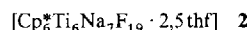


Molekulare Festkörper als Liganden in der Organometallchemie: $[\text{Cp}^*\text{Ti}_6\text{Na}_7\text{F}_{19} \cdot 2.5 \text{ thf}]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) und $[\text{Cp}^*\text{Ti}_4\text{Mg}_2\text{F}_{12} \cdot 7 \text{ thf}]$, Bindeglieder zwischen ionischen Feststoffen und metallorganischen Verbindungen**

Feng-Quan Liu, Annja Kuhn, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke und Herbert W. Roesky*

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TiF}_3] \mathbf{1}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit NaF in Acetonitril konnten wir Einschlußkomplexe isolieren, die denen von Kronenethern analog sind^[1]. Die Umhüllung des Na^+ -Ions durch zwei $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2]^-$ -Fragmente entspricht dabei der in $[\text{Na}([12]\text{Krone-4})_2]^+$. Der nucleophile Wirt hat eine Fluoridoberfläche, die das Natrium-Ion umgibt. Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TiF}_3]$ mit Natriummetall im Molverhältnis 1:1 wird nun, wie erwartet, Ti^{IV} zu Ti^{III} unter Bildung von NaF reduziert. Es überrascht dabei, daß bei dieser Synthese kein NaF ausfällt. Nach längerem Stehenlassen der Lösung bilden sich grüne Kristalle der Zusammensetzung **2**.



Durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte die Struktur von **2** aufgeklärt werden^[2]. Abbildung 1 zeigt das anorganische Zentralgerüst von **2**. Die Struktur hat eine nicht-kristallographische zweizählige Achse, die durch Na1 und F19 ver-

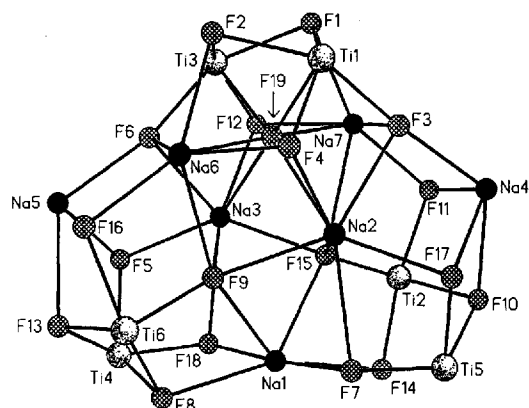


Abb. 1. Struktur des anorganischen Zentralgerüsts von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ti-F 204.6* (194.7–215.2), Ti- Cp^* 203.2*, Na-F 234.9* (215.3–275.1), Na4-O1 229.1(4), Na5-O2 231.9(4), Na7-O9 263(2). Die mit * markierten Werte sind Durchschnittswerte.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. F.-Q. Liu, A. Kuhn, Dr. R. Herbst-Irmer, Priv.-Doz. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-2582

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

läuft. Die sechs Cp^*TiF_2 -Gruppen umhüllen nahezu vollständig sieben NaF-Moleküle, so daß sich im Innern des Aggregats eine „molekulare NaF-Struktur“ bilden kann. Allerdings findet man hier eine andere Koordination als in kristallinem NaF. Nur F19 ist oktaedrisch koordiniert; alle anderen Fluoratom sind niedriger koordiniert, wobei F9 und F15 die Koordinationszahl fünf, F3 und F6 vier und alle übrigen die Koordinationszahl drei aufweisen. Na1, Na6 und Na7 sind zwar sechsfach koordiniert, aber das Koordinationspolyeder ist derart verzerrt, daß es nicht als Oktaeder zu beschreiben ist. Na2 und Na3 sind siebenfach koordiniert, während die nach außen „nackten“ Atome Na4 und Na5 von je vier Fluoratom und je einem Sauerstoffatom eines thf-Moleküls koordiniert sind. Die mittlere Na-F-Bindungslänge (234.9 pm) ähnelt der in festem NaF (231 pm)^[3], ist aber deutlich kürzer als in $[\text{tBu}_2\text{SiFNa}(\text{tBu})_2]^{[4]}$ (243.4 und 332.5 pm) oder gar in $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{ONa} \cdot 2 \text{ thf}]_2$ (266.4 und 272.0 pm)^[5] und $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SNa} \cdot 2 \text{ thf}]_\infty$ (243.4 bis 257.1 pm)^[5]. Ähnliche Ti-F-Abstände wie in **2** (204.6 pm) findet man in $[(\text{Cp}_2\text{TiF}_2)_3\text{Ti}]$, ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), (209.4 pm)^[6]. Ein thf-Molekül ist im Kristall zwischen zwei $[\text{Cp}^*\text{Ti}_6\text{Na}_7\text{F}_{19} \cdot 2 \text{ thf}]$ -Einheiten derart eingeschlossen, daß sich das Sauerstoffatom dieses fehlgeordneten Moleküls jeweils zu einem Natriumatom ausrichtet (Abb. 2). Die Na-O-Bindung zu diesem Molekül ist ca. 30 pm länger als zu den fest koordinierten thf-Molekülen.

