

*Journal of Organometallic Chemistry*, 228 (1982) 149–152  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## STRUKTURCHEMIE TITANORGANISCHER VERBINDUNGEN: DIE STRUKTUR VON $h^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Ti}(\text{Cl}_2\text{AlCl}_2)_2$

ULF THEWALT und FRIEDERIKE STOLLMAIER

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, D-7900 Ulm-Donau (B.R.D.)  
(Eingegangen den 14. September 1981)

### Summary

An X-ray structure analysis of  $h^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Ti}(\text{Cl}_2\text{AlCl}_2)_2$  confirms the correctness of the molecular structure for this compound as proposed 1961 by Martin and Vohwinkel. The molecular structure differs only insignificantly from the known structure of the hexamethylbenzene analogue. The distance between Ti and the ring centre is 2.07 and the mean Ti—C-(ring) distance is 2.49 Å.

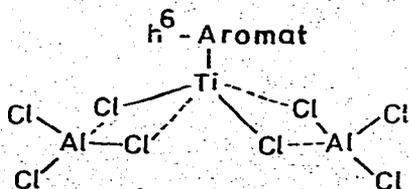
### Zusammenfassung

Eine Röntgenstrukturanalyse an  $h^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Ti}(\text{Cl}_2\text{AlCl}_2)_2$  bestätigt die Richtigkeit der 1961 von Martin und Vohwinkel vorgeschlagenen Molekülstruktur. Die Struktur unterscheidet sich nur unwesentlich von der bekannten Struktur des Hexamethylbenzolanalogs. Der Abstand Ti-Ringzentrum und der mittlere Ti—C-(Ring)-Abstand betragen 2.07 bzw. 2.49 Å.

### Einleitung

$h^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Ti}(\text{Cl}_2\text{AlCl}_2)_2$  ist der einfachste und am längsten bekannte Vertreter einer grösseren Familie von  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Verbindungen des Typs  $h^6\text{-AromatTi}(\text{X}_2\text{AlX}_2)_2$  (X = Halogen). Von Natta und Mitarbeitern 1959 entdeckt [1] und kurz darauf von Martin und Vohwinkel als  $\pi$ -Komplexe [2] erkannt, wurden diese Verbindungen während der letzten Jahre von Mach und Mitarbeitern [3–5] und von Dzierzowski und Mitarbeitern [6–8] eingehend bezüglich ihrer Chemie untersucht.

Eine kürzlich am entsprechenden Hexamethylbenzolkomplex durchgeführte Röntgenstrukturbestimmung [9] bestätigte die Richtigkeit der von den genannten Autoren angenommenen Molekülstruktur:



In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Strukturbestimmung des besonders luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexes  $h^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Ti}(\text{Cl}_2\text{AlCl}_2)_2$ . Uns interessierte dabei in erster Linie die Frage, inwieweit die molekularen Abmessungen der Grundverbindung mit denjenigen des permethylierten Analogs übereinstimmen.

### Kristalldaten und Strukturbestimmung

Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer bei Zimmertemperatur mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  0.71069 Å). Die untersuchten Kristalle, bzw. Kristