmale der sich von **2** herleitenden heteronuclearen Zweikernkomplexe wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **7** durchgeführt (Abb. 3)<sup>[15]</sup>.

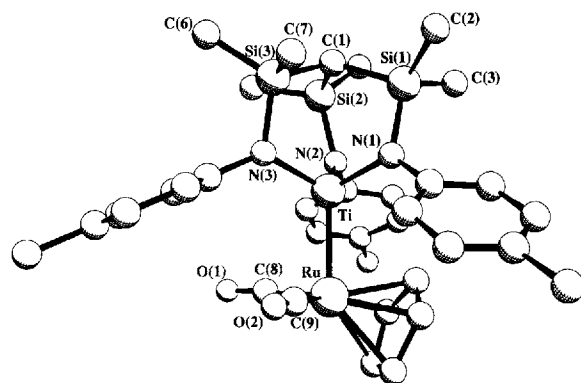


Abb. 3. Molekülstruktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-Ru 2.503(4), Ru-C8 1.81(2), Ru-C9 1.80(2), Ti-N1 1.93(1), Ti-N2 1.90(1), Ti-N3 1.90(1); Ti-Ru-C8 87.8(7), Ti-Ru-C9 88.4(8), C8-Ru-C9 91.2(8), Ru-Ti-N1 113.9(4), Ru-Ti-N2 112.7(5), Ru-Ti-N3 117.7(5).

Besonders auffallend ist die lampenschirmartige Anordnung des tripodalen Amids, in dem die Tolygruppen fast orthogonal zu den durch die Ti-, N- und Si-Atome definierten Radialebenen ausgerichtet sind<sup>[16]</sup>. Daß diese Konformation auch für die Struktur von **7** in Lösung bestimmend ist, läßt sich aus der Hochfeldverschiebung der Cp-Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum schließen ( $\delta = 4.07$  im Vergleich zu 4.99 in **4**). Die Ti-Ru-Bindung ist daher in **7** sterisch weniger abgeschirmt als in **4**, was der Grund für eine noch weitergehende Metall-Metall-Bindungsverkürzung sein mag [ $d(\text{Ti-Ru}) = 2.503(4)$  Å]. Alle weiteren mit der Metall-Metall-Bindung zusammenhängenden Strukturmerkmale ähneln denen von **3** und **4**. Aufgrund der weitgehenden Übereinstimmung der NMR-Daten von **6** und **7** sowie der völligen Analogie der IR-Spektren kann für die entsprechende Ti-Fe-Verbindung **6** eine im wesentlichen gleiche Struktur angenommen werden.

Die allgemeine Anwendbarkeit des Konzepts der Stabilisierung von Ti-M-Bindungen durch Einsatz von Ti-Komplexfragmenten mit mehrzähligen Amidoliganden wurde durch die Synthese der Ti-Co-Komplexe **5** und **8** gezeigt. Stabile Zweikernverbindungen dieser Art waren bis vor kurzem unbekannt<sup>[17]</sup>, vermutlich aufgrund ihrer thermischen Labilität. Sowohl **5** als auch **8** können dagegen problemlos in Lösung gehandhabt werden und sind bei Raumtemperatur hinreichend stabil für eine systematische Untersuchung ihrer Reaktivität<sup>[18]</sup>. Zusammenfassend läßt sich daher sagen, daß der Einsatz von Komplexen des Typs **A** und **B** der Schlüssel zum Erfolg bei der Entwicklung einer allgemeinen Strategie zur Synthese stabiler Ti-M-Zweikernkomplexe ist.

#### Experimentelles

**2**: Eine auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 2.41 g (4.72 mmol)  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  [**5b**] in 30 mL Pentan und 2 mL Diethylether wurde mit

5.72 mL einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Die dabei entstandene Lithiumamidsuspension wurde auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach Zusatz von 2.69 g (5.25 mmol) festem  $[\text{TiBr}_4(\text{thf})_2]$  wurde das Gemisch innerhalb von 20 h auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des Rückstands mit 20 mL Toluol und Filtration wurde ein tief rotes Filtrat erhalten, welches auf 10 mL eingengt und bei  $-40^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation von **2** aufbewahrt wurde. Ausbeute: 1.65 g (55%).

