

Reaktionsmischung auf 200 g Eis gegossen, das Produkt mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit verdünnter Ammoniaklösung gewaschen. Der bei üblicher Aufarbeitung verbleibende Rückstand wird an Kieselgel (20 × 4 cm) mit Dichlormethan/n-Hexan (2/1) chromatographisch gereinigt, wobei man als erste Fraktion den nicht umgesetzten Kupferkomplex eluiert. Nach Wechsel des Laufmittels zu Dichlormethan wird eine zweite, nunmehr blaue Fraktion gewonnen, die **11** enthält. Kristallisation aus n-Hexan/Dichlormethan (5/1) ergibt **11** als rote Nadeln; Schmp. 209–210°C; Ausb. 231 mg (42%).

Eingegangen am 13. Mai 1997 [Z 10435]

**Stichwörter:** Isocorrol • Kupfer • McMurry-Reaktion • N-Liganden • Porphyrinoide

- [1] A. W. Johnson, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 195; R. Grigg in *The Porphyrins, Vol. II* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 327.
- [2] a) A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 5; b) A. I. Scott, *ibid.* **1993**, 105, 1281 bzw. **1993**, 32, 1223; c) F. Blanche, B. Cameron, J. Crouzet, L. Debussche, D. Thibaut, M. Vuilhorgne, F. J. Leeper, A. R. Battersby, *ibid.* **1995**, 107, 421 bzw. **1995**, 34, 383; d) B. Kräutler, C. Kratky, *ibid.* **1996**, 108, 179 bzw. **1996**, 35, 167.
- [3] Zu Metallkomplexen von Corrolen siehe die vorzügliche Übersicht von S. Licoccia, R. Paolesse, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, 84, 71.
- [4] a) E. Vogel, S. Will, A. Schulze Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 731; b) E. Van Caemelbecke, S. Will, M. Autret, V. A. Adamian, J. Lex, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 184; c) S. Will, J. Lex, E. Vogel, H. Schmickler, J.-P. Gisselbrecht, C. Haubtmann, M. Bernard, M. Gross, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 357.
- [5] R. Paolesse, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, L. Jaquinod, K. R. Gerzevsk, D. J. Nurco, M. O. Senge, S. Licoccia, T. Boschi, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3869.
- [6] R. Paolesse, S. Licoccia, G. Bandoli, A. Dolmella, T. Boschi, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1171.
- [7] Übersicht über Porphyrinomere und ihre Metallkomplexe: E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 1461. Das als Isoporphycen bezeichnete [18]Porphyrin-(3.0.1.0) konnte kürzlich als Octaethylverbindung über den entsprechenden Nickelkomplex synthetisiert werden. Während Ni<sup>II</sup>-Octaethylisoporphycen (Z)-konfiguriert ist, liegt der freie Octaethylisoporphycen-Ligand sowohl in Lösung als auch im Kristall (E)-konfiguriert vor: E. Vogel, M. Bröring, R. Demuth, C. Erben, P. Scholz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Berechnungen der Corrolisomere führten unabhängig von uns A. Ghosh und K. Jyng durch. Das von diesen Autoren angewandte Verfahren (LDF) lieferte für die Isomere relative Stabilitäten, die den hier berichteten qualitativ entsprechen. Wir danken Herrn Prof. A. Ghosh, Universität Tromsø (Norwegen), für die Übersendung seines Manuskripts.
- [9] S. Will, A. Rahbar, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1390.
- [10] E. Vogel, M. Bröring, C. Erben, R. Demuth, J. Lex, M. Nendel, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 353.
- [11] H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer, Wien, **1989**, S. 115.
- [12] E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukaloo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1600.
- [13] Der Kupferkomplex **10**, der in Einklang mit der Anwesenheit von Cu<sup>II</sup> diamagnetisch ist, hat bei –57°C ein relativ gut aufgelöstes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Erhöht man die Temperatur, so tritt – Indiz für aufkommenden Paramagnetismus – Linienverbreiterung ein, wobei gleichzeitig die Signale der peripheren, vinylischen Protonen zu höherem und das Signal der Protonen einer CH<sub>2</sub>-Gruppe zu tieferem Feld wandern (Tabelle 2). Eine derartige Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums lässt vermuten, daß bei **10** ein auf der NMR-Zeitskala schnelles Gleichgewicht zwischen Molekülen im diamagnetischen Cu<sup>II</sup>-Grundzustand und solchen in einem höherenergetischen (paramagnetischen) Triplet-Zustand besteht [4c]. Nach einer Röntgenstrukturanalyse ist **10** im Kristall bezüglich der Aldehydgruppe zwar fehlgeordnet, doch konnte eindeutig ermittelt werden, daß das Kupferisocorrolat-Gerüst eine nahezu planare Konformation hat.
- [14] Kristallstrukturdaten von **8**: C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub> · 0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, M<sub>r</sub> = 561.81; Kristalle aus Benzol; Kristallabmessungen 0.35 × 0.30 × 0.30 mm; triklin, Raumgruppe P<sub>1</sub>, *a* = 12.117(3), *b* = 12.961(3), *c* = 13.373(3) Å, *α* = 64.71(2), *β* = 63.02(2), *γ* = 66.79(2)<sup>2</sup>, *V* = 1525.0(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *ρ*<sub>her</sub> = 1.138 g cm<sup>-3</sup>; *F*(000) = 610; *μ*<sub>Mo</sub> = 0.67 cm<sup>-1</sup>; 5712 gemessene Reflexe; 4380 beobachtete Reflexe (*F*<sub>00</sub><sup>2</sup> > 2σ*F*<sub>00</sub><sup>2</sup>); *θ*<sub>max</sub> = 27°; *R* = 0.044, *R*<sub>w</sub> = 0.052. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung *λ* = 0.71069 Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und

