

*Journal of Organometallic Chemistry*, 172 (1979) 317–324  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## STRUKTURCHEMIE TITANORGANISCHER VERBINDUNGEN: DIE STRUKTUR VON $\pi$ -(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>Ti(Cl<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

ULF THEWALT\* und FRIEDERIKE ÖSTERLE

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, D-7900 Ulm/Donau (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 5. Januar 1979)

### Summary

The titanium(II) complex  $\pi$ -(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>Ti[Cl<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (A) crystallizes in the orthorhombic space group  $P2_12_12_1$  with  $Z = 4$  and lattice parameters  $a$  18.339(6),  $b$  14.129(5),  $c$  11.318(10) Å. An X-ray analysis of A shows the titanium atom to possess a square-pyramidal coordination: four Cl atoms form the corners of a square and the  $\pi$ -bonded hexamethylbenzene takes the axial position. The distance between Ti and the ring centre is 2.06 Å and the mean Ti—C(ring) distance is 2.50 Å. Both are rather long. The benzene acts as benzene or crystallisation.

### Zusammenfassung

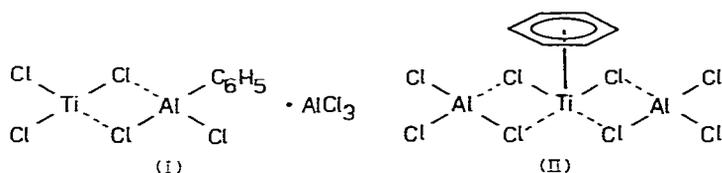
Der Titan(II)-Komplex  $\pi$ -(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>Ti[Cl<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (A) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 4$  und den Gitterkonstanten  $a$  18.339(6),  $b$  14.129(5),  $c$  11.318(10) Å. Eine Röntgenstrukturanalyse von A ergibt, dass das Titanatom eine quadratisch-pyramidale Koordination besitzt: vier Cl-Atome bilden die Ecken eines Quadrates und das  $\pi$ -gebundene Hexamethylbenzol besetzt die Spitze der Pyramide. Der Abstand Ti—Ringzentrum und der mittlere Ti—C(Ring)-Abstand sind mit 2.06 bzw. 2.50 Å relativ lang. Das Benzolmolekül fungiert als Kristallbenzol.

### Einleitung

Titan(II)-Verbindungen mit der Stöchiometrie Aromat · TiCl<sub>2</sub> · 2 AlCl<sub>3</sub> (Aromat = Benzol oder Homologes) entstehen, wenn entsprechend Fischer's reduzierendem Friedel—Crafts-Verfahren [1] TiCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, metallisches Aluminium und der Aromat in einem geeigneten Lösungsmittel in der Hitze miteinander zur Reaktion gebracht werden. Der Komplex mit Ar = Benzol wurde bereits 1959 von Natta, Mazzanti und Pregaglia dargestellt. Er wurde allerdings

als Titan(III)-Komplex mit einer  $\sigma$ -Al—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Bindung aufgefasst [2,3]: vergl. Formel I. Kurz darauf von Martin und Vohwinkel durchgeführte sorgfältige Untersuchungen zur Chemie des Komplexes legten jedoch nahe, dass er mit zweiwertigem Titan und  $\pi$ -gebundenem Benzol zu formulieren sei [4,5]; vergl. Formel II. Ausser der Verbindung mit Ar = Benzol kennt man die Komplexe des gleichen Typs mit Ar = ein-, zwei-, drei-, vier- und sechsfach methyliertem Benzol [4,6—9], sowie weniger gut charakterisierte Komplexe, in denen Cl ganz oder teilweise durch Br oder J ersetzt ist [10].

Die vorliegende Strukturbestimmung sollte Klarheit darüber verschaffen, ob der Strukturvorschlag II zutrifft oder nicht. Wir haben die Untersuchung an dem Komplex mit Ar = Hexamethylbenzol durchgeführt, weil gerade dieser Komplex gut ausgebildete und vergleichsweise gut handhabbare Kristalle liefert. Im Verlauf der Untersuchung ergab sich, dass der kristalline Komplex Kristallbenzol enthält. Im folgenden wird die Verbindung mit A bezeichnet.



