

Tabelle 1. Ergebnisse der O-Glycosidsynthesen.

Nr.	Glycosyl-donor	Glycosyl-acceptor	Lösungs-mittel	Ausbeute [%] [a]	Anomerenver-hältnis ($\alpha:\beta$) [b]
1	1 (X = Br)	8	Et ₂ O [c]	61	1:1
2	2	10	Et ₂ O [c]	63	2:1
3	3	10	Et ₂ O	79	1:1
4	3	9	Et ₂ O	63	1:1
5	3	11	Et ₂ O	56	1:1
6	3	12	Et ₂ O	50	1:1
7	3	14	Et ₂ O	45	1:1
8	4	8	CH ₃ CN	95	1:2
9	4	8	CH ₂ Cl ₂	96	1:1
10	4	11	Et ₂ O	65	1:1
11	4	12	CH ₂ Cl ₂	58	4:1
12	4	14	Et ₂ O	47	2:1
13	4	16	CH ₂ Cl ₂	42	2.3:1
14	7	15	CH ₂ Cl ₂	48	5:1
15	5	8	CH ₂ Cl ₂	47	1:4
16	5	10	CH ₂ Cl ₂	36	1:7
17	5	13	CH ₂ Cl ₂	42	1:2
18	6	8	CH ₂ Cl ₂	68	nur β
19	6	13	CHCl ₃	56	nur β
20	6	14	CHCl ₃	54	nur β

[a] Bezogen auf chromatographisch gereinigtes Glycosid 17. Alle Glycoside 17 wurden 250- oder 400-MHz-¹H-NMR-spektroskopisch (jeweils in CDCl₃) identifiziert. [b] Bestimmt durch Integration der zugehörigen Signale in den ¹H-NMR-Spektren der Anomerengemische oder durch HPLC. [c] 1 Äquiv. CsF wurde zusätzlich als Säurefänger zugegeben.

Berücksichtigt man, daß unter diesen milden Bedingungen die Glycosyldonoren, z.B. durch Bildung besserer Abgangsgruppen am anomeren Zentrum, nicht zusätzlich aktiviert werden und beide Reaktanden stets äquimolar eingesetzt werden, sind die Ausbeuten an 17 zufriedenstellend bis hoch. Als benzylgeschützte Glycosyldonoren können z.B. die Halogenide 1 verwendet werden. Höhere Ausbeuten werden allerdings mit dem Trichloracetimidaten 3 und 4 erzielt. Überraschend ist insbesondere, daß auch das ansonsten nur durch starke Lewis-Säuren, wie BF₃ · OEt₂, zu aktivierende Glycosylfluorid 2 und der Alkohol 10 in hoher Ausbeute zum O-Glycosid reagieren (Tabelle 1, Nr. 2). Mit dem α -konfigurierten Trichloracetimidat 3 werden die gewünschten Glycoside als 1:1-Gemische der beiden Anomere (Tabelle 1, Nr. 3–7) und mit dem β -Imidat 4 sowie dem β -konfigurierten Glycosyldonor 7 in der Regel bevorzugt die α -Glycoside gebildet (Tabelle 1, Nr. 9–14). Deutliche Überschüsse an β -17 konnten mit dem benzylgeschützten α -Diphenylphosphat 5 erzielt werden (Tabelle 1, Nr. 15–17). Die Lösungsmittel Ether, CH₂Cl₂ und CHCl₃ beeinflussen weder die Höhe noch die Art des Anomerenverhältnisses. Wird das β -Trichloracetimidat 4 jedoch in dem Glycosyl-Kationen stabilisierenden Lösungsmittel CH₃CN^[13] mit 8 umgesetzt, so entsteht anders als in CH₂Cl₂ das β -Anomer im Überschuß (Tabelle 1, Nr. 8, 9). Mit dem Trichloracetimidat- oder dem Diphenylphosphatrest als Austrittsgruppe am anomeren Zentrum des Glycosyldonors in Gegenwart von nicht zur Nachbargruppenbeteiligung befähigten Benzylschutzgruppen kann also die Stereoselektion bei der Synthese der O-Glycoside 17 gezielt in beide Richtungen gelenkt werden. Die Pivalinsäureester in 6 beteiligen sich hingegen anchimer an der Glycosylierung, so daß, wie erwartet, mit diesem Glycosylphosphat ausschließlich β -Glycoside gebildet werden (Tabelle 1, Nr. 18–20).

Durch die in Schema 1 und Tabelle 1 vorgestellten Beispiele wird deutlich, daß mit der von uns entwickelten Methode unter milden, schonenden Bedingungen und ohne zusätzliche Promotoren nicht nur Glycoside von einfachen aliphatischen und aromatischen Alkoholen gebildet werden können, sondern daß auch Hydroxyaminosäuren und Steroide glycosyliert und Di-

saccharide erfolgreich synthetisiert werden können. Die Methode ist darüber hinaus für den Aufbau größerer Glykokonjugate geeignet, wie die erfolgreiche Kupplung von 4 mit dem Disaccharid 16 belegt, bei der das gewünschte Trisaccharid mit zufriedenstellendem Ergebnis erhalten wurde (Tabelle 1, Nr. 13).

Eingegangen am 11. Mai 1994 [Z 6923]

- [1] Übersichten: a) L. A. Lasky, *Science* **1992**, 258, 964; b) S. Hakomori, *Adv. Cancer Res.* **1989**, 52, 257; c) T. Feizi, *Nature* **1985**, 314, 53; d) J. C. Paulson in *The Receptors*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Conn), Academic Press, New York, **1985**, S. 131.
- [2] Übersicht: J. H. Musser, *Annu. Rep. Med. Chem.* **1992**, 27, 301.
- [3] H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 155.
- [4] Kurzübersicht: H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39, 675.
- [5] Übersicht: R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 212.
- [6] a) P. Fügedi, P. J. Garegg, H. Lönn, T. Norberg, *Glycoconjugate J.* **1987**, 4, 97; b) Übersicht über neuere Methoden der Glycosidsynthese: K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1503.
- [7] R. D. Groneberg, T. Miyazaki, N. A. Stylianides, T. J. Schulze, W. Stahl, E. P. Schreiner, T. Suzuki, Y. Iwabuchi, A. L. Smith, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7593.
- [8] Siehe H. Kunz, C. Unverzagt, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1697.
- [9] Übersichten: a) P. A. Grecco, *Aldrichimica Acta* **1991**, 24, 59; b) H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1306.
- [10] a) R. R. Schmidt, J. Michel, M. Roos, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1343; b) R. R. Schmidt, M. Stumpf, *ibid.* **1983**, 1249.
- [11] R. R. Schmidt, M. Stumpf, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 680.
- [12] 7 wurde analog zur Herstellung von 4 [10] aus dem entsprechenden in der 1-Stellung deblockierten Kohlenhydrat mit Trichloracetonitril in Gegenwart von K₂CO₃ synthetisiert: farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = -7$ (*c* = 1.5 in CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 5.93$ (d, ³J(1-H, 2-H) = 7.7 Hz, 1H; 1-H). 6 wurde analog zur Herstellung des Diphenylphosphats 5 [11] aus dem entsprechenden α -konfigurierten Trichloracetimidat mit Diphenylphosphat erhalten; Schmp. 74 °C; $[\alpha]_D^{20} = 8.1$ (*c* = 1 in CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 5.38$ (dd, ³J(1-H, 2-H) = 7.9 Hz, ²J(1-H, P) = 6.7 Hz; 1H; 1-H).
- [13] R. R. Schmidt, M. Behrend, A. Toepfer, *Synlett* **1990**, 694.

Zweifach verbrückte *rac*-Metallocene von Zirconium und Hafnium**

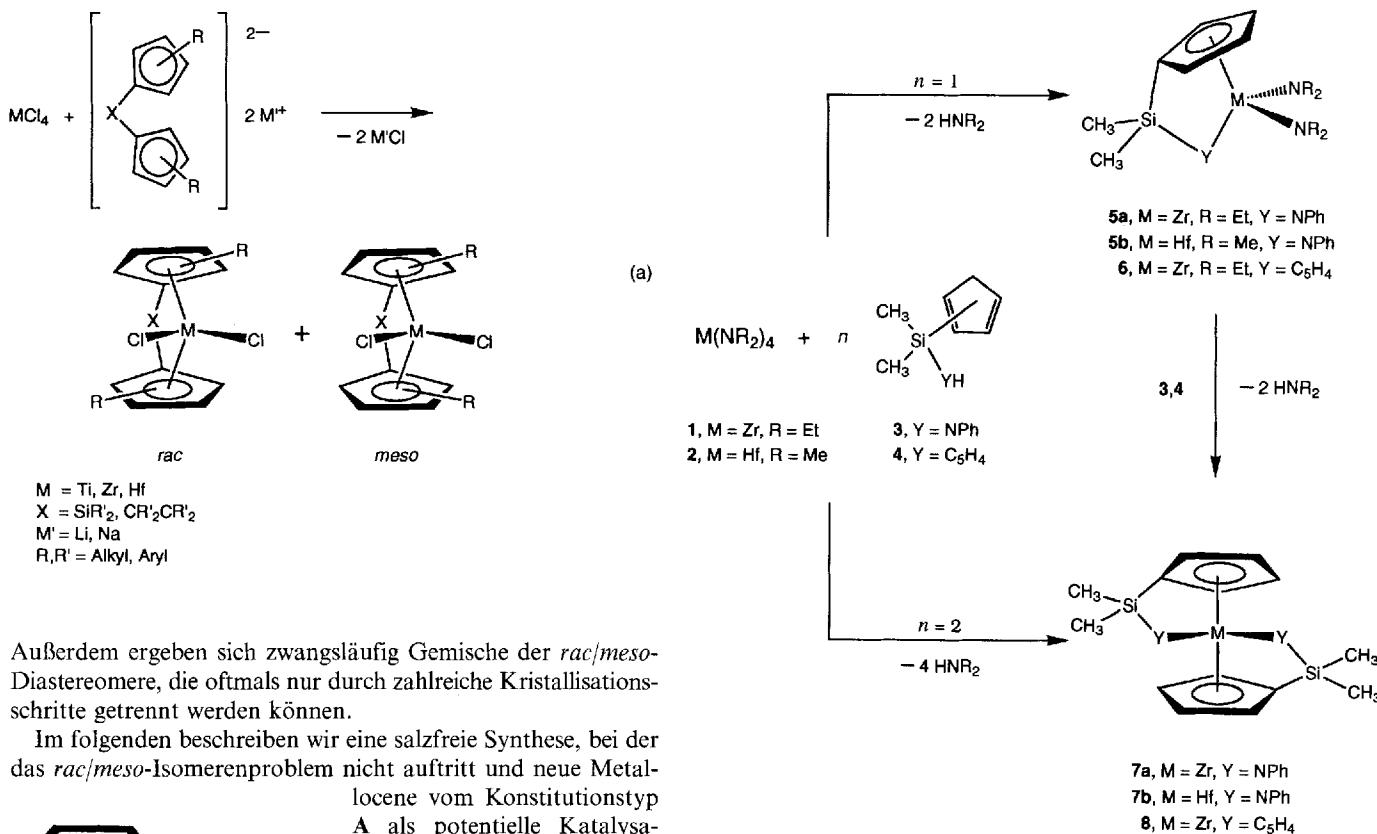
Wolfgang A. Herrmann*, Marcus J. A. Morawietz und Thomas Priermeier

Professor Wolfgang Hilger zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung der stereospezifischen Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocen-Katalysatoren^[1] konzentriert sich das Interesse auf die Optimierung der Katalyseigenschaften durch Substituentenvariation^[2]. Erst neuerdings wird auch die *rac/meso*-Problematik bei der Synthese der *ansa*-Metallocene stärker beachtet^[3], jedoch halten alle Konzepte an der klassischen Route fest [Gl. (a)]. Nachteilig sind hierbei die erforderliche Salzabtrennung und die meist mäßigen Ausbeuten.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priermeier
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für M. J. A. M.) und von der Hoechst AG (Zentralforschung) gefördert.



Außerdem ergeben sich zwangsläufig Gemische der *rac/meso*-Diastereomere, die oftmals nur durch zahlreiche Kristallisationsschritte getrennt werden können.

Im folgenden beschreiben wir eine salzfreie Synthese, bei der das *rac/meso*-Isomerenproblem nicht auftritt und neue Metallocene vom Konstitutionstyp A als potentielle Katalysatoren einfach und universell hergestellt werden können. Das Konzept basiert auf der Umsetzung homoleptischer Metallamide $M(NR_2)_4$ mit funktionalisierten Cyclopentadienien.

Setzt man die Zirconium- und Hafniumtetraamide **1** bzw. **2** mit einem Äquivalent Cyclopentadienyldimethyl(*N*-phenylamino)silan **3**^[4] oder Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan **4**^[5a] in Toluol um, werden zwei Amidreste substituiert (Ausbeute >98 %, Schema 1).

Die hydrolyseempfindlichen Produkte **5** und **6** sind in organischen halogenfreien Solventien sehr gut löslich. Die Komplexe **5** sind Öle, **6** ist ein gelber, aus *n*-Hexan umkristallisierbarer Feststoff. Wie die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren zeigen, weist **6** eine Spiegelebene auf.

Der erschöpfende Austausch der Amidreste lässt sich entweder durch Umsetzung von **5** und **6** mit den Liganden **3** bzw. **4** oder durch quantitative Substitution direkt aus den Tetraamiden **1** und **2** erreichen (Schema 1)^[6a]. Die *rac*-Konfiguration der zweifach amidverbrückten Metallocene **7** wurde ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Metallocene **7** sind hydrolyseempfindliche Feststoffe, die aus apolaren Solventien kristallisiert werden können. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt prinzipiell die in Lösung festgestellte C_2 -Symmetrie, allerdings ist der Komplex im Kristall infolge von Packungseffekten geringfügig verzerrt (Abb. 1)^[6b,c].

Es fällt auf, daß die doppelte Verbrückung und die sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten keine wesentlichen Gerüstverzerrungen nach sich ziehen, so daß die Metallocene **7** die gleichen charakteristischen Merkmale wie herkömmliche Metallocene, z. B. $[(C_5H_5)_2ZrCl_2]$ und $[Me_2Si(C_5H_4)_2ZrCl_2]$, aufweisen. Der Abstand zwischen dem Metall-Ion und dem Zentrum (Z) des Cyclopentadienylrings beträgt in **7a** 221 bzw. 222 pm, liegt also im typischen Bereich für einen Zr-Z-Ab-

Schema 1. Synthese der Metallocene **5–8**.

stand^[5b,c]. Die Ähnlichkeit wird auch durch den Winkel Z-Zr-Z' mit 133.0° unterstrichen, der üblicherweise zwischen 125.4 und 128.3° liegt^[5b,c].

