

rgungsenergie $\Delta G^\ddagger = 41.1 \text{ kcal mol}^{-1}$; sie gilt für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, d. h. für die Cycloaddition **3d** → **2d**. Die entsprechende Umlagerung der Stammverbindung Bicyclo[4.2.2]decatetraen und einiger Derivate verläuft bei dieser Temperatur mit Gibbs-Aktivierungsenergien von 22.3 bis 24.2 kcal mol^{-1} ^[13]. Der Ersatz einer olefinischen Doppelbindung durch eine π -Bindung eines Benzolrings erhöht also hier die Gibbs-Aktivierungsenergie um ca. 18 kcal mol^{-1} . In früher untersuchten pericyclischen Reaktionen führte ein solcher Austausch nur zu einer Erhöhung um ca. 11 kcal mol^{-1} ^[13]. Offenbar liegt in der hier untersuchten Reaktion der Übergangszustand zum gespannten Cycloaddukt **2** sehr spät auf der Reaktionskoordinate und wird erst nach weitgehendem Verlust der Resonanzenergie des Benzolrings erreicht.

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5181]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 19660-93-6; **1b**, 141510-09-0; **1c**, 141510-10-3; **1d**, 141510-11-4; **3d**, 141510-12-5; **4a**, 141510-13-6; **5a**, 141510-07-8; **5b**, 141510-08-9; **6**, 141510-14-7.

- [1] L. Claisen, O. Eisleb, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 401, 21–119; eine Übersicht geben S. J. Rhoads, N. R. Raulins in *Organic Reactions*, Vol. 22 (Hrsg.: W. G. Dauben), Wiley, New York, 1974, S. 1–252.
- [2] W. R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009–1013.
- [3] a) E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 432–433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 442–443; b) W. Grimmel, J. Lex, T. Schmidt, *ibid.* **1987**, 99, 1277–1279 bzw. **1987**, 26, 1268–1270; c) T. Grommes, Dissertation, Universität Köln, 1991.
- [4] a) R. G. Miller, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1798–1800; b) R. S. H. Liu, *ibid.* **1968**, 90, 215–216; c) E. Ciganek, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3321–3325.
- [5] Die [4 + 2]-Cycloaddition einiger elektronenärmer Diene an die zentrale Bindung von Benzocyclopropen ist bekannt: a) S. Korte, Dissertation, Universität Köln, **1968**; b) J. C. Martin, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1040–1043; c) R. Neidlein, L. Tadesse, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 249–253.
- [6] E. Vedejs, R. A. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1863–1864.
- [7] K. Kraft, G. Koltzenburg, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4723–4728.
- [8] L. A. Paquette, J. C. Stowell, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2259–2262.
- [9] E. Vedejs, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4963–4966.
- [10] W. Grimmel, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3197–3208.
- [11] S. N. Deming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.* **1973**, 45, 278A.
- [12] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **1965**, 7, 308.
- [13] a) R. T. Seidner, N. Nakatsuka, S. Masamune, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 187–192; b) H. D. Carnardi, P. Hildenbrand, J. Richter, G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 2074–2087.

Templatgesteuerte Organisation einer Fluoridoberfläche am Beispiel der Reaktion von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiF}_3\}_2$ mit Natriumfluorid – eine Kronenether-analoge Verbindung **

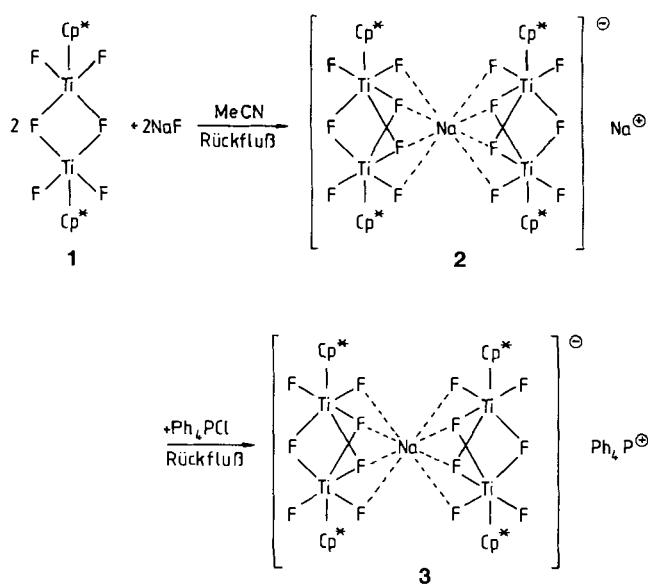
Von *Herbert W. Roesky**, *Mansoreh Sotoodeh* und *Mathias Noltemeyer*