**3–8:** 1 mmol festes Carbonylmetallsalz wurde zu einer auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 458 mg (1 mmol) **1** oder 631 mg (1 mmol) **2** in 30 mL Toluol gegeben und das Reaktionsgemisch innerhalb von 20 h auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des Rückstands mit 20 mL Pentan und Filtration wurden gelb-orange Filtrate erhalten. Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit kaltem Pentan ergaben **3–8** als mikrokristalline Feststoffe. Ausbeuten: **3**: 59 %, **4**: 68 %, **5**: 48 %, **6**: 61 %, **7**: 73 %, **8**: 39 %. Für die Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen von Lösungen der Verbindungen in Toluol erhalten.

Eingegangen am 13. Oktober 1993 [Z 6414]

- [1] W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4628; A. A. Naini, W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *ibid.* **1991**, 30, 5009; J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 483.
- [2] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, 11, 1452; C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1501; C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *ibid.* **1993**, 105, 758 bzw. **1993**, 32, 756.
- [3] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 41.
- [4] a) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 205, zit. Lit.; b) W. J. Sartain, J. P. Selegue, *Organometallics* **1987**, 6, 1812.
- [5] a) L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489; b) L. H. Gade, C. Becker, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2308.
- [6] a) S. Friedrich, L. H. Gade, A. J. Edwards, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1797; b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2861.
- [7] Bürger et al. berichteten von dem vergeblichen Versuch, in situ lithiiertes  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{NHMe})_3$  an Titan(IV)-Zentren zu koordinieren: a) H. Bürger, R. Mellies, K. Wiegell, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 142, 55. Wir erhielten hingegen mit arylsubstituierten Aminen dieses Typs stabile Titankomplexe: b) H. Memmler, L. H. Gade, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [8] Der einzige bisher bekannte Komplex dieses Typs,  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeTi}(\text{NMe}_2)_3]$  [4b], zersetzt sich nach Selegue et al. rasch in Lösung bei Raumtemperatur [4b]. Casey et al. berichten über die Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{OrBu}$ ) und von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ , das sich oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  in Lösung zersetzt: C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 665; *Organometallics* **1984**, 3, 504.
- [9] M. Brookhart, W. B. Studabaker, R. Husk, *Organometallics* **1987**, 6, 1141.
- [10] Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** waren nur äußerst schwierig zu erhalten und beugten relativ schwach. Dabei resultieren die relativ hohen Standardabweichungen aller Strukturparameter. Dennoch sind die wesentlichen strukturellen Details gut gesichert. Kristalldaten von **3**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}_3\text{TiFe}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 15.496(3)$ ,  $b = 12.983(3)$ ,  $c = 29.219(3)$  Å,  $\beta = 104.518(2)^\circ$ ,  $M = 555.57$ ,  $V = 5690.71$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.297$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2352$ ,  $R = 0.0699/R_w = 0.0709$  für 2101 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I/\sigma(I) > 3.0$  [ $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 9.1$  cm<sup>-1</sup>]. – Kristalldaten von **4**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}_3\text{TiRu}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.977(3)$ ,  $b = 12.084(3)$ ,  $c = 18.217(3)$  Å,  $\beta = 91.33(2)^\circ$ ,  $M = 600.73$ ,  $V = 2855.91$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.397$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1248$ ,  $R = 0.0484/R_w = 0.0518$  für 2903 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I/\sigma(I) > 3.0$  [ $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 9.0$  cm<sup>-1</sup>].
- [11] a) W. S. Sartain, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5818; b) *Organometallics* **1989**, 8, 2153.
- [12] Cambridge Structural Database, Cambridge University, **1993**.
- [13] Ob bei diesen Ti-M-Komplexen zusätzlich eine d<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Rückbildung auftritt, wie dies Wolczanski et al. für den ligandverbrückten Zr-Rh-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\mu\text{-OCH}_2\text{Ph}_2\text{P}_2\text{RhMe}_2)]$  [ $d(\text{Zr}-\text{Rh}) = 2.444(1)$  Å] postulierten, bleibt zukünftigen theoretischen Studien vorbehalten: G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Párkányi, M. C. Zonneville, *Organometallics* **1988**, 7, 1967.
- [14] Siehe z.B.: F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, 21, 1; F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1233; W. I. Bailey, D. M. Collins, F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 135, C53.
- [15] Kristalldaten von **7**:  $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_5\text{Si}_3\text{TiRu}$ , monoklin, Raumgruppe  $I2/c$ ,  $a = 24.473(3)$ ,  $b = 15.417(3)$ ,  $c = 20.783(4)$  Å,  $\beta = 104.20(2)^\circ$ ,  $M = 772.92$ ,  $V = 7601.84$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.351$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 3200$ ,  $R = 0.0663/R_w = 0.0667$  für 1904 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I/\sigma(I) > 3.0$  [ $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.9$  cm<sup>-1</sup>]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[16] Eine vorläufige Kristallstrukturanalyse der sterisch weniger überfrachteten Vorläuferverbindung **2** hat eine ähnliche Anordnung der Tolygruppen gezeigt [7b]. Diese ist daher sicherlich nicht allein durch die sterische Wechselwirkung mit dem Ru-Fragment zu interpretieren.