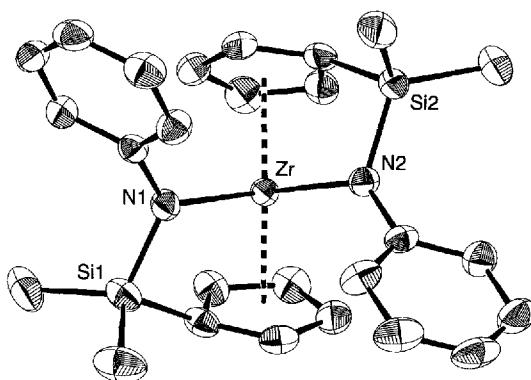


Abb. 1. Molekülstruktur von **7a** im Kristall (PLATON-Darstellung). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Zr-Z1 220.7, Zr-Z2 221.7, Zr-N1 213.7(2), Zr-N2 212.7(2); Z1-Zr-Z2 133.0, N1-Zr-N2 106.48(8). Z1: Zentrum des Cyclopentadienylrings C11, C12, C13, C14, C15; Z2: Zentrum des Cyclopentadienylrings C31, C32, C33, C34, C35.

Der Bis(cyclopentadienyl)-Ligand **4** kann wie **3** entweder zwei oder vier Amidreste von **1** substituieren. Bei vollständigem Liganden austausch erhält man **8** nach Sublimation nahezu quantitativ. Wie die Komplexe $[M(C_5H_5)_4]$ ^[7] von Titan, Zirconium und Hafnium weist das *ansa*-Analogon **8** in Lösung eine dynamische Struktur auf. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren täuschen eine vierfache η^5 -Koordination vor. Die AA'BB'-Aufspaltung für monosubstituierte Cyclopentadienylringe und das

Singulett für die CH_3 -Brückenprotonen bleiben bis 163 K unverändert. Komplex **8** ist im Kristall nicht wie $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_4]^{[7b]}$ (η^5)₃:(η^1)-, sondern wie $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_4]^{[8a]}$ und $[\text{Hf}(\text{C}_5\text{H}_5)_4]^{[8b]}$ (η^5)₂:(η^1)₂-koordiniert (Abb. 2)^[19].

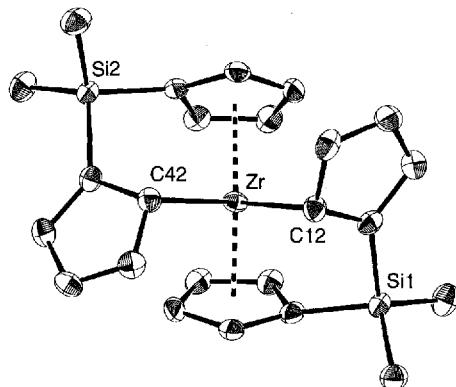


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall (PLATON-Darstellung). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Zr-Z1 220.2, Zr-Z2 219.5, Zr-C12 245.5(3), Zr-C42 246.3(2); Z1-Zr-Z2 129.6, C12-Zr-C42 82.74(9). Z1: Zentrum des Cyclopentadienylrings C21, C22, C23, C24, C25; Z2: Zentrum des Cyclopentadienylrings C31, C32, C33, C34, C35.

Dieses Koordinationsverhalten eines verbrückten Bis(cyclopentadienyl)-Liganden ist in der Metallocenchemie neu. Komplex **8** ist ein Modell für ein Intermediat, das bei der Metallocenbildung -isomerisierung diskutiert wird^[10]. Wie **7a** ist auch **8** im Kristall aufgrund von Packungseffekten nicht perfekt C_2 -symmetrisch. Die Zr- η^1 -C-Bindungen sind ungewöhnlich lang (245.5 bzw 246.3 pm). Der charakteristische Zr-Zr-Z'-Winkel beträgt 129.6°.

Nach unseren Ergebnissen ist die Umsetzung von homoleptischen Metallamiden mit nichtdeprotonierten zweizähnigen Cyclopentadien-Derivaten vorteilhaft zur Synthese von Metallocenen vom Typ A und eine aussichtsreiche Alternative zur klassischen Transmetallierung. Neben dem leichten Zugang zu *ansa*-Metallocenen werden durch diese Amidroute und unser Konzept der zweifachen Verbrückung neue Metallocene mit fixierter C_2 -Symmetrie selektiv zugänglich. Gegenüber den bisher praktizierten Synthesen von *rac*-Metallocen-Komplexen weist das Konzept wesentliche Vorteile auf: a) hohe Stereoselektivität, d.h. keine *rac/meso*-Trennung; b) quantitative Produktausbeute; c) einfache Vorstufen und Liganden, die nach gängigen Verfahren in wenigen Stufen zugänglich sind; d) Einsparung eines Syntheseschrittes, da eine vorgesetzte Deprotonierung des Liganden nicht erforderlich ist. Die Komplexe **7** sind Katalysatoren für die Ethylen- und Propylen-Polymerisation, wenn sie mit Methylalumoxan (MAO) als Aktivator eingesetzt werden^[11].

Mit dieser neuen Methode können auch alkoholatfunktionalisierte π -Liganden eingeführt werden, wie am Beispiel von **9** gezeigt ist: Diese Verbindung entsteht quantitativ aus dem

Komplex $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ und dem Liganden $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ unter Abspaltung von Dimethylamin, das wie in den anderen Fällen während der Produktbildung gasförmig entweicht [Gl. (b)]^[12].

Erweiterungen auf andere funktionalisierte π -Aren-Komplexe der frühen Übergangs- und Seltenerdmetalle sowie auf die Elemente der vierten Hauptgruppe erscheinen aussichtsreich^[13].

Experimentelles

5a: 569 mg (1.5 mmol) **1** und 323 mg (1.5 mmol) **3** werden in je 10 mL Toluol gelöst und die Lösungen bei -78°C vereinigt. Nach Erwärmen auf 25°C wird das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und **5a** als dunkelrotes Öl erhalten. Ausbeute 665 mg (99%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 0.55$ (s, 6 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.87 (t, 12 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.12 (dt, 4 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.27 (dt, 4 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 6.32 (t, 2 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.4$ Hz; C_5H_4), 6.41 (t, 2 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.4$ Hz; C_5H_4), 6.81 (t, 1 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz; p-H), 7.02 (d, 2 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz; o-H), 7.21 (t, 2 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz; m-H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (100.4 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 0.5$ (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 15.6 (s; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 43.5 (s; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 108.9 (s; C_5H_4), 115.1 (s; C_5H_4), 118.9 (s; o-C), 121.5 (s; C_5H_4), 124.3 (s; p-C), 129.2 (s; m-C), 155.3 (s; C_6H_5); $^{29}\text{Si-NMR}$ (DEPT, 79.5 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = -20.3$ (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3070 $\text{v}(\text{C}=\text{H})$, 3046 m sh ($\text{v}(\text{C}=\text{H})$), 2861 s ($\text{v}(\text{C}=\text{H})$), 997 s ($\text{v}_{\text{sym}}(\text{N}-\text{C}_2)$), 575 m ($\text{v}(\text{M}-\text{N})$); MS (CI): m/z (%): 448 (100) [M^+], 432 (13) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 376 (45) [$\text{M}^+ - \text{NEt}_2$], 303 (6) [$\text{M}^+ - \text{NEt}_2 - \text{HNEt}_2$], 216 (4) [$(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{H})^+$].

6: 376 mg (2 mmol) **4** und 759 mg (2 mmol) **1** werden jeweils in 10 mL Toluol gelöst und auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird der gelöste Ligand zugefügt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird 16 h gerüttelt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und **6** bleibt als analysenreiner gelber Feststoff zurück. Ausbeute 840 mg (99%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 30°C , TMS): $\delta = 0.40$ (s, 6 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (t, 12 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.17 (q, 8 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 5.77 (t, 4 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.4$ Hz; C_5H_4), 6.51 (t, 4 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.8$ Hz; C_5H_4); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (100.4 MHz, C_6D_6 , 30°C , TMS): $\delta = -5.1$ (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 14.7 (s; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 47.7 (s; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 109.8 (s; C_5H_4), 112.5 (s; C_5H_4), 117.3 (s; C_5H_4); $^{29}\text{Si-NMR}$ (DEPT, 79.5 MHz, C_6D_6 , 30°C , TMS): $\delta = -15.9$ (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); MS (CI): m/z (%): 420 (48) [M^+], 405 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 347 (100) [$\text{M}^+ - \text{HNEt}_2$], 276 (3) [$\text{M}^+ - \text{HNEt}_2 - \text{NEt}_2$]; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3010 w ($\text{v}(\text{C}=\text{H})$), 2960 vs ($\text{v}(\text{C}=\text{H})$), 1001 m ($\text{v}_{\text{sym}}(\text{N}-\text{C}_2)$, 566 m ($\text{v}(\text{M}-\text{N})$).