## Experimentelles und Strukturbestimmung

Die Darstellung von A erfolgte in Anlehnung an die publizierten Verfahren [2,4,5,11]. Die Komponenten, TiCl<sub>4</sub> (1.9 g, 10 mmol), Al-Griess (2 g, 74 mmol, aktiviert durch Behandeln mit 2 N Natronlauge), AlCl<sub>3</sub> (2.7 g, 20 mmol) und Hexamethylbenzol (1.6 g, 10 mmol) wurden zusammen mit 20 ml Benzol in einem Bombenrohr aus dickwandigem Glas eingeschmolzen. Dieses wurde dann 3 h in einem Stahlmantel auf 120°C erhitzt. Beim Abkühlen des Rohres, dessen Inhalt nun eine tiefviolette Farbe besass, kristallisierte A aus. Beim langsamen Abkühlen der Glasbomben auf Zimmertemperatur in einem Dewargefäss, das mit Wasser von 80°C gefüllt war, erhielten wir bis zu 2 cm lange lattenförmige, prächtig ausgebildete Kristalle, die in Drusen an der Glaswand wachsen. Die Glasrohre wurden vorsichtig unter trockenem Stickstoff in einem Plastiksack geöffnet. Kristalle oder Kristallfragmente geeigneter Grösse für die Röntgenuntersuchungen (ca. 0.2 mm Durchmesser, ca. 0.7 mm Länge) wurden unter einem Stereomikroskop in Lindemannglasröhrchen eingefüllt. Diese wurden dann mit geschmolzenem Siegelack luftdicht verschlossen. Wir konnten nicht vermeiden, dass die Kristalle sich bei dieser Prozedur mit einer Schicht von Zersetzungsprodukten überzogen.

*Kristallographische Messungen und Daten.* Die Röntgenmessungen wurden mit graphitmonochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung auf einem PW-1100-Diffraktometer bei Zimmertemperatur (21°C) durchgeführt. Die systematischen Auslöschungen ( $h00$ ,  $0k0$  und  $00l$  fehlen für  $h$ ,  $k$  bzw.  $l$  ungerade) entsprechen der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Gitterkonstanten sind  $a$  18.339(6),  $b$  14.129(5),  $c$  11.318(10) Å. Die mit  $Z = 4$  berechnete Dichte beträgt 2.04 g cm<sup>-3</sup>. Wegen

der Zersetzlichkeit der Kristalle liess sich die experimentelle Dichte nicht bestimmen. Die Intensitätsdaten wurden im  $\theta - 2\theta$ -Betrieb gesammelt. Die üblichen Korrekturen (ausser einer Absorptionskorrektur) wurden angewandt. Die nachfolgenden Rechnungen basierten auf den 2762 unabhängigen im Bereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  erfassten Reflexen mit  $F_0 > 1 \cdot \sigma(F_0)$ . Die Struktur wurde mittels der direkten Methode bestimmt. Die Ursprungsreflexe (11 1 0, 0 5 10 und 5 0 9), den Reflex, der das Enantiomorph festlegt (5 4 6) und zwei allgemeine Reflexe (0 4 2 und 5 7 8) entnahmen wir einer Konvergenzliste. Die  $E$ -Fourier-Synthese, die dem Satz der Phasen (345 Reflexe mit  $E > 1.4$ ) mit der zweithöchsten Wahrscheinlichkeit entsprach, zeigte eine chemisch sinnvolle Anordnung von acht Elektronendichtemaxima. Eine auf diesen Maxima basierende Fouriersynthese zeigte (bis auf die Atome des Kristallbenzols) alle Nichtwasserstoffe von A. Im Laufe der nachfolgenden Verfeinerungen und  $F$ -Synthesen stiessen wir auf das Kristallbenzolmolekül, dessen C-Atome wegen ihrer hohen Temperaturschwingungen zunächst übersehen, bzw. nicht interpretiert worden waren. Die Verfeinerung der Struktur (mit individuellen, aus den Intensitätsmessdaten erhaltenen Gewichten) konvergierte bei  $R = 0.066$  ( $R = \sum \|F_o| - F_c| / \sum |F_o|$ ). Der Benzolring wurde dabei als starre Gruppe (ebenes Sechseck mit  $d(\text{C}-\text{C}) = 1.395 \text{ \AA}$ ) behandelt. Verfeinert wurde seine Lage, seine Orientierung und der gemeinsame isotrope Temperaturfaktor seiner C-Atome. Ein in einigen Verfeinerungszyklen freigegebener gemeinsamer Besetzungsfaktor für seine C-Atome konvergiert bei 1.06. Dies deutet darauf hin, dass der hohe erhaltene Temperaturfaktor der C-Atome durch hohe thermische Bewegung und nicht etwa durch eine statistische Unterbesetzung der entsprechenden Atomlagen bedingt ist. Die abschliessenden Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei den Rechnungen wurden die Formfaktoren für neutrale Atome von Cromer und Mann [12] und die Werte für die anomale Dispersion der Cl-, Al- und Ti-Atome von Cromer und Liberman [13] benutzt. Die Verfeinerungen, Fourier- und Direkte-Methode-Rechnungen wurden mit Hilfe des SHELX-Programmsystems [14] durchgeführt. Zur Anfertigung von Fig. 2 diente das ORTEP-Zeichenprogramm [15]. Die Datenreduktion und die Rechnungen zur Molekülmetrik erfolgten mit Programmen aus Ulm.

