

Die W-Se-Bindungslängen (Mittelwerte) lassen sich in ähnlicher Weise in drei Kategorien einteilen: 2.290(2) Å für die terminalen Se-Atome, was einer Verlängerung gegenüber den Bindungslängen in **1** (2.201(4) Å) entspricht; 2.397(3) Å für die dreifach koordinierenden Se- und 2.344(2) Å für die zweifach koordinierenden Se-Atome gegenüber 2.376(3) Å für die W-Se_{Brücke}-Bindungen in **1**. Der mittlere W-Cu-Abstand von 2.738(3) Å in den WSe₄Cu₂-Einheiten von **2** deutet auf eine geringfügig stärkere W^{VI}-Cu^I-Wechselwirkung als in **1** hin, in dem der mittlere Abstand 2.753(3) Å beträgt und die Orbitale von drei statt zwei Cu-Atomen um die Überlappung mit denen des W-Atoms konkurrieren.

Eingegangen am 24. Juni,
ergänzte Fassung am 31. August 1992 [Z 5428]

CAS-Registry-Nummern:

1, 143618-53-5; **2**, 143901-53-5; (NPr₄)₂[WSe₄], 145594-19-8; [Cu(PPh₃)]⁺, 81218-61-3

- [1] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 89–122.
- [2] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, M. Penk, K. Nieradzik, M. Dartmann, E. Krickemeyer, J. Schimanski, C. Römer, M. Römer, H. Dornfeld, U. Wienböcker, W. Hellmann, M. Zimmermann, *Monatsh. Chem.* **1989**, *120*, 367–391.
- [3] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223–266.
- [4] J. M. McConnachie, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7078–7079.
- [5] J. M. McConnachie, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 85–93.
- [6] M. G. Kanatzidis, S. Dhingra, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2024–2026.
- [7] W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3682–3683.
- [8] S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 888–894.
- [9] C. C. Christuk, M. A. Ansari, J. A. Ibers, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 5–16.
- [11] Befriedigende C,H,N-Analyse.
- [12] Kristallographische Daten von (Net₄)₂·2 DMF: *M* = 2705.5; monoklin, *a* = 13.932(1), *b* = 17.240(2), *c* = 14.475(2) Å, *β* = 92.31(1)°, *V* = 3473.9 Å³, *T* = 106 K, *λ*(MoKα) = 0.70926 Å, Raumgruppe C₂²-P2₁, *Z* = 2, *μ* = 141 cm⁻¹, 9654 beobachtete Reflexe, davon 7802 mit *I*_o² > 3σ(*F*_o²), 428 Variable, *R* = 0.049, *R*_w = 0.044; Datensammlung mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit ω-2θ-Scans für θ ≤ 28°. Die Struktur wurde mit dem SHELXTL-PC-Programmpaket (G. M. Sheldrick, SHELXTL-PC, Version 4.1) gelöst und verfeinert. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden durch wiederholte Differenzelektronendichte-Berechnungen ermittelt; Endverfeinerung mit absorptionskorrigierten Meßdaten und anisotroper Verfeinerung der W-, Se-, Cu-, O- und N-Atome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56659, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C39–C42; N. Bresciani, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *10*, L5–L6; G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2566–2569; J. A. Tiethof, J. K. Stalick, P. W. R. Corfield, D. W. Meek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1141–1142; T. H. Lemmen, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 267–268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 262–264; G. Doyle, K. A. Eriksen, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 445–451; *ibid.* **1985**, *107*, 7914–7920; C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 428–439; D. M. Ho, R. Bau, *ibid.* **1983**, *22*, 4079–4083; H. C. Kang, Y. Do, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1988**, *27*, 1716–1725.
- [14] C. Lensch, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 944–949; R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 412–414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 432–433.
- [15] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 934–955.
- [16] G. Zhou, Y. Guo, S. Zhang, Y. Tang, *Huaxue Xuebao* **1985**, *43*, 107–112; *Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 196819r; G. Jin, X. Xin, A. Dai, J. Wu, B. Wang, P. Zheng, *Ziran Zazhi* **1987**, *10*, 873; *Chem. Abstr.* **1987**, *109*, 84947u.
- [17] A. Müller, I. Paulat-Böschchen, B. Krebs, H. Dornfeld, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 691–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 633; Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect.* **1991**, *47*, 1600–1602.
- [18] D. Fenske, H. Krautscheid, M. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 309–312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 321–323.

