

Diazadienkomplexe elektronenarmer Übergangsmetalle: Synthese, Eigenschaften und Struktur von CpTi(diazadien)Cl

Joachim Scholz^{a)*}, Andreas Dietrich^b, Herbert Schumann^b und Karl-Heinz Thiele^a

Technische Hochschule Merseburg, Institut für anorganische Chemie^a, Geusaer Straße, D-4200 Merseburg

Technische Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie^b, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 2. November 1990

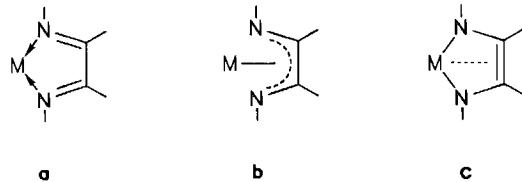
Key Words: Titanium complex / Diazadiene ligand / Envelope structure / Benzyl compound

Diazadiene Complexes of Electron-Deficient Transition Metals: Synthesis, Properties, and Structure of CpTi(diazadiene)Cl

The electron-deficient 1,4-diazadiene (DAD) complex $\text{CpTi}(\text{DAD})\text{Cl}$ (**3**) [$\text{DAD} = 1,4\text{-bis}(4\text{-methoxyphenyl})\text{-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadiene}$] is prepared either by reduction of CpTiCl_3 (**1**) with magnesium in the presence of free DAD (**2**) or by the reaction of **1** with Na_2DAD . NMR spectroscopic and X-ray diffraction analysis of **3** indicate that the bonding of the DAD

ligand has σ^2,π -metallacyclopentene rather than $\eta^4\pi$ character. As a result of steric repulsion between the Cp ring and methyl groups of the DAD ligand **3** exhibits a supine (exo) geometry for DAD coordination in solid state. Substitution reaction of **3** affords the novel complex $\text{CpTi}(\text{DAD})\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$).

Die Bindungsverhältnisse in 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexen des Typs $(\text{DAD})\text{ML}_n$ werden hauptsächlich durch die elektronischen und sterischen Anforderungen des Komplexrumpfes ML_n an den Liganden bestimmt. Aus zahlreichen Beispielen strukturell aufgeklärter DAD-Komplexe ist deshalb ersichtlich, daß das Diazadien in flexibler Weise entweder als reiner σ -Donorligand an Lewis-saure Metallzentren ($\sigma,\sigma\text{-N,N'}$) gemäß **a**¹⁾, als Ligand mit überwiegend π -Akzeptoreigenschaften an elektronenreiche Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen ($\eta^4\pi$) entsprechend **b**²⁾ oder sogar in Form seines Dianions, also als Endiamid, an elektronenarme Übergangsmetalle gemäß **c**³⁾ gebunden sein kann. Oftmals ist es jedoch nicht sinnvoll, nur eine der Grenzformen zur Beschreibung der wirklichen Struktur heranzuziehen.



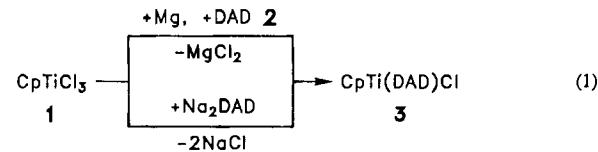
Wir haben kürzlich gezeigt, daß sich die Bindungsverhältnisse von Metallocen(diazadien)-Komplexen $\text{Cp}_2\text{M}(\text{DAD})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) recht gut durch den Strukturtyp **c** formulieren lassen⁴⁾. Eine stabilisierende Wechselwirkung der π -Elektronen der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des koordinierten DAD-Liganden mit dem einen noch verfügbaren 2a_1 -Akzeptororbital des Übergangsmetalls, wie sie bei vergleich-

baren Metallacyclopenten-Systemen häufig beobachtet wird⁵⁾, kommt aber in diesen Komplexen – offensichtlich auch aus sterischen Gründen – nicht wirklich zustande.

d^0 -Komplexe des Typs CpMX_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) verfügen als 12e-Systeme formal über drei Akzeptororbitale⁶⁾. Mit der Synthese eines Monocyclopentadienyltitan(diazadien)-Komplexes bot sich die Gelegenheit, den Einfluß dieses hohen Elektronendefizits auf die Bindungsverhältnisse und Eigenschaften von Komplexen des Typs $\text{CpM}(\text{DAD})\text{X}$ näher zu untersuchen.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reduktion von CpTiCl_3 (**1**) mit einer äquimolaren Menge Magnesium in Gegenwart von 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien (**2**) bildet sich in THF als Lösungsmittel im Verlauf einiger Stunden eine dunkelrote Lösung, aus der bei tiefer Temperatur der gesuchte Diazadien-Komplex $\text{CpTi}(\text{DAD})\text{Cl}$ (**3**) in dunkelroten Nadelchen auskristallisiert. Wesentlich rascher bildet sich **3** dann, wenn bei einer Temperatur von -30°C zu einer Lösung von Na_2DAD in THF die entsprechende Menge **1** gegeben wird [Gl. (1)].



Der neue Titan(diazadien)-Komplex ist in unpolaren Lösungsmitteln wie z. B. Pentan und CH_2Cl_2 sehr gut, in Diethylether oder auch in THF jedoch weniger gut löslich. Bei Zutritt von Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit zersetzen sich

^{*)} Gegenwärtige Adresse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstraße 40, D-4400 Münster.

insbesondere Lösungen von **3** erwartungsgemäß rasch. In Übereinstimmung mit der hohen thermischen Stabilität und einer ausreichenden Flüchtigkeit kann im Massenspektrum des neuen DAD-Komplexes das Molekül-Ion [M^+] bei $m/z = 444$ als Basispeak mit charakteristischem Isotopenmuster registriert werden. Außerdem wird das durch den Bruch der Ti—Cl-Bindung entstehende metallhaltige Fragment-Ion [$M^+ - Cl^-$] bei $m/z = 408$ beobachtet.

Kristalle, die beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von **3** in CH_2Cl_2 erhalten wurden, waren geeignet, dessen Festkörperstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bei 243 K zu ermitteln⁷⁾. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **3** sind in Tab. 1, die Atomkoordinaten und äquivalente isotropen Temperaturfaktoren in Tab. 2 sowie ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in Tab. 3 aufgeführt. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung⁸⁾ von **3** mit vollständiger Atomnumerierung, Abb. 2 einen Ausschnitt des Moleküls.

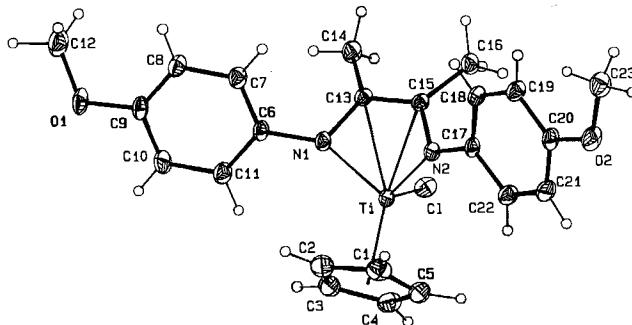


Abb. 1. ORTEP-Projektion von **3**; Gesamtansicht des Moleküls mit vollständiger Atomnumerierung

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **3** (in Klammern Standardabweichungen)

Summenformel $C_{23}H_{25}N_2O_2TiCl$; Molmasse 444.80 g/mol; Gitterkonstanten $a = 2228.6(5)$, $b = 652.9(2)$, $c = 2997.2(8)$ pm, $\beta = 103.23(2)^\circ$; Zellvolumen $4245(2) \cdot 10^{-30}$ m³; Zahl der Formeleinheiten pro Zelle 8; Dichte (berechnet) 1.39 g/cm³; Linearer Absorptionskoeffizient 5.5 cm⁻¹; F(000) 1856; Kristallsystem monoklin, I2/a; Kristallgröße 0.32 × 0.47 × 0.50 mm³; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4; Strahlung Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ pm; Monochromator Graphit-Kristall; Meßtemperatur 243(5) K; Meßbereich $1^\circ \leq 2\theta \leq 51.5^\circ$; Abtastmodus $\Theta - 2\Theta$; Abtastgeschwindigkeit variabel, max. Abtastzeit 55 s; Abtastwinkel ($0.70 + 0.34 \tan\Theta$)°; Apertur 1.80 mm; Zahl der gemessenen Reflexe 8336, Zahl der unabhängigen Reflexe 3969, Zahl der beobachteten Reflexe 3527, $F_O \geq 4\sigma(F_O)$; Korrekturen Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur, anomale Dispersion; max. shift/error (Δ/σ) 0.001; Restelektronendichte max. 0.42, min. -0.53 eÅ⁻³; Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren, Wasserstoffpositionen isotrop; Anzahl der verfeinerten Parameter 362; $R = \sum ||F_O|| - |F_C|| / \sum |F_O|| = 0.038$; $R_w = [\sum w(|F_O| - |F_C|)^2 / \sum w F_O^2]^{1/2} = 0.040$; Gewichtung $w = 1/\sigma^2(F_O)$