Professor *Klaus Weissel* zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Studien zur molekularen Erkennung wurden bisher nahezu ausschließlich Wirtmoleküle eingesetzt, deren Rezeptoroberfläche aus Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und/oder Phosphoratomen besteht^[1–3]. Dabei werden die Rezeptorstrukturen vorgegeben; sie können offen, halboffen oder ge-

schlossen sein. Wir berichten hier über eine neue Klasse von nucleophilen Wirtsystemen mit einer „Fluoridoberfläche“, die templatgesteuert entsteht.

Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)^[4] mit AsF_3 führt unter Chlor-Fluor-Austausch zum Dimer $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2]$ ^[5]. Verbindung **1** reagiert mit NaF in MeCN zu **2**. Durch Einbau eines Fluorid-Ions in **1** wird eine dritte Fluoridbrücke zwischen den Titanatomen gebildet. Im Salz **2** wird eines der beiden Natrium-Ionen von zwei $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2\text{F}]^-$ -Fragmenten so komplexiert, daß eine Fluoridoberfläche an diesem Natrium-Ion entsteht. Durch diese Komplexierung werden die beiden Natrium-Ionen unterscheidbar. Mit Tetraphenylphosphoniumchlorid läßt sich nur ein Natrium-Ion austauschen, und man erhält das Salz $\text{Ph}_4\text{P}[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_4\text{F}_2]\text{Na}$ **3**. Die Art der Umhüllung des Na^+ -Ions durch zwei $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_4\text{F}_2]^-$ -Fragmente ist ähnlich wie in $[\text{Na}([12]\text{Krone-4})_2]^+$ ^[6].



Zur Frage, ob die Ausgangsverbindung zwischen verschiedenen Kationen unterscheiden kann, wurden entsprechende Reaktionen durchgeführt. Wir beobachteten, daß LiF nicht reagiert, CsF zu unlöslichen polymeren Produkten führt und KF ^[7] sich wie NaF verhält.

Hinweise auf die stöchiometrische Zusammensetzung von **3** lieferte die Elementaranalyse und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Während das FD-Massenspektrum nur das $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Fragment [m/z 339 mit 100 % Intensität]^[8] zeigt, beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Ph- und Cp^* -Protonen im Integrationsverhältnis von 1:3.

Durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte die Struktur der Verbindung **3** im Detail aufgeklärt werden^[9]. (Abb. 1). Die Ti-Atome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Das Na^+ -Atom ist von acht F-Atomen umgeben, und die Na-F-Abstände [237.8(4) bis 253.1(5) pm] liegen innerhalb der Werte für ionische Verbindungen^[10] (Ionenradien: Na^+ 116 pm für Koordinationszahl (CN) 8; F^- 128 pm für CN 2, 131 pm für CN 4). Der Ti1-Ti2-Abstand [308.4(2) pm] ist innerhalb des dimeren Fragments kleiner (ca. 20 pm) als der Ti-Ti-Abstand in **1** [329.9(3) pm]. Die Abweichungen der vier F-Atome von der mittleren Ebene betragen ± 48 und ± 49 pm. (Der Winkel zwischen den Ebenen beträgt 7.3°.)