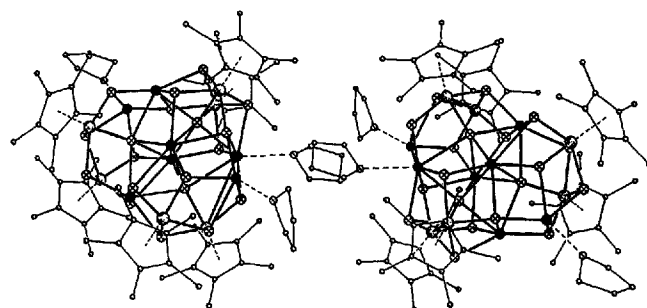
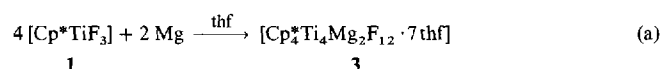


Abb. 2. Anordnung zweier Moleküle **2** im Kristall. Das eingeschlossene thf-Molekül befindet sich in der Mitte.

Wir untersuchten dann, ob sich das in **2** gefundene Koordinationsmuster auch auf Elemente der 2. Gruppe übertragen läßt. $[\text{Cp}^*\text{TiF}_3] \mathbf{1}$ reagiert mit Magnesiummetall in thf unter Bildung von **3** [Gl. (a)].



Bei dieser Reaktion werden zwei Magnesiumatome zwischen vier Cp^*TiF_3 -Einheiten eingebaut. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse^[2] von **3** (Abb. 3) zeigt sechsfach koordinierte Magnesiumatome, wie sie auch in festem MgF_2 vorliegen^[3]. In **3** werden allerdings zwei der sechs Koordinationsstellen durch

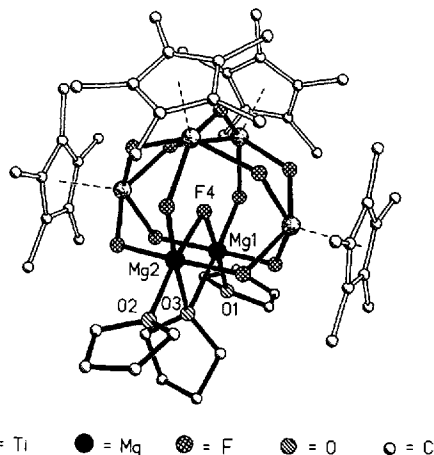


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ti-F 202.5* (200.4–203.6), Ti-Cp₂(zentrum) 204.6*, Mg-O (1,2) 206.0*, Mg1-O3 226.8(3), Mg2-O3 235.8(4), Mg1-F4 202.6(3), Mg2-F4 201.8(3), Mg-F 190.5* (190.0–190.9). Die mit * markierten Werte sind Durchschnittswerte.

thf-Moleküle besetzt. Die thf-Moleküle, die O1 und O2 enthalten, sind dabei terminal an je ein Magnesiumatom gebunden, während das O3 enthaltende thf-Molekül beide Mg-Atome verbrückt. μ_2 -verbrückendes thf ist unseres Wissens bei Erdalkalimetallverbindungen bislang unbekannt. Die Mg-F-Abstände des Mg-verbrückenden Fluoratoms F4 (202.2 pm) entsprechen den Abständen im Rutilgitter von MgF_2 (205 pm)^[7], während die übrigen Mg-F-Bindungslängen in **3** im Durchschnitt (190.5 pm) deutlich kürzer sind. Durch die Cp*-Gruppen und die koordinierenden thf-Moleküle ist der anorganische $\text{Ti}_4\text{Mg}_2\text{F}_{12}$ -Kern nach außen abgeschirmt. Vier Ti-, zwei Mg- und zwölf F-Atome bilden ein käfigartiges Gerüst, in dessen Inneres ein μ_2 -verbrückendes Fluoratom (Mg1-F4-Mg2) hineinragt.

Mit diesen Beispielen zeigen wir erstmalig, daß molekulare Festkörper als Liganden in der Organometallchemie fungieren können. Wir erforschen gegenwärtig, wie die Größe des Aggregats zu beeinflussen ist, z.B. durch Änderung der Liganden, des Lösungsmittels oder durch Templateffekte, und ob sich entsprechende oxidische Systeme herstellen lassen.

Experimentelles

2: Eine Lösung von 0.72 g (3 mmol) **1** in 40 mL thf wird tropfenweise zu einer Suspension von 0.07 g Na (3 mmol) und 10 g Quecksilber in 20 mL thf bei 0 °C gegeben. Die Reaktion muß unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt werden. Die Mischung wird 12 h gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wird aus thf/Hexan (20 mL/40 mL) umkristallisiert, und man erhält kristallines **2** (0.52 g, 65%). Schmp. 204 °C (Zers.). Die Zersetzungstemperatur bezieht sich auf die lösungsmittelfreie Verbindung. Diese erhält man durch Evakuieren (10^{-2} mbar, 25 °C, 12 h) von **2**; korrekte Elementaranalyse. IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1497(\text{m})$, 1260 (m), 1061 (s), 1027(s), 815 (s), 545 (s), 507 (s), 494 (s), 475 (s), 471 (s).