Das Ti-Atom wird durch die beiden Stickstoff-Atome des DAD-Liganden N1 und N2, das Cl-Atom und die Cp-Zentroidposition verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei offen-

J. Scholz, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele
Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [Å²] in **3**

Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq} ^{a)}
TI	0.3558(0)	0.3202(1)	0.3726(0)	1.20
CL	0.3528(0)	0.0924(1)	0.4320(0)	1.77
N1	0.4161(1)	0.5250(3)	0.3982(1)	1.36
N2	0.2930(1)	0.5233(3)	0.3697(1)	1.33
O1	0.6600(1)	0.7817(3)	0.4220(1)	2.28
O2	0.0694(1)	0.8689(3)	0.2779(1)	2.16
C1	0.3344(1)	0.3313(5)	0.2922(1)	2.10
C2	0.3996(1)	0.3216(5)	0.3079(1)	2.24
C3	0.4134(1)	0.1306(5)	0.3295(1)	2.01
C4	0.3580(1)	0.0218(5)	0.3273(1)	2.01
C5	0.3097(1)	0.1472(5)	0.3042(1)	2.02
C6	0.4774(1)	0.5971(4)	0.4034(1)	1.38
C7	0.4940(1)	0.7910(4)	0.4207(1)	1.69
C8	0.5549(1)	0.8588(4)	0.4275(1)	1.74
C9	0.5984(1)	0.7330(4)	0.4160(1)	1.66
C10	0.5820(1)	0.5417(5)	0.3970(1)	1.90
C11	0.5221(1)	0.4737(5)	0.3912(1)	1.76
C12	0.6811(2)	0.9558(6)	0.4502(1)	2.61
C13	0.3820(1)	0.5734(4)	0.4299(1)	1.27
C14	0.4115(1)	0.5822(5)	0.4803(1)	1.79
C15	0.3181(1)	0.5715(4)	0.4153(1)	1.22
C16	0.2786(1)	0.5735(5)	0.4498(1)	1.71
C17	0.2363(1)	0.6139(4)	0.3467(1)	1.34
C18	0.2217(1)	0.8110(4)	0.3572(1)	1.51
C19	0.1661(1)	0.9022(5)	0.3352(1)	1.61
C20	0.1257(1)	0.7943(4)	0.3015(1)	1.61
C21	0.1405(1)	0.5991(5)	0.2901(1)	1.83
C22	0.1949(1)	0.5076(5)	0.3126(1)	1.68
C23	0.0515(2)	1.0644(5)	0.2911(1)	2.26

$$a) B_{eq} = 8\pi^2/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_j a_i$$

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm], Bindungs-, Torsions- und Interplanarwinkel [°] in **3** (in Klammern Standardabweichungen)

Ti - Cl	233.1(1)	Ti - Cp ^{a)}	236.45
Ti - N1	192.6(2)	Ti - Cp ^{b)}	203.8(2)
Ti - N2	191.6(2)	C13 - C14	150.4(4)
Ti - C13	235.9(3)	C13 - C15	139.0(4)
Ti - C15	235.1(3)	C15 - C16	150.3(4)
N1 - C6	142.1(3)	O1 - C9	137.9(3)
N1 - C13	138.1(3)	O1 - C12	142.9(4)
N2 - C15	139.1(3)	O2 - C20	138.0(3)
N2 - C17	142.2(3)	O2 - C23	142.0(4)
N1 - Ti - N2	88.5(1)	Ti - N1 - C13	89.4(2)
N1 - Ti - Cl	106.1(1)	Ti - N2 - C15	89.2(2)
N2 - Ti - Cl	109.2(1)	Ti - N2 - C17	150.4(2)
C13 - Ti - Cl	86.4(1)	C6 - N1 - C13	121.0(2)
C15 - Ti - Cl	87.4(1)	C15 - N2 - C17	119.7(2)
C13 - Ti - C15	34.3(1)	C9 - O1 - C12	116.3(2)
Ti - N1 - C6	147.1(2)	C20 - O2 - C23	117.1(2)
(N1 - Ti - N2)(N1 - C13 - C15 - N2)	60.50(6)		
(N1 - Ti - N2)(C1 ... C5)	38.37(4)		
(N1 - C13 - C15 - N2)(C1 ... C5)	-81.1(2)		
C7 - C6 - N1 - C13	53.0(2)		
C15 - N2 - C17 - C18	55.1(2)		

a) Mittlerer Abstand der Cp-Kohlenstoff-Atome C1—C5 vom Ti-Atom. — b) Abstand des Ti-Atoms zur Zentroidposition der Kohlenstoff-Atome C1—C5.

