

## STRUKTURCHEMIE DREIGLIEDRIGER BRÜCKENLIGANDEN

### II \*. MOLEKÜLSTRUKTUR EINES ZWEIKERNIGEN TITAN-KOMPLEXES MIT PHOSPHONIUM-BISMETHYLID-BRÜCKEN

U. SCHUBERT \*, D. NEUGEBAUER und W. SCHARF

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. September 1980)

#### Summary

$\text{Ti}_2(\text{OMe})_6[(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2]_2$  crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $a$  860(1),  $b$  968(1),  $c$  1448(3) pm,  $\alpha$  103.22(14),  $\beta$  92.02(13) and  $\gamma$  93.77(14)°. Two halves, each of an independent molecule are within the asymmetric unit. The titanium atoms (Ti··Ti 325.4 and 326.5 pm) are bridged by two methoxy groups and two dimethylphosphonium-bismethylide ligands, the latter being *trans* to each other. By two additional methoxy groups each titanium atom reaches approximate octahedral coordination. Ti—O (bridge) 205 pm, Ti—O (terminal) 180 pm, Ti—C 225 pm (mean values). Adaptation of the bite width of the ylide ligands to the metal—metal distance essentially results from  $C_s$  configuration of the five membered  $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{P}$  rings and from opening of the Ti—C—P angles to 119.5°. General aspects of the geometry of phosphonium-bismethylide ligands are discussed.

#### Zusammenfassung

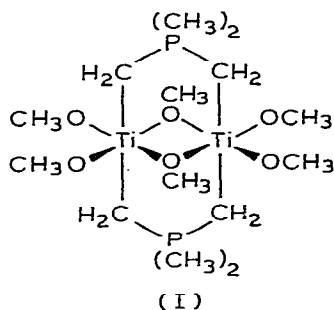
$\text{Ti}_2(\text{OMe})_6[(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2]_2$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $a$  860(1),  $b$  968(1),  $c$  1448(3) pm,  $\alpha$  103.22(14),  $\beta$  92.02(13) und  $\gamma$  93.77(14)°. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei halbe unabhängige Moleküle. Die beiden Titan-Atome (Ti··Ti 325.4 und 326.5 pm) werden durch zwei Methoxygruppen und zwei zueinander *trans*-ständige Dimethylphosphonium-bismethylid-Liganden überbrückt. Durch je zwei zusätzliche terminale Methoxygruppen erreicht jedes Titanatom annähernd oktaedrische Koordination. Ti—O (Brücke) 205 pm, Ti—O (terminal) 180 pm, Ti—C 225 pm (Mittelwerte).

\* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Angleichung der Öffnungsweite des Ylid-Liganden an den Metall—Metall-Abstand erfolgt im wesentlichen durch  $C_s$ -Konfiguration der  $Ti_2C_2P$ -Fünfringe und durch Aufweitung der Winkel  $Ti-C-P$  auf  $119.5^\circ$ . Allgemeine Gesichtspunkte der Geometrie von Phosphonium-bismethyld-Liganden werden diskutiert.

Dreigliedrige, symmetrische Brückenliganden des Typs A—B—A spielen in der Chemie zwei- und mehrkerniger Komplexe eine wichtige Rolle. Werden zwei Metalle  $M$  durch einen derartigen Liganden überbrückt, bilden sich Fünfringe  $M-A-B-A-M$  (falls keine Metall—Metall-Bindung vorliegt hat der Begriff "Fünfring" nur eine formal geometrische Bedeutung), für die vier Konformationen möglich sind: In der höchst symmetrischen  $C_{2v}$ -Konformation liegen alle fünf Atome in einer Ebene. Durch Rotation der A—M-Einheiten um die A—B-Achsen kann Symmetrie-Erniedrigung nach  $C_2$  (zweizählige Drehachse durch B und die Mitte von M—M bleibt erhalten), nach  $C_s$  (Spiegelebene senkrecht zu A—M<sub>2</sub> durch B bleibt erhalten) oder nach  $C_1$  erfolgen (kein Symmetrieelement bleibt erhalten). Wie wir kürzlich am Beispiel von Komplexen mit Diphosphinomethan- und -amin-Brücken ( $A-B-A = P-C-P$  bzw.  $P-N-P$ ) ausführlich diskutiert haben [1], hängt die in einem bestimmten Komplex anzutreffende Konformation von einer Reihe von Faktoren ab: so z.B. von Vorhandensein und Art der Metall—Metall-Bindung, vom Metall—Metall-Abstand, von den übrigen Liganden an den Metallatomen, von der Flexibilität von Bindungswinkeln und -längen innerhalb des Fünfrings und von den Substituenten an A und B.