3: Eine Lösung von 0.72 g (3 mmol) **1** in 40 mL thf wird tropfenweise zu 0.35 g Mg (14 mmol) in 20 mL thf unter Inertgas gegeben. Das Magnesium wird vorher mit HgCl_2 (5 mg) aktiviert. Die Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus thf/Hexan (40 mL/20 mL) umkristallisiert, und man erhält 0.5 g **3** (75%). Schmp. 240 °C. Korrekte Elementaranalyse der lösungsmittelfreien Verbindung (10^{-2} mbar 25 °C, 12 h). IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1498(\text{m})$, 1260 (m), 1031 (s), 801 (s), 519 (s); MS(EI): m/z : 873 (M – Cp*, 1.2%), 135 (Cp*, 100%).

Eingegangen am 2. Oktober 1993 [Z 6386]

- [1] H. W. Roesky, M. Sotoodeh, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 864.
[2] Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{66}\text{H}_{106}\text{F}_{10}\text{Na}_3\text{O}_2\text{Ti}_6 + \frac{1}{2}\text{thf}$, $M_r = 1800.91$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1195.0(2)$, $b = 1407.7(2)$, $c = 2670.9(5)$ pm, $\alpha = 80.99(1)^\circ$, $\beta = 77.67(1)^\circ$, $\gamma = 72.46(1)^\circ$, $V = 4.165(1)\text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.436\text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1860$, $\gamma = 71.073\text{ pm}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.668\text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf

einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei -120°C an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [8] mit den Abmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}$ nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ durchgeführt. Von den 18 706 gesammelten Reflexen waren 10 922 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. 10 920 der unabhängigen Reflexe und 5683 Restraints wurden zur Verfeinerung von 1143 Parametern verwendet. Höchstes Minimum und Maximum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 460 bzw. -480 e nm^{-3} , $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.046$ und $wR2 = 0.128$ (alle Daten). – **3**: $\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{F}_{12}\text{Mg}_2\text{O}_3\text{Ti}_4 + 4\text{thf}$, $M_r = 1513.83$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, $a = 1470.9(1)$, $b = 1679.8(2)$, $c = 1539.5(2)$ pm, $\beta = 105.53(1)^\circ$, $V = 3.6649(7)\text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.372\text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1600$, $\lambda = 71.073\text{ pm}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.517\text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei -120°C an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [8] mit den Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.1\text{ mm}$ nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ durchgeführt. Von den 8199 gesammelten Reflexen waren 6666 unabhängig und 6663 wurden zusammen mit 1416 Restraints zur Verfeinerung von 696 Parametern benutzt; höchstes Minimum und Maximum: 600 bzw. -380 e nm^{-3} , $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.048$ und $wR2 = 0.140$ (alle Daten). Die Werte von $R1$ und $wR2$ sind definiert als $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; $wR2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [9] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert (SHELXL-93) [10]. Die Wasserstoffpositionen wurden nach einem Reitermodell, in dem CH_3 -Gruppen um ihre lokale dreizählige Achse rotieren können, verfeinert. 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.

- [3] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1984**.
[4] U. Pieper, D. Stalke, S. Vollbrecht, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1039.
[5] S. Brooker, F. T. Edelman, T. Kottke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 144.
[6] F.-Q. Liu, H. Gornitzka, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 441.
[7] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 925.
[8] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
[9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
[10] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Göttingen, **1993**.

Einfluß der Ladungsverteilung auf die Bindungslängen im P_4O_6 -Gerüst von Verbindungen des Typs $\text{P}_4\text{O}_6\text{X}^{**}$

Max Mühlhäuser, Bernd Engels, Christel M. Marian, Sigrid D. Peyerimhoff*, Pablo J. Bruna und Martin Jansen

Die Orbitalbesetzung in einem Molekül ist ein bestimmender Faktor für die Geometrie seines Kerngerüsts. Daher führen elektronische Anregungen häufig zu wesentlichen Änderungen der Molekülstruktur. Auch kontinuierliche Änderungen der Ladungsverteilung durch unterschiedliche Substituenten können merkliche Änderungen im Kerngerüst zur Folge haben, wobei sich dies nicht nur in unmittelbarer Nähe der Störung auswirken muß. Ein markantes Beispiel hierfür ist die Käfigstruktur von Phosphoroxiden und Phosphoroxidsulfiden der allgemeinen Formel $\text{P}_4\text{O}_6\text{X}_n$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $n = 0-4$). Ihre Strukturen lassen sich

[*] Prof. Dr. S. D. Peyerimhoff, Dipl.-Chem. M. Mühlhäuser, Priv.-Doz. Dr. B. Engels, Priv.-Doz. Dr. C. M. Marian, Dr. P. J. Bruna Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Wegelerstraße 12, D-53115 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-2551
Prof. Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 334 gefördert.