

Synthese und Reaktionen von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)- und (η^5 -Ethyltetramethylcyclopentadienyl)titantrifluorid^[1]

Mansoreh Sotoodeh, Iring Leichtweis, Herbert W. Roesky*, Mathias Noltemeyer und Hans-Georg Schmidt

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

Eingegangen 11. September 1992

Key Words: Organometallic fluorides / Titanium / π -Complexes

Preparation and Reactions of (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)- and (η^5 -Ethyltetramethylcyclopentadienyl)titanium Trifluoride^[1]

Compound Cp*TiCl₃ (**1**, Cp* = η^5 -Me₅C₅) reacts with an excess of AsF₃ to yield the crystalline complex [Cp*TiF₃]₂ · 2 AsF₃ (**2**). AsF₃ can be removed from **2** in vacuo to give Cp*TiF₃ (**3**). Complex (η^5 -EtMe₄C₅)TiCl₃ (**4**) is converted by an excess of AsF₃ to (η^5 -EtMe₄C₅)TiF₃ (**5**). Compound **3** reacts with a lithium 1,3-diketonate to form the hexacoordinated complex

Cp*TiF₂($\overline{\text{O}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{OEt})-\text{O}}$) (**6**) and with a lithium benzamidinate to yield pentacoordinated Cp*TiF₂[(Me₃SiN)₂C₆H₄OMe-(**4**)] (**7**): The reaction of **3** with Ph₃PNSiMe₃ and C₂H₂(Ph₂PNSiMe₃)₂ leads to Cp*TiF₂NPPPh₃ (**8**) and Cp*TiF₂NPPPh₂C₂H₂ (**9**), respectively. X-Ray structure analyses of compounds **2** and **5–9** have been performed.

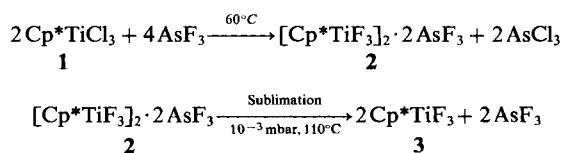
Während sehr viele Organometalchloride bekannt sind, ist die Chemie der entsprechenden Fluoride wenig untersucht worden. Kürzlich berichteten wir über Darstellung und Reaktionen des (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)tantaltetrafluorids und der entsprechenden Niobverbindung^[2,3]. Diese Untersuchungen werden jetzt mit den Synthesen von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)- und (η^5 -Ethyltetramethylcyclopentadienyl)titantrifluorid fortgesetzt.

Von den metallorganischen Trifluoriden des Titans ist bisher lediglich CpTiF₃ (Cp = η^5 -C₅H₅) beschrieben^[4]. Strukturuntersuchungen sind nicht bekannt. Mit der Darstellung von Cp*TiF₃ und (η^5 -EtMe₄C₅)TiF₃ stellen wir neue Vertreter der Organotitantrifluoride vor. Die Cp*- und (η^5 -EtMe₄C₅)-Liganden senken die Lewis-Säure-Acidität des Titans und erhöhen gleichzeitig die Löslichkeit der Komplexe, so daß Reaktionen in homogener Phase durchgeführt werden können. Uns interessierten die Strukturen und das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen im Vergleich zu Organotitanchloriden.

Hierzu werden Reaktionen mit Lithium- β -diketonaten, -benzamidinaten^[5–7] und [(Trimethylsilyl)imino]phosphoranen^[8,9] mitgeteilt.

Ergebnisse und Diskussion

Für den Chlor-Fluor-Austausch wird Cp*TiCl₃^[10] (**1**) in Toluol mit einem Überschuß an AsF₃, das sich als ein gutes Fluorierungsmittel bewährt hat^[2,3], bei Raumtemperatur umgesetzt. Zur Vervollständigung der Metathesereaktion erhitzt man 3 h auf 60 °C.



Beim Abkühlen auf 5 °C erhält man Verbindung **2** in Form roter Kristalle.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett (δ = 2.18), das ¹⁹F-NMR-Spektrum ein breites Signal (δ = 109.5) und bei δ = -45.5 ein Singulett, das auf AsF₃ hinweist. Das koordinierte AsF₃ kann durch Sublimation des Produkts bei 110 °C und 10⁻³ mbar entfernt werden. Im EI-Massenspektrum beobachtet man für **3** das Cp*-Fragment (*m/z* 135, 100%) und den Molekülpeak (*m/z* 240, 38%).

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abb. 1) zeigt, daß **2** im Kristall aus zwei Cp*TiF₃-Molekülen symmetrisch aufgebaut ist. Das Ti-Atom ist fünffach koordiniert mit F–Ti–F-Bindungswinkeln zwischen 70.0(1) und 90.7(2)°.

Die Ti–F-Abstände [Ti–F(3a) 202.1(3), Ti–F(3) 200.2(3) pm] sind vergleichbar mit denen in TiF₃^[11] [Ti–F 199 pm], TiOF₂^[12] [Ti–F 204 pm] und (Me₂N)₂TiF₂^[13]

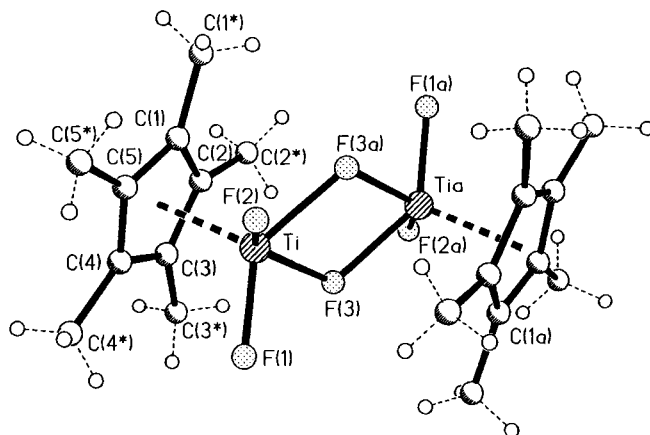
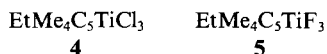


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**; die AsF₃-Moleküle sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Ti–F(1) 182.2(3), Ti–F(3) 200.2(3); Ti–F(3a)–Ti(a) 110.0(1), F(3a)–Ti–F(3) 70.0(1)

[Ti–F (verbrückt) 200(2) und 206(2), Ti–F (terminal) 177(2) pm].

Die Umsetzung von AsF_3 mit $\text{EtMe}_4\text{C}_5\text{TiCl}_3$ (**4**) verläuft entsprechend der Bildung von **2**. Das erhaltene $\text{EtMe}_4\text{C}_5\text{TiF}_3$ (**5**) wird durch Sublimation (10^{-3} mbar und 80°C) gereinigt und aus Petrolether ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind ein Triplett ($\delta = 1.04$, CH_3 -Protonen), ein Singulett ($\delta = 2.16$, Me_4C_5 -Protonen) und ein Quartett (2.61, CH_2 -Protonen) zu erkennen. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt ein breites Singulett ($\delta = 108.5$). Im EI-MS werden das EtMe_4C_5 -Fragment (m/z 149, 100%) und der Molekülpeak (m/z 254, 24%) beobachtet.



Im Gegensatz zu **2** ergibt die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **5** (Abb. 2) eine tetramere Struktur. Zwei Ti-Atome sind fünffach und zwei sechsfach koordiniert. Die F–Ti–F-Winkel sind erheblich größer als in **2** [F(14)–Ti(2)–F(23) $79.1(1)$ und F(11)–F(14)–Ti(1) $155.0(1)^\circ$]. Der Winkel zwischen den zwei terminalen F-Atomen und dem Ti-Atom [F(21)–F(22)–Ti(2) $87.7(2)^\circ$] ist kleiner als der entsprechende Winkel in **2**. Der kürzeste Ti–Ti-Abstand [Ti(1)–Ti(4) $333.6(2)$ pm] ist geringfügig größer im Vergleich zu **2** [$329.9(3)$ pm].

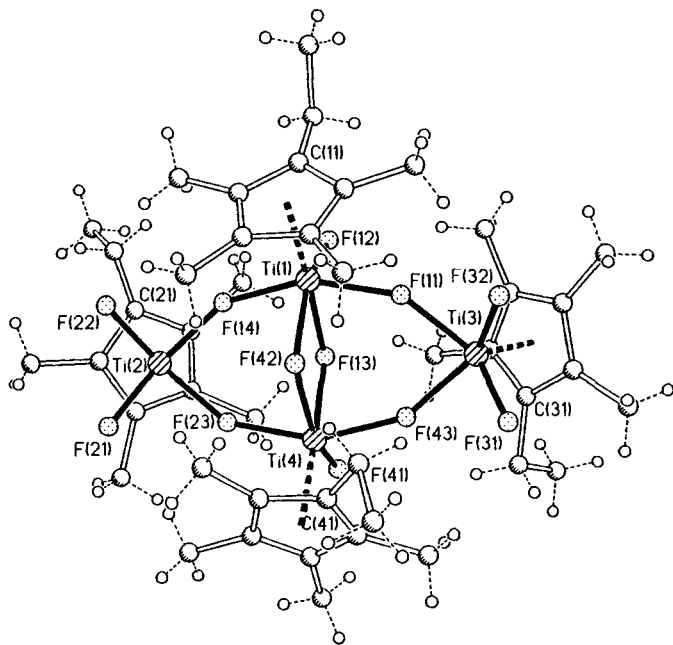


Abb. 2. Die tetramere Molekülstruktur von **5**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $^\circ$: Ti(1)–F(42) 205.7(3), Ti(1)–F(13) 201.9(3), Ti(1)–F(12) 183.2(3); Ti(1)–F(42)–Ti(4) $108.7(1)$, Ti(1)–F(13)–Ti(4) $110.9(1)$, F(13)–Ti(4)–F(42) $70.2(1)$, F(21)–Ti(2)–F(22) $87.7(2)$

Mit Lithium-diethyl-phenylmalonat [Li(detphmal)] reagiert **3** unter Substitution eines F-Atoms zu $\text{Cp}^*\text{TiF}_2(\text{detphmal})$ (**6**). In **6** wird die Koordinationszahl am Ti-Atom durch die Chelatbildung erhöht. Die Löslichkeit der Verbindung ist erheblich größer als die der entsprechenden Ta-Verbindung^{15–7}.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man zwei Triplets ($\delta = 1.22, 1.30$, CH_3 -Protonen), ein Singulett (2.19, Protonen der Cp^* -Gruppe), zwei Quartetts (4.21, 4.22, CH_2 -Protonen) und ein Multiplett (7.18–7.41, Ph-Protonen). Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum beobachtet man ein breites Signal ($\delta = 139.4$).

Im EI-Massenspektrum sind das $\text{TiF}_2(\text{detphmal})$ -Fragment (m/z 321, 100%) und der Molekülpeak (m/z 456, 31%) zu erkennen.

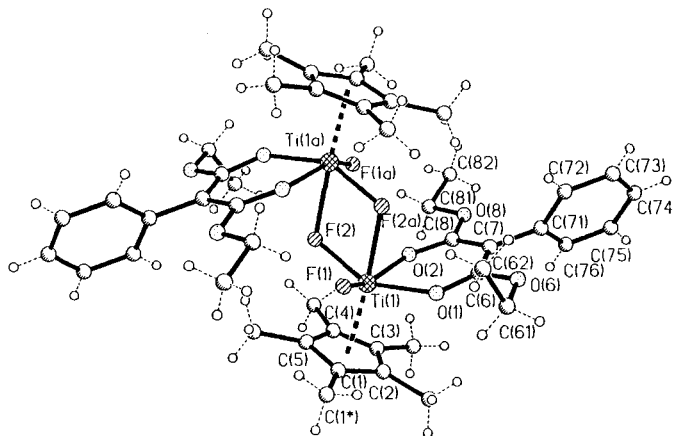
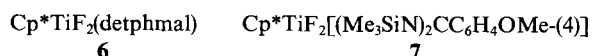


Abb. 3. Die dimere Molekülstruktur von **6**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $^\circ$: O(2)–C(8) 126.0(4), O(1)–C(6) 126.9(4), Ti(1)–O(2) 204.9(3), Ti(1)–O(1) 202.2(3), Ti(1)–F(1) 183.3(3), Ti(1)–F(2) 194.0(2), Ti(1)–F(2a) 217.0(3), Ti(1)–Ti(1a) $336.7(2)$; F(2)–Ti(1)–F(2a) $70.1(1)$, Ti(1)–F(2)–Ti(1a) $109.9(1)$

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abb. 3) zeigt den dimeren Aufbau der Verbindung **6** im Kristall. Das Ti-Atom ist sechsfach koordiniert. Die Ti–O-Abstände unterscheiden sich kaum (3 pm). Die Unterschiede der C–O-[O(2)–C(8) 126.0(4) und O(1)–C(6) 126.9(4) pm], C(6)–C(7)- und C(7)–C(8)-Bindungsabstände [138.5(6) und 141.5(6) pm] sprechen für eine Delokalisierung der Elektronendichte im Liganden^{15,16}.



detphmal = Diethyl-phenylmalonat

Die Umsetzung von **3** mit Lithium-4-methoxybenzamidat, $\text{Li}(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-(4)}$, in Ether ergibt $\text{Cp}^*\text{TiF}_2[(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-(4)}]$ (**7**). Aus der etherischen Lösung erhält man bei -28°C Verbindung **7** als orange-farbene Kristalle.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt jeweils ein Singulett ($\delta = -0.12$ SiMe₃, 2.13 Me₃C₅, 3.81 OMe) als auch zwei Dubletts ($\delta = 6.85$ und 7.04, C₆H₄). Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum beobachtet man ein Singulett ($\delta = 145.7$). Im FI-Massenspektrum erkennt man das $\text{TiF}_2[(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe}]$ -Fragment (m/z 379, 100%) und den Molekülpeak (m/z 514, 3%).

Die spektroskopisch gefundene monomere Form von **7** wird durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 4). Das Ti-Atom ist fünffach koordiniert. Der Ti–N(1)- und Ti–N(2)-Abstand [$212.8(4)$ und $214.8(3)$ pm] unterscheiden sich geringfügig (2 pm). Sie liegen innerhalb der koordinativer Bindungsabstände¹⁷.

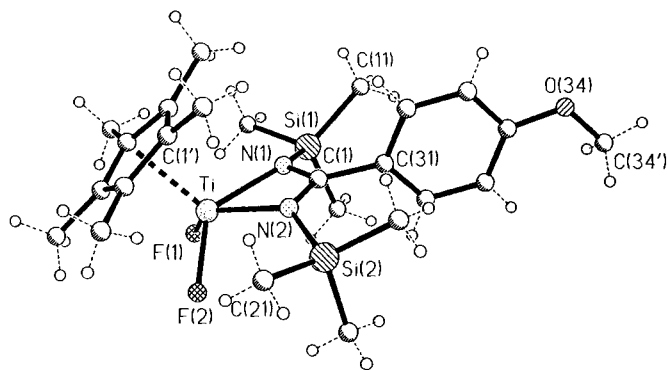
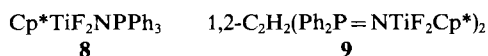


Abb. 4. Molekülstruktur von **7** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Ti–N(1) 212.8(4), Ti–N(2) 214.8(4), Ti–F(1) 185.6(2); F(1)–Ti–F(2) 91.2(1)

Mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ reagiert **3** unter Abspaltung von Fluortrimethylsilan und Bildung von $\text{Cp}^*\text{TiF}_2\text{NPPPh}_3$ (**8**). Die Reaktion von **3** mit Triphenyl[(trimethylsilyl)imino]phosphoran wird in Acetonitril/Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei sich die Lösung dunkelorange färbt. Durch langsames Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man Verbindung **8** als zitronengelbe Kristalle.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Singulett ($\delta = 1.98$, Protonen der Cp^* -Gruppe) und ein Multipllett ($\delta = 7.59$, Ph). Sowohl im $^{19}\text{F-NMR}$ - ($\delta = 58.05$) als auch im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ist ein Singulett ($\delta = -3.07$) zu erkennen. Im EI-Massenspektrum sind die Fragmente NPPPh_3 (m/z 276, 100%) und $\text{M} - \text{Cp}^*$ (m/z 362, 95%) und der Molekülpeak (m/z 497, 20%) zu beobachten.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **8** (Abb. 5) zeigt, daß die Verbindung im Kristall monomer vorliegt. Der Ti–N–P-Winkel [$152.7(4)^\circ$] und die P–N- [$156.7(6)$ pm] und Ti–N-Bindungsabstände [$180.9(6)$ pm] machen deutlich, daß die Resonanzform $\text{Ti}=\text{N}^+=\text{P}$ in der Elektronenverteilung ein großes Gewicht hat. Das Iminophosphoran fungiert als ein π -Donorligand. Dieser Ligand stellt den leeren Metall-d-Orbitalen ein nichtbindendes p-Elektronenpaar für eine bindende Wechselwirkung zur Verfügung^[8,9]. Dies führt zu kurzen Ti–N-Bindungslängen. Der Winkel zwischen dem Ti-Atom und den zwei terminalen F-Atomen beträgt $102.7(4)^\circ$.



Die Umsetzung von **3** mit $1,2\text{-C}_2\text{H}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ im Molverhältnis 2:1 führt zur Bildung von $1,2\text{-C}_2\text{H}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NTiF}_2\text{Cp}^*)_2$ (**9**), das aus Toluol als blaßgelbes Pulver anfällt. Umkristallisation aus heißem Acetonitril ergibt gelbe Einkristalle.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen ein Singulett ($\delta = 1.88$, Protonen der Cp^* -Gruppe), ein Multipllett (7.58, Ph) sowie ein Pseudotripllett (7.79), das den Ethenprotonen zugeordnet wird.

Im $^{19}\text{F-NMR}$ - ($\delta = 62.6$) und auch im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ist ein Singulett ($\delta = -10.5$) zu erkennen. Die zu **9** vergleichbare Chloridverbindung zeigt im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spek-

trum ein Singulett ($\delta = -2.54$). Im EI-Massenspektrum von **9** lassen sich lediglich die Fragmente Cp^* (m/z 135, 100%), $\text{C}_2\text{H}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{N})_2$ (m/z 424, 65%) und $\text{C}_2\text{H}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NTi})_2$ (m/z 520, 40%) zuordnen.

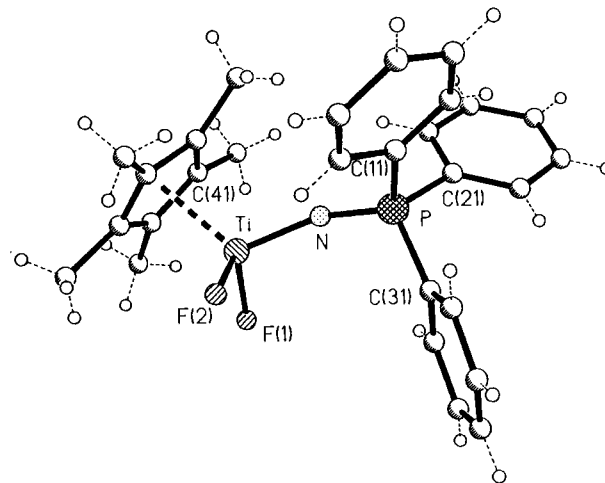


Abb. 5. Struktur von **8** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Ti–N 180.9(6), N–P 156.7(6), Ti–F(1) 180.7(4); Ti–N–P 152.7(4), F(1)–Ti–F(2) 102.7(4)

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **9** (Abb. 6) zeigt den zentrosymmetrischen Aufbau der Verbindung. Der Ti–N–P-Winkel [$150.4(3)^\circ$] und die P–N- [$156.2(5)$ pm] und Ti–N-Bindungsabstände [$180.6(5)$ pm] stimmen mit Werten, die man für **8** fand, gut überein. So kommt auch in **9** der Resonanzform $\text{Ti}=\text{N}^+=\text{P}$ in der Elektronenverteilung ein großes Gewicht zu. In einem Niobphosphazenenkomplex sind die Nb–N-Bindungslängen [$183.7(3)$ pm] und Nb–N–P-Winkel [$172.8(2)^\circ$] vergleichbar^[18].

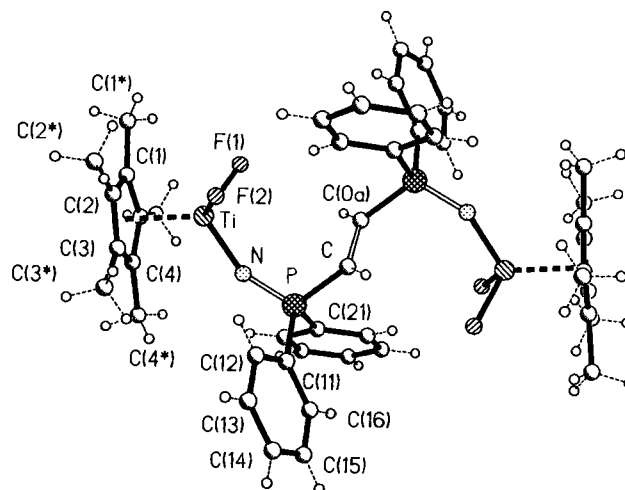


Abb. 6. Struktur von **9** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Ti–N 180.6(5), N–P 156.2(5), Ti–F(1) 187.0(5); Ti–N–P 150.4(3), F(1)–Ti–F(2) 100.5(2), N–P–C 112.9(3)

Die Fluorverschiebungen in den $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren und die Ti–F-, Ti–O- und Ti–N-Abstände für die hier beschriebenen Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. ^{19}F -NMR-Daten und charakteristische Bindungslängen der Verbindungen 2, 5–9

Verbindung	δ_{F}	Ti–O-Abstand [pm]	Ti–N-Abstand [pm]	Ti–F-verbrückt [pm]	Ti–F-terminal [pm]
2	109.5	–	–	200.2(3) 202.1(3)	182.3(3) 183.5(3)
5	108.5	–	–	198.8(3) 205.7(3)	181.7(4) 183.2(3)
6	139.4	202.2(2) 204.9(2)	–	194.0(2) 217.0(3)	183.3(3)
7	145.7	–	212.8(4) 214.8(3)	–	185.6(2) 186.4(3)
8	58.05	–	180.9(6)	–	180.7(4) 181.0(4)
9	62.60	–	180.6(5)	–	187.0(5) 192.3(3)

Die chemischen Verschiebungen von 3 und 5 unterscheiden sich geringfügig.

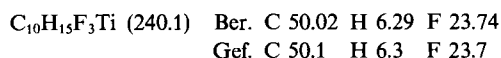
Die ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen 6 und 7 zeigen eine sehr starke Tieffeldverschiebung. Das ist auf die koordinativen Bindungen zwischen Ti- und O- bzw. N-Atomen zurückzuführen.

Die Tieffeldverschiebung nimmt bei 8 und 9 stark ab. Dies kann durch eine erhöhte Elektronendichte am Ti-Atom (kürzerer Ti–N-Abstand; Resonanzform $\text{Ti}=\overset{-}{\text{N}}=\overset{+}{\text{P}}$) erklärt werden.

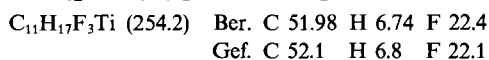
Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)titantrifluorid (3): Zu 6.0 g (20.7 mmol) 1 in einem 100-ml-Kolben werden bei Raumtemp. 5 ml AsF_3 gegeben. Man rührt und erhitzt 3 h unter Rückfluß bei 60°C, läßt dann auf Raumtemp. kommen und entfernt das überschüssige AsF_3 i. Vak. Der Rückstand wird bei 10^{-3} mbar/110°C sublimiert. Man erhält 4.1 g (85%) eines dunkelorange Feststoffs vom Schmp. 181°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.18$ (s). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 109.5$ (s). – EI-MS (70 eV), m/z (%): 135 (100) [Cp^*], 240 (38) [Cp^*TiF_3].

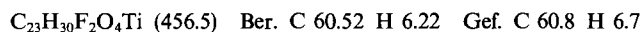


(η^5 -Ethyltetramethylcyclopentadienyl)titantrifluorid (5): Zu 2.0 g (6.6 mmol) 4 in einem 100-ml-Kolben werden bei Raumtemp. 3 ml AsF_3 gegeben. Die Lösung wird 3 h unter Rühren und Rückfluß bei 60°C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird das überschüssige AsF_3 i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird bei 10^{-3} mbar/80°C sublimiert. Man erhält 1.5 g (88%) eines dunkelorange Feststoffs vom Schmp. 141°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.04$ (t), 2.16 (s), 2.61 (q). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 108.5$ (s). – EI-MS, m/z (%): 149 (100) [EtMe_4C_5], 254 (24) [$\text{EtMe}_4\text{C}_5\text{TiF}_3$].

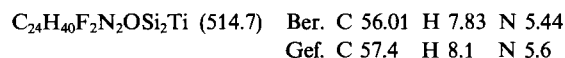


Difluoro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)titan-diethyl-phenylmalonat (6): Zu einer Lösung von 2.5 g (10.4 mmol) Phenylmalonsäure-

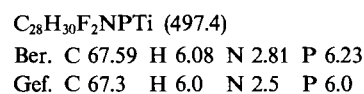
diethylester in 20 ml Diethylether gibt man bei Raumtemp. unter Rühren langsam 4.5 ml (10.4 mmol) $n\text{BuLi}$ -Lösung. Nach 4stdg. Rühren werden 2.5 g (10.4 mmol) festes 3 hinzugegeben. Die klare, rote Lösung rührt man 4 h bei Raumtemp. und eine weitere h bei 40°C. Beim Abkühlen auf -28°C fällt 6 in roten Kristallen aus, Ausb. 2.9 g (62%), Schmp. 133°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22$, 1.30 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz), 2.19 (s), 4.21, 4.22 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz), 7.18–7.41 (m). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 139.4$ (s). – EI-MS, m/z (%): 321 (100) [$\text{M} - \text{Cp}^*$], 456 (31) [M].



[*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)titanidfluorid (7): Zu 1.1 g (6.3 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)amid in 20 ml Diethylether tropft man bei Raumtemp. 0.80 g (6.3 mmol) 4-Methoxybenzonnitril und läßt 12 h rühren. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 1.5 g (6.3 mmol) 3 in 20 ml Diethylether getropft. Es entsteht eine orangefarbene Lösung. Beim Abkühlen auf -28°C erhält man 2.5 g (79%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 176.5°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.12$ (s), 2.13 (s), 3.81 (s), 6.85 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz), 7.04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.7$ (s). – FI-MS, m/z (%): 379 (100) [$\text{M} - \text{Cp}^*$], 514 (3) [M].



Difluoro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(triphenylphosphoranylidenamino)titan (8): zu 1.0 g (4.2 mmol) 3 in 15 ml Toluol tropft man 1.5 g (4.2 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_3$ in 20 ml MeCN. Man läßt 16 h bei Raumtemp. rühren und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird aus MeCN umkristallisiert. Man erhält 1.8 g (87%) gelbe Nadeln vom Schmp. 173°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.98$ (s), 7.59 (m). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 58.05$ (s). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -3.07$ (s). – EI-MS, m/z (%): 276 (100) [NPPH_3], 363 (95) [$\text{M} - \text{Cp}^*$], 497 (20) [M].



μ -[Ethylenbis(diphenylphosphoranylidenamino)]-bis[difluoro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)titan] (9): Zu 0.90 g (3.9 mmol) 3 in 15 ml Toluol tropft man 1.1 g (2.0 mmol) 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2(\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3)_2$

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) von 2 und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] [$U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors]

	x	y	z	U(eq)
Ti	4598(1)	11342(1)	1238(1)	34(1)
F(1)	5601(4)	13034(3)	519(4)	55(1)
F(2)	2485(4)	12364(3)	1537(3)	53(1)
F(3)	6387(3)	10288(3)	-454(3)	40(1)
C(1)	3776(7)	9976(6)	3438(6)	41(2)
C(2)	5493(7)	9459(6)	2684(6)	40(2)
C(3)	6474(6)	10697(6)	2596(6)	38(2)
C(4)	5367(7)	11953(6)	3287(6)	40(2)
C(5)	3691(7)	11514(6)	3822(6)	40(2)
C(1*)	2288(7)	9064(7)	3785(7)	55(2)
C(2*)	6160(8)	7890(6)	2138(7)	53(2)
C(3*)	8367(7)	10651(7)	1878(7)	55(2)
C(4*)	5842(8)	13477(7)	3457(7)	60(3)
C(5*)	2106(7)	12469(7)	4652(7)	56(2)
As	1673(1)	5336(1)	1108(1)	64(1)
F(4)	757(5)	7156(4)	1182(6)	101(2)
F(5)	-210(5)	4695(5)	2029(10)	163(4)
F(6)	2288(8)	5537(5)	2546(6)	112(3)

in 15 ml Toluol. Man läßt 48 h bei 80°C rühren und filtriert nach dem Abkühlen einen blaßgelben Feststoff ab. Dieser wird aus heißem MeCN umkristallisiert. Man erhält 1.3 g (77%) gelbe Nadeln vom Schmp. 156°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.88 (s), 7.58 (m), 7.79 (pseudo-t). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 62.6 (s). — ³¹P-NMR

(CDCl₃): δ = -10.55 (s). — EI-MS, m/z (%): 135 (100) [Cp*], 424 (65) [C₂H₂(Ph₂P=N)₂], 520 (40) [C₂H₂(Ph₂P=NTi)₂].

C₄₆H₅₂F₄N₂P₂Ti₂ (866.7)

Ber. C 63.75 H 6.05 N 3.23 P 7.15

Gef. C 63.5 H 5.9 N 3.0 P 7.3

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) von **5** und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] [U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors]

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1115(1)	1158(1)	995(1)	38(1)
F(11)	1406(3)	1376(1)	-369(2)	44(1)
F(12)	1068(3)	584(1)	545(2)	49(1)
F(13)	2853(2)	1062(1)	939(2)	40(1)
F(14)	1589(3)	949(1)	2377(2)	45(1)
C(11)	-989(5)	956(2)	809(5)	49(2)
C(12)	-813(5)	1334(2)	236(5)	47(2)
C(13)	-427(5)	1686(2)	862(5)	48(2)
C(14)	-383(5)	1525(3)	1833(5)	51(3)
C(15)	-725(5)	1066(2)	1798(5)	53(3)
C(111)	-1415(5)	518(2)	439(5)	70(3)
C(112)	-2765(7)	517(3)	368(7)	122(5)
C(121)	-1126(5)	1365(2)	-843(5)	67(3)
C(131)	-219(5)	2149(2)	528(5)	62(3)
C(141)	-120(5)	1793(2)	2754(5)	66(3)
C(151)	-900(6)	776(3)	2683(5)	78(3)
Ti(2)	2670(1)	944(1)	3562(1)	45(1)
F(21)	3273(3)	1340(1)	4462(2)	64(1)
F(22)	1311(3)	967(1)	4201(2)	63(1)
F(23)	3580(3)	1308(1)	2637(2)	46(1)
C(21)	2512(6)	185(2)	3932(7)	69(3)
C(22)	3026(12)	203(3)	3058(7)	95(5)
C(23)	4084(12)	401(4)	3189(10)	107(5)
C(24)	4234(7)	507(3)	4188(9)	83(4)
C(25)	3242(8)	369(2)	4628(5)	62(3)
C(211)	1358(7)	-26(3)	4102(11)	192(8)
C(212)	1435(8)	-510(3)	4385(10)	182(7)
C(221)	2523(13)	19(3)	2099(7)	274(11)
C(231)	4945(12)	451(4)	2457(10)	319(12)
C(241)	5232(9)	711(3)	4732(12)	258(11)
C(251)	3006(11)	413(3)	5689(6)	194(8)
Ti(3)	2364(1)	1691(1)	-1343(1)	44(1)
F(31)	3013(3)	2233(1)	-1570(3)	65(1)
F(32)	959(3)	1928(1)	-1746(2)	62(1)
C(31)	3890(6)	1337(3)	-2105(5)	61(3)
C(32)	3189(7)	1542(2)	-2844(5)	62(3)
C(33)	2095(6)	1327(3)	-2873(5)	57(3)
C(34)	2162(7)	993(2)	-2158(5)	57(3)
C(35)	3271(7)	997(2)	-1696(5)	61(3)
C(311)	5145(6)	1439(4)	-1854(7)	122(5)
C(312)	5965(8)	1199(4)	-2519(8)	208(8)
C(321)	3533(9)	1910(3)	-3494(6)	117(5)
C(331)	1091(7)	1441(3)	-3567(6)	111(4)
C(341)	1216(8)	660(3)	-1973(6)	120(4)
C(351)	3732(9)	673(3)	-943(6)	131(5)
Ti(4)	3746(1)	1623(1)	1330(1)	41(1)
F(41)	4990(3)	1276(1)	1042(2)	53(1)
F(42)	1992(2)	1728(1)	1423(2)	42(1)
F(43)	3408(3)	1717(1)	-131(2)	47(1)
C(41)	3757(5)	2415(2)	1316(5)	51(3)
C(42)	4846(5)	2290(2)	929(5)	52(3)
C(43)	5514(5)	2084(2)	1697(5)	51(3)
C(44)	4861(6)	2078(2)	2544(5)	52(3)
C(45)	3767(5)	2287(2)	2315(5)	50(2)
C(411)	2807(6)	2674(2)	774(5)	70(3)
C(412)	3048(7)	3165(2)	764(7)	115(4)
C(421)	5253(6)	2388(3)	-61(5)	79(3)
C(431)	6723(5)	1908(3)	1643(6)	85(3)
C(441)	5298(6)	1923(2)	3542(5)	77(3)
C(451)	2859(5)	2379(2)	3020(5)	72(3)

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **2**, **5**–**9**^[19]: Die Datensammlungen erfolgten auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (AED 2, Rev. 6.2) mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.069 pm) bei Raumtemp. Es wurden profilloptimierte 2 Θ - ω -Abtastungen^[20] im Bereich bis 2 Θ = 45° gemessen. In allen Fällen wurden Absorptionskorrekturen durch azimuthale Abtastung angewendet. Die Strukturösungen und Verfeinerungen wurden mittels SHELXTL-PLUS durchgeführt. Die Atomparameter sind in Tab. 2–7 wiedergegeben.

Verbindung 2: Summenformel C₂₀H₃₀As₂F₁₂Ti₂; Molmasse 744.1; Kristallsystem Triklin; Raumgruppe P $\bar{1}$; Gitterkonstanten [pm, °]: a = 833.3(2), b = 894.4(3), c = 963.2(4), α = 88.31(3), β = 71.76(2), γ = 83.75(1); Zellvolumen [nm³] = 6.777; Z = 1; Q_{ber.} [Mg m⁻³] = 1.82; Absorptionskoeffizient μ_{Mo-K α} [mm⁻¹] = 3.09; Kristallgröße [mm³] 0.4 × 0.5 × 0.5; Reflexe: Gemessen 3530, Symmetrieunabhängig 1765; Signifikanzgrenze |F_o| > 3σ(|F_o|), Verfeinert m = 1550; Goodness of fit [Σ w(|F_o| - |F_c||)²/(m - n)]^{1/2} = 1.47; R = Σ (|F_o| - |F_c||) / Σ |F_o| = 0.049; wR = R_g = [Σ w(|F_o| - |F_c||)² / Σ w|F_o|²]^{1/2} = 0.058; Wichtungsschema w = 1/[σ²(|F_o|) + 0.0004|F_o|²]; Restelektronendichte [e⁻/Å³] Maximum 1.13, Minimum -0.37.

Verbindung 5: Summenformel C₄₄H₆₈F₁₂Ti₄; Molmasse 1016.6; Kristallsystem Monoklin; Raumgruppe P2₁/n; Gitterkonstanten [pm, °] a = 1146.9(2), b = 3008.4(9), c = 1359.7(1), β = 92.92(1);

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) von **6** und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] [U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors]

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1046(1)	4325(1)	5779(1)	39(1)
F(1)	1711(2)	3563(2)	4547(2)	50(1)
F(2)	738(2)	5965(2)	4440(2)	42(1)
O(1)	406(3)	2448(3)	7274(3)	46(2)
O(2)	-474(3)	4687(3)	7348(3)	42(1)
O(6)	-910(3)	599(3)	8944(3)	65(2)
O(8)	-2438(3)	4562(3)	9109(3)	52(2)
C(6)	-680(5)	1926(4)	8367(5)	46(3)
C(61)	46(7)	-112(5)	8217(6)	81(3)
C(62)	-217(10)	-71(8)	7071(10)	158(8)
C(7)	-1657(4)	2574(4)	9045(4)	46(2)
C(71)	-2866(5)	1835(4)	10377(5)	50(2)
C(72)	-3785(5)	1062(5)	10409(5)	66(3)
C(73)	-4907(6)	396(5)	11659(8)	89(4)
C(74)	-5113(7)	472(6)	12861(7)	94(4)
C(75)	-4209(8)	1221(6)	12838(6)	94(4)
C(76)	-3102(5)	1891(5)	11607(5)	69(3)
C(8)	-1464(4)	3970(4)	8445(4)	43(2)
C(81)	-2301(5)	5985(4)	8529(5)	58(3)
C(82)	-3596(6)	6400(5)	9330(6)	83(4)
C(1)	3391(5)	4155(7)	5346(9)	85(5)
C(2)	2682(6)	3776(6)	6791(7)	74(4)
C(3)	2122(5)	4816(7)	6987(6)	73(4)
C(4)	2381(5)	5870(5)	5745(7)	69(4)
C(5)	3164(5)	5511(7)	4677(5)	72(3)
C(1*)	4212(8)	3341(11)	4652(14)	238(15)
C(2*)	2685(9)	2443(8)	7899(11)	206(9)
C(3*)	1378(7)	4831(11)	8406(7)	173(8)
C(4*)	1940(8)	7234(7)	5529(12)	166(10)
C(5*)	3740(7)	6340(10)	3121(6)	198(8)

Zellvolumen [nm³] = 4.686; Z = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ [Mg m⁻³] = 1.44; Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm⁻¹] = 0.726; Kristallgröße [mm³] 0.2 × 0.3 × 0.7; Reflexe: Gemessen 7430, Symmetrieunabhängig 6110, Signifikanzgrenze $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, Verfeinert $m = 4333$; Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(m - n)]^{1/2} = 1.51$; $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o| = 0.06$; $wR = R_g = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.057$; Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(|F_o|) + 0.0004|F_o|^2]$, Restelektronendichte [e⁻/Å³] Maximum 0.44, Minimum -0.38.

Verbindung 6: Summenformel C₄₆H₆₀F₄O₈Ti₂; Molmasse 912.7; Kristallsystem Triklin; Raumgruppe P $\bar{1}$; Gitterkonstanten [pm, °]: $a = 1105.8(2)$, $b = 1126.6(2)$, $c = 1162.6(3)$, $\alpha = 64.25(1)$, $\beta = 64.77(1)$, $\gamma = 83.56(1)$; Zellvolumen [nm³] = 1.1753; Z = 1; $\rho_{\text{ber.}}$ [Mg m⁻³] = 1.29; Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm⁻¹] = 0.397; Kristallgröße [mm³] 0.2 × 0.5 × 0.8; Reflexe: Gemessen 4402, Symmetrieunabhängig 2990; Signifikanzgrenze $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, Verfeinert $m = 2493$; Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(m - n)]^{1/2} = 2.14$, $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o| = 0.057$; $wR = R_g = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.069$; Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(|F_o|) + 0.0004|F_o|^2]$, Restelektronendichte [e⁻/Å³] Maximum 0.41, Minimum -0.40.

Verbindung 7: Summenformel C₂₄H₄₀F₂N₂OSi₂Ti; Molmasse 514.7; Kristallsystem Monoklin; Raumgruppe P2₁/n; Gitterkonstanten [pm, °] $a = 1350.5(3)$, $b = 1227.7(2)$, $c = 1700.7(3)$, $\beta = 90.59(3)$; Zellvolumen [nm³] = 2.8196; Z = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ [Mg m⁻³] = 1.21; Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm⁻¹] = 0.412; Kristallgröße [mm³] 0.5 × 0.8 × 0.8; Reflexe: Gemessen 4411, Symmetrieunabhängig 3678; Signifikanzgrenze $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, Verfeinert $m =$

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) von 7 und äquivalente isotrope thermische Parameter [pm² · 10⁻¹] [U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors]

	x	y	z	U(eq)
Ti	65(1)	868(1)	8016(1)	49(1)
F(1)	1170(2)	-4(2)	7868(2)	68(1)
F(2)	387(2)	1051(2)	9077(2)	75(1)
C(1)	286(3)	2678(3)	7312(3)	48(2)
N(1)	552(2)	1722(3)	7002(2)	52(1)
N(2)	-180(2)	2597(3)	7995(2)	48(1)
Si(1)	1413(1)	1534(1)	6240(1)	55(1)
Si(2)	-285(1)	3628(1)	8705(1)	58(1)
C(11)	1126(3)	2365(4)	5350(3)	75(2)
C(12)	2684(3)	1835(4)	6594(3)	71(2)
C(13)	1390(3)	83(4)	5936(3)	77(2)
C(21)	-1173(4)	3218(5)	9468(3)	94(2)
C(22)	930(4)	3824(5)	9186(3)	92(2)
C(23)	-705(5)	4961(4)	8296(3)	100(3)
C(31)	483(3)	3732(3)	6912(2)	47(1)
C(32)	1394(3)	4249(3)	6958(3)	54(2)
C(33)	1587(3)	5195(4)	6546(3)	60(2)
C(34)	857(3)	5651(4)	6074(3)	61(2)
C(35)	-72(3)	5157(4)	6037(3)	65(2)
C(36)	-248(3)	4215(4)	6442(3)	61(2)
O(34)	974(3)	6566(3)	5629(2)	84(1)
C(34')	1892(4)	7100(4)	5660(4)	89(2)
C(1')	-1693(3)	803(4)	7808(3)	66(2)
C(2')	-1490(3)	220(4)	8494(3)	64(2)
C(3')	-895(3)	-688(4)	8286(3)	63(2)
C(4')	-767(3)	-683(4)	7468(3)	63(2)
C(5')	-1252(3)	257(4)	7168(3)	66(2)
C(1*)	-2368(3)	1772(4)	7731(4)	88(2)
C(2*)	-1860(4)	425(5)	9312(3)	92(2)
C(3*)	-502(4)	-1538(5)	8837(4)	97(3)
C(4*)	-254(4)	-1562(4)	7011(3)	88(2)
C(5*)	-1371(4)	542(5)	6310(3)	93(2)

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) von 8 und äquivalente isotrope thermische Parameter [pm² · 10⁻¹] [U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors]

	x	y	z	U(eq)
Ti	887	4567(1)	7391	45(1)
F(1)	689(3)	2885(5)	6909(3)	73(2)
F(2)	1054(3)	5733(5)	6548(3)	73(2)
N	-73(3)	5106(7)	7806(4)	63(2)
P	-903(1)	5914(2)	7767(1)	49(1)
C(11)	-794(4)	7795(7)	7968(4)	52(2)
C(12)	-171(4)	8512(9)	7592(5)	65(3)
C(13)	-83(6)	9934(12)	7684(6)	89(4)
C(14)	-610(7)	10710(10)	8142(7)	89(4)
C(15)	-1235(6)	10009(10)	8519(5)	82(4)
C(16)	-1322(4)	8565(9)	8430(5)	68(3)
C(21)	-1617(4)	5242(7)	8494(4)	51(2)
C(22)	-1321(5)	4675(11)	9200(6)	92(4)
C(23)	-1854(8)	4195(13)	9775(7)	128(6)
C(24)	-2674(7)	4304(11)	9650(8)	105(5)
C(25)	-2977(5)	4814(10)	8953(7)	85(4)
C(26)	-2446(4)	5279(8)	8362(5)	67(3)
C(31)	-1411(4)	5793(7)	6810(4)	47(2)
C(32)	-1594(5)	6949(8)	6350(5)	72(3)
C(33)	-1932(6)	6784(10)	5587(5)	90(4)
C(34)	-2103(4)	5486(9)	5294(5)	69(3)
C(35)	-1921(5)	4316(9)	5734(5)	73(3)
C(36)	-1572(5)	4492(9)	6485(5)	72(3)
C(41)	1503(4)	3808(8)	8604(4)	53(3)
C(42)	2009(4)	3307(8)	7991(4)	58(3)
C(43)	2329(4)	4499(9)	7608(5)	65(3)
C(44)	2038(4)	5745(9)	7976(5)	63(3)
C(45)	1522(4)	5313(9)	8611(4)	59(3)
C(51)	1060(4)	2900(9)	9184(5)	76(3)
C(52)	2169(5)	1778(9)	7801(5)	87(4)
C(53)	2871(4)	4462(12)	6891(5)	102(4)
C(54)	2235(6)	7218(10)	7751(6)	106(4)
C(55)	1103(5)	6274(11)	9196(5)	94(4)
Ti'	-335(1)	-71(1)	2479(1)	46(1)
F(1')	-779(3)	-1817(5)	2617(3)	78(2)
F(2')	-1170(3)	934(6)	2078(3)	93(2)
N'	-186(3)	606(7)	3489(3)	59(2)
P'	-128(1)	1302(2)	4342(1)	45(1)
C(11')	-1027(3)	865(7)	4918(4)	45(2)
C(12')	-1021(4)	927(7)	5764(4)	51(2)
C(13')	-1753(5)	706(8)	6154(4)	58(3)
C(14')	-2461(4)	459(8)	5731(5)	66(3)
C(15')	-2460(4)	406(7)	4903(5)	57(3)
C(16')	-1737(4)	607(7)	4501(4)	51(2)
C(21')	-126(4)	3218(7)	4305(4)	45(2)
C(23')	82(4)	4065(7)	4958(4)	51(3)
C(24')	23(4)	5520(8)	4909(5)	58(3)
C(25')	-248(5)	6137(8)	4202(5)	64(3)
C(26')	-481(5)	5312(9)	3554(5)	70(3)
C(26')	-415(4)	3856(8)	3603(4)	59(3)
C(31')	747(4)	752(7)	4928(4)	46(2)
C(32')	730(4)	-557(8)	5313(4)	59(3)
C(33')	1417(5)	-1060(8)	5724(5)	68(3)
C(34')	2123(5)	-242(9)	5744(5)	70(3)
C(35')	2140(5)	1020(10)	5361(5)	76(3)
C(36')	1462(4)	1541(8)	4950(4)	61(3)
C(41')	555(8)	-1336(12)	1633(9)	102(5)
C(42')	991(5)	-752(15)	2213(6)	80(4)
C(43')	974(6)	613(14)	2156(6)	83(4)
C(44')	499(9)	983(15)	1531(9)	114(6)
C(45')	215(5)	-259(26)	1167(5)	123(7)
C(51')	432(11)	-2822(17)	1443(12)	310(15)
C(52')	1479(7)	-1569(21)	2817(9)	264(14)
C(53')	1481(8)	1598(21)	2670(9)	248(12)
C(54')	329(11)	2427(19)	1282(12)	324(16)
C(55')	-345(8)	-319(30)	476(7)	421(22)

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)- und (η^5 -Ethyltetramethylcyclopentadienyl)titantrifluorid

2845; Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(m - n)]^{1/2} = 1.59$, $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o| = 0.053$, $wR = R_g = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.061$; Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(|F_o|) + 0.0004|F_o|^2]$, Restelektronendichte $[e^-/\text{\AA}^3]$ Maximum 0.28, Minimum -0.29.

Tab. 7. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) von **9** und äquivalente isotrope thermische Parameter $[\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}]$ [$U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti	817(1)	6640(1)	6917(1)	53(1)
F(1)	-869(4)	5920(4)	7163(3)	84(2)
F(2)	2573(5)	5153(3)	6647(3)	93(2)
N	620(6)	7128(5)	8335(4)	62(2)
P	703(2)	6799(1)	9598(1)	45(1)
C	737(6)	5165(5)	10025(5)	50(2)
C(1)	404(11)	7421(7)	5100(6)	80(4)
C(2)	2006(11)	7126(7)	4917(6)	88(4)
C(3)	2295(9)	7884(8)	5596(6)	78(4)
C(4)	907(10)	8688(6)	6187(5)	71(3)
C(5)	-329(8)	8389(7)	5930(6)	74(3)
C(1*)	-479(15)	6862(9)	4564(9)	166(8)
C(2*)	3247(13)	6153(9)	4114(7)	166(6)
C(3*)	3916(11)	7865(11)	5627(9)	162(7)
C(4*)	724(12)	9731(7)	6955(7)	121(5)
C(5*)	-2059(10)	9012(8)	6387(8)	130(5)
C(11)	2486(7)	6974(5)	9794(5)	53(3)
C(12)	3890(8)	6588(6)	8932(7)	78(3)
C(13)	5292(8)	6690(7)	9062(9)	104(5)
C(14)	5263(12)	7185(8)	10033(11)	111(6)
C(15)	3913(12)	7561(8)	10890(9)	106(5)
C(16)	2491(8)	7455(7)	10787(6)	80(4)
C(21)	-995(6)	7751(5)	10655(5)	48(2)
C(22)	-1757(8)	8918(6)	10322(6)	71(3)
C(23)	-3111(10)	9618(7)	11098(9)	95(4)
C(24)	-3688(9)	9166(8)	12179(8)	92(4)
C(25)	-2934(9)	8009(8)	12516(6)	83(4)
C(26)	-1567(7)	7290(6)	11759(5)	62(3)

Verbindung 8: Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{F}_2\text{NPTi}$; Molmasse 497.4; Kristallsystem Monoklin; Raumgruppe Pn ; Gitterkonstanten $[\text{pm}, ^\circ] a = 1647.8(2)$, $b = 943.9(1)$, $c = 1668.2(3)$, $\beta = 90.83(1)$; Zellvolumen $[\text{nm}^3] = 2.5943$; $Z = 4$; $Q_{\text{ber.}} [\text{Mg m}^{-3}] = 1.27$; Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} [\text{mm}^{-1}] = 0.415$; Kristallgröße $[\text{mm}^3] 0.3 \times 0.6 \times 0.9$, Reflexe: Gemessen 3986, Symmetrieunabhängig 3986; Signifikanzgrenze $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, Verfeinert $m = 3534$; Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(m - n)]^{1/2} = 1.40$, $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o| = 0.046$, $wR = R_g = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.047$; Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(|F_o|) + 0.0004$

$|F_o|^2]$, Restelektronendichte $[e^-/\text{\AA}^3]$ Maximum 0.26, Minimum -0.26.

Verbindung 9: Summenformel $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{F}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}_2$; Molmasse 866.6; Kristallsystem Triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten $[\text{pm}, ^\circ] a = 923.9(2)$, $b = 1106.1(2)$, $c = 1217.8(2)$, $\alpha = 83.43(3)$, $\beta = 71.01(3)$, $\gamma = 73.44(3)$; Zellvolumen $[\text{nm}^3] = 1.1276$; $Z = 1$; $Q_{\text{ber.}} [\text{Mg m}^{-3}] = 1.276$; Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} [\text{mm}^{-1}] = 0.474$; Kristallgröße $[\text{mm}^3] 0.4 \times 0.4 \times 1$; Reflexe: Gemessen 2936, Symmetrieunabhängig 2931; Signifikanzgrenze $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, Verfeinert $m = 2263$; Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(m - n)]^{1/2} = 1.70$, $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o| = 0.066$, $wR = R_g = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.078$; Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(|F_o|) + 0.0004|F_o|^2]$, Restelektronendichte $[e^-/\text{\AA}^3]$ Maximum 0.45, Minimum -0.38.

^[1] Herrn Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet.

^[2] H. W. Roesky, F. Schrupf, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 713.

^[3] H. W. Roesky, M. Sotoodeh, Y. M. Xu, F. Schrupf, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 580, 131.

^[4] M. Witt, H. W. Roesky, *Progr. Inorg. Chem.* **1992**, 40, 353, und dort zitierte Literatur.

^[5] F. Schrupf, H. W. Roesky, T. Subrahmanyam, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 583, 124.

^[6] Y. M. Xu, H. W. Roesky, F. Schrupf, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, 45, 423.

^[7] H. W. Roesky, F. Schrupf, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, 44, 1369.

^[8] H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1309.

^[9] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, U. Scholz, R. Herbst, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1986**, 41, 1509.

^[10] G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 37.

^[11] S. Siegel, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 684.

^[12] K. Vorres, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 25.

^[13] W. S. Sheldrick, *J. Fluor. Chem.* **1974**, 4, 415.

^[14] N. W. Alcock, G. E. Toogood, M. G. H. Wallbridge, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1984**, 40, 598.

^[15] A. Camerman, D. Mastropaolo, N. Camerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1584.

^[16] D. E. Williams, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 340.

^[17] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1987**, S. 871.

^[18] I. Leichtweis, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, 46, 425.

^[19] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57104, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[20] W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1981**, 37, 437.

[357/92]