sichtlich insbesondere der „bite“-Winkel N1—Ti—N2 mit 88.5(1)° zu einer Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie führt. Die räumliche Anordnung des DAD-Liganden mit der „offenen“ Seite in Richtung des Cp-Rings („exo“- oder „supine“-Orientierung⁹⁾) sollte wie auch bei vergleichbaren Monocyclopentadienyl(dien)-Komplexen elektronenärmer Übergangsmetalle¹⁰⁾ auf die sterische Abstoßung zwis-

schen den Methylsubstituenten des DAD-Liganden und dem Cp-Ring zurückzuführen sein¹¹⁾.

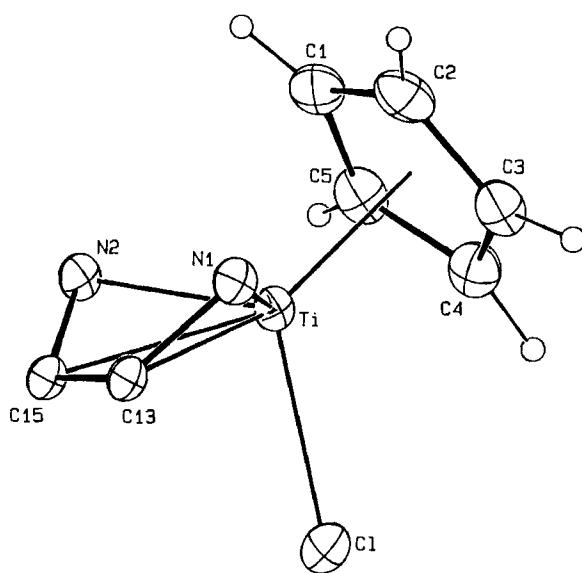


Abb. 2. ORTEP-Projektion der Koordinationsgeometrie des Ti-Atoms in 3

Bemerkenswert an der Struktur von 3 ist die Art der Bindung des *cis*-konfigurierten Diazadiens an das Übergangsmetall: Zusätzlich zu den mit 192.6(2) und 191.6(2) pm relativ kurzen Ti–N- σ -Bindungen¹²⁾ ist der Ligand auch über die „inneren“ C-Atome des Heterodiengründes C13 und C15 an das Ti-Atom koordiniert [Ti–C13 235.9(3), Ti–C15 235.1(3) pm]. Die Bindungslängen des Heterodiengründes [N1–C13 138.1(3), N2–C15 139.1(3), C13–C15 139.0(4) pm] unterscheiden sich außerdem deutlich von denen eines freien DAD-Liganden wie beispielsweise dem vergleichbaren 2,3-Dimethyl-1,4-bis(4-methylphenyl)-1,4-diazabutadien [N=C 128.8(7), C–C 149.9(12) pm]¹³⁾, stimmen aber mit denen eines von Rothwell et al. veröffentlichten Titan(endiamid)-Komplexes überein^{3b)}. Betrachtet man weiterhin den Faltungswinkel des Metallacyclus Ti(N1C13=C15N2) $\theta = 60.50(6)^\circ$ ¹⁴⁾ als ein Maß für die Bindungsstärke zwischen dem Ti-Atom und dem π -System C13=C15 des Liganden – immerhin unterscheidet sich dieser Abstand nicht von den Kontakten des Ti-Atoms mit den C-Atomen des Cp-Rings [Ti–C_{Cp} 236.45(30) pm] – dann wird ersichtlich, daß 3 der mesomeren Grenzform einer σ^2,π -Struktur c sehr nahe kommt¹⁵⁾.

Die DAD-Ebene [N1,C13,C15,N2] ist planar und zeigt für C15 mit 0.3(8) pm die größte Auslenkung. Auffallenderweise weichen jedoch alle Substituenten-Atome deutlich von dieser Ebene ab [C6 – 51.6(8), C17 66.0(1), C14 27.9(6) und C16 32.1(8) pm], was insbesondere bei den Phenylringen zu einer stärkeren Abwinkelung führt. Da zudem die beiden Aromaten um 53.0(2) bzw. 55.1(2) $^\circ$ gegenüber der DAD-Ebene verdrillt sind, ist eine Konjugation der π -Systeme wenig wahrscheinlich. Als mögliche Ursache für diese bevorzugte Konformation gibt die Röntgenstrukturanalyse Hinweise auf sterische Wechselwirkungen zwischen den

Methylgruppen und Phenylringen [H7···C14 287(3), H18···C16 289(3) pm], wie sie bereits bei DAD-Komplexen elektronenreicher Übergangsmetalle beobachtet wurden^{13,16)}. Der kürzeste intermolekulare Ti–Ti-Abstand im Festkörper beträgt 652.9(2) pm.

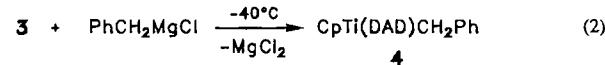
Die NMR-Spektren von 3 stimmen mit der im Kristall gefundenen Struktur überein und lassen erwarten, daß sich diese auch in Lösung nicht wesentlich verändert (Tab. 4 und exp. Teil). Temperaturabhängige ¹H-NMR-Messungen im Bereich von +30 bis –80°C liefern darüber hinaus keinen Hinweis auf ein dynamisches Verhalten des Komplexes. Am deutlichsten widerspiegelt sich die Metallacyclopenten-Struktur in der drastischen Hochfeldverschiebung des ¹³C-Signals der Azomethinkohlenstoff-Atome von $\delta = 168.5$ im freien Liganden 2 nach $\delta = 112.9$ in 3. Die zum Vergleich angeführten ¹³C-NMR-Daten verschiedener anderer DAD-Komplexe zeigen, daß sich dieses Signal als ein empfindlicher Indikator zur Beschreibung der realen Bindungssituation in DAD-Komplexen eignet.

Tab. 4. Struktur und ¹³C-NMR-Parameter ausgewählter DAD-Komplexe^{a)}

DAD-Komplex	Strukturtyp	$\delta_{C=N}$	Lit.
[COD]Rh(DAD)] ⁺	a	181.0	^{1c)}
SnCl ₄ · DAD	a	166.3	^{1d)}
DAD (2)		168.3	
Cp ₂ Ti(DAD)	b–c	134.0	¹⁷⁾
Cp ₂ Ti(DAD)CH ₂ Ph (4)	c	114.6	
Cp ₂ Ti(DAD)Cl (3)	c	112.9	

^{a)} DAD = 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien.

Einfache Substitutionsreaktionen am DAD-Komplex 3 eröffnen den Zugang zu Verbindungen des Typs Cp₂Ti(DAD)R (R = Alkyl, Aryl). Benzylmagnesiumchlorid reagiert beispielsweise mit 3 in Diethylether als Lösungsmittel bei –40°C glatt zur dunkelroten Benzyltitant-Verbindung Cp₂Ti(DAD)CH₂Ph (4) [Gl. (2)].



4 ist erwartungsgemäß luft- und feuchtigkeitsempfindlich, unter Argon bei Raumtemperatur jedoch unbegrenzt haltbar und in den meisten aprotischen Lösungsmitteln gut löslich. Unter den Bedingungen der Aufnahme eines EI-Massenspektrums erfolgt zwar rasch der Bruch der Ti–CH₂Ph-Bindung, dennoch wird der [M⁺]-Peak registriert. Alle wichtigen NMR-Parameter der Benzylgruppe [$\delta = 151.7$ (*ipso*-C, Ph), 57.3 (CH₂, $J_{\text{CH}} = 122$ Hz)] weisen auf eine „einfache“ Ti–CH₂- σ -Bindung ohne zusätzliche Wechselwirkung der π -Elektronen des Phenylrings mit dem Ti-Atom hin¹⁸⁾. Offensichtlich wird demnach durch den DAD-Liganden, der nach Aussagen der NMR-Spektren wie in 3 als Endiamid (σ^2,π -Struktur) an das Ti-Atom koordiniert ist, die Lewis-Acidität des Koordinationszentrums stark herabgesetzt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Diese Untersuchungen wurden außerdem durch das *Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft* im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ unterstützt.