Phosphonium-bismethyld-Liganden,  $\bar{C}H_2-\overset{+}{P}R_2-\bar{C}H_2$ , ebenfalls Vertreter des A—B—A-Typs, haben erst seit wenigen Jahren Verwendung in der Komplexchemie gefunden [2]. Die vorhandenen strukturellen Informationen (s. Tabelle 4) sind daher weniger zahlreich als im Falle von Diphosphinomethan-Komplexen. Wir haben mit der von Schmidbaur et al. dargestellten Verbindung I [3] erstmals einen Komplex strukturell charakterisiert, in dem zwei oktaedrisch koordinierte Metallatome durch Phosphonium-bismethyld-Liganden überbrückt werden.



Die Diskussion der Struktur von I soll zum Anlass genommen werden, die Konformationen der (formalen)  $M-C-P-C-M$ -Fünfringe in Phosphonium-bismethyld-Komplexen miteinander zu vergleichen und denen in Diphosphinomethan-Komplexen gegenüberzustellen. Dadurch sollten Informationen über Struktur- und Bindungsphänomene in dieser Komplex-Klasse zugänglich sein, die aus der Strukturanalyse einer einzelnen Verbindung nicht zu erhalten sind.

TABELLE 1  
KRISTALLDATEN VON I

Summenformel (Molekulargewicht)	$C_{14}H_{38}O_6P_2Ti_2$ (229.2)
Raumgruppe (Moleküle/Zelle)	$P\bar{1}$ (2)
Zellkonstanten: $a, b, c$ (pm)	860(1), 968(1), 1448(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ (Grad)	103.22(14), 92.02(13), 93.77(14)
$V$ (pm <sup>3</sup> )	$1169 \times 10^6$
Dichte (berechnet) (g/cm <sup>3</sup> )	1.30
Linearer Abs. koef. (Mo- $K\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	8.7

## Experimentelles

Ein Kristall-Bruchstück (ca.  $0.2 \times 0.2 \times 0.2$  mm) wurde in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> montiert. Bestimmung der Zellkonstanten (s. Tabelle 1) erfolgte durch Verfeinerung von 15 Reflexen aus verschiedene Teilen des reziproken Raumes. Die Intensitätsmessungen wurden nach der  $\omega$ -scan-Methode ( $\Delta\omega$  0.9°) mit Hilfe von Mo- $K\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda$  71.069 pm) durchgeführt. Es wurden 3069 Reflexe ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ) erhalten. Daraus ergaben sich nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur 1169 Strukturaktoren mit  $F_o \geq 4.1 \sigma(F_o)$ . Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode, die Lagen der Wasserstoffatome wurden teilweise durch Berechnung nach idealer Geometrie erhalten. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome mit teilweise isotropen, teilweise anisotropen Tem-

(Fortsetzung s.S. 164)

