

ungsenergie  $\Delta G^\ddagger = 41.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; sie gilt für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, d.h. für die Cycloaddition **3d**  $\rightarrow$  **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  $24.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[13]</sup>. Der Ersatz einer olefinischen Doppelbindung durch eine  $\pi$ -Bindung eines Benzolrings erhöht also hier die Gibbs-Aktivierungsenergie um ca.  $18 \text{ kcal mol}^{-1}$ . In früher untersuchten pericyclischen Reaktionen führte ein solcher Austausch nur zu einer Erhöhung um ca.  $11 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[13]</sup>. 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. Grimme, 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 elektronenarmer 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. Grimme, 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\*\*

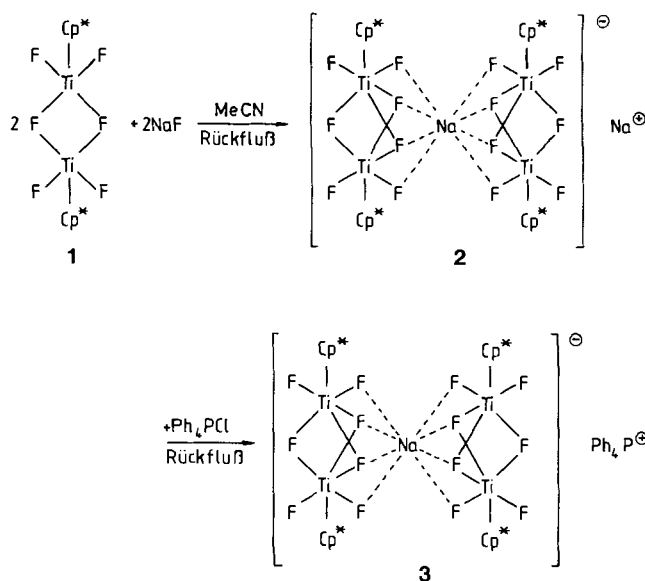
Von Herbert W. Roesky\*, Mansoreh Sotoodeh und Mathias Noltemeyer

Professor Klaus Weissmehl 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<sup>[1–3]</sup>. 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  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl}_3)]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sup>[4]</sup> mit  $\text{AsF}_3$  führt unter Chlor-Fluor-Austausch zum Dimer  $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2]$  **1**<sup>[5]</sup>. 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  $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2]^-$ -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  $\text{Ph}_4\text{P}^+[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_4\text{F}_2]^-$  **3**. Die Art der Umhüllung des  $\text{Na}^+$ -Ions durch zwei  $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2]^-$ -Fragmente ist ähnlich wie in  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ <sup>[6]</sup>.



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<sup>[7]</sup> sich wie NaF verhält.

Hinweise auf die stöchiometrische Zusammensetzung von **3** lieferte die Elementaranalyse und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Während das FD-Massenspektrum nur das  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Fragment [ $m/z$  339 mit 100 % Intensität]<sup>[8]</sup> zeigt, beobachtet man im <sup>1</sup>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<sup>[9]</sup>. (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<sup>[10]</sup> (Ionenradien:  $\text{Na}^+$  116 pm für Koordinationszahl (CN) 8;  $\text{F}^-$  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  $\pm 48$  und  $\pm 49$  pm. (Der Winkel zwischen den Ebenen beträgt  $7.3^\circ$ .)

Der selektive Kationenaustausch bei der Reaktion von **1**  $\rightarrow$  **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.