## Ergebnisse und Diskussion

Eine Projektion der Kristallstruktur ist in Fig. 1 gezeigt. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält ein  $\pi$ - $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ti}[\text{Cl}_2\text{AlCl}_2]_2$ - und ein Benzolmolekül. Wie eine Betrachtung der intermolekularen Abstände zeigt, liegen zwischen dem Benzolmolekül und den umgebenden  $\pi$ - $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ti}[\text{Cl}_2\text{AlCl}_2]_2$ -Molekülen in der Kristallstruktur keine als chemische Bindungen ansehbaren engen Kontakte vor. Die Benzolmoleküle haben somit nur die Funktion, eine günstige Packung der Kristallbausteine zu gewährleisten ("Kristallbenzol"). Auch zwischen benachbarten  $\pi$ - $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ti}[\text{Cl}_2\text{AlCl}_2]_2$ -Molekülen treten keine engen Kontakte auf.

Ein einzelnes  $\pi$ - $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ti}[\text{Cl}_2\text{AlCl}_2]_2$ -Molekül ist in Fig. 2 dargestellt. Es besitzt, und das ist das wesentliche Ergebnis der vorliegenden Untersuchung, den von Martin und Vohwinkel postulierten Bau mit einem  $\pi$ -gebundenen

TABELLE 1  
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME <sup>a</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub> bzw. U	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Ti	0.6101(1)	0.6056(1)	0.9118(2)	0.043(1)	0.042(1)	0.029(1)	0.001(1)	0.003(1)	0.007(1)
Al(1)	0.5996(3)	0.6164(3)	0.6040(3)	0.089(3)	0.056(2)	0.031(2)	0.002(2)	0.004(2)	0.005(3)
Al(2)	0.6109(3)	0.3726(3)	1.0103(4)	0.081(3)	0.050(2)	0.072(3)	0.009(2)	-0.020(3)	-0.011(3)
Cl(1)	0.5153(2)	0.6126(3)	0.7386(3)	0.061(2)	0.088(3)	0.044(2)	0.005(2)	-0.004(2)	0.015(2)
Cl(2)	0.6920(2)	0.5992(3)	0.7244(3)	0.061(2)	0.091(3)	0.039(2)	-0.002(2)	0.013(2)	0.011(2)
Cl(3)	0.5895(3)	0.5028(3)	0.4872(4)	0.132(4)	0.081(3)	0.051(2)	-0.013(2)	0.002(3)	-0.013(3)
Cl(4)	0.6053(3)	0.7488(3)	0.5185(4)	0.171(5)	0.064(2)	0.062(2)	0.020(2)	0.012(3)	0.006(3)