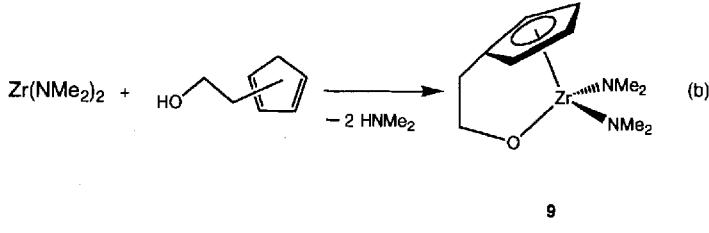
7a: 379 mg (1 mmol) **1** werden in 10 mL Toluol bei -78°C vorgelegt und 430 mg (2 mmol) **3** in 10 mL Toluol bei -50°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 25°C und dann 12 h auf 120°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, worauf **7a** als hellgelber Feststoff zurückbleibt. Ausbeute 0.512 g (99%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 0.37$, 0.45 (s, 6 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.65 (q, 2 H, $J(\text{H},\text{H}) = 2.4$ Hz; C_5H_4), 5.89 (q, 2 H, $J(\text{H},\text{H}) = 1.8$, 3.0 Hz; C_5H_4), 5.95 (q, 2 H, $J(\text{H},\text{H}) = 1.8$, 2.4, 3.1 Hz; C_5H_4), 6.17 (q, 2 H, $J(\text{H},\text{H}) = 1.8$, 3.1 Hz; C_5H_4), 6.89 (t, 1 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz; p-H), 6.96 (d, 2 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.9$ Hz; o-H), 7.20 (t, 2 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz; m-H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (100.4 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = -2.3$, 1.0, (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 112.3 (s; C_5H_4), 113.5 (s; C_5H_4), 113.6 (s; C_5H_4), 117.0 (s; C_5H_4), 118.7 (s; o-C), 121.3 (s; C_5H_4), 124.3 (s; p-C), 128.9 (s; m-C), 157.1 (s; C_5H_4); $^{29}\text{Si-NMR}$ (DEPT, 79.5 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = -20.5$ (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); MS (CI): m/z (%): 516 (100) [M^+], 501 (14) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 w, 3023 m, 2948 s, 1585 s, 1477 s, 1260 vs, 1252 s sh, 920 s, 816 vs.

8: 376 mg (2 mmol) **4** und 379 mg (1 mmol) **1** werden jeweils in 10 mL Toluol gelöst und auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird der gelöste Ligand zugefügt. Nach Erwärmung auf 25°C wird das Gemisch 16 h gerüttelt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelborange Rückstand im Hockvakuum sublimiert. Bei 70°C und $2 \cdot 10^{-4}$ Torr wird **8** als gelboranger Feststoff isoliert. Ausbeute 440 mg (95%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 30°C , TMS): $\delta = 0.37$ (s, 12 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.70 (t, 4 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.8$ Hz; C_5H_4), 5.86 (t, 4 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.4$ Hz; C_5H_4); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (100.4 MHz, C_6D_6 , 30°C , TMS): $\delta = -2.4$ (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 111.8 (s; C_5H_4), 118.0 (s; C_5H_4), 124.5 (s; C_5H_4); $^{29}\text{Si-NMR}$ (DEPT, 79.6 MHz, C_6D_6 , 30°C , TMS): $\delta = -17.6$ (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); MS (CI): m/z (%): 462 (100) [M^+], 186 (10) [$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$].

Analog wurden **5b** und **7b** hergestellt.

Eingegangen am 21. Mai 1994 [Z 6962]

[1] a) W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507–508; b) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255–6256.