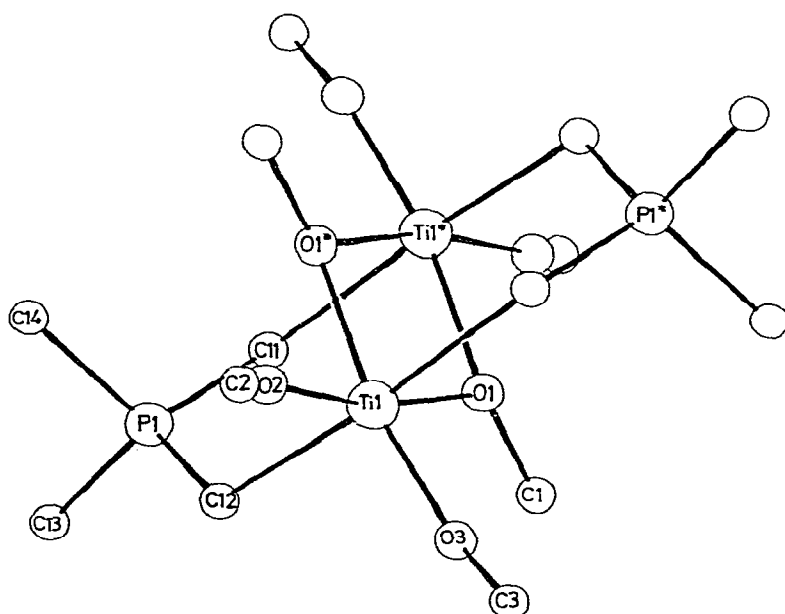


Fig. 1. Ansicht eines der beiden Moleküle von I. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

TABELLE 2

## ATOMPARAMETER

Für die Wasserstoffatome wurden konstante isotrope Temperaturfaktoren ( $B = 6.0$ ) verwendet. Der anisotrope Temperaturfaktor  $T$  ist gegeben durch: exp-  
 $[-\frac{1}{4}(h^2 a^2 B_{11} + k^2 b^2 B_{22} + l^2 c^2 B_{33} + 2hka^2 b^2 B_{12} + 2hla^2 c^2 B_{13} + 2klb^2 c^2 B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ .

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
TV(1)	0.0863(4)	0.6585(2)	0.0388(2)		TV(2)	-0.5637(4)	-0.0483(3)	0.5936(2)	
P(1)	-0.2311(7)	0.6147(4)	-0.1235(3)		P(2)	-0.2860(7)	-0.2452(4)	0.4669(3)	
C(11)	-0.124(2)	0.780(1)	-0.029(1)	4.4(3)	C(21)	-0.367(2)	-0.191(1)	0.579(1)	4.5(3)
C(12)	0.277(2)	0.552(1)	0.100(1)	4.6(4)	C(22)	-0.746(2)	0.108(1)	0.590(1)	5.0(4)
C(13)	-0.403(2)	0.691(2)	-0.154(1)	6.8(4)	C(23)	-0.118(3)	-0.342(2)	0.473(1)	8.2(5)
C(14)	-0.125(2)	0.594(2)	-0.229(1)	6.8(5)	C(24)	-0.424(2)	-0.376(1)	0.396(1)	6.2(4)
O(1)	-0.074(1)	0.516(1)	0.073(1)	3.9(2)	O(4)	-0.591(1)	-0.092(1)	0.449(1)	4.4(2)
C(1)	-0.197(2)	0.550(1)	0.137(1)	6.0(4)	C(4)	-0.727(2)	-0.162(1)	0.396(1)	5.3(4)
O(2)	0.063(1)	0.791(1)	0.146(1)	5.5(3)	O(5)	-0.524(1)	0.022(1)	0.718(1)	5.4(3)
C(2)	0.044(2)	0.928(2)	0.196(1)	6.5(4)	C(5)	-0.531(2)	0.103(2)	0.808(1)	7.2(5)
O(3)	0.218(1)	0.755(1)	-0.020(1)	6.4(3)	O(6)	-0.707(1)	-0.192(1)	0.599(1)	5.8(3)
C(3)	0.257(2)	0.889(1)	-0.037(1)	5.9(4)	C(6)	-0.786(2)	-0.242(2)	0.671(1)	7.0(6)
H(11)	-0.1862	0.7940	0.0159		H(211)	-0.2811	-0.1139	0.5890	
H(112)	-0.0445	0.7946	-0.0470		H(212)	-0.3368	-0.2387	0.6313	
H(121)	0.3236	0.5441	0.0402		H(221)	-0.8413	0.1079	0.5505	