Ein neuartiger Zugang zu Bis(aren)titan(0)- und -(–I)-Komplexen; Struktur von Bis(aren)titanaten(1–)**

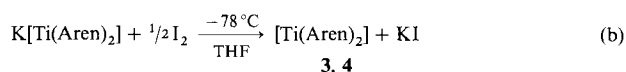
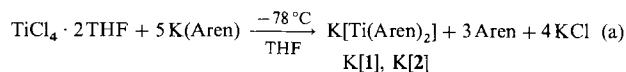
Von David W. Blackburn, Doyle Britton und John E. Ellis*

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Bis in die jüngste Zeit^[1] waren Bis(aren)titan-Komplexe ausschließlich durch Metallatom-Ligand-Cokondensation zugänglich. Dabei wurden Titan-^[2–7] oder Kaliumatome^[8,9] erzeugt und als Reagentien eingesetzt. Die dafür benötigten speziellen Apparaturen^[10] stehen jedoch meist nicht zur Verfügung. Wir berichten hier über Synthesen für Verbindungen dieser Substanzklasse, bei denen keine Metallatome oder Metallatom-Reaktoren eingesetzt werden, und beschreiben erstmals die Struktur eines Bis(aren)titanats(1–); von dieser Substanzklasse waren bisher nur zwei Beispiele bekannt^[11]. Bei unserer Methode wird TiCl₄ · 2 THF durch Arenanionen reduziert; für diese Zwecke genügen konventionelle Apparaturen und Standard-Schlenk-Techniken.

Obwohl Arenanionen, besonders das Naphthalin-Radikalanion, bei anorganischen und metallorganischen Synthesen schon vielfach eingesetzt wurden^[12], ist über die planvolle Verwendung dieser Reagentien bei der Synthese von Bis(aren)metall-Komplexen^[13,14] überraschend wenig bekannt. Unseres Wissens sind [Cr(Biphenyl)₂]⁺^[15] und [Cr(Tetralin)₂]^[16] tatsächlich die einzigen Verbindungen dieses Typs, die durch Umsetzung von Arenanionen mit Übergangsmetall-Reagentien und ohne den Einsatz von Metallatomen synthetisiert wurden^[17].

In den Gleichungen (a) und (b) sind die Synthesen der neuen Ti-Verbindungen zusammengefaßt; Einzelheiten siehe *Experimentelles*.



1, 3: Aren = Biphenyl; 2, 4: Aren = 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl

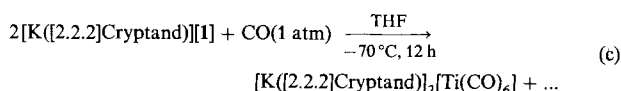
Die tief purpurnen, paramagnetischen Anionen **1** und **2** wurden in befriedigender Reinheit als [K([15]Krone-5)]⁺- oder [K([2.2.2]Cryptand)]⁺-Salze ([2.2.2]Cryptand = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan) in Ausbeuten von 70–80% erhalten, während die dunkelgrünen, diamagnetischen Metallocene **3** und **4** am besten durch in-situ-Oxidation von frisch hergestelltem **1** bzw. **2** mit I₂ dargestellt wurden [Gl. (b)]. Kalium-Komplexbildner waren bei der zuletzt genannten Synthese nicht nötig; **3** und **4** entstanden in befriedigender Reinheit in Ausbeuten von 20–30%. Diese beiden Komplexe sind in reiner Form als Feststoffe thermisch stabil (Zers. bei ca. 170 °C) und ihre NMR- und Massenspektren sind mit der angegebenen Formel in Einklang (siehe *Experimentelles*). Die gereinigten Komplexe **3** und **4** scheinen nicht, analog zu den bekannten Chrom-

[*] Prof. Dr. J. E. Ellis, D. W. Blackburn, Prof. Dr. D. Britton
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[**] Highly Reduced Organometallics, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert. D. W. B. dankt der National Science Foundation für ein Doktoranden-Stipendium. – 29. Mitteilung: J. E. Ellis, K.-M. Chi, A. J. DiMaio, S. R. Frerichs, J. R. Stenzel, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 194.

komplexen mit Aren = Biphenyl^[18], durch Produkte des Typs $[\text{Ti}_2(\text{Aren})_2]$ oder $[\text{Ti}_2(\text{Aren})_3]$ verunreinigt zu sein.

1 läßt sich bei niedriger Temperatur leicht carbonylieren und liefert in einer Ausbeute von 56 % (nach Aufarbeitung) entsprechend Gleichung (c) die bekannte Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{Cryptand})]_2[\text{Ti}(\text{CO})_6]$ ^[19].



Dies ist die erste bekannte Reaktion eines Bis(aren)titanats(1-); sie legt nahe, daß beim ursprünglichen, „phosphanfreien“ Naphthalinalkalimetal-Weg zum Carbonylmetallat $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ ähnliche Komplexe eine Rolle spielen^[19]. Für diese und verwandte labile Bis(aren)titan-Verbindungen läßt sich eine reichhaltige Chemie voraussagen.