anschließend verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren). Berechnet wurde unter Verwendung von MolEN (Enraf-Nonius) auf einem pdp-11/23-plus-Mikrorechner. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100426“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [15] H. R. Harrison, O. J. R. Hodder, D. Crowfoot Hodgkin, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 640.
- [16] Unveröffentlichte Versuche mit B. Binsack, S. Will und C. Erben.
- [17] Die ein- und zweikernigen Fe<sup>IV</sup>-Isocorrolate entsprechen in ihren Eigenschaften weitgehend den jeweiligen Fe-Corrolat-Pendants [4a], entzogen sich bisher jedoch infolge der Fehlordnung der Kristalle einer genaueren Röntgenstrukturanalyse.

## Doppelte C-C-Einfachbindungsaktivierung und -spaltung bei der Umsetzung von Octatetraenen mit Titanocen- und Zirconocenkomplexen\*\*

Paul-Michael Pellny, Normen Peulecke, Vladimir V. Burlakov, Annegret Tillack, Wolfgang Baumann, Anke Spannenberg, Rhett Kempe und Uwe Rosenthal\*

Professor Jörg Lorberth zum 60. Geburtstag gewidmet

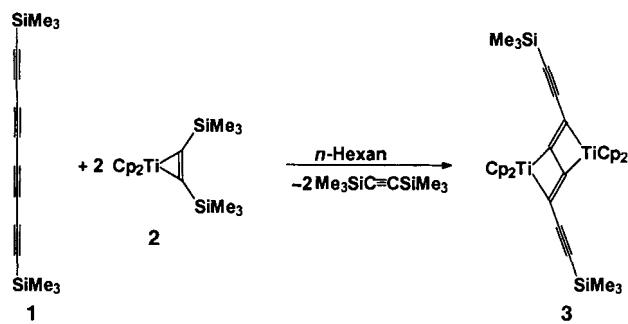
In der modernen Acetylenchemie<sup>[1a]</sup> ist die Synthese neuartiger Kohlenstoffmodifikationen ein intensiv bearbeitetes Teilgebiet.<sup>[1b,c]</sup> Dabei haben metallorganische Derivate von kohlenstoffreichen Polymeren mit konjugierten π-Systemen<sup>[2]</sup> besondere Bedeutung erlangt, weil durch sie die Synthese unterschiedlichster Kohlenstoffnetzwerke als Basis für materialwissenschaftlich hochwertige Stoffe ermöglicht wurde. Uns interessierte die Wechselwirkung des „Carbins“ (–C≡C–)<sub>n</sub> als der einfachsten Kohlenstoffmodifikation mit ausgewählten Übergangsmetallkomplexen. Da diese Polyalkinkohlenstoffstäbe schwer zu untersuchen sind,<sup>[3]</sup> hatten wir uns den „kleineren Homologen“ und dabei zunächst den Butadiinen R(–C≡C–)<sub>2</sub>R<sup>[4]</sup> sowie jetzt auch den Octatetraenen R(–C≡C–)<sub>4</sub>R zugewandt und berichten hier über die Ergebnisse der Umsetzungen letzterer mit Titanocen- und Zirconocenquellen in Abhängigkeit von den Tetrain-Substituenten R und der Stöchiometrie.

Bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)octatetraen **1** mit zwei Äquivalenten des [Cp<sub>2</sub>Ti]-Komplexes **2**, der leicht Bis(trimethylsilyl)acetylen freigibt und eine vorzügliche präparative Quelle für das instabile Titanocen „[Cp<sub>2</sub>Ti]“ ist,<sup>[4]</sup> bildet sich durch Komplexierung an den beiden mittleren Dreifachbindungen von **1** der dunkelgrüne Komplex **3**. Dieser Komplex ist nach seinen spektroskopischen Daten zweifelsfrei identisch mit der Verbindung, die Teuben und Mitarbeiter bereits zuvor bei der Umsetzung von [Cp<sub>2</sub>TiCl]<sub>2</sub> mit Li–C≡C–C≡C–SiMe<sub>3</sub> erhalten und hinsichtlich weiterer Re-

[\*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dipl.-Ing. P.-M. Pellny, Dipl.-Chem. N. Peulecke, Dr. A. Tillack, Dr. W. Baumann, Dr. A. Spannenberg, Dr. R. Kempe Abteilung Komplexbekatalyse, Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e. V. Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock Telefax: Int. + 381/4669386 E-mail: urosen@chemie1.Uni-Rostock.de

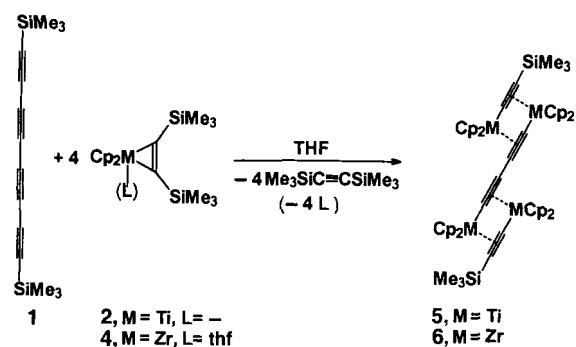
Dr. V. V. Burlakov Institut für Elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau

[\*\*] Der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.



aktionen an den freien Dreifachbindungen untersucht haben.<sup>[5]</sup>

Setzt man **1** mit vier Äquivalenten **2** um oder lässt man **3** mit zwei weiteren Äquivalenten **2** reagieren, so erhält man in guten Ausbeuten von 84 % unter Spaltung der beiden äußeren C-C-Einfachbindungen den dunkelroten Komplex **5**. Dieser



**2, M = Ti, L = -**  
**4, M = Zr, L = thf**

ist in THF gut, in Benzol etwas schlechter und in *n*-Hexan schwer löslich. Sein IR-Spektrum zeigt zwei Bänder im Erwartungsbereich für komplexierte C-C-Dreifachbindungen bei 1816 und 1784 cm<sup>-1</sup>. Die <sup>1</sup>H- [ $\delta$  = 5.34 (s, 40 H, Cp), 0.31 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>)] und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren [ $\delta$  = 132.7, 140.4, 208.5, 236.6 (C≡C)] belegen eine symmetrische Koordinierung. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> von **5** (Abb. 1) ergab deutliche Belege für die doppelte Bindungsspaltung an den äußeren C-C-Einfachbindungen von **1**.

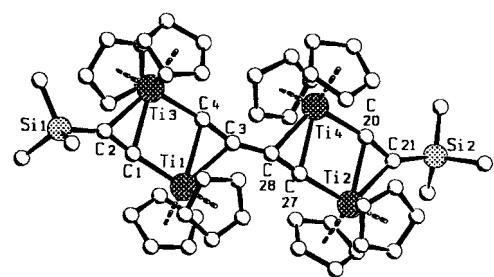
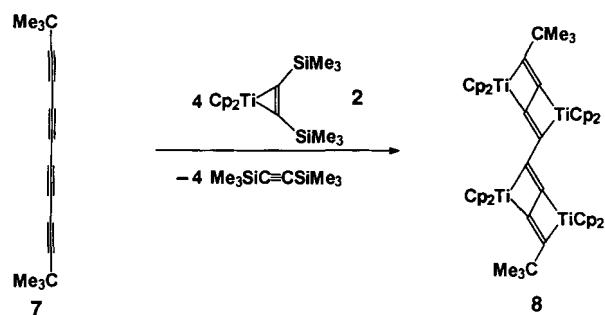


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall (analog sieht die Struktur von **6** aus).

Aus **1** und vier Äquivalenten der Zirconocenquelle **4**<sup>[4]</sup> ließ sich die zu **5** analoge goldgelbe Zirconiumverbindung **6** synthetisieren, die weitgehend ähnliche spektroskopische und strukturelle Eigenschaften hat.<sup>[7]</sup>

Die drei C-C-Abstände in **1**, die Einfachbindungen entsprechen, betragen 1.39(1), 1.33(1) und 1.38(1) Å,<sup>[8a]</sup> in **5** sind zwei davon deutlich größer: C1-C4 3.02(7) und C20-C27 3.05(7) Å; das belegt das Fehlen einer Bindung zwischen diesen C-Atomen in **5**. Die C-C-Abstände der inneren C<sub>4</sub>-Kette [**5**: C4-C3 1.26(2), C3-C28 1.41(2), C28-C27 1.29(2); **6**: C4-C3 1.30(2), C3-C28 1.43(2), C28-C27 1.25(2) Å] sowie die kurzen Metall-C-Abstände sprechen am ehesten für eine Diacetylenstruktur M=C≡C-C≡C-M, weniger für eine Cumulenstruktur M=C=C=C=M<sup>[9]</sup> und gegen die Bis(carbin)-Form M≡C-C≡C-C≡M.<sup>[10]</sup> Trotzdem sind z.B. die Ti-C- $\sigma$ -Bindungen in **5** [Ti3-C4 2.06(2), Ti2-C27 2.06(2), Ti1-C1 2.09(2), Ti4-C20 2.07(2) Å] erheblich kürzer als übliche Ti-C-Einfachbindungen, die im Bereich von 2.27 bis 2.16 Å liegen. Die vier zugehörigen Ti-C-C-Winkel liegen nahe 180°, so daß eine Beschreibung der Ti-C-Bindungen als Doppelbindungen gerechtfertigt scheint. Alle Abstände zwischen Ti-Zentren und den C-Atomen der sie  $\pi$ -koordinierenden Dreifachbindungen sind fast gleich. Die Beschreibung der Zr-Verbindung **6** ist analog. Die Zr-C- $\sigma$ -Bindungen in **6** [Zr3-C4 2.18(2), Zr2-C27 2.17(2), Zr1-C1 2.20(2), Zr4-C20 2.17(2) Å] sind durchweg ca. 0.1 Å länger als die entsprechenden Ti-C-Bindungen in **5**.

Wechselt man von **1** zu Bis(*tert*-butyl)octatetraen **7**, so erhält man bei der Umsetzung mit vier Äquivalenten des Titankomplexes **2** die Verbindung **8**, d.h. hier treten keine C-C-



Aktivierungen und -Spaltungen, sondern eine fast symmetrische Komplexierung von insgesamt vier Titanocenrumpfen durch das Octatetraen auf. **8** ist in THF gut, in *n*-Hexan aber schwer löslich. Im IR-Spektrum zeigt sich keine Bande in dem für eine komplexierte C-C-Dreifachbindung erwarteten Bereich von 1900–1600 cm<sup>-1</sup>. Die <sup>1</sup>H- [ $\delta$  = 5.61 (s, 40 H, Cp), 1.40 (s, 18 H, CMe<sub>3</sub>)] und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren [ $\delta$  = 133.9, 135.3, 210.2, 230.7 (C≡C)] belegen eine symmetrische Koordinierung des Octatetraens.

Bei Kristallisationsversuchen stellte sich heraus, daß **8** in zwei Modifikationen auftritt. Neben nadelförmigen Kristallen (triklin, Raumgruppe *P*1) wurden auch Rhomben beobachtet (monoklin, Raumgruppe *C*2/c). Die Kristallstrukturanalyse<sup>[11]</sup> der monoklinen Modifikation von Komplex **8** (Abb. 2) ergab eine Anordnung mit zwei intakten  $\mu$ -

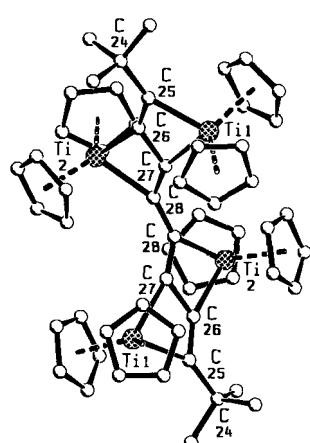


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall.

(1,3- $\eta$ :2,4- $\eta$ )-*trans,trans*-Tetrahydrobutadien-Einheiten zwischen zwei Titanocenrumpfen, die beide nahezu planar und durch eine C-C-Einfachbindung [C28-C28 1.424(6) Å] verbunden sind. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt etwa 68.6°. Der Octatetrain-Ligand lässt sich folgendermaßen beschreiben: Zwei „Zickzack-Butadiene“ bilden das substituierte und intakte „Zickzack-Octatetraen“ mit alternierenden C-C-Einfach- und -Doppelbindungen [für beide Tetrahydrobutadien-Einheiten: C24-C25 1.515(5), C25-C26 1.313(5), C26-C27 1.503(5), C27-C28 1.315(4) Å]. Auch die gefundenen Winkel entsprechen denen von konjugierten Alkenen [C24-C25-C26 130.6(4), C25-C26-C27 128.6(3), C26-C27-C28 128.2(3), C27-C28-C28 134.8(3)°]. Auffällig ist, daß die C-Atome in der Mitte und an den Enden der C-Kette größere Winkel aufweisen.

Untersuchungen zur Übertragung des Reaktivitätsmusters auf andere Verbindungen wie substituierte Bis( $\sigma$ -butadiinyl)-Metallkomplexe sowie Tris- und Hexakis(butadiinyl)benzol sind derzeit im Gange.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. **1** wurde nach Literaturvorschrift [8b], **7** in Anlehnung an Lit. [12] hergestellt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden von **2**, **5** und **8** in  $[\text{D}_6]\text{THF}$  und von **6** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  an einem Bruker-ARX-400-Gerät bei  $T = 297\text{ K}$  aufgenommen.