- [2] a) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1536–1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1511–1512; b) W. A. Herrmann, W. Spaleck, J. Rohrmann, M. Antberg, A. Winter, P. Kiprof, J. Behm, *ibid.* **1992**, *104*, 1373–1376 bzw. **1992**, *32*, 1347–1350; c) W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, *13*, 954–963; d) H. H. Brintzinger, U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röll, S. Jüngling, R. Mühlaupt, F. Langhäuser, *ibid.* **1994**, *13*, 964–970.
- [3] a) R. L. Halterman, M. J. Burk, S. L. Colletti, *Organometallics* **1991**, *10*, 2998–3000; b) H. H. Brintzinger, M. E. Huttenloch, J. Diebold, A. M. Gilbert, T. J. Katz, *ibid.* **1992**, *11*, 3600–3607; c) J. E. Bercaw, E. B. Coughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7606–7607; d) B. Bosnich, W. W. Ellis, K. Hollis, W. Odenkirk, J. Whelan, R. Ostrander, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 4391–4401.
- [4] a) W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, im Druck; b) J. H. Teuben, A. K. Hughes, A. Meetsma, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936–1945.
- [5] a) K. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6050–6051; b) J. L. Petersen, C. S. Bajur, W. R. Tikkanen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2539–2546; c) T. S. Cameron, K. Prout, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees, *Acta Crystallogr. (Kopenhagen)* **1974**, *B30*, 2290–2304.
- [6] a) K. H. Thiele, U. Böhme berichteten kürzlich (*J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 39–41) von einem ähnlichen Zirconocen, das allerdings über die Transmetallierungsroute in nur 27% Ausbeute (bezogen auf den freien Liganden) hergestellt wurde; b) 7a kristallisiert aus n-Hexan bei –30 °C in der orthorhomischen Raumgruppe *Pca2* (Nr. 29) mit $a = 1350.4(2)$, $b = 1096.6(1)$, $c = 1695.5(2)$ pm, $Z = 4$, $V = 2511 \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber}} = 1.370$ g cm $^{-3}$, $\mu = 5.4$ cm $^{-1}$, $F(000) = 1072$; Mo $K\alpha$ -Strahlung, –50 °C; Enraf-Nonius-CAD4, ω -Scan, 5037 gemessene Reflexe, davon 4194 mit $I > 0$ zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch Patterson-Methoden, empirische Absorptionskorrektur, keine Zersetzungskorrektur. $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.0261$, $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.0241$, Restelektronendichte + 0.52/–0.74 e Å $^{-3}$; PLATON: "The EUCLID package": A. L. Spek in *Computational Crystallography* (Hrsg.: D. Sayre), Clarendon, Oxford, 1982, S. 528. c) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58376 angefordert werden.
- [7] a) F. A. Cotton, J. Takats, J. L. Calderon, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3587–3591; b) J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. V. Bynum, *ibid.* **1978**, *100*, 5238–5239, zit. Lit.
- [8] a) F. A. Cotton, J. L. Calderon, B. G. DeBoer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3592–3597; b) V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 333–334.
- [9] 8 kristallisiert aus n-Hexan bei –35 °C in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14) mit $a = 1027.1(1)$, $b = 1815.8(1)$, $c = 1150.4(1)$ pm, $\beta = 91.55(1)$ °, $Z = 4$, $V = 2145 \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber}} = 1.437$ g cm $^{-3}$, $\mu = 6.2$ cm $^{-1}$, $F(000) = 960$; Mo $K\alpha$ -Strahlung, –80 °C; Enraf-Nonius-CAD4, ω -Scan, 4139 gemessene Reflexe, davon 2919 mit $I > 2.5\sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch Patterson-Methoden, empirische Absorptionskorrektur, keine Zersetzungskorrektur. $R = 0.0266$, $R_w = 0.0228$, Restelektronendichte + 0.36/–0.27 e Å $^{-3}$. Siehe Lit. [6c].
- [10] H. H. Brintzinger, A. Reinmuth, E. Barsties, K. Evertz, H. Wiesenfeldt, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 359–370.
- [11] Bei der Wechselwirkung der Komplexe 7 mit MAO muß die *C₂*-Symmetrie nicht notwendig verlorengehen. Es ist nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand vielmehr damit zu rechnen, daß die Spaltung der M-N-Bindungen eine aktive, *rac*-Spezies liefert, in der sich die Amidrest am Aktivator befinden. Der Komplex 7 ist ein gutes Beispiel, um solche Möglichkeiten zu untersuchen. Auch ist es wegen der reaktiven (protolyzierbaren) M-N-Bindung in 7 möglich, daß der Katalysator auf Alumoxan-Oberflächen fixiert wird. Versuche hierzu sind im Gange.
- [12] C₅H₅CH₂CH₂OH wird durch Epoxidöffnung aus Ethylenoxid mit LiC₅H₅/BF₃·Et₂O in guten Ausbeuten hergestellt. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): $\delta = 2.54$ (t, 2H, ³J(H,H) = 7.2 Hz; CH₂CH₂OH), 2.80 (s, 2H, allyl. H), 3.60 (t, 2H, ³J(H,H) = 7.2 Hz; CH₂CH₂OH), 6.13, 6.18, 6.34 (m, 3H; vinyl. H); ¹³C{¹H}-NMR (100.4 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): $\delta = 33.6$, 43.1, 61.82 (s; aliphatic C), 127.8, 130.8, 132.1, 145.4 (s, olefin. C); GC-MS: *m/z* (%) : 110 (21) [M⁺], 79 (100) [M⁺–CH₂OH], 66 (20) [C₅H₅⁺]; IR (in Substanz): ν [cm $^{-1}$] = 3345 vs (v(O–H)), 3059 m (v=C–H)), 2926 s (v(C–H)), 2892 s (v(C–H)). 9 wird durch äquimolare Umsetzung der Edukte quantitativ erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): $\delta = 2.27$ (t, 2H, ³J(H,H) = 6.1 Hz; CH₂CH₂OH), 3.08 (s, 12H; N(CH₃)₂), 3.91 (t, 2H, ³J(H,H) = 6.1 Hz; CH₂CH₂OH), 5.77 (t, 2H, ³J(H,H) = 2.4 Hz; C₅H₄), 6.13 (t, 2H, ³J(H,H) = 3.1 Hz; C₅H₄); ¹³C{¹H}-NMR (100.4 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): $\delta = 31.8$ (s; CH₂CH₂OH), 46.2 (s; N(CH₃)₂), 74.6 (s; CH₂CH₂OH), 109.7 (s; C₅H₄), 110.8 (s; C₅H₄), 131.9 (s; C₅H₄); IR (Nujol): ν [cm $^{-1}$] = 3019 w, 2969 s, 2946 s sh, 2880 s, 2841 vs, 2835 s sh, 2759 s, 1041 s, 954 s, 938 s, 791 s.
- [13] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, F. Munck, W. Baratta, unveröffentlichte Ergebnisse.