Einkristalle der $[\text{K}([2.2.2]\text{Cryptand})]^+$ -Salze von **1** und **2** wurden mit Röntgenbeugung untersucht. Dies bestätigte ihre Existenz im festen Zustand und erstmals konnte damit die Struktur eines Bis(aren)metallat(1-) der 4. Gruppe aufgeklärt werden^[20]. Abbildung 1 zeigt die Elementarzelle von $[\text{K}([2.2.2]\text{Cryptand})][\text{1}]$ mit zwei unabhängigen Bis(biphenyl)titanat(1-)-Ionen **1A** und **1B**, die im wesentlichen als *syn*-*anti*-Rotamerenpaar vorliegen. Sowohl **1A** als auch **1B**

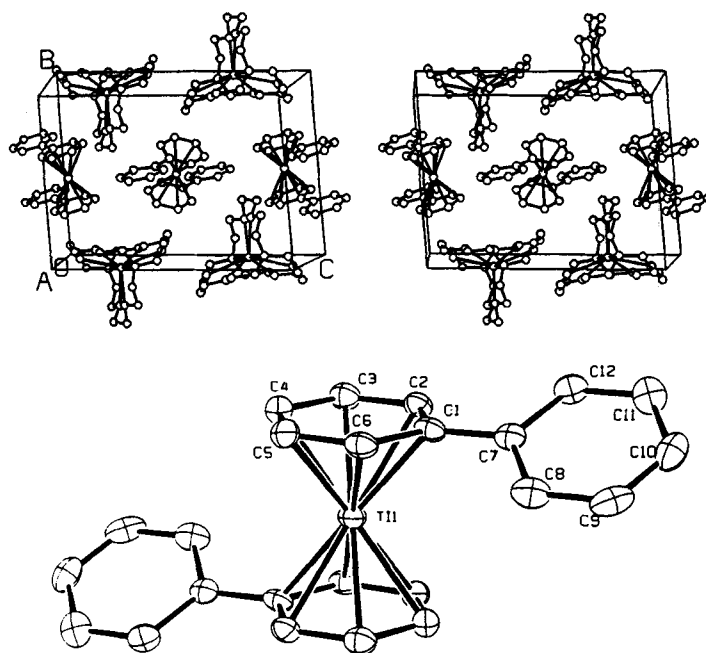


Abb. 1. Oben: Stereobild der Elementarzelle von $[\text{K}([2.2.2]\text{Cryptand})][\text{1}]$ mit den unabhängigen Anionen **1A** und **1B** und den Kationen. Man beachte, daß das *syn*-Rotamer **1B** auf einem Symmetriezentrum angeordnet ist, und daß die Titanlagen an den Seiten jeweils halb besetzt sind. Zur besseren Übersicht wurde eine der beiden Titanlagen in **1B** weggelassen. Jeder Ring in **1B** ist die Überlagerung aus einem gebundenen und einem ungebundenen Ring; daher sind die Kohlenstofflagen gemittelt. Unten: Ansicht von **1A**. Wichtige Bindungslängen [Å]: Ti-C1 2.290(4), Ti-C2 2.284(4), Ti-C3 2.277(5), Ti-C4 2.271(5), Ti-C5 2.265(4), Ti-C6 2.256(5), C1-C2 1.416(6), C1-C6 1.442(6), C2-C3 1.418(6), C3-C4 1.414(6), C4-C5 1.412(7), C5-C6 1.421(7), C1-C7 1.472(6), C7-C8 1.394(7), C7-C12 1.402(6), C8-C9 1.386(7), C9-C10 1.386(7), C10-C11 1.371(7), C11-C12 1.387(7).

sind auf einem Symmetriezentrum angeordnet. Im Falle von **1A** befindet sich das Ti-Atom im Inversionszentrum, da das Ion punktsymmetrisch ist. Bei **1B** befindet sich das Inversionszentrum zwischen zwei halbbesetzten Ti-Lagen^[21]. Die

Fehlordnung der Ti-Atome findet eine Parallele bei der realen, wenn auch nicht offenkundigen Fehlordnung der Phenylringe, wobei sich die Position jedes Phenylrings aus der Überlagerung einer gleichen Anzahl von koordinierten und freien Ringen ergibt. Da bei den zuletzt genannten die Positionen der Kohlenstoffatome gemittelt werden, können die Atomabstände in **1B** nur recht ungenau angegeben werden: der mittlere Ti-C-Abstand beträgt 2.2(2) und der mittlere C-C-Abstand im Ring 1.40(2) Å. Die entsprechenden Werte bei **1A** sind jedoch genauer und informativer. Mittlerer Ti-C-Abstand = 2.27(2), mittlerer C-C-Abstand im koordinierten Ring = 1.42(1), mittlerer C-C-Abstand im freien Ring = 1.39(1) Å, Abstand Ti-Ringebene = 1.78(2) Å und Diederwinkel zwischen koordiniertem und freiem Ring = 31°. Die koordinierten Ringe in **1A** sind planar sowie zueinander ekliptisch und parallel angeordnet. Die entsprechenden Daten für **2** (Abb. 2) ähneln denen von **1A**, d. h. mittlerer Ti-C-Abstand = 2.29(4), mittlerer C-C-Abstand im koordinierten

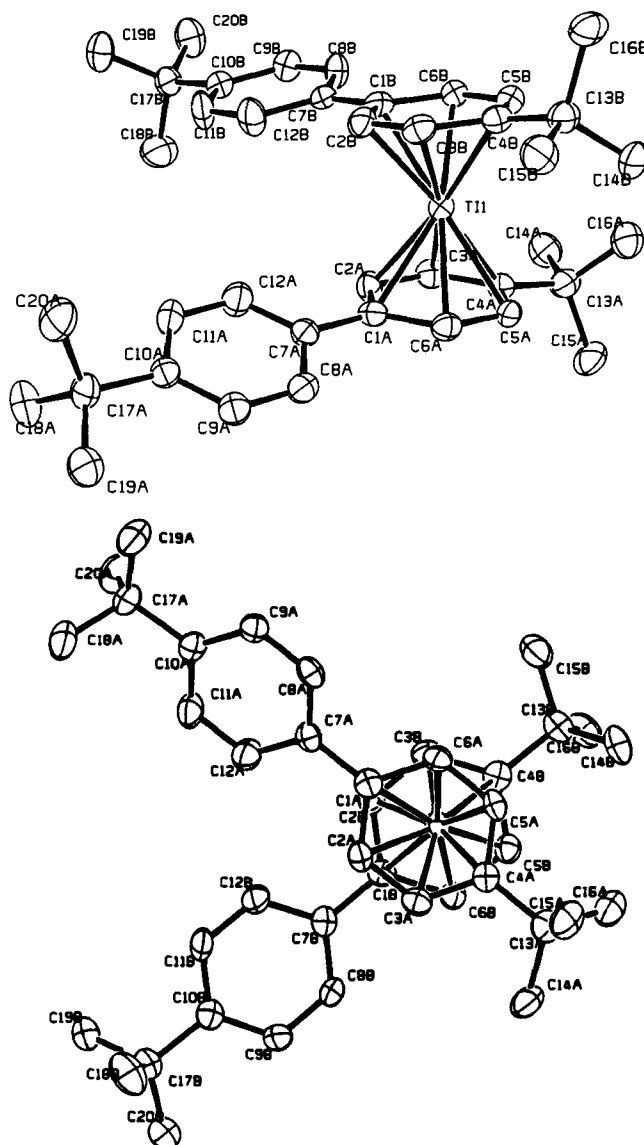


Abb. 2. Oben: Struktur von **2** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å]: Ti-C1A 2.299(6), Ti-C2A 2.254(5), Ti-C3A 2.267(6), Ti-C4A 2.318(5), Ti-C6A 2.283(6), Ti-C1B 2.286(6), Ti-C2B 2.250(6), Ti-C3B 2.284(6), Ti-C4B 2.334(6), Ti-C5B 2.298(6), Ti-C6B 2.273(6), C1A-C2A 1.426(8), C1A-C6A 1.434(8), C2A-C3A 1.416(8), C3A-C4A 1.419(8), C4A-C5A 1.423(8), C4A-C13A 1.539(8), C1A-C7A 1.471(8), C7A-C8A 1.388(8), C7A-C12A 1.393(8), C8A-C9A 1.397(8), C9A-C10A 1.394(8), C10A-C11A 1.372(9), C11A-C12A 1.384(8), C10A-C17A 1.537(8). Unten: Ansicht von **2** ungefähr entlang des Mittelpunkt-Mittelpunkt-Vektors der koordinierten Ringe.

Ring = 1.42(2), im freien Ring = 1.38(2) und Abstand Ti-Ringebenen = 1.79(1) Å; die koordinierten Ringe sind planar. Im Gegensatz zu **1** sind hier jedoch die koordinierten Ringe gegeneinander verdreht (Diederwinkel = 7.6°) und in der Nähe der *tert*-Butylgruppen am weitesten voneinander entfernt (3.7 Å). Blickt man weiterhin ungefähr entlang des Mittelpunkt-Mittelpunkt-Vektors der koordinierten Ringe von **2** (Abb. 2 unten), so sieht man, daß diese gestaffelt angeordnet sind, offensichtlich, um die Wechselwirkungen des 4-*tert*-Butylphenyl- und des 4'-*tert*-Butylphenyl-Substituenten an benachbarten Ringen zu minimieren. In beiden Salzen sind die Kationen im Kristallgitter weit von den Anionen entfernt, und die Geometrie der [K([2.2.2]Cryptand)]⁺-Einheiten ist im wesentlichen identisch und stimmt gut mit der Struktur des entsprechenden Iodids überein^[22]. Bis(benzol)titan(0) und Bis(toluol)titan(0) waren bisher die einzigen Bis(aren)titan-Verbindungen, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden^[23]. Bei beiden Verbindungen sind der Abstand Ti-Ringebene- (Mittelwert 1.74 Å) und die Ti-C-Abstände (Mittelwert 2.24 Å) kürzer als in **1** und **2**. Bis(mesityl)vanadat(1-) ist offensichtlich der einzige weitere anionische Bis(aren)metall-Komplex mit bekannter Struktur^[24].

Momentan untersuchen wir, ob sich Aren-Anionen auch zur Synthese von Bis(aren)-Komplexen anderer Metalle eignen.

Experimentelles

Alle Arbeiten außer der Carbonylierung wurden unter Argon durchgeführt.