**3:** Zu einer Lösung von 161 mg (0.46 mmol) **2** in 10 mL *n*-Hexan wurden 55 mg (0.23 mmol) **1** bei  $-40^\circ\text{C}$  gegeben. Die Lösung nahm eine grüne Farbe an und wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  belassen. Nach 12 h hatten sich aus der nun gelbbraunen Lösung 120 mg (87%) **3** gebildet, dessen die Daten den angegebenen [5] weitgehend entsprechen: Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ ; C,H-Analyse für  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (598.62): ber.: C 68.22, H 6.40; gef.: C 67.65, H 6.50;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.28$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.53 (s, 20H, Cp);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 0.28$  (Cp), 110.1, 113.8 (CSi), 146.0, 198.6 (C≡C); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2077\text{ cm}^{-1}$  (unkomplexierte C≡C); MS (70 eV):  $m/z$  227 ( $[\text{1}-\text{Me}]^+$ ), 178 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ ).

**5:** Zu einer Lösung von 345 mg (0.99 mmol) **2** in 20 mL THF wurden 60 mg (0.248 mmol) **1** gegeben. Die Farbe änderte sich sofort über gelbgrün nach grün, und nach 24 h Röhren bei  $40^\circ\text{C}$  war sie rotbraun. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt waren, wurde der Rückstand in 5 mL THF aufgenommen und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen bei  $0^\circ\text{C}$  fielen dunkelrote Nadeln aus, die mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet eine Ausbeute von 200 mg (85%) ergaben. Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ ; C,H-Analyse für  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Si}_2\text{Ti}_4$  (954.75): ber. C 67.9, H 6.12; gef. C 66.65, H 6.15;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.31$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.34 (s, 40H, Cp);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 1.8$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 104.6 (Cp), 132.7, 140.4, 208.5, 236.6 (C≡C); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1816, 1784$  (koordinierte C≡C), 1242  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{SiCH}_3)$ ); MS (70 eV):  $m/z$  275 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}_2\text{SiMe}_3]^+$ ), 178 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ ).

**6:** Analog zu **5** aus 461 mg (0.99 mmol) **4** und 60 mg (0.248 mmol) **1** in THF. Goldgelbe Kristalle, Ausbeute: 220 mg (79%); Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ ; C,H-Analyse für  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Si}_2\text{Zr}_4$  (1128.11): ber. C 57.49, H 5.18; gef. C 57.51, H 5.28;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.44$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.42, 5.50 (s, je 20H, Cp);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 1.8$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 102.9, 103.6 (Cp), 143.6, 151.0, 216.8, 240.1 (C≡C); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1797, 1731$  (koordinierte C≡C), 1242  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{SiCH}_3)$ ); MS (70 eV):  $m/z$  318 ( $[\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{C}_2\text{SiMe}_3]^+$ ), 221 ( $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$ ).

**8:** Eine Lösung von 697 mg (2.00 mmol) **2** in 10 mL THF wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 107 mg (0.51 mmol) **7** in 10 mL THF versetzt, einige Tage bei Raumtemperatur belassen, auf 5 mL eingeengt und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur fielen dunkelgrüne Nadeln aus, die mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet eine Ausbeute von 328 mg (71%) ergaben. Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ ; C,H-Analyse für  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Ti}_4$  (922.60): ber.: C 72.90, H 6.34; gef. C 72.13, H 6.42;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.40$  (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 5.61 (s, 40H, Cp);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 33.4$  ( $\text{CMe}_3$ ), 43.0 ( $\text{CMe}_3$ ), 107.4 (Cp), 133.9, 135.3, 210.2, 230.7 (C≡C); MS (70 eV):  $m/z$  259 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}_2\text{CMe}_3]^+$ ), 178 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ ).

