

- [8] M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 163–164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 158–159.
 [9] a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *26*, 217–288; b) J. W. Connely, C. Hoff, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 123–153.
 [10] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 71–77.
 [11] W. S. McDonald, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1969**, *25*, 1385–1391.
 [12] S. J. Bryan, W. Clegg, R. Snaith, K. Wade, E. H. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1223–1224.
 [13] Die chemische Verschiebung des ^{119}Sn -Signals war charakteristisch temperaturabhängig; das Signal verschob sich linear von $\delta = 2068.5$ bei 25°C zu $\delta = 2090.5$ bei -60°C (externer Standard $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ in THF bei 25°C). Die Halbwertsbreite des Signals war bei 25°C ca. 243 Hz, bei -60°C nur noch ca. 104 Hz.
 [14] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, B. S. Jolly, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1302–1303.
 [15] P. Jutzi, B. Hielacher, *Organometallics* **1986**, *5*, 2511–2514.
 [16] a) E. O. Fischer, H. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237–242; b) C. Pannattoni, G. Bombieri, U. Croatto, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 823–826.

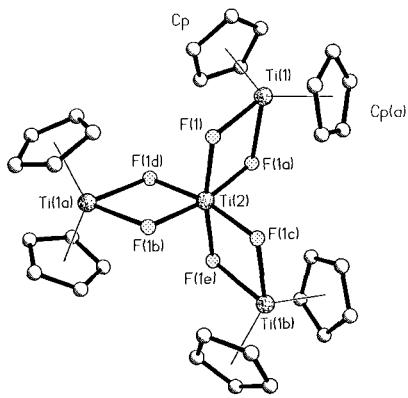


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ti2-F1 197.5(1), Ti1-F1 209.4(1), Ti1-Cp 204.4(1); F1-Ti2-F1a 76.18(6), Ti2-F1-Ti1 106.34(5), F1-Ti1-F1a 71.15(6), Cp-Ti1-Cp(a) 135.8; die Flächen der viergliedrigen Ti_2F_2 -Ringe bilden einen Propellerwinkel von 86.5° untereinander.

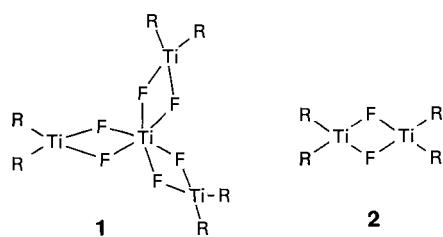
Metallorganische Titankomplexe mit ungepaarten Elektronen: Synthese und Struktur von $\{(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiF}_2\}_3\text{Ti}$ und $\{(\eta^5\text{-Cp}')_2\text{TiF}_2\}_3\text{Al}$ **

Von Feng-quan Liu, Heinz Gornitzka, Dietmar Stalke und Herbert W. Roesky*

Professor Jean-ne M. Shreeve zum 60. Geburtstag gewidmet

Über mehrkernige Titankomplexe wurde verschiedentlich berichtet^[1], wobei in allen Komplexen die Titanatome in der höchsten Oxidationsstufe vorliegen. Bekannte paramagnetische d¹-Elektronensysteme wie $\{(\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiOH})_2\}$ ^[2] ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), $\{(\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2)_2\text{AlCl}\}$ ^[3], $\{(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{ZnX}_2$ ^[4] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) oder $\{(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{MnCl}_2\} \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ ^[5] enthalten maximal zwei Titanatome. Alle diese Verbindungen haben Oxo-, Hydrido-, Chlоро- oder Bromobrückengliedern. Da Fluoratome eine ausgeprägte Neigung zur Brückenbildung haben, sollte die Synthese der entsprechenden Fluorotitankomplexe möglich sein^[6].

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ ^[7] mit $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$ ^[8] im Molverhältnis 1:1 entstehen die Komplexe **2**^[9] (Schema 1) sowie ein unlöslicher brauner Rückstand.