H(11)	-0.1862	0.7940	0.0159	H(211)	-0.2811	-0.1139	0.5890
H(112)	-0.0445	0.7946	-0.0470	H(212)	-0.3368	-0.2387	0.6313
H(121)	0.3236	0.5441	0.0402	H(221)	-0.8413	0.1079	0.5505
H(132)	-0.3763	0.7823	-0.1675	H(232)	-0.1105	-0.3835	0.5276
H(133)	-0.4692	0.7088	-0.1002	H(233)	-0.1080	-0.4196	0.4180
H(141)	-0.0733	0.5823	-0.2355	H(241)	-0.4659	-0.3464	0.3418
H(142)	-0.1904	0.5582	-0.2881	H(242)	-0.3801	-0.4658	0.3732
H(143)	-0.0446	0.5266	-0.2331	H(243)	-0.5126	-0.3963	0.4324
H(11)	-0.1863	0.5881	0.1842	H(41)	-0.7065	-0.0975	0.3675
H(12)	-0.2574	0.4814	0.1627	H(42)	-0.8376	-0.1427	0.4164
H(13)	-0.2535	0.5325	0.1438	H(43)	-0.7421	-0.2560	0.3549
H(21)	0.0303	0.9359	0.2613	H(51)	-0.4599	0.1876	0.7987
H(22)	-0.0399	0.9721	0.1703	H(52)	-0.4716	0.0811	0.8621
H(23)	0.1383	0.9947	0.1932	H(53)	-0.6188	0.1492	0.8344
H(31)	0.3635	0.8627	-0.0326	H(61)	-0.6691	-0.2297	0.6939
H(32)	0.2542	0.9770	0.0101	H(62)	-0.8287	-0.1778	0.7253
H(33)	0.2478	0.9140	-0.0983	H(63)	-0.8155	-0.3348	0.6734
Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>	
Ti(1)	5.0(4)	2.1(1)	4.9(1)	-0.6(1)	1.1(2)	0.3(1)	
Ti(2)	5.4(4)	5.2(1)	3.0(1)	-0.7(2)	0.5(1)	0.7(1)	
P(1)	4.4(6)	3.5(2)	5.4(2)	0.2(2)	0.1(3)	1.4(2)	
P(2)	4.6(6)	5.3(2)	5.5(2)	0.2(3)	0.4(3)	0.5(2)	

TABELLE 3

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad)

Molekül 1		Molekül 2	
Ti(1)—C(11)	225.6(17)	Ti(2)—C(21)	223.9(17)
Ti(1)—C(12)	225.2(16)	Ti(2)—C(22)	225.7(17)
Ti(2)—O(1)	204.3(10)	Ti(2)—O(4)	204.0(8)
Ti(1)—O(1)*	206.0(8)	Ti(2)—O(4)*	205.6(10)
Ti(1)—O(2)	179.8(9)	Ti(2)—O(5)	178.7(9)
Ti(1)—O(3)	178.3(11)	Ti(2)—O(6)	181.2(11)
P(1)—C(11)	174.1(15)	P(2)—C(21)	177.6(14)
P(1)—C(13)	177.9(21)	P(2)—C(23)	178.2(21)
P(1)—C(14)	179.2(17)	P(2)—C(24)	178.7(17)
P(1)*—C(12)	174.6(14)	P(2)*—C(22)	173.2(14)
O(1)—C(1)	142.5(21)	O(4)—C(4)	141.3(20)
O(2)—C(2)	137.8(18)	O(5)—C(5)	136.6(18)
O(3)—C(3)	139.7(18)	O(6)—C(6)	141.7(19)
Ti(1)—Ti(1)*	325.4(4)	Ti(2)—Ti(2)*	326.5(4)
C(11)—Ti(1)—C(12)	170.9(6)	C(21)—Ti(2)—C(22)	171.5(6)
C(11)—Ti(1)—O(1)	83.3(5)	C(21)—Ti(2)—O(4)	88.9(5)
C(11)—Ti(1)—O(1)*	87.5(5)	C(21)—Ti(2)—O(4)*	85.2(5)
O(1)—Ti(1)—O(1)*	75.0(4)	O(4)—Ti(2)—O(4)*	74.3(4)
O(1)—Ti(1)—O(2)	93.1(4)	O(4)—Ti(2)—O(6)	91.2(5)
O(1)*—Ti(1)—O(3)	91.5(5)	O(4)*—Ti(2)—O(5)	95.8(4)
O(2)—Ti(1)—O(3)	100.4(5)	O(5)—Ti(2)—O(6)	98.8(5)
Ti(1)—C(11)—P(1)	120.4(8)	Ti(2)—C(21)—P(2)	118.9(8)
Ti(1)—C(12)—P(1)*	118.4(8)	Ti(2)—C(22)—P(2)*	120.4(8)
C(11)—P(1)—C(12)*	112.3(7)	C(21)—P(2)—C(22)*	113.5(7)
C(13)—P(1)—C(14)	102.8(8)	C(23)—P(2)—C(24)	102.9(8)
Ti(1)—O(1)—C(1)	126.4(9)	Ti(2)—O(4)—C(4)	124.8(9)
Ti(1)*—O(1)—C(1)	123.4(9)	Ti(2)*—O(4)—C(4)	125.1(9)
Ti(1)—O(1)—Ti(1)*	105.0(4)	Ti(2)—O(4)—Ti(2)*	105.8(5)
Ti(1)—O(2)—C(2)	153.3(10)	Ti(2)—O(5)—C(5)	164.1(10)
Ti(1)—O(3)—C(3)	143.5(10)	Ti(2)—O(6)—C(6)	136.7(10)

\*  $-x, 1 - y, -z$ .\*  $-1 - x, -y, 1 - z$ .

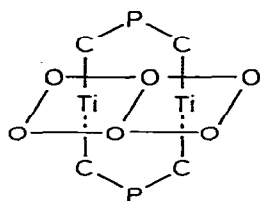
peraturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen  $R_1 = R_2 = 0.082$ . In Tabelle 2 sind die abschliessenden Atom-Parameter wiedergegeben.

In der asymmetrischen Einheit von I befinden sich zwei unabhängige halbe Moleküle, von denen jedes durch kristallographische Inversionssymmetrie zu zwei Molekülen I in der Elementarzelle ergänzt wird. Die beiden Moleküle unterscheiden sich nur bezüglich der Geometrie der terminalen Methoxygruppen geringfügig voneinander; entsprechende Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 einander gegenübergestellt. Fig. 1 zeigt die Ansicht eines der beiden Moleküle.

### Beschreibung der Struktur

Jedes der beiden Titan-Atome in I ist durch vier Methoxygruppen und zwei zueinander *trans*-ständige Methylengruppen annähernd oktaedrisch koordiniert. Die beiden Oktaeder sind durch zwei Brücken-Methoxygruppen miteinander verbunden und besitzen dadurch eine gemeinsame Kante. Der so gebildete  $Ti_2O_2$ -Vierring ist aufgrund der kristallographischen Inversionssymmetrie

planar. Zusätzlich werden die axialen Positionen der Koordinationsoktaeder durch die beiden Ylid-Liganden verbrückt. Schematisch ergibt sich folgender Aufbau des Komplexes:



Die Geometrie von I wird weitgehend von dem zentralen  $\text{Ti}_2\text{O}_2$ -Vierring bestimmt, der mit fast gleichen Abständen und Winkeln in den Molekülstrukturen von vier kristallographisch untersuchten Verbindungen mit trigonal-bipyramidal koordiniertem Titanium(IV) anzutreffen ist [4–7]. Ein Vergleich mit diesen Komplexen zeigt, dass trotz der Verschiedenartigkeit der Verbindung nur geringe Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln des  $\text{Ti}_2\text{O}_2$ -Vierringes auftreten, dieser also durch andere Liganden am Metall und dessen Koordinationszahl nur unwesentlich beeinflusst wird:  $\text{Ti}-\text{Ti}$  320–330 pm, in I 326.0 pm;  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  106–109°, in I 105.4°;  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$  71–73°, in I 74.7°. Während in I die beiden  $\text{Ti}-\text{O}$ -Bindungen jeder Brücke annähernd gleich lang sind (204.0 bis 206.0 pm), treten in den Vergleichsverbindungen durch die Verbrückung einer axialen mit einer äquatorialen Position der trigonalen Bipyramiden unterschiedliche  $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstände auf (186 bis 212 pm). Ihre Mittelwerte (196 bis 202 pm) entsprechen jedoch etwa dem mittleren  $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstand in I (205 pm). Für die brücken-Sauerstoffatome kann  $sp^2$ -Hybridisierung angenommen werden, da die Summe ihrer Bindungswinkel jeweils 355° beträgt.