Homoleptische Thiolatokomplexe: Metall-Schwefel-Gerüste mit unerwarteter Struktur in den zwei- und dreikernigen Ti^{IV}-Komplexen [Ti₂(SMe)₉][–] bzw. [Ti₃(SMe)₁₂]^{**}

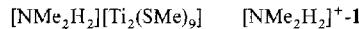
Wolfram Stüber, Kristin Kirschbaum und Dean M. Giolando*

Normalerweise haben Komplexe mit sechsachsig koordinierten Metallzentren eine annähernd oktaedrische Symmetrie (O_h)^[1]. Eine bemerkenswerte Ausnahme bilden Komplexe der Typen [M(1,2-S₂C₂R₂)₃] und [M(1,2-S₂C₆H₄)₃], von denen die meisten eine annähernd trigonal-prismatische Symmetrie (D_{3h}) annehmen^[2]. [ZrMe₆]^{2–} ist, wie vor kurzem berichtet wurde, der erste homoleptische Komplex mit einzähnigen Liganden, der keine O_h-Symmetrie aufweist^[3]. Wir haben kürzlich bei [Ti(S₂C₆H₄)₃]^{2–} eine ungewöhnliche Verzerrung der O_h-Symmetrie in Richtung C₂-Symmetrie beobachtet^[4]: Das Ti-Atom ist windschief-trapezartig-bipyramidal koordiniert; alternativ läßt sich das S₆-Polyeder auch als pentagonale Bipyramide mit fehlender äquatorialer Position beschreiben^[5]. Um Einblicke in die Faktoren zu erhalten, die die Koordinationsgeometrie dieser Komplexe bestimmen, haben wir Komplexe mit sechsachsig koordinierten Ti^{IV}-Zentren synthetisiert, die einzähnige Thiolatoliganden enthalten. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigten für [Ti₂(SMe)₉][–] eine trigonale Verzerrung der oktaedrischen Koordination um die Ti-Zentren und für [Ti₃(SMe)₁₂][–] eine bislang nicht bekannte trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie um das zentrale Ti-Atom mit jeweils einer flächenverknüpften, O_h-symmetrischen TiS₆-Baugruppe auf den beiden Dreiecksflächen.

Über diese strukturellen Aspekte hinaus interessieren Titan-Thiolatokomplexe auch als molekulare Vorstufen für die Bildung dünner Titansulfid Schichten durch Gasphasenabscheidung. Für diese Zwecke geeignete Verbindungen sind beispielsweise [Ti(StBu)₄] und [TiCl₄(HSR)₂] mit R = Cyclopentyl und Cyclohexyl^[6, 7].

Titan-Thiolatokomplexe sind bislang nur in begrenztem Maße untersucht worden, und homoleptische Komplexe dieses Typs sind besonders schwer zugänglich^[8, 9]. Die Umsetzung von [Ti(NR₂)₄] (R' = Me oder Et) mit RSH (R = Me, Et oder iPr) führt zu Komplexen der allgemeinen Formel [Ti(SR)₄(HSR)_x(NHR₂)_y], wobei (x+y) von 0.8 bis 1.33 variiert^[10]. Versuche, [Ti(SR)₄] durch Reaktion von TiCl₄ mit RSH/NH₃ zu synthetisieren, waren nur zum Teil erfolgreich, da ein Gemisch der Verbindungen TiCl_{4-x}(SR)_x erhalten wurde^[10], wobei x Werte von 1 bis 4 annehmen kann.

Wir erhielten bei der Umsetzung von [Ti(NMe₂)₄] mit sieben Moläquivalenten MeSH das dunkelrote, mikrokristalline Produkt [NMe₂H₂]⁺–**1** in guter Ausbeute^[11]. Fast schwarze Einkri-



stalle konnten aus CH₂Cl₂/Hexan erhalten werden. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Anions [Ti₂(SMe)₉][–] im Kristall^[12]. Die Bindungslängen und -winkel um die Ti-Zentren stimmen gut mit denen anderer Ti^{IV}-Komplexe mit MeS-Liganden überein^[13]. Das Anion **1** enthält zwei Ti-Atome, die jeweils durch drei terminale und drei verbrückende MeS-Liganden koordi-

[*] Dr. D. M. Giolando, W. Stüber, Dr. K. Kirschbaum
Department of Chemistry, University of Toledo
Toledo, OH43606 (USA)
Telefax: Int. + 419/537-4033

[**] Diese Arbeit wurde von dem Petroleum Research Fund, verwaltet durch die American Chemical Society, gefördert.