Experimenteller Teil

Darstellung und Handhabung der metallorganischen Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutz (Schlenk-Technik). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit Argon gesättigt. — NMR: Bruker WP 200SY, Tesla BS 587A (δ -Skala bezogen auf TMS intern). — MS: Varian MAT 311A (70 eV, die angegebenen m/z -Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit).

Ausgangsmaterialien: CpTiCl₃ (**1**)¹⁹⁾ und 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazaabutadien (**2**)²⁰⁾ [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.86 (d, J = 9 Hz, 4H, meta-C₆H₄), 6.68 (d, J = 9 Hz, 4H, ortho-C₆H₄), 3.75 (s, 6H, OCH₃), 2.10 (s, 6H, C—CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.5 (C=N); 144.1, 120.6, 114.3, 156.4 (C₆H₄); 55.5 (OCH₃); 15.4 (C—CH₃)] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

2-Chlor-2-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-dimethyl-1,3-diaza-2-titana-4-cyclopenten (3**)**

Variante A: Eine Lösung von 3.51 g (16.0 mmol) **1** und 4.89 g (16.5 mmol) **2** in 150 ml THF wird mit 0.39 g (16.0 mmol) Magnesium (Grignard-Späne) versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand zunächst mit Pentan und dann einmal mit Diethylether extrahiert. Bei -25°C scheiden sich aus dem Extrakt bereits nach kurzer Zeit rote Kristalle ab; Ausb. 5.21 g (71%).

Variante B: 0.82 g (35.7 mmol) Natrium und 5.31 g (17.9 mmol) **2** werden in THF so lange gerührt, bis das Natrium vollständig gelöst ist. In diese tiefrote Lösung werden bei -50°C portionsweise 3.93 g (17.9 mmol) **1** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zunächst bei dieser Temp. 1 h, dann nach Erwärmung auf Raumtemp. eine weitere Stunde gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei Variante A beschrieben; Ausb. 6.61 g (83%).

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** ließen sich durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ erhalten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.78 (s, 8H, C₆H₄), 6.29 (s, 5H, Cp), 3.76 (s, 6H, OCH₃), 1.96 (s, 6H, C—CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 112.7 (Cp); 112.9 (C=N); 145.8, 124.1, 113.9, 156.8 (C₆H₄); 55.5 (OCH₃), 14.5 (C—CH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 444 (100) [M⁺], 408 (6) [M⁺ — Cl], 148 (70) [MeOC₆H₄NCMe⁺], 107 (10) [MeOC₆H₄⁺], 92 (12) [OC₆H₄⁺], 77 (12) [C₆H₅⁺].

C₂₃H₂₅ClN₂O₂Ti (444.9) Ber. C 62.09 H 5.66 Ti 10.77
Gef. C 61.90 H 5.72 Ti 10.81

2-Benzyl-2-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-dimethyl-1,3-diaza-2-titana-4-cyclopenten (4**):** Zu einer Suspension von 1.47 g (3.3 mmol) **3** in 100 ml Diethylether wird bei -40°C tropfenweise eine Lösung von 3.3 mmol Benzylmagnesiumchlorid in 5 ml Diethylether gegeben. Bei dieser Temp. wird das Reaktionsgemisch zunächst 2 h gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Die nun orangefarbene Lösung wird 1 h gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt scheiden sich nach Abkühlung auf -25°C rote Kristalle ab. Diese werden auf einer Fritte gesammelt und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.12 g (68%). — ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 6.96–6.56 (m, 5H, CH₂C₆H₃), 6.74 (s, 8H, C₆H₄), 5.85 (s, 5H, Cp), 3.67 (s, 6H, OCH₃), 2.07 (s, 6H, C—CH₃), 1.02 (s,

J. Scholz, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele

2H, CH₂C₆H₃). — ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 113.2 (Cp); 114.6 (C=N); 146.5, 124.4, 114.5, 157.3 (C₆H₄); 55.6 (OCH₃); 15.4 (C—CH₃); 57.3 (t, J_{CH} = 122 Hz, CH₂); 151.7, 128.4, 126.5, 120.7 (C₆H₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 500 (18) [M⁺], 409 (75) [M⁺ — CH₂Ph], 148 (100) [MeOC₆H₄NCMe⁺], 91 (62) [C₇H₇⁺], 77 (40) [C₆H₅⁺], 65 (60) [C₅H₅⁺].

C₃₀H₃₂N₂O₂Ti (500.6) Ber. C 71.97 H 6.44 Ti 9.57
Gef. C 71.52 H 6.38 Ti 9.72

Röntgenstrukturanalyse von **3:** Die Gitterparameter von **3** wurden durch „Kleinste-Quadrat-Anpassung“ der 20-Werte von 25 Reflexen im Bereich $22^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ erhalten. Drei Monitorreflexe wurden alle 2 Stunden gemessen, um eine eventuelle Kristallzersetzung zu erkennen. Die maximale Fluktuation dieser Reflexe betrug 2.4%, eine entsprechende Korrektur des Datensatzes mußte deshalb nicht vorgenommen werden. Drei weitere Reflexe kontrollierten die Orientierung des Kristalls nach jeweils 200 gemessenen Daten. Eine neue Orientierungsmaßmatrix wurde automatisch durch Zentrierung von 25 Reflexen ermittelt, falls die Winkelabweichung eines der Orientierungsreflexe mehr als 0.10° betrug. Die Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und einer semiempirischen Absorptionskorrektur (ψ -Scan-Methode²¹⁾, max. und min. Transition 93.6 und 100%) unterzogen. Eine Korrektur der Atomformfaktoren auf anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Die Datensammlung wurde ursprünglich in einer triklinen Zelle mit den Zellparametern $a = 1682.2(4)$, $b = 2087.7(5)$, $c = 652.9(2)$ pm, $\alpha = 99.01(2)$, $\beta = 101.18(2)$ und $\gamma = 104.81(2)^\circ$ durchgeführt. Bei einer Betrachtung der gesammelten Daten wurden jedoch systematische Auslöschen beobachtet. Die berechnete Dichte deutete auf 4 Moleküle in der triklinen Zelle hin. Daraufhin wurden Achsschwenkaufnahmen auf einem Nicolet-P3-Diffraktometer durchgeführt, die eine größere, monokline Zelle offenbarten. Die triklin gemessenen Daten ließen sich problemlos in diese monoklin innenzentrierte Zelle transformieren. Verfeinerungsversuche in der Raumgruppe I2/a (No. 15 der International Tables²²⁾, Nichtstandardaufstellung von C2/c) waren schließlich erfolgreich. Aus einer Patterson-Synthese wurde die Position des Ti-Atoms ermittelt. Die berechnete Differenz-Fourier-Synthese zeigte alle fehlenden Nichtwasserstoff-Atome. Wasserstoff-Positionen, lokalisiert nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoff-Atome, wurden isotrop verfeinert. Die Verfeinerung der Positions- und Schwingungsparameter erfolgte durch „Kleinste-Quadrat“-Berechnung zur Minimierung von $\sum w_i (|F_o| - s|F_c|)^2$, wobei w_i der individuelle Gewichtungsfaktor $1/\sigma^2(F_o)$ und s der Skalierungsfaktor ist. Die Atomformfaktoren für Ti, Cl, N, O und C wurden von Cromer und Mann²³⁾, die für H Lit.²⁴⁾ entnommen. Die Datenreduktion erfolgte mit Hilfe der im SDP implementierten Programme²⁵⁾, alle übrigen Berechnungen mittels des Programms SHELX-76²⁶⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 1270-98-0 / 2: 19215-52-2 / 3: 131322-86-6 / 4: 131322-87-7 / Benzylmagnesiumchlorid: 6921-34-2

¹⁾ ^{1a)} G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **21** (1982) 151, und dort zitierte Literatur. — ^{1b)} V. Pauk, J. Klaus, K. von Deuten, M. Feigel, H. Bruder, H. tom Dieck, *Transition Met. Chem.* **6** (1981) 185. — ^{1c)} B. Crociani, U. Bellucco, P. L. Sandrini, *J. Organomet. Chem.* **177** (1979) 385. — ^{1d)} A. Alvarez-Valdes, M. J. Camazon, M. C. Navarro-Ranninger, T. Torres, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 1043.

²⁾ ^{2a)} R. W. Balk, D. J. Stukens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **28** (1978) 133. — ^{2b)} In zweikernigen Komplexen: R. D. Adam, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7476. — ^{2c)} In mehrkernigen Komplexen: L. H. Staal, L. H. Polm, K. Vrieze, F. Ploeger, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3590. — ^{2d)} Siehe auch Lit.^{1a)} und dort zitierte Literatur.

Diazadienkomplexe elektronenarmer Übergangsmetalle

- ³¹ ^{3a)} St. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, *Organometallics* **4** (1985) 1896. — ^{3b)} Ti—N 191.9(5), 184.4(5), Ti—(C=C) 240.8(6), 239.9(6), N—C 139.7(7), 139.2(8), C=C 140.5(8) pm, N—Ti—N 89.0(2) $^\circ$ $\theta = 54.7^\circ$; L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, Ph. E. Fanwick, L. M. Kobriger, St. L. Latesky, A. K. McMullen, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6068. — ^{3c)} L. D. Durfee, J. E. Hill, Ph. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **9** (1990) 75. — ^{3d)} J. E. Hill, Ph. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **9** (1990) 2211. — ^{3e)} J. R. Bocarsly, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **5** (1986) 2380. — ^{3f)} J. F. Berg, J. L. Petersen, *Organometallics* **8** (1989) 2461. — ^{3g)} B. Hessen, J. Blenkins, J. H. Teuben, G. Helgeson, S. Jagner, *Organometallics* **8** (1989) 830.
- ⁴⁾ J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2279.
- ⁵⁾ ^{5a)} P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **97** (1985) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 712. — ^{5b)} J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729.
- ⁶⁾ B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 585.
- ⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55 202, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ⁸⁾ C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.
- ⁹⁾ H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **99** (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 723.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} J. Blenkins, B. Hessen, F. van Bolhuis, A. J. Wagner, J. H. Teuben, *Organometallics* **6** (1987) 459. — ^{10b)} J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, H. Yamamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* **1987**, 1545. — ^{10c)} H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics* **8** (1989) 105.
- ¹¹⁾ Die „prone“-Orientierung eines DAD-Liganden wird in dem dimeren Hafnium-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{DAD})(\mu-\text{H})]_2$ (DAD = 1,4-Diisopropyl-1,4-diazabutadien) beobachtet. Alle übrigen Bindungsparameter des in der Endiamidform koordinierten Liganden entsprechen denen von 3; B. Hessen, J. E. Bol, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1276.
- ¹²⁾ ^{12a)} D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorrio, G. J. Leigh, D. G. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2389. — ^{12b)} C. Airoldi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2010. — ^{12c)} D. L. Thorn, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 357. — ^{12d)} P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **24** (1977) 1.
- ¹³⁾ H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, W. Rohde, L. Stamp, *Transition Met. Chem.* **11** (1986) 361.
- ¹⁴⁾ Der Faltungswinkel θ des metallacyclischen Fünfringes ist definiert als der Interplanarwinkel zwischen den sich schneidenden Ebenen (N1,C13,C15,N2) und (Zr,N1,N2) und wird als ein Maß für die Stärke der π -Wcchselwirkung im Metallacyclopenoten angeschen; vgl. auch G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1.
- ¹⁵⁾ Eine Übereinstimmung wichtiger Strukturparameter von 3 mit cinem neuen dimeren Titanium(diazadien)-Komplex $[\text{Ti}(\text{N}-i\text{BuCH}=\text{CHN}i\text{Bu})(\mu-\text{Cl})\text{Cl}]_2$ lässt vergleichbare Bindungsverhältnisse erwarten: N—Ti—N 89.18(7) $^\circ$, Ti—N 191, Ti—(C=C) 233, N—C 136, C=C 139 pm, Faltungswinkel $\theta = 59.9^\circ$; H. J. Rieger, G. Fendesak, H. tom Dieck, XXVIII. International Conference on Coordination Chemistry, Gera 1990, Abstract 4–13.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} H. tom Dieck, H. Bruder, K. Hellfeldt, D. Leibfritz, M. Feigel, *Angew. Chem.* **92** (1980) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 396. — ^{16b)} H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2685.
- ¹⁷⁾ J. Scholz, K.-H. Thiele, J. Sieler, Publikation in Vorbereitung.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} J. Scholz, M. Schlegel, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1396. — ^{18b)} M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1118. — ^{18c)} M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **8** (1989) 476.
- ¹⁹⁾ R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Bd. 1, S. 78, Academic Press, New York, London 1965.
- ²⁰⁾ H. tom Dieck, M. Svoboda, Th. Greiser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 823.
- ²¹⁾ A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 351.
- ²²⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. I, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- ²³⁾ D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321.
- ²⁴⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175.
- ²⁵⁾ B. A. Frenz, *Enraf-Nonius SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 5.0, Enraf-Nonius, Delft, Holland 1988.
- ²⁶⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976.

[363/90]