Die sechs Sauerstoffatome liegen mit den beiden Metallatomen in einer Ebene (Ebene 1). Zur Kompensation der kleinen Winkel  $\text{O}(1)-\text{Ti}(1)-\text{O}(1)^*$  (75.0°) bzw.  $\text{O}(4)-\text{Ti}(2)-\text{O}(4)^*$  (74.3°) sind die Winkel zwischen den terminalen Sauerstoffatomen vergrößert:  $\text{O}(2)-\text{Ti}(1)-\text{O}(3)$  100.4°,  $\text{O}(5)-\text{Ti}(2)-\text{O}(6)$  98.8°. Die  $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstände der terminalen Methoxygruppen sind mit durchschnittlich 179.5 pm deutlich kürzer als die  $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstände der Brückenliganden und entsprechen den Werten anderer terminaler Alkoxygruppen an  $\text{Ti}(\text{IV})$  [5,6,16]. Ihre Bindungswinkel  $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$  schwanken sehr stark (136.7 bis 164.1°), ebenso der Abstand ihrer Methyl-Kohlenstoffatome von der Ebene 1 ( $\text{C}(2)$  32 pm,  $\text{C}(3)$  48 pm,  $\text{C}(5)$  41 pm,  $\text{C}(6)$  3 pm). Für diese Unterschiede dürften Packungseffekte verantwortlich sein.

#### Die Phosphonium-bismethylid-Liganden

In I überbrücken die Ylid-Liganden zwei Metall-Atome mit einem gegenseitigen Abstand von 326 pm, der deutlich grösser ist als der  $\text{C}-\text{C}$ -Abstand zwischen den beiden Methylengruppen des jeweiligen Liganden ( $\text{C}(11)-\text{C}(12)$  290 pm,  $\text{C}(21)-\text{C}(22)$  293 pm). In den meisten der bisher strukturell untersuchten Phosphonium-bismethylid-Komplexe (Tabelle 4) waren Metall–Metall–Abstände gefunden worden, die kleiner oder ungefähr gleich den  $\text{C}-\text{C}$ -Abständen der Methylengruppen waren.

Geht man davon aus, dass der  $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Abstand in I, wie oben diskutiert wurde, durch die beiden Methoxy-Brücken vorgegeben ist, bleibt zu unter-

TABELLE 4  
 VERGLEICH VON STRUKTURPARAMETERN IN KOMPLEXEN MIT PHOSPHONIUM-BISMETHYLID-BRÜCKEN-LIGANDEN

Komplex <sup>a</sup>	Abstand M-M (pm)	Abstand M-C (pm)	Abstand C-C (pm)	Winkel M-C-P (Grad)	Winkel C-P-C (Grad)	$\varphi^b$ (Grad)	$\rho^c$ (Grad)	Ref.
Cr <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	189,5	222	292	106,7	111,9	ca. 0	19	8
Mo <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	208,2	231	300	106,5	114,8	ca. 0	18	8
Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PtEt <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>d</sup>	269,7	194						9
Au <sub>2</sub> I <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>d</sup>	267	231						10
Cu <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	284,3	195,5	298	108,4	112,1	ca. 0	52	11
Au <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> ]	296,7	213	298	112	110	14	47	15
Au <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PtEt <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	302,3	209,5	301	108	114	1	56	12
Au <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> <sup>d</sup>	304	210	300	109	114	2	37	13
Tl <sub>2</sub> (OMe) <sub>6</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	326,0	225	291	119,5	112,9	1	40	3 und diese Arbeit
Ni <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	439,3	197,8	298	108,9	116,4	66	26	14