[K([15]Krone-5)₂][I]: Eine gekühlte (-78 °C) Lösung von TiCl₄ · 2THF (1.67 g, 5.00 mmol) in 175 mL wurde zu einer tiefblauen Lösung (-78 °C) von K[C₁₂H₁₀] (25.2 mmol) in 200 mL THF gegeben. Während der langsamen, über einen Zeitraum von 15 h verlaufenden Erwärmung von -78 °C auf Raumtemperatur nahm die Lösung die tief purpurrote, für **1** charakteristische Farbe an. Die Reaktionsmischung wurde dann in eine Lösung von [15]Krone-5 (2.2 g, 10 mmol) in 25 mL THF filtriert. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das entstandene Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus THF/Heptan gereinigt und zur Entfernung von nicht umgesetztem Biphenyl gründlich gewaschen. Auf diese Weise erhielt man 3.13 g (Ausbeute 75% bezogen auf Ti) eines purpurroten bis schwarzen, mikrokristallinen Feststoffs; korrekte Elementaranalyse (C, H, K, Ti). Das entsprechende [K([2.2.2]Cryptand)]⁺-Salz wurde in der gleichen Weise dargestellt und in einer Ausbeute von 81% isoliert. Eine gesättigte Lösung des zuletzt genannten Produkts wurde mit einem Überschuß einer Mischung aus Diethylether:Heptan (2:1 Volumenteile) überschichtet. Aus dieser Lösung fielen innerhalb von 10 d bei Raumtemperatur lange, schwertförmige, irisierende, grüne Kristalle aus, von denen einer für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt wurde.

Umsetzung von [K([2.2.2]Cryptand)][I] mit CO: Eine auf -70 °C gekühlte Lösung von [K([2.2.2]Cryptand)][I] (1.00 g, 1.30 mmol) in 250 mL THF wurde bei Atmosphärendruck unter CO 12 h lang gerührt und währenddessen langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei entstanden ein löslicher Carbonylkomplex unbekannter Zusammensetzung und eine unlösliche Verbindung. Diese wurde isoliert und aus Pyridin/THF umkristallisiert; Ausbeute: 0.38 g (56%) des bereits beschriebenen [K([2.2.2]Cryptand)]₂[Ti(CO)₆] [19].

[K([2.2.2]Cryptand)][2] · THF: Bei analoger Vorgehensweise wie oben entstand bei der Reaktion von TiCl₄ · 2THF (0.541 g, 1.62 mmol) mit K[4,4'-tBu₂C₁₂H₈] (9.80 mmol) in 300 mL THF eine tief purpurrote Lösung, die filtriert, 3 h bei Raumtemperatur mit [2.2.2]Cryptand (1.22 g, 3.24 mmol) gerührt und im Vakuum zur Trockne eingengt wurde. Nach Umkristallisation des entstandenen schwarzen Feststoffs aus THF/Pentan wurden 1.72 g (Ausbeute 93% bezogen auf Ti) eines purpurroten bis schwarzen, mikrokristallinen Produkts erhalten, dessen Elementaranalyse (C,H) befriedigende Werte lieferte. Eine kalte, gesättigte Lösung dieser Verbindung in THF wurde mit Heptan im Überschuß überschichtet. Nach 7 d bei -30 °C hatten sich flache, quadratische Kristalle gebildet, die für die Röntgenstrukturanalyse benutzt wurden.

3: Eine Lösung von K[I] wurde wie oben beschrieben durch Reduktion von TiCl₄ · 2THF (3.34 g, 10 mmol) mit K[C₁₂H₁₀] (51.4 mmol) hergestellt. Dann wurde bei -40 °C eine Lösung von I₂ (1.27 g, 5.00 mmol) in 100 mL THF zugegeben. Das nach Einengen der grünen Lösung zur Trockne isolierte Rohprodukt wurde aus THF/Pentan umkristallisiert; Ausbeute: 0.82 g (23% bezogen auf TiCl₄ · 2THF) dunkelgrünes, mikrokristallines **3**; befriedigende Elementaranalyse (C, H, Ti); Fp = 170 °C (Zers.). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.9 (m, 6H; CH des koordinierten Rings), 5.38 (m, 4H; CH des koordinierten Rings), 6.9–7.2 (brm, 10H; freier Ring); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 83.0, 83.6, 84.1 (Ring-C; koordinierter Ring), 124.8, 125.5, 129.0 (Ring-C; freier Ring). Signale der quartären C-Atome wurden nicht beobachtet. Hochaufgelöstes Massenspektrum: ber. für ¹²C₂₄¹H₂₀⁴⁸Ti: 356.1044; gef. 356.1060.

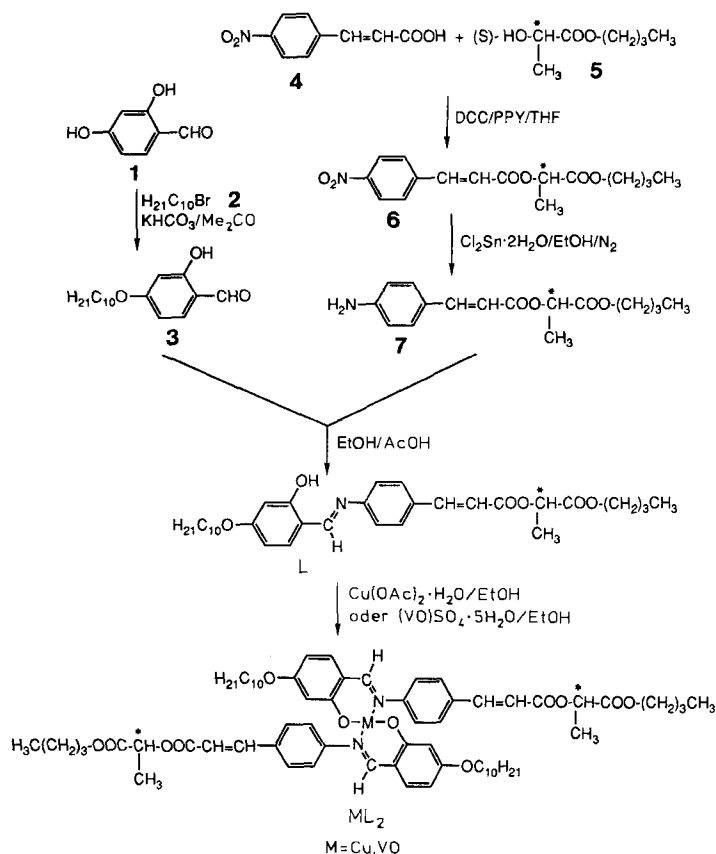
4: Zu einer wie oben beschrieben durch Reduktion von TiCl₄ · 2THF (1.67 g, 5.00 mmol) mit K[4,4'-tBu₂C₁₂H₈] (25.2 mmol) bei -70 °C in 400 mL THF hergestellten Lösung von K[2] wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.63 g (2.50 mmol) I₂ in 50 mL THF zugegeben. Nachdem 39 mL der Iodlösung zugegeben waren, schlug die Farbe von purpurrot (K[2]) nach dunkelgrün (**4**) um, und die Zugabe wurde gestoppt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels im isolierten Rohprodukt verbliebene 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl wurde durch Sublimation entfernt (75 °C, 10⁻⁵ Torr). Umkristallisation des Rückstands aus Pentan lieferte 0.81 g (28% bezogen auf TiCl₄ · 2THF) grünlich-schwarzes **4**; befriedigende Elementaranalyse (C, H, Ti); Fp = 175 °C (Zers.). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.18 (s, 18H; tBu des freien Rings), 1.26 (s, 18H; tBu des koordinierten Rings), 5.08, 5.44 ((AA'BB'), J = 8 Hz, 8H; koordinierter Ring), 7.29, 7.52 ((AA'BB', J = 9 Hz, 8H; freier Ring); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 31.5 ((C(CH₃)₃ des freien Rings), 32.3 ((C(CH₃)₃ des koordinierten Rings), 34.4 ((C(CH₃)₃ des freien Rings), 34.9 ((C(CH₃)₃ des koordinierten Rings), 83.5, 85.3 (CH des koordinierten Rings), 95.6 (CC(CH₃)₃ des koordinierten Rings), 117.0 (CC₂H₄tBu des koordinierten Rings), 124.2, 125.6 (CH des freien Rings), 139.1 (CC(CH₃)₃ des freien Rings), 148.1 (CC₂H₄tBu des freien Rings). Die Zuordnungen der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale des freien Rings wurden unter der Annahme gemacht, daß die Signale jeweils denen des freien Arenliganden entsprechen (gleiches Lösungsmittel, gleiche Temperatur, gleiche Konzentration). Die übrigen Signale wurden dann dem koordinierten Ring zugeordnet. Hochaufgelöstes Massenspektrum: ber. für ¹²C₄₀¹H₅₂⁴⁸Ti: 580.3548, gef. 580.3514.

Eingegangen am 15. Juni 1992 [Z 5404]