Cl(1')	0.5994(2)	0.4696(3)	0.9720(3)	0.053(2)	0.057(2)	0.059(2)	0.004(2)	-0.009(2)	0.005(2)
Cl(2')	0.5216(2)	0.4665(3)	0.9672(4)	0.055(2)	0.064(2)	0.084(3)	0.012(2)	-0.003(2)	-0.010(2)
Cl(3')	0.6080(3)	0.3400(5)	1.1925(5)	0.140(5)	0.184(6)	0.104(4)	0.090(4)	-0.019(4)	-0.047(5)
Cl(4')	0.6198(3)	0.2579(4)	0.8942(7)	0.122(5)	0.098(4)	0.243(9)	-0.084(5)	-0.046(6)	0.005(4)
C(1)	0.5693(6)	0.6808(8)	1.1053(10)	0.048(7)	0.045(7)	0.027(6)	-0.015(6)	0.010(6)	0.000(6)
C(2)	0.5387(7)	0.7284(11)	0.9101(13)	0.036(7)	0.095(11)	0.053(8)	-0.015(9)	0.015(7)	0.018(7)
C(3)	0.5837(8)	0.7806(10)	0.9253(13)	0.074(10)	0.061(9)	0.058(9)	-0.024(8)	-0.006(8)	0.023(8)
C(4)	0.5554(8)	0.7723(9)	0.9297(12)	0.089(11)	0.048(8)	0.042(8)	-0.011(7)	0.005(8)	-0.002(8)
C(5)	0.6919(8)	0.7113(9)	1.0247(12)	0.076(10)	0.048(8)	0.053(9)	-0.025(7)	0.008(8)	-0.001(8)
C(6)	0.5458(8)	0.6693(10)	1.1094(12)	0.082(10)	0.049(8)	0.052(9)	-0.005(7)	-0.019(8)	0.002(8)
C(1')	0.5239(9)	0.6355(14)	1.1983(14)	0.075(11)	0.114(14)	0.057(9)	0.008(10)	0.029(8)	-0.004(10)
C(2')	0.4558(9)	0.7396(16)	1.0011(16)	0.062(10)	0.147(17)	0.066(10)	-0.019(12)	-0.001(9)	0.025(11)
C(3')	0.5514(10)	0.8442(8)	0.8365(14)	0.156(16)	0.012(6)	0.071(10)	0.016(7)	0.001(11)	0.024(8)
C(4')	0.7101(12)	0.8296(15)	0.8526(18)	0.170(20)	0.107(16)	0.104(15)	0.013(13)	0.087(15)	-0.019(15)
C(5')	0.7775(8)	0.7014(13)	1.0283(21)	0.038(8)	0.107(14)	0.175(21)	-0.039(16)	0.011(11)	-0.014(9)
C(6')	0.6798(8)	0.6196(12)	1.2148(13)	0.131(15)	0.082(11)	0.050(8)	-0.015(9)	-0.042(10)	0.030(11)
C(7)	0.6886(15)	0.0291(13)	0.0846(15)	0.170(5)					
C(8)	0.7581(15)	-0.0013(13)	0.1177(15)	0.170(5)					
C(9)	0.7659(15)	-0.0714(13)	0.2035(15)	0.170(5)					
C(10)	0.7043(15)	-0.1112(13)	0.2562(15)	0.170(5)					
C(11)	0.6349(15)	-0.0808(13)	0.2230(15)	0.170(5)					
C(12)	0.6271(15)	-0.0106(13)	0.1373(15)	0.170(5)					

<sup>a</sup> Die Temperaturfaktoren haben die Form  $T = \exp \{-2\pi^2(U_{11}a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)\}$ .

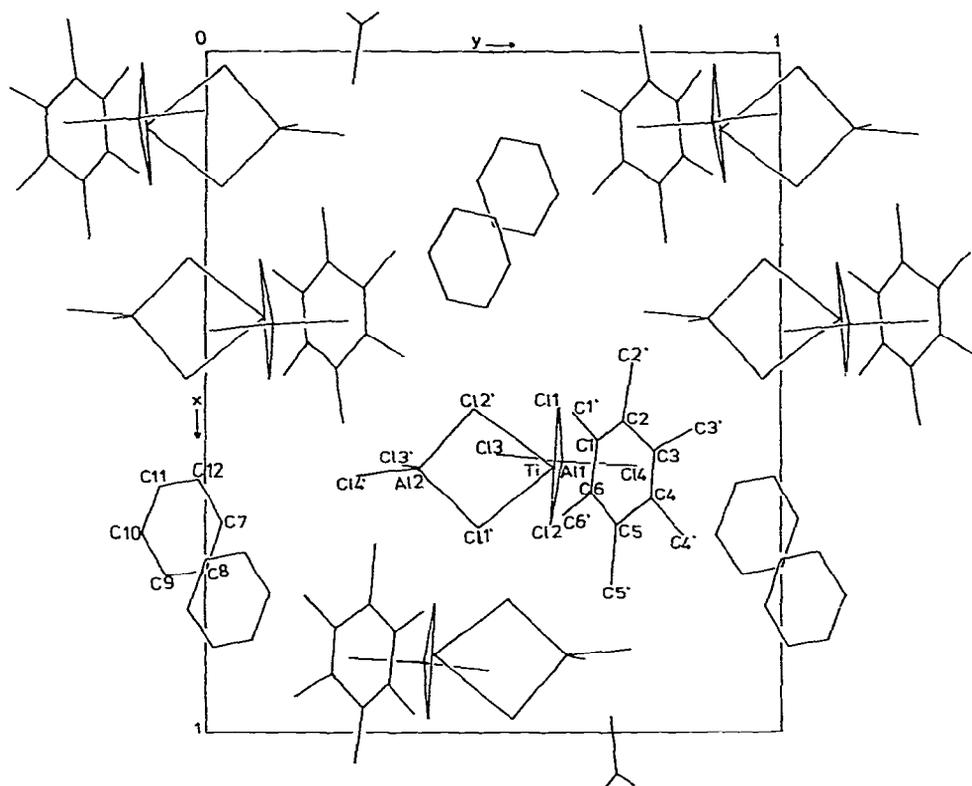


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur entlang der z-Achse.

Aromat, Bei der Betrachtung der in Tabelle 2 aufgeführten Bindungsabstände und -winkel fällt auf, dass sich häufig Abstände bzw. Winkel, die als chemisch äquivalent angesehen werden können, deutlich unterscheiden (um mehr als  $3\sigma$ ). Im Hinblick auf die nicht-optimale Qualität der Messdaten (bedingt durch unregelmässige Kristallgestalt. Überzug aus Zersetzungsprodukten, umhüllende Glaswand) scheuen wir jedoch davor zurück, den beobachteten Unterschieden eine grössere Bedeutung beizumessen, So schwanken beispielsweise die C—C-Ring-Abstände im Hexamethylbenzolliganden von 1.322(21) bis 1.531(19) Å. Der Mittelwert entspricht mit 1.42 Å jedoch den Erwartungen. Die Ergebnisse einer Beste-Ebene-Rechnung für die Hexamethylbenzolgruppe zeigen ähnliche Schwankungen: die Ringatome liegen bis zu 0.06 Å ausserhalb der besten gemeinsamen Ebene, und für die Methyl-C-Atome berechnen sich die folgenden Abstände von dieser Ebene: C(1') 0.09, C(2') -0.06, C(3') 0.15, C(4') 0.22, C(5') -0.05, C(6') 0.15 Å; die Mehrzahl der Methyl-C-Atome liegt auf der vom Ti-Atom abgewandten Seite der Bezugsebene. Die Koordination des Ti-Atoms ist tetragonal-pyramidal, wobei die vier Cl-Atome Cl(1), Cl(1'), Cl(2) und Cl(2') die näherungsweise quadratische Grundfläche des Koordinationspolyeders bilden (Seitenlängen 3.26 bis 3.35 Å). Der Hexamethylbenzolligand besetzt die fünfte Koordinationsstelle. Die beiden besten Ebenen, die durch die genannten Cl-Atome bzw. durch die sechs Ring-C-Atome des Hexamethylbenzolliganden

