

- [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  $^{119}\text{Sn}$ -Signals war charakteristisch temperaturabhängig; das Signal verschob sich linear von  $\delta = 2068.5$  bei  $25^\circ\text{C}$  zu  $\delta = 2090.5$  bei  $-60^\circ\text{C}$  (externer Standard  $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$  in THF bei  $25^\circ\text{C}$ ). Die Halbwertsbreite des Signals war bei  $25^\circ\text{C}$  ca. 243 Hz, bei  $-60^\circ\text{C}$  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. Hielscher, *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.

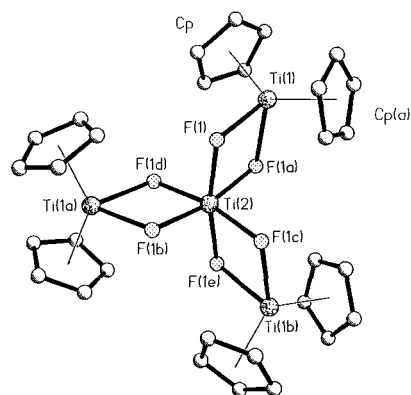


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$ : Ti2-F1 197.5(1), Ti1-F1 209.4(1), Ti1-Cp 204.4(1); F1-Ti2-F1a 76.18(6), Ti2-F1-Ti1 106.34(5), F1-Ti1-F1a 71.15(6), Cp-Ti1-Cp(a) 135.8; die Flächen der viergliedrigen  $\text{Ti}_2\text{F}_2$ -Ringe bilden einen Propellerwinkel von  $86.5^\circ$  untereinander.

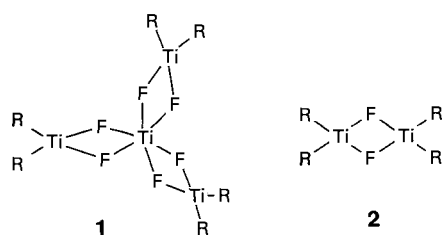
## Metallorganische Titankomplexe mit ungepaarten Elektronen: Synthese und Struktur von $[\{(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiF}_2\}_3\text{Ti}]$ und $[\{(\eta^5\text{-Cp}')_2\text{TiF}_2\}_3\text{Al}]^{**}$

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<sup>[1]</sup>, wobei in allen Komplexen die Titanatome in der höchsten Oxidationsstufe vorliegen. Bekannte paramagnetische  $d^1$ -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-, Chloro- oder Brombrückenbindungen. Da Fluoratom eine ausgeprägte Neigung zur Brückenbildung haben, sollte die Synthese der entsprechenden Fluorotitankomplexe möglich sein<sup>[6]</sup>.

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**<sup>[9]</sup> (Schema 1) sowie ein unlöslicher brauner Rückstand.



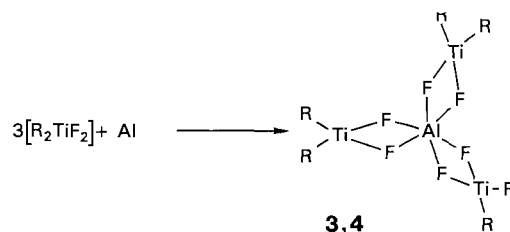
Schema 1.  $\text{R} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ .

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  $\text{TiF}_6$ -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, W-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.

Dies veranlaßte uns, als Zentralatom Aluminium zu wählen, da bei diesem Element die Bildung von oktaedrischen  $\text{AlF}_6$ -Gruppen besonders begünstigt ist. In der Tat reagieren  $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$  oder  $[\text{Cp}'_2\text{TiF}_2]$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) mit aktiviertem Aluminium zu den Zielverbindungen **3** bzw. **4** (Schema 2). Der blaue Komplex **3** ist in THF und Toluol kaum löslich, Komplex **4** erwartungsgemäß besser löslich.



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  $\text{Ti}_2\text{F}_2$ - (**1**) und  $\text{AlTiF}_2$ -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

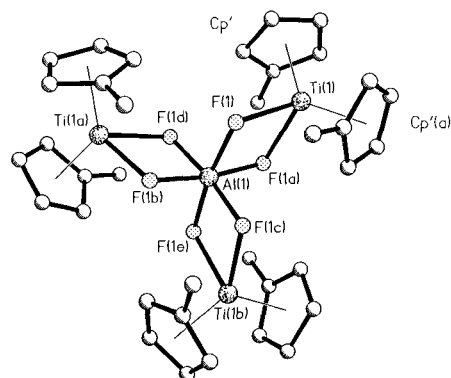


Abb. 2. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$ : Al1-F1 181.2(2), Ti1-F1 209.5(2), Ti1-Cp 204.2(1); F1-Al1-F1a 80.91(10), Al1-F1-Ti1 105.40(8), F1-Ti1-F1a 68.29(9), Cp-Ti1-Cp(a) 134.3; die Flächen der viergliedrigen  $\text{AlTiF}_2$ -Ringe bilden einen Propellerwinkel von  $86.9^\circ$  untereinander.

von diesen umgeben. Die Propellerwinkel zwischen den Flächen der viergliedrigen Ringe betragen  $86.5^\circ$  für **1** und  $86.9^\circ$  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...Ti2  $325.77(10)$ , **4**: Al1...Ti1  $311.3(2)$  pm]. In  $[(\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiOH})_2]^{[2]}$  beträgt der nicht-bindende Ti...Ti-Kontaktabstand  $319.5(4)$  pm<sup>[10]</sup>. Die Umgebung des Aluminiumatoms in **4** ist mit der in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{Al}(\text{NH}_2)_3]^{[11]}$  zu vergleichen<sup>[11]</sup>.

Die ESR-Spektren der Komplexe **1** und **4** bestätigen den Paramagnetismus der Verbindungen. In Toluol ist jeweils ein sehr breites Resonanzsignal<sup>[12]</sup>, ähnlich wie bei  $[(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)_2\text{Zn}]^{[14]}$ , zu beobachten.

Obwohl für die Polymerisation von Olefinen hauptsächlich metallorganische Titan- oder Zirkoniumkomplexe in Verbindung mit Aluminiumverbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden, weiß man über deren Wechselwirkungen bisher noch sehr wenig<sup>[13, 14]</sup>. 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  $70^\circ\text{C}$  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**: Fp  $> 310^\circ\text{C}$  (Zers.); MS(EI):  $m/z$  197 ( $\text{Cp}_2\text{TiF}$ ) 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**: Fp  $= 228^\circ\text{C}$  (Zers.); MS(EI):  $m/z$  216 ( $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$ ), 197 ( $\text{Cp}_2\text{TiF}$ ); 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 weggefallen.

**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**. 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 rührt 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**. 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  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{AlF}_6\text{Ti}_3$  (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. Molodniskaya, 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. Demerseman, 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.  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiF}_2]_2$  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  $R\bar{3}c$ ,  $a = b = 16.174(2)$ ,  $c = 21.371(5)$  Å,  $V = 4841.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.581$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2352$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 153$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.02$  mm<sup>-1</sup>. 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<sup>-3</sup>,  $R1 = 0.029$  und  $wR2 = 0.080$  (alle Daten). - **4**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{AlF}_6\text{Ti}_3$ ,  $M = 759.3$ , rhomboedrisch, Raumgruppe  $R\bar{3}c$ ,  $a = b = 16.549(5)$ ,  $c = 20.912(11)$  Å,  $V = 4959.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.525$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2346$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 153$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.79$  mm<sup>-1</sup>. 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<sup>-3</sup>,  $R1 = 0.033$  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. Flippen-Anderson, R. Gildardi, 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. Kölker, 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. Thijs 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<sup>[1–7]</sup>. Dieses Phänomen hat ein breites Interesse an der Synthese ionenselektiver Rezeptoren für Schwermetalle wie Ag, Cd, Cu und Hg hervorgerufen (für Zusammenfassungen siehe Lit.<sup>[1–4]</sup>), was während der letzten zwei Jahrzehnte zu deutlichen Verbesserungen in der Synthese makrocyclischer Thioether geführt hat. Insbesondere auf Mo<sup>[5]</sup>, Ru<sup>[6]</sup> und Cs<sup>[7, 8]</sup> 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<sup>[7]</sup>. 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).