Eingegangen am 25. Juni 1997 [Z10599]

**Stichwörter:** Alkinkomplexe • C-C-Aktivierung • Octatetraine • Titan • Zirconium

- [1] a) „Oligoacetylenes“: F. Diederich in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich) VCH, Weinheim, 1995, S. 43; b) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; c) R. Gleiter, D. Kratz, *ibid.* **1993**, *105*, 884 bzw. **1993**, *32*, 842.
- [2] a) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923; b) U. Bunz, *ibid.* **1996**, *108*, 1047 bzw. **1996**, *35*, 969; c) H. Lang, *ibid.* **1994**, *106*, 569 bzw. **1994**, *33*, 547; d) N. Pirio, D. Touchard, P. H. Dixneuf, M. Fettouhi, L. Ouahab, *ibid.* **1992**, *104*, 664 bzw. **1992**, *31*, 651; e) W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, A. M. A. Ramsden, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129; f) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *140*, 435.
- [3] U. Bunz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1073.
- [4] a) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, *111*; b) E. D. Jemmis, K. T. Giju, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 606.
- [5] J. Teuben, (Groningen), persönliche Mitteilung.
- [6] Kristalldaten von **5**:  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Si}_2\text{Ti}_4$  (954.75),  $P_{2_1}$ ,  $a = 8.683(1)$ ,  $b = 17.574(3)$ ,  $c = 17.503(3)$  Å,  $\beta = 91.13(1)^\circ$ ,  $V = 2670.4(8)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.232\text{ g cm}^{-3}$ , 7999 gemessene Reflexe, 7880 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 3183 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ), 561 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.063$ ,  $wR2 = 0.176$  (alle Daten), Restelektronendichte 0.503 e Å $^{-3}$  [13].
- [7] Kristalldaten von **6**:  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Si}_2\text{Zr}_4$  (1128.11),  $P_{2_1}$ ,  $a = 8.883(1)$ ,  $b = 17.872(2)$ ,  $c = 17.808(2)$  Å,  $\beta = 91.35(1)^\circ$ ,  $V = 2826(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.368\text{ g cm}^{-3}$ , 8507 gemessene Reflexe, 8411 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 4009 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ), 561 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.062$ ,  $wR2 = 0.160$  (alle Daten), Restelektronendichte 0.667 e Å $^{-3}$  [13].
- [8] a) B. F. Coles, P. B. Hitchcock, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 442; b) F. Waugh, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 45.
- [9] M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775.
- [10] B. E. Woodworth, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 829.
- [11] Kristalldaten von **8**:  $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{Ti}_4$  (922.60),  $C2/c$ ,  $a = 27.380(5)$ ,  $b = 9.291(2)$ ,  $c = 19.012(4)$  Å,  $\beta = 109.23(3)^\circ$ ,  $V = 4566.6(16)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.342\text{ g cm}^{-3}$ , 6654 gemessene Reflexe, 3678 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 2277 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ), 271 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.050$ ,  $wR2 = 0.137$  (alle Daten), Restelektronendichte 0.272 e Å $^{-3}$  [13].
- [12] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 657.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no CCDC-100516“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

## Synthese, Struktur und Bindungscharakteristika von Indacen-Dianionen\*\*

Douglas R. Cary, Jennifer C. Green und Dermot O'Hare\*

Die Aromatizität hat in der Organischen Chemie seit den Anfängen der chemischen Forschung eine große Rolle gespielt,<sup>[1]</sup> und immer noch hält die Suche nach neuen hochkonjugierten Molekülen an. Wegen ihres Potentials, Metall-Metall-Wechselwirkungen zu begünstigen, interessieren ausgedehnte konjugierte Systeme auch als Liganden in der Anorganischen Chemie, um Materialien mit nützlichen elektronischen Eigenschaften herzustellen.<sup>[2,3]</sup> Aus diesen Gründen zog die Synthese von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s

[\*] Dr. D. O'Hare, Dr. D. R. Cary, Dr. J. C. Green  
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford  
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 1865/272690  
E-mail: Dermot.Ohare@icl.ox.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das EPSRC gefördert.