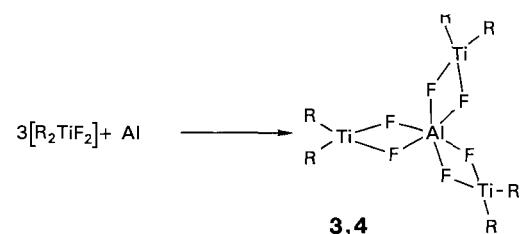
Schema 1. $\text{R} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

Verbindung **1** fällt als blaue kristalline Verbindung an, der bekannte Komplex **2** bildet grüne Kristalle. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt als charakteristisches Strukturmerkmal von Komplex **1** die verzerrt oktaedrische TiF_6 -Einheit am zentralen Ti2-Atom (Abb. 1).

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. F. Liu, Dipl.-Chem. H. Gornitzka, Dr. D. Stalke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. F. Koch (Riedel-de Haen, Seelze) danken wir für die polyfluorierten Polyetherprodukte für die Kristallapplikation.



Schema 2. 3: $\text{R} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; 4: $\text{R} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$.

Die Komplex **1** ähnelnde Struktur von **4** konnte ebenfalls durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abb. 2). Die viergliedrigen Ti_2F_2 - (**1**) und AlTiF_2 -Ringe (**4**) sind in beiden Strukturen unsymmetrisch aufgebaut [**1**: Ti2-F1 197.5(1), Ti1-F1 209.4(1) und **4**: Al1-F1 181.2(2), Ti1-F1 209.5(2) pm] und die Zentralatome Ti2 bzw. Al1 sind merklich verzerrt oktaedrisch und propellerartig

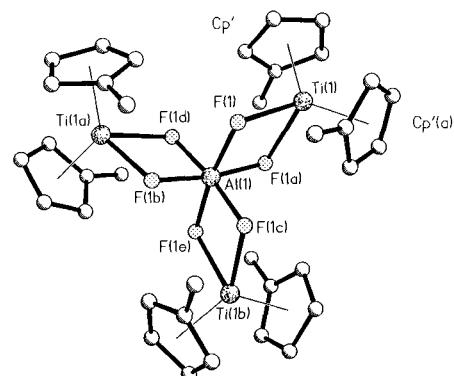


Abb. 2. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Al1-F1 181.2(2), Ti1-F1 209.5(2), Ti1-Cp 204.2(1); F1-Al1-F1a 80.91(10), Al1-F1-Ti1 105.40(8), F1-Ti1-F1a 68.29(9), Cp-Ti1-Cp(a) 134.3, die Flächen der viergliedrigen AlTiF_2 -Ringe bilden einen Propellerwinkel von 86.9° untereinander.

von diesen umgeben. Die Propellerwinkel zwischen den Flächen der viergliedrigen Ringe betragen 86.5° für **1** und 86.9° für **4**. Aufgrund der stark rautenförmigen Struktur der Ringe [**1**: F1-Ti2-F1a $76.18(6)^\circ$ und Ti2-F1-Ti1 $106.34(5)^\circ$; **4**: F1-Al1-F1a $80.91(10)^\circ$ und Al1-F1-Ti1 $105.40(8)^\circ$] kann man eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung ausschließen [**1**: Ti1 \cdots Ti2 $325.77(10)$, **4**: Al1 \cdots Ti1 $311.3(2)$ pm]. In $\{[\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiOH}]\}_2$ ^[12] beträgt der nicht-bindende Ti \cdots Ti-Kontaktabstand $319.5(4)$ pm^[10]. Die Umgebung des Aluminiumatoms in **4** ist mit der in $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Al}(\text{NH}_2)_2\}_3\text{Al}$ zu vergleichen^[11].

Die ESR-Spektren der Komplexe **1** und **4** bestätigen den Paramagnetismus der Verbindungen. In Toluol ist jeweils ein sehr breites Resonanzsignal^[12], ähnlich wie bei $\{[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\}_2\text{Zn}$ ^[4], zu beobachten.