Der selektive Kationenaustausch bei der Reaktion von **1** → **3** läßt den Schluß zu, daß entsprechende Reaktionen in metallorganischen oder sogar anorganischen Fluoriden häu-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Sotoodeh, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

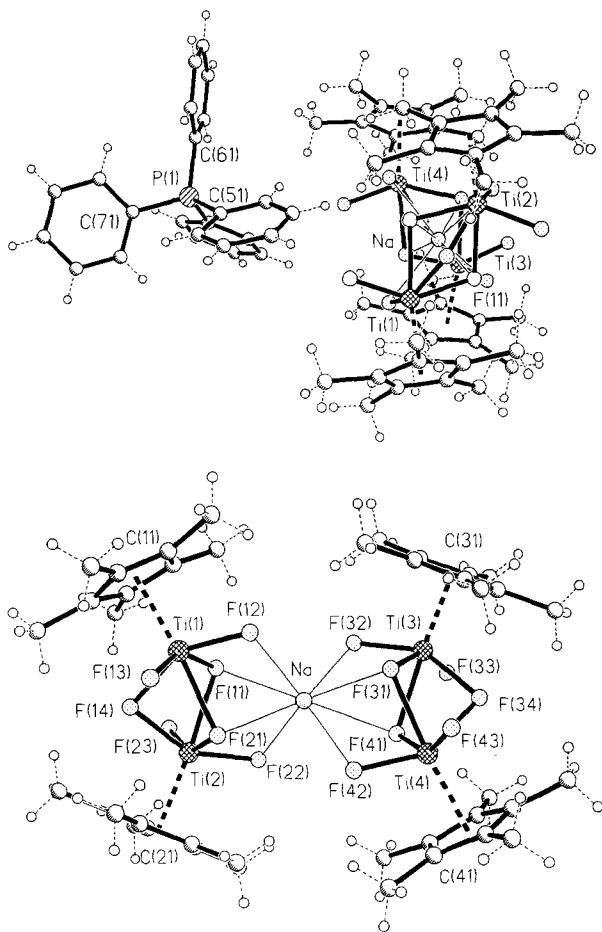


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Oben: Gesamt molekül, unten: Struktur des Anions. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Ti(1)-F(12) 186.3(3), Ti(1)-F(21) 221.0(3), Ti(1)-F(11) 199.7(4), Ti(1)-F(13) 183.6(4), Ti(1)-F(14) 202.0(4), Ti(2)-F(11) 221.3(3), Ti(2)-F(22) 186.5(4), Ti(2)-F(23) 184.0(4), Ti(2)-F(14) 202.0(4), Ti(2)-F(21) 199.3(3), Ti(1)-Ti(2) 308.4(2); Ti(1)-F(11)-Ti(2) 94.1(1), Ti(1)-F(14)-Ti(2) 99.4(1), Ti(1)-F(21)-Ti(2) 94.3(1), F(11)-Ti(1)-F(14) 74.1(1), F(11)-Ti(2)-F(14) 69.6(1).

figer vorkommen, und erklärt, warum Alkalimetallfluoride bei Metathesereaktionen schwer abtrennbar sind.

Experimentelles

0.5 g (2.1 mmol) **1** und 0.1 g (2.1 mmol) NaF werden in 30 mL MeCN bis zum Sieden erhitzt. Nach 3 h entsteht eine orangefarbene Suspension. Zur Vervollständigung der Reaktion röhrt man noch weitere 3 h bei derselben Temperatur. Man läßt abkühlen und gibt danach 0.2 g (0.6 mmol) festes Ph₄PCl zu. Nach 0.5 h Kochen unter Rückfluß löst sich der orangefarbene Feststoff. Nach 3 h läßt man abkühlen und filtriert vom ausgefallenen NaCl ab.

Nach Einengen der Lösung auf 10 mL und Abkühlen auf -5°C erhält man **3** als orangefarbene Kristalle. Ausbeute 0.4 g, Fp = 230°C . ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.96 (s), 7.4–8.0 (m); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 100 (s); FD-MS (70 eV): *m/z* 339 (Ph₄P, 100%); korrekte Elementaranalyse: C, H, P, Na.

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5185]

CAS-Registry-Nummern:

1, 141585-08-2; **2**, 141585-09-3; **3**, 141585-11-7; **3** · 3 MeCN, 141585-12-8; NaF, 7681-49-4; KF, 7789-23-3; [(EtMe₄C₅)₂TiF₃]₂, 141585-13-9; [{(EtMe₄C₅)₂TiF₃}_2K]Ph₄P, 141585-15-1; LiF, 7789-24-4; CsF, 13400-13-0.