- [1] Vor kurzem wurden einige Bis(aren)titan(0)-Komplexe durch Umsetzung von TiCl₄, K[BEt₃H] und dem jeweiligen Aren unter Einwirkung von Ultraschall hergestellt: B. Korall, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, März 1992. Wir danken einem der Referenten dafür, uns auf diese Arbeit aufmerksam gemacht zu haben. Siehe auch entsprechende Zusage in diesem Heft: H. Bönemann, B. Korall, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 11.
- [2] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden, D. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 866.
- [3] M. T. Anthony, M. L. H. Green, D. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1419.
- [4] E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. C. S. Chem. Commun.* **1977**, 912.
- [5] P. D. Morand, C. G. Francis, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 56.
- [6] F. G. N. Cloke, M. F. Lappert, G. A. Lawless, A. C. Swain, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1667.
- [7] F. G. N. Cloke, K. A. E. Courtney, A. A. Samth, A. C. Swain, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1641.
- [8] P. N. Hawker, E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 730.
- [9] P. N. Hawker, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1123.
- [10] Siehe M. P. Andrews, *Using Metal Atoms and Molecular High-Temperature Species in New Materials Synthesis, Apparatus and Techniques*, in *Experimental Organometallic Chemistry: A Practicum in Synthesis and Characterization* (Hrsg.: A. L. Wayda, M. Y. Darensbourg), (ACS Symp. Ser. **1987**, *357*, Kap. 7).
- [11] J. A. Bandy, A. Berry, M. L. H. Green, R. N. Perutz, J.-N. Verpeaux, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 729.
- [12] a) J. E. Ellis, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1611, zit. Lit.; siehe auch: b) H. Shapiro, H. E. Podall, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 925; c) R. Gompper, E. Bartmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 229; d) V. S. Leong, N. J. Cooper, *Organometallics* **1987**, *6*, 2000; e) M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, N. S. Emelyanova, T. A. Basalgina, G. S. Kalinina, G. A. Razuvayev, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 217; f) K. Jonas, G. Burkart, C. Häselhoff, P. Betz, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 322; g) J. A. Corella, R. L. Thompson, N. J. Cooper, *ibid.* **1992**, *104*, 55 bzw. **1992**, *31*, 83.
- [13] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4831; b) C. G. Dewey, J. E. Ellis, K. L. Fjare, K. M. Pfahl, G. F. Warnock, *Organometallics* **1983**, *2*, 388.
- [14] Cyclooctatetraen-Dianion und verwandte (4n + 2)-π-Elektronensysteme werden bei dieser Diskussion nicht berücksichtigt.
- [15] K. Lühder, *Z. Chem.* **1969**, *9*, 31.
- [16] C. Elschenbroich, R. Möckel, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 870. Siehe Fußnote [4] dieses Zitats.
- [17] Timms et al. [8, 9] nahmen an, daß bei ihrer mit Kaliumdampf durchgeführten Synthese von Bis(aren)metall-Komplexen Arylradikale eine Rolle spielten, bestätigten diese Vermutung aber nicht.
- [18] C. Elschenbroich, J. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6773.
- [19] K. M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 303.
- [20] Kristalldaten für [K([2.2.2]Cryptand)][I]: C₈₄H₁₁₂N₄O₁₂ · K₂Ti₂; triklin, Pī (Nr. 2), a = 11.250(7), b = 11.338(6), c = 15.90(1) Å, α = 94.50(5), β = 105.34(6), γ = 95.02(5)°, V = 1937(5) Å³, Z = 1, ρ_{ber.} = 1.323 g cm⁻³, μ(MoKα) = 3.72 cm⁻¹, Kristallgröße: 0.60 × 0.50 × 0.15 mm³. 7581 Reflexe bei -105 °C (0 < θ < 26°), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (MoKα-Strahlung). Strukturlösung mit Direkten Methoden; Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (Vollmatrix, klein-

ste Fehlerquadrate). 4806 beobachtete Einzelreflexe [$I \geq 2.0\sigma(I)$], $R = 0.061$ und $R_w = 0.082$. – Kristalldaten für $[\text{K}(\text{2.2.2}\text{Cryptand})][\text{2} \cdot \text{THF}]$: $\text{C}_{62}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_7\text{K}$; monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 11.829(9)$, $b = 21.40(1)$, $c = 23.77(1)$ Å, $\beta = 91.95(5)^\circ$, $V = 6013(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.180 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.58 \text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße: $0.55 \times 0.55 \times 0.35 \text{ mm}^3$. 9574 Reflexe bei -101°C ($0 < \theta < 24^\circ$), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Strukturlösung mit Direkten Methoden; Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate). 5142 beobachtete Einzelreflexe [$I \geq 2.0\sigma(I)$], $R = 0.061$ und $R_w = 0.082$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

- [21] Bei der ersten Strukturlösung schien der Kristall sowohl $[\text{Ti}(\text{Biphenyl})_2]^-$ als auch das „dimer“ $[\text{Ti}_2(\text{Biphenyl})_2]^-$ zu enthalten. Der R -Wert (0.099) war jedoch schlecht, und der Temperaturfaktor für das Titanatom im dimeren Anion war etwa doppelt so groß wie für die an Titan gebundenen Atome. Diese Tatsache sowie die chemischen Anhaltspunkte sprachen jedoch dafür, daß es sich bei dem „Dimer“ in Wirklichkeit um eine weitere Form von $[\text{Ti}(\text{Biphenyl})_2]^-$ in einer fehlgeordneten zentrischen Anordnung handelte. Die Verfeinerung mit halbbesetzten Ti_2 -Positionen ergab einen R -Wert von 0.061 mit einem brauchbaren Temperaturfaktor.
- [22] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *Chem. Commun.* **1971**, 444.
- [23] a) G. G. Tairova, E. F. Krashina, O. N. Krasochka, G. A. Kichigina, Y. A. Shvetsov, E. M. Lisetsky, L. O. Atovmyan, Y. G. Borodko, *Nouv. J. Chim.* **1981**, 5, 603; b) G. G. Tairova, O. N. Krasochka, V. I. Ponomaryov, E. F. Krashina, Y. A. Shvetsov, E. M. Lisetsky, D. P. Kiryukhin, L. O. Atovmyan, Y. G. Borodko, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* **1982**, 7, 189; c) Eine Röntgenstrukturanalyse von Bis(1,3,5-tri-*tert*-butylbenzol)titano(0) wurde zwar erwähnt, jedoch wurden hierzu bis heute keine Details beschrieben [7].
- [24] G. Fochi, D. Braga, P. Sabatino, *Organometallics* **1988**, 7, 565.