Obwohl für die Polymerisation von Olefinen hauptsächlich metallorganische Titan- oder Zirconiumkomplexe in Verbindung mit Aluminiumverbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden, weiß man über deren Wechselwirkungen bisher noch sehr wenig^[13, 14]. Verbindungen **1**, **3** und **4** sind interessante Beispiele für die Symbiose der Wernerschen Koordinationschemie und der metallorganischen Chemie.

Experimentelles

1: Eine Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ (0.35 g, 1.5 mmol) und $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$ (0.33 g, 1.5 mmol) in 50 mL THF wird 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 6 h bei 70°C gerührt. Dabei nimmt die Lösung eine grüne Farbe an. Man entfernt das Lösungsmittel und die flüchtigen Produkte im Vakuum und kristallisiert den festen Rückstand aus Hexan/THF (1:1) um. Es bleibt ein brauner amorpher Feststoff übrig. Zunächst entstehen aus der Lösung blaue Kristalle von **1** (0.11 g, 0.14 mmol), und danach grüne Kristalle von **2** [9] (0.23 g, 0.58 mmol). **1:** $\text{Fp} > 310^\circ\text{C}$ (Zers.); MS(EI): m/z 197 (Cp_2TiF) als größtes Fragment; IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3108, 1024\text{ m}, 1012\text{ m}, 804\text{ st}, 498\text{ st}, 405\text{ st}$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Ti}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (768.2).

2: $\text{Fp} = 228^\circ\text{C}$ (Zers.); MS(EI): m/z 216 (Cp_2TiF_2), 197 (Cp_2TiF); IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3091\text{ m}, 1093\text{ m}, 793\text{ st}, 471\text{ st}, 380\text{ st}$; schwache Banden sind weggelassen.

3: Eine Lösung von $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$ (0.43 g, 2 mmol) in 50 mL THF wird mit Al (0.2 g) versetzt und 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bilden sich eine grüne Lösung und ein blauer Festkörper. Die Lösung wird filtriert und der Feststoff mit Toluol (50 mL) extrahiert. Man erhält (0.25 g, 55%) **3**. $\text{Fp} = 320^\circ\text{C}$ (Zers.); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3100\text{ m}, 1017\text{ m}, 800\text{ st}, 617\text{ m}, 552\text{ m}, 397\text{ m}$, korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{AlF}_6\text{Ti}_3$ (675.2).

4: $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$ (0.50 g, 2 mmol) wird in 50 mL THF gelöst und mit metallischem Aluminium (0.1 g) versetzt. Man röhrt 2 Tage bei Raumtemperatur. Die Lösung färbt sich dabei dunkelgrün. Man filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird aus THF/Hexan (1:1) umkristallisiert. Man erhält 0.35 g (70%) **4**. $\text{Fp} = 172^\circ\text{C}$ (Zers.); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3119\text{ m}, 1498\text{ m}, 1353\text{ m}, 1027\text{ m}, 899\text{ m}, 861\text{ m}, 814\text{ m}, 789\text{ m}, 582\text{ st}, 541\text{ m}, 446\text{ st}, 405\text{ m}$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{AlF}_6\text{Ti}_3$ (759.3).

Eingegangen am 19. September 1992 [Z 5583]

- [1] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organotitanium Compounds, Part 1–5*, Springer, Berlin, 1977–1990; *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982.
- [2] L. J. Guggenberger, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4137.
- [3] A. I. Sizov, I. V. Molodnitskaya, B. M. Bulychev, E. V. Evdokimova, G. L. Soloveichik, A. I. Guser, E. B. Chuklanova, V. I. Adrianov, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 323.
- [4] D. Gourier, D. Vivien, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7418.
- [5] D. Sekutowski, R. Jungst, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1848.
- [6] M. Witt, H. W. Roesky, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 353.
- [7] B. Demersman, G. Bouquet, M. Biqorgne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C24.
- [8] P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2106.
- [9] R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, R. L. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 375. $\{(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiF}\}_2$ wurde durch Reduktion von $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiF}_2]$ mit Aluminium hergestellt.
- [10] Kristalldaten: **1** kristallisiert mit einem Molekül THF: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Ti}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M = 768.3$, rhomboedrisch, Raumgruppe $\text{R}\bar{3}c$, $a = b = 16.174(2)$, $c = 21.371(5)$ Å, $V = 4841.6$ Å 3 , $Z = 6$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.581$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 2352$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.02$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Die Inten-