<sup>a</sup> Soweit die Parameter nicht in den Original-Arbeiten angegeben waren, wurden sie aus den publizierten Atomkoordinaten berechnet, <sup>b</sup>  $\varphi$  = Torsionswinkel M-C-C-M, <sup>c</sup>  $\rho$  = Winkel zwischen der besten Ebene aus M<sub>2</sub>C<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>P, <sup>d</sup> Abstände und Winkel dieser Strukturen sind sehr ungenau.



suchen, wie sich die Ylid-Liganden daran anpassen können. Wie früher abgeleitet [1], kann ein Brückenligand A—B—A einer Verlängerung des Metall—Metall (M—M)-Abstandes durch Variation von sechs verschiedenen Parametern begegnen: durch Verlängerung von M—A oder A—B und durch Vergrößerung der Winkel M—A—B, A—B—A, des Torsionswinkels M—A—A—M ( $\varphi$ ) oder des Winkels zwischen der besten Ebene aus  $M_2A_2$  und  $A_2B$  ( $\rho$ ). Änderungen der Winkel sind wirkungsvoller (bei  $\varphi$  und  $\rho$  allerdings erst bei Werten über ca.  $10^\circ$ ) als Änderungen der Bindungslängen.

Tabelle 4 zeigt, dass bei Phosphonium-bismethylid-Liganden offensichtlich nur vier der sechs Parameter anpassbar sind, da  $C(CH_2)P$  (A—B),  $C(CH_2)P-C(CH_2)$  (A—B—A) und damit auch  $C\cdots C$  (A $\cdots$ A) weitgehend unabhängig vom Metall—Metall-Abstand und der Art des Komplexes sind. In diesem Verhalten zeigt sich ein Rest ylidischen Charakters. Auch der gegenüber dem idealen Tetraederwinkel fast immer deutlich aufgeweitete Winkel  $C(CH_2)P-C(CH_2)$  deutet darauf hin. Aufgrund dieser Einschränkung dürften Phosphonium-bismethylid-Brücken-Liganden insgesamt weniger flexibel sein als etwa Diphosphinomethan-Liganden.

Für I ergibt sich eine weitere Einschränkung, die den Torsionswinkel  $\varphi$  betrifft: Die beiden Titanatome jedes Moleküls liegen in einer Ebene mit den vier Methylen-Kohlenstoffatomen (Ebene 2), d.h.  $\varphi = 0$  innerhalb der Fehlergrenzen. Ebene 2 schneidet die  $Ti_2O_6$ -Ebene (Ebene 1) nahezu senkrecht ( $86.8$  bzw.  $88.8^\circ$ ). Da die C—C-Abstände zwischen den Methylen-Kohlenstoffatomen der Brücken-Liganden kleiner sind als der Ti—Ti-Abstand, können die Ti—C-Vektoren nicht parallel zueinander sein, sondern sind innerhalb der Ebene 2 zueinander geneigt (Winkel C(11)—Ti(1)—C(12)  $170.8^\circ$ , C(21)—Ti(2)—C(22)  $171.5^\circ$ ). Eine alternative Möglichkeit zur Vergrößerung der Öffnungsweite der Liganden wäre eine Vergrößerung des Torsionswinkels  $\varphi$ . Dazu müssten jedoch die Koordinationspolyeder der beiden Metalle gegeneinander verdreht werden können, was bei I wegen der Methoxy-Brücken nicht möglich oder zumindest sehr ungünstig ist. Diese Einschränkung bezüglich des Torsionswinkels  $\varphi$  ist bei allen Komplexen zu beachten, die Metall—Metall-Mehrfachbindungen oder zusätzliche Brückenliganden enthalten.