[17] D. Selent, R. Beckhaus, J. Pickardt, *Organometallics* **1993**, *12*, 2857. Die einzige weitere strukturell charakterisierte Verbindung mit einer unverbrückten Ti-Co-Bindung beschreiben: G. Schmid, B. Stutte, R. Boese, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1239.

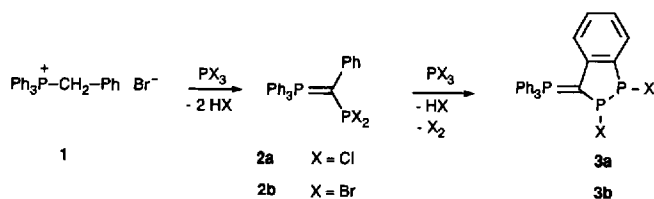
[18] Rührt man Lösungen von **5** oder **8** in Benzol *mehrere Tage* bei Raumtemperatur, so ist langsame Zersetzung zu beobachten, wobei  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$  ausfällt.

### 3-Phosphonio-1,2-diphosphaindenide und die elektrophile Substitution von C-Phenyl-substituierten Yliden\*\*

Georg Jochem, Alfred Schmidpeter\*,  
Martina Thomann und Heinrich Nöth

Ein C-Phenyl-substituiertes Phosphoniumylid  $R_3P=CR-Ph$  kann auch als Ylid-substituiertes Benzol aufgefaßt werden. In Lehrbüchern fehlen Ylidreste zwar auf der Liste der die elektrophile aromatische Substitution beeinflussenden Substituenten, zweifellos sollten sie diese aber beschleunigen und in *o,p*-Stellung lenken. Tatsächlich ergeben CNDO-Berechnungen entsprechender Verbindungen, in Übereinstimmung mit deren Photoelektronenspektren, eine starke Störung des Benzol- $\pi$ -Elektronensystems durch einen Ylid-Substituenten, und die Hochfeldverschiebungen der  $^{13}C$ -NMR-Signale im Vergleich zu denen von Benzol bestätigen den berechneten Ladungstransfer vom Ylidkohlenstoff auf die Kohlenstoffatome in *o,p*-Stellung<sup>[1]</sup>. Erstaunlicherweise ist unseres Wissens jedoch noch keine elektrophile Substitution am C-Phenylring eines Ylids bekannt. Bei der Darstellung von C-Chlorphosphino- und C-Bromphosphino-Yliden<sup>[2]</sup> sind wir nun auf eine überraschende Sekundärreaktion gestoßen, die eine solche Substitution beinhaltet. Die zur Aufklärung des Reaktionswegs durchgeführten Modellreaktionen erbrachten weitere Beispiele.

Die Umsetzung von Benzyltriphenylphosphoniumbromid **1** mit Phosphortrichlorid oder -tribromid und Triethylamin liefert die C-Dihalogenphosphino-C-phenyl-Ylide **2**<sup>[2]</sup>. Daneben be-



obachtet man in beiden Fällen die Bildung eines weiteren Produkts, das im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch sein ABC-Spinsystem auffällt und als 1,2-Dihalogen-3-triphenylphosphoran-

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Jochem, Dr. M. Thomann,  
Prof. Dr. H. Nöth  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/5902-578

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. Karaghiosoff danken wir für die Aufnahme von 2D-NMR-Spektren, die für die Strukturaufklärung von **10b** wesentlich waren.