- [1] F. Vögtle, E. Weber, *Host-Guest Complex Chemistry/Macrocycles*, Springer, Berlin, 1985; L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macroyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [2] Zur Bildung von Komplexen aus Anionen und anorganischen Wirtverbindungen siehe: A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926; X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1991**, *103*, 1519 bzw. **1991**, *30*, 1507.
- [3] Zur Bildung von Komplexen aus Anionen in Anionen siehe: A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Böge, *Angew.*

Chem. **1991**, *103*, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1674; A. Müller, *Nature* **1991**, *352*, 115.

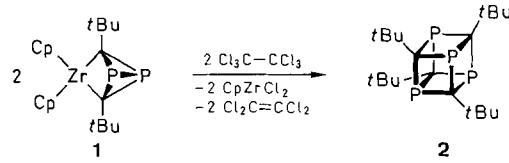
- [4] G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37.
- [5] M. Sotoodeh, H. W. Roesky, M. Noitemeyer, unveröffentlicht.
- [6] E. Mason, H. A. Eick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1821.
- [7] Mit KF, [{(EtMe₄C₅)₂TiF₃}]₂ und Tetraphenylphosphoniumchlorid erhält man Ph₄P{[(EtMe₄C₅)₂TiF₃]₂K}. Die Qualität der Kristalle war nicht ausreichend, um eine Verfeinerung der Struktur durchzuführen.
- [8] FD- und FAB-Massenspektren ergaben keinen Hinweis auf das [{(Cp⁺TiF₃)₂F}]⁻-Fragment.
- [9] Kristallographische Daten von **3** · 3 MeCN (M_r = 1484.0): triklin, Raumgruppe *P*1; a = 1257.9(1), b = 1690.2(2), c = 1838.4(3) pm, α = 90.46(1), β = 90.67(2), γ = 98.40(1) $^{\circ}$, V = 3.8662(8) nm³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.275 g cm⁻³, Kristallgröße 0.6 × 0.8 × 0.8 mm³, Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, 11296 Reflexe von 2θ = 7.0 $^{\circ}$ bis 45.0 $^{\circ}$ ($\text{MoK}\alpha$, λ = 71.073 pm), 10066 unabhängige Reflexe und 7209 mit (F > 3.0 $\sigma(F)$) für die Verfeinerung (SHELXTL Plus, PC Version): R = 0.069, R_{w} = 0.079, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56295, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1987, S. 871.

P-Funktionalisierung am Tetraphosphacuban **

Von Manfred Birkel, Joachim Schulz, Uwe Bergsträßer und Manfred Regitz*

Professor Fritz Bickelhaupt zum 60. Geburtstag gewidmet

Reaktivitätsstudien am Tetraphosphacuban **2** waren bisher nicht möglich, da dieses durch thermische Cyclotetramerisierung von *t*Bu-C≡P nur in geringer Ausbeute zugänglich war^[1]. Erst dessen selektive Herstellung aus dem Phosphoralkin-Dimerenkomplex **1**^[2] durch Abspalten des Zirconiumkomplexfragments mit Hexachlorethan änderte die Situation schlagartig^[3], so daß wir hier erstmals über die Funktionalisierung der Heteroatome in **2** berichten können.



Auch von anderen, mit **2** vergleichbaren Cubanen (Sn^[4], Si-*t*Bu^[5], Al^[6] anstelle von C-*t*Bu) sind nach unserem Wissen keine Reaktionen unter Erhalt des pentacyclischen Gerüstes bekannt. Die Beteiligung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom an der σ -P/C-Gerüstbindung reduziert die Nucleophilie am Heteroatom^[7], so daß Reaktionen nur mit ausgeprägten Elektrophilen und zuweilen auch nur unter drastischen Reaktionsbedingungen stattfinden; das thermisch stabile Tetraphosphacuban übersteht diese unbeschadet.

Während Methyliodid nicht zur Quaternisierung von **2** befähigt ist, erhält man mit Trifluormethylsulfonsäure-methylster glatt das Phosphoniumtriflat **3** (95%); selbst ein großer

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. M. Birkel, Dr. J. Schulz, Dipl.-Chem. U. Bergsträßer
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[**] Organophosphorverbindungen, 57. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 56. Mitteilung: T. Wettling, U. Bergsträßer, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, im Druck.