Bei I verbleiben also drei Parameter, die zur Anpassung des Ylid-Liganden an den vorgegebenen grossen Ti—Ti-Abstand variiert werden können: die Winkel  $\rho$  und Ti—C—P und der Ti—C-Abstand. Tatsächlich macht man bei I folgende Beobachtungen: (1) Die  $Ti_2C_2P$ -Fünfringe sind  $C_s$ -konfiguriert, mit den Phosphoratomen 63 pm (Molekül 1) bzw. 60 pm (Molekül 2) über den  $Ti_2C_2$ -Ebenen (Ebenen 2). Das bedeutet, dass  $\rho$   $41.3$  bzw.  $39.1^\circ$  beträgt. (2) Die Winkel Ti—C—P sind im Vergleich mit anderen Phosphonium-bismethylid-Komplexen (s. Tabelle 4) stark aufgeweitet (bei I:  $119.5^\circ$ ). (3) Die Ti—C-Abstände (Mittelwert 225.1 pm) sind gegenüber Vergleichsverbindungen verlängert (z.B. Ti—C(Benzyl): 211.9 pm in  $Ti_2(OEt)_4(CH_2Ph)_4$  [6], 214 pm in  $Ti(CH_2Ph)_4$  [17], 207.6 pm in  $Ti_2O(CH_2Ph)_6$  [18], 209 pm in  $Ti_2(CH_2Ph)_2(N_3Si_3Me_8)_2$  [19]; Ti—C(Methyl): 211–219 pm in  $Ti_2Me_4(C_6H_{12}O_2)_2$  [7], 221.1 pm in  $(\eta^5\text{-Indenyl})_2TiMe_2$  [20]).

Die von uns entwickelte Formel für die Abhängigkeit des Metall—Metall-Abstandes von den Bindungsparametern in  $M_2A_2B$ -Fünfringen [1] erlaubt es, die einzelnen Beiträge quantitativ zu berechnen. Bei gleichem  $\varphi$ , jedoch "nor-

malem" Ti—C-Abstand (Annahme 211 pm) und Ti—C—P-Winkeln von 109° könnte lediglich ein Metall—Metall-Abstand von ca. 243 pm überbrückt werden. Die Differenz zum beobachteten Wert wird fast ausschliesslich durch die Aufweitung des Winkels Ti—C—P bewirkt; zusätzliche Verlängerung des Ti—C-Abstandes liefert lediglich ca. 2.5 pm. Dies unterstreicht den bereits zuvor erwähnten Befund, dass Änderungen von Bindungslängen im allgemeinen nur einen geringen Einfluss auf die Konformation von  $M_2A_2B$ -Fünfringen haben. Möglicherweise sind bei I die verlängerten Ti—C-Abstände lediglich eine Konsequenz der stark vergrösserten Ti—C—P-Bindungswinkel.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur und der BASF AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 U. Schubert, D. Neugebauer und A.A.M. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **464** (1980) 217.
- 2 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 62; *Pure Appl. Chem.*, **50** (1978) 19; **52** (1980) 1057.
- 3 W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 601.
- 4 K. Waterpauch und C.N. Caughlan, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1782.
- 5 W. Haase und H. Hoppe, *Acta Cryst. B*, **24** (1968) 281.
- 6 H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta*, **58** (1975) 373.
- 7 A. Yoshino, Y. Shuto und Y. Iitaka, *Acta Cryst. B*, **26** (1970) 744.
- 8 F.A. Cotton, B.E. Hanson, W.H. Ilseley und G.W. Rice, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 2713.
- 9 H. Schmidbaur, J.R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 466.
- 10 C. Pappas, *Diss. Case Western Reserve Univ.* 1977, *Diss. Abstr. Intern. B*, **38** (1978) 4227/8.
- 11 G. Nardin, L. Randaccio und E. Zangrando, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) C23.
- 12 H. Schmidbaur, J.E. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 2236.
- 13 H. Schmidbaur, H.-P. Scherm und U. Schubert, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 764.
- 14 D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Roberts und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 3706.
- 15 H. Schmidbaur, J.R. Mandl, J.-M. Bassett, G. Blaschke und B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 16 D. Wright und D.A. Williams, *Acta Cryst. B*, **24** (1968) 1107.
- 17 I.W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia und G. Chiccola, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3787.
- 18 H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 684.
- 19 D.J. Brauer, H. Bürger und K. Wiegel, *J. Organometal. Chem.*, **150** (1978) 215.
- 20 J.L. Atwood, W.E. Hunter, D.C. Hrnrcir, E. Samuel, H. Alt und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1757.