sitäten wurden von einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen $0.3 \times 0.4 \times 0.3$ mm nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ abgetastet. Von den 4551 gesammelten Reflexen sind 1245 unabhängig und 1049 beobachtet mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$. Es wurden 118 Parameter nach F^2 mit allen Daten verfeinert (SHELXL-92) [15]. Das Maximum und das Minimum der Restelektronendichte betragen 0.29 und -0.26 eÅ $^{-3}$. $R1 = 0.029$ und $wR2 = 0.080$ (alle Daten). - **4**: $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{AlF}_6\text{Ti}_3$, $M = 759.3$, rhomboedrisch, Raumgruppe $\text{R}\bar{3}c$, $a = b = 16.549(5)$, $c = 20.912(11)$ Å, $V = 4959.9$ Å 3 , $Z = 6$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.525$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 2346$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.79$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Es wurde ein schockgekühlter Kristall im Öltropfen mit den Maßen $0.4 \times 0.4 \times 0.3$ mm benutzt. Die Intensitäten wurden nach der $2\theta/\omega$ -Methode ($8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) abgetastet. Von den 1415 gesammelten Reflexen waren 725 unabhängig und 594 beobachtet mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$. Es wurden 72 Parameter nach F^2 mit allen Daten verfeinert (SHELXL-92) [15]. Das Maximum und das Minimum der Restelektronendichte betragen 0.22 und -0.50 eÅ $^{-3}$. $R1 = 0.033$ und $wR2 = 0.090$ (alle Daten). - Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [16] und nach dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert (SHELXL-92) [15]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] K. J. L. Paciorek, J. H. Nakahara, L. A. Hoferkamp, C. George, J. L. Flippin-Arnder, R. Gilardi, W. R. Schmidt, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 82.
- [12] Die Untersuchungen wurden von Dr. Marsh, Max-Planck-Institut, Göttingen, durchgeführt.
- [13] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [14] W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- [15] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1992**.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.

Eine einfache Synthese symmetrischer Thiokronenether und die Molekülstruktur eines ungewöhnlichen sandwichartigen, vierkernigen Silber-Thiokronenether-Komplexes**

Von *Jilles J. H. Edema**, *H. Thijss Stock*, *Jan Buter*, *Richard M. Kellogg**, *Wilberth J. J. Smeets*, *Anthony L. Spek* und *Fre van Bolhuis*

Viele Schwermetall-Ionen bilden leicht Komplexe mit Thiokronenethern^[1–7]. Dieses Phänomen hat ein breites Interesse an der Synthese ionenselektiver Rezeptoren für Schwermetalle wie Ag, Cd, Cu und Hg hervorgerufen (für Zusammenfassungen siehe Lit.^[1–4]), was während der letzten zwei Jahrzehnte zu deutlichen Verbesserungen in der Synthese makrocyclischer Thioether geführt hat. Insbesondere auf Mo^[5], Ru^[6] und Cs^[7, 8] basierende Synthesen gemäß der in Schema 1 als Weg a gezeigten 1 + 1-Strategie haben die Isolierung präparativer Mengen der gewünschten Makrocyclen ermöglicht. Entscheidend für eine erfolgreiche Umsetzung ist die experimentell erzwungene Präferenz für die Cyclisierung gegenüber der Polymerisation^[17]. Wir berichten nun über eine neue, einfache Methode zur Eintopf-

- [*] Dr. J. J. H. Edema, Prof. Dr. R. M. Kellogg, H. T. Stock, J. Buter
Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry
University of Groningen
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)
W. J. J. Smeets, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Research Center, Department of Crystal and Structural Chemistry
University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
F. van Bolhuis
Molecular Structure Center, University of Groningen
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)
- [**] Diese Arbeit wurde von der Niederländischen Stiftung für Chemische Forschung (S. O. N.) gefördert (Mittel für die Kristallographie-Abteilung in Utrecht).