Schema 1. Synthese von L und den Komplexen ML_2 . DCC = Dicyclohexylcarbodiimid, PPY = 4-Pyrrolidinopyridin.

Paramagnetische S_C^* -Materialien: eine neue Klasse ferroelektrischer Flüssigkristalle**

Von Mercedes Marcos*, José Luis Serrano, Teresa Sierra und María José Giménez

Chirale flüssigkristalline Phasen, insbesondere smektische C^* -Phasen, interessierten in den letzten Jahren vor allem wegen ihrer ferroelektrischen und nichtlinearen optischen (NLO-)Eigenschaften^[1]. Außerdem wächst das Interesse an Verfahren zur Synthese flüssigkristalliner Verbindungen, die Übergangsmetall-Ionen enthalten^[2]. Die große Elektronenzahl des Metall-Ions kann zu einer stärkeren Polarisierbarkeit und zu starker Doppelbrechung führen, und unter geeigneten Bedingungen können derartige Komplexe ein NLO-Verhalten zeigen^[3].

Die bisher beschriebenen typischen ferroelektrischen Flüssigkristalle bestehen aus chiralen, stäbchenartigen organischen Molekülen. Vor wenigen Jahren hatten wir jedoch ein ferroelektrisches flüssigkristallines Material beschrieben, das aus einem dimeren, *ortho*-palladierten Azin besteht, in das die Chiralität durch verbrückende chirale Carboxylatoliganden eingeführt wurde^[4]. Unsere Gruppe hat außerdem mehrere Arbeiten über Kupfer(II)- und Vanadium(IV)-Schiff-Base-Komplexe veröffentlicht, die neben anderen Mesophasen eine smektische C-Phase aufweisen^[5]. Dies brachte uns dazu, eine neue Klasse ferroelektrischer Flüssigkristalle anzuvizieren, die ein Metall-Ion in ihrem mesogenen Kern einschließen und die allgemeine Struktur ML_2 (Schema 1) haben. Derartige Komplexe wären als erste paramagnetische

ferroelektrische Metallomesogene von besonderem Interesse.

Die Synthese des Liganden L und der Komplexe ML_2 ist in Schema 1 gezeigt. Die Schiff-Base L, die durch Kondensation von 4-(Decyloxy)-2-hydroxybenzaldehyd 3 mit dem chiralen Amin 7 synthetisiert wurde (siehe Experimentelles), reagiert mit Kupferacetat und Vanadylsulfat im Molverhältnis 2:1 zu einem braunen Kupfer- beziehungsweise grünen Oxovanadiumkomplex, deren Elementaranalysen und IR-Spektren vollkommen mit den vorgeschlagenen Strukturen übereinstimmen.

Die durch Differentialkalorimetrie (Aufheizgeschwindigkeit 10 K min^{-1}) und optische Mikroskopie bestimmten Phasensequenzen und Übergangstemperaturen von L und den Kupfer(II)- und Vanadium(IV)-Komplexen ML_2 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Der Ligand und beide Komplexe zeigen eine chirale smektische C-Mesophase und eine smektische A-Phase. Eine Mikrophotographie der S_C^* -Phase des Kupfer(II)-Komplexes zeigt Abbildung 1.

Die physikalischen Eigenschaften spontane Polarisierung (Ps), Schaltzeit τ und Rotationsviskosität γ wurden gleichzeitig mit der Dreieckswellenmethode^[6, 7] in $10 \mu\text{m}$ -Küvetten

Tabelle 1. Phasenübergänge, spontane Polarisierung Ps_{max} , Rotationsviskosität λ_{max} und Schaltzeit τ_{max} für L und seine Komplexe.

Verbindung	Phasen [a] und Phasenübergangstemperaturen [$^\circ\text{C}$]	Ps_{max} [nC cm^{-2}]	γ_{max} [Pa s]	τ_{max} [$\mu\text{s V } \mu\text{m}^{-1}$]
L	C 51.7 S_C^* 92 [b] S_A 113.3 I	44	0.23	1104
CuL_2	C 109.2 S_C^* 120 [b] S_A 160.1 I	23	0.14	1247
VOL_2	C 125.0 S_C^* 137 [b] S_A 177.7 I	20	0.87	8217

[a] C = Kristall, S_C^* = chirale smektische C, S_A = smektische A, I = isotrop.
[b] Aus optischen Daten.

[*] Dr. M. Marcos, Dr. J. L. Serrano, Dr. T. Sierra, M. J. Giménez
Química Orgánica, Facultad de Ciencias-I.C.M.A.
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.
E-50009-Zaragoza (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Internacional de Ciencia y Tecnología (C.I.C.Y.T.) (Spanien) unter den Projektnummern MAT90-0813 und MAT91-0962-CO2-01 gefördert.