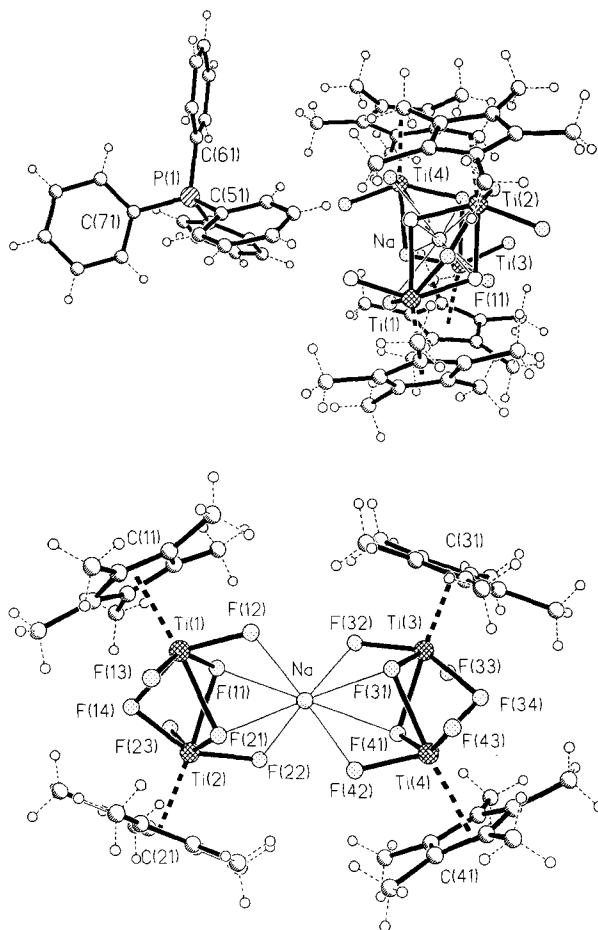


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Oben: Gesamtmolekül, unten: Struktur des Anions. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ti(1)-F(12) 186.3(3), Ti(1)-F(21) 221.0(3), Ti(1)-F(11) 199.7(4), Ti(1)-F(13) 183.6(4), Ti(1)-F(14) 202.0(4), Ti(2)-F(11) 221.3(3), Ti(2)-F(22) 186.5(4), Ti(2)-F(23) 184.0(4), 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 rührt man noch weitere 3 h bei derselben Temperatur. Man läßt abkühlen und gibt danach 0.2 g (0.6 mmol) festes Ph<sub>4</sub>PfCl<sub>6</sub> zu. Nach 0.5 h Kochen unter Rückfluß löst sich der orange 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 orange Kristalle. Ausbeute 0.4 g, Fp = 230 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.96 (s), 7.4–8.0 (m); <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 100 (s); FD-MS (70 eV): m/z 339 (Ph<sub>4</sub>P, 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; [(EtMe<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)TiF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, 141585-13-9; {[(EtMe<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-TiF<sub>3</sub>]<sub>4</sub>F<sub>2</sub>}[K]Ph<sub>4</sub>P, 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 Macrocyclic 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. Bögge, *Angew.*

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

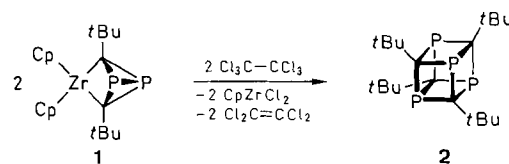
- [4] G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* 1988, 340, 37.
- [5] M. Sotoodeh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, unveröffentlicht.
- [6] E. Mason, H. A. Eick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1982, 38, 1821.
- [7] Mit KF, {[(EtMe<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)TiF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>} und Tetraphenylphosphoniumchlorid erhält man Ph<sub>4</sub>P{[(EtMe<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)TiF<sub>3</sub>]<sub>4</sub>F<sub>2</sub>}[K]. Die Qualität der Kristalle war nicht ausreichend, um eine Verfeinerung der Struktur durchzuführen.
- [8] FD- und FAB-Massenspektren ergaben keinen Hinweis auf das {[(Cp\*TiF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>F<sub>2</sub>]}Na<sup>+</sup>-Fragment.
- [9] Kristallographische Daten von **3** · 3 MeCN (*M*<sub>r</sub> = 1484.0): triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ ; *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)°, *V* = 3.8662(8) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.275 g cm<sup>-3</sup>, Kristallgröße 0.6 × 0.8 × 0.8 mm<sup>3</sup>, Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, 11 296 Reflexe von 2θ = 7.0° bis 45.0° (MoKα; λ = 71.073 pm), 10 066 unabhängige Reflexe und 7209 mit (*F* > 3.0 σ(*F*)) für die Verfeinerung (SHELXTL Plus, PC Version): *R* = 0.069, *R*<sub>w</sub> = 0.079, w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.0008 *F*<sup>2</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 295, 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<sup>[1]</sup>. Erst dessen selektive Herstellung aus dem Phosphalkin-Dimerenkomplex **1**<sup>[2]</sup> durch Abspalten des Zirconiumkomplexfragmentes mit Hexachlorethan änderte die Situation schlagartig<sup>[3]</sup>, so daß wir hier erstmals über die Funktionalisierung der Heteroatome in **2** berichten können.



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

Während Methyljodid nicht zur Quaternisierung von **2** befähigt ist, erhält man mit Trifluormethylsulfonsäure-methylester 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-67