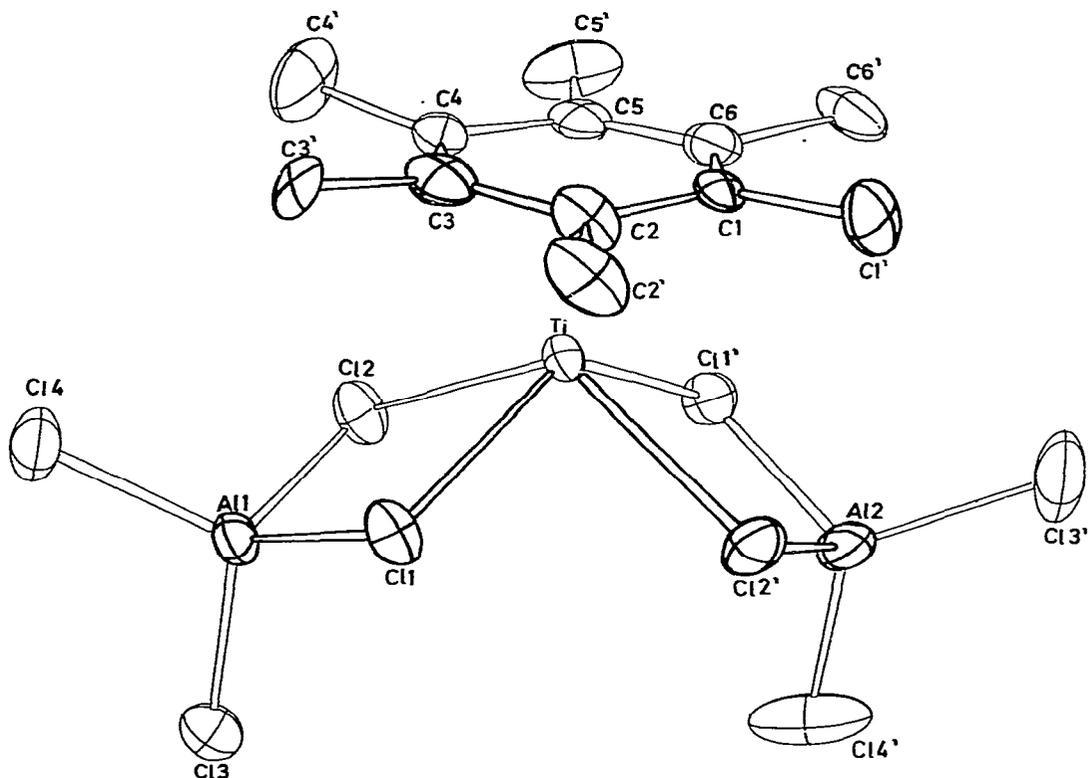


Fig. 2. Ein einzelnes  $\pi\text{-(CH}_3\text{)}_6\text{C}_6\text{Ti[Cl}_2\text{AlCl}_2\text{]}_2$ -Molekül mit Atomnumerierungsschema.

verlaufen, schliessen einen Winkel von  $1.2^\circ$  ein und sind somit praktisch parallel. Die Abstände zwischen Ti und den Ring-C-Atomen des Hexamethylbenzolringes liegen zwischen 2.442(15) und 2.546(11) Å. Der Mittelwert beträgt 2.50 Å. Dieser Abstand sowie der Abstand von 2.06 Å zwischen Ti und dem Zentrum Z des Sechsrings sind relativ gross, wenn man sie mit den entsprechenden Werten von Komplexen mit einer  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti-}$  bzw.  $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Ti-}$ Baueinheit vergleicht; s. Tabelle 3. Es ist bemerkenswert, dass die Abstandswerte für Komplexe mit  $\pi$ -gebundenen Fünfringen nur in geringem Masse von der Oxidationsstufe des Ti-Atoms abhängig sind.

Die Ti—Cl-Bindungen (2.600(4) bis 2.624(4) Å; Mittelwert 2.615 Å) sind deutlich länger als Ti—Cl-Bindungen in vergleichbaren Titan(III)-Komplexen mit verbrückenden Cl-Atomen. In  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}]_2$  und in  $[(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}]_2$  beispielsweise beträgt der mittlere Ti—Cl-Abstand 2.55 Å [16]; in  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-TiCl}]_2\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  [17] und in  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(BH}_4\text{)Cl}]_2$  [18] beträgt er 2.58 bzw. 2.44 Å. Die verzerrt tetraedrische Koordination der Al-Atome lässt sich mit derjenigen vergleichen, die für  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  in flüssigem Zustand bestimmt wurde [19]. Mittelwerte für A: Al—Cl(Brücke) 2.173 Å, Al—Cl(aussen) 2.101 Å, Cl(aussen)—Al—Cl(aussen)  $114.9^\circ$ , Cl(Brücke)—Ti—Cl(Brücke)  $97.05^\circ$ . Entsprechende Mittelwerte für  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ : Al—Cl(Brücke) 2.21 Å, Al—Cl(aussen) 2.06 Å.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL <sup>a</sup>

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Ti—Cl(1)	2.622(4)	Cl(1)—Ti—Cl(2)	77.0(1)
Ti—Cl(2)	2.600(4)	Cl(1)—Ti—Cl(2')	78.3(1)
Ti—Cl(1')	2.615(4)	Cl(1')—Ti—Cl(2)	80.0(1)
Ti—Cl(2')	2.624(4)	Cl(1')—Ti—Cl(2')	77.0(1)
Al(1)—Cl(1)	2.171(6)		
Al(1)—Cl(2)	2.188(6)	Cl(1)—Ti—Z	115.8
Al(1)—Cl(3)	2.087(6)	Cl(2)—Ti—Z	118.8
Al(1)—Cl(4)	2.109(6)	Cl(1')—Ti—Z	115.0
Al(2)—Cl(1')	2.168(6)	Cl(2')—Ti—Z	119.5
Al(2)—Cl(2')	2.163(6)		
Al(2)—Cl(3')	2.114(8)	Ti—Cl(1)—Al(1)	93.1(2)
Al(2)—Cl(4')	2.092(8)	Ti—Cl(2)—Al(1)	93.3(2)
		Ti—Cl(1')—Al(2)	92.7(2)
Ti—C(1)	2.546(11)	Ti—Cl(2')—Al(2)	92.6(2)
Ti—C(2)—	2.442(15)		
Ti—C(3)	2.524(14)	Cl(1)—Al(1)—Cl(2)	96.4(2)
Ti—C(4)	2.506(13)	Cl(2)—Al(1)—Cl(3)	112.2(3)
Ti—C(5)	2.473(14)	Cl(3)—Al(1)—Cl(4)	113.3(2)
Ti—C(6)	2.499(14)	Cl(4)—Al(1)—Cl(1)	112.3(3)
Ti—Z	2.055	Cl(1')—Al(2)—Cl(2')	97.7(2)
		Cl(2')—Al(2)—Cl(3')	109.5(3)
C(1)—C(2)	1.388(19)	Cl(3')—Al(2)—Cl(4')	116.5(3)
C(2)—C(3)	1.464(21)	Cl(4')—Al(2)—Cl(1')	107.8(3)
C(3)—C(4)	1.322(21)		
C(4)—C(5)	1.531(19)	C(1)—C(2)—C(3)	121.6(12)
C(5)—C(6)	1.409(20)	C(2)—C(3)—C(4)	119.4(13)
C(6)—C(1)	1.412(19)	C(3)—C(4)—C(5)	120.7(13)
C(1)—C(1')	1.487(20)	C(4)—C(5)—C(6)	116.9(13)
C(2)—C(2')	1.533(21)	C(5)—C(6)—C(1)	121.6(13)
C(3)—C(3')	1.473(21)	C(6)—C(1)—C(2)	118.9(11)
C(4)—C(4')	1.556(26)		
C(5)—C(5')	1.577(21)		
C(6)—C(6')	1.518(21)		

<sup>a</sup> Z ist der Schwerpunkt des Sechsrings im Hexamethylbenzolligand.

TABELLE 3

ABSTÄNDE ZWISCHEN TI UND RINGFÖRMIGEN  $\pi$ -LIGANDEN IN VERSCHIEDENEN VERBINDUNGEN MIT  $\pi$ -C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>R<sub>n-m</sub>Ti-BAUGRUPPEN

n in C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> R <sub>n-m</sub>	Verbindung	Mittelwert Ti—C (Å)	Ti—Ring- zentrum (Å)	Literatur
5	( $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(CO) <sub>2</sub>	2.35	2.03	21
5	$\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> $\pi$	2.32	1.99	22
5	[( $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl] <sub>2</sub>	2.35	2.05	16
5	[( $\pi$ -CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiCl] <sub>2</sub>	2.38	2.04	16
5	[ $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ti(BH <sub>4</sub> )Cl] <sub>2</sub>	2.31	2.01	18
5	( $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2.37	2.06	23
5	( $\pi$ -(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>5</sub> )( $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )TiCl <sub>2</sub>	2.39	2.06	24
		2.41	2.09	
5	( $\pi$ -(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2.44	2.13	25
5	[ $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	2.31	2.01	26
6	$\pi$ -(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> Ti[Cl <sub>2</sub> AlCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2.50	2.06	diese Arbeit
7	$\pi$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> TiC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> $\pi$	2.19	1.49	22

Es ist anzunehmen, dass Komplexe des Typs II oder ähnlich gebaute Komplexe mit nur einem Aromaten auch bei anderen Übergangsmetallen existieren. Möglicherweise treten sie dort nur als Zwischenstufen bei der Darstellung der bekannten  $\pi$ -Aromatenkomplexe mittels der reduzierenden Friedel-Crafts-Methode auf. Verbindungen, die eine zu A analoge Stöchiometrie aufweisen, kennt man bei Blei und Zinn, wobei allerdings Hexamethylbenzol durch Benzol ersetzt ist:  $\pi\text{-C}_6\text{H}_6\text{M}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . Auch in diesen Verbindungen fungiert der eine Aromat als  $\pi$ -Ligand und der andere als Kristallbenzol. Anders als in A sind jedoch drei  $\text{Cl}_2\text{AlCl}_2$ -Gruppen an das Zentralatom gebunden, wobei zwei der  $\text{Cl}_2\text{AlCl}_2$ -Gruppen Brücken zu benachbarten M-Zentren bilden, sodass eine Kettenstruktur resultiert. In der näher untersuchten Pb-Verbindung wird (wie bei A) ein relativ grosser Abstand zwischen M und dem Aromat angetroffen [20].

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die apparative und finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 665.
- 2 G. Natta, G. Mazzanti und G. Pregaglia, Gazz. Chim. Ital., 89 (1959) 2065.
- 3 G. Natta und G. Mazzanti, Tetrahedron, 8 (1960) 86.
- 4 H. Martin und F. Vohwinkel, Chem. Ber., 94 (1961) 2416.
- 5 F. Vohwinkel, Trans. N.Y. Acad. Sci., 26 (1964) 446.
- 6 S. Pasykiewicz, R. Giezynski und S. Dzierzgowski, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 203.
- 7 R. Giezynski, S. Dzierzgowski und S. Pasykiewicz, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 295.
- 8 Imperial Chemical Industries Ltd., J.P. Candlin, K.C. Wilson und R. Pearce, Deut. Offenlegungsschrift 2 653 379, 1975/77.
- 9 J.H. Davis, Diss. University of Illinois at Urbana-Champaign 1976; Diss. Abstr. Intern. B, 37 (1977) 5063.
- 10 H. Antropiusova und K. Mach, Transition Metl. Chem., 3 (1978) 127.
- 11 H. de Vries, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 81 (1962) 359.
- 12 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Cryst. A, 24 (1968) 321.
- 13 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 14 G.M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- 15 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- 16 R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly und G. Stucky, Inorg. Chem., 16 (1977) 1645.
- 17 D.G. Sekutowski, G.D. Stucky, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 1376.
- 18 K.N. Semenenko, E.B. Lobkovskii and A.I. Shumakov, Zh. Strukt. Khim., 17 (1976) 1073.
- 19 K.J. Palmer und N. Elliot, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 1852.
- 20 A.G. Gash, P.F. Rodesiler und E.L. Amma, Inorg. Chem., 13 (1974) 2429.
- 21 J.L. Atwood, K.E. Stone, H.G. Alt, D.C. Hrcir und M.D. Rausch, J. Organometal. Chem., 132 (1977) 367.
- 22 J.D. Zeinstra und J.L. de Boer, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 207.
- 23 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, Canad. J. Chem., 53 (1975) 1622.
- 24 T.L. Khotsyanova und S.I. Kuznetsov, J. Organometal. Chem., 57 (1973) 155.
- 25 T.C. McKenzie, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, J. Organometal. Chem., 102 (1975) 457.
- 26 U. Thewalt\* und D. Schomburg, J. Organometal. Chem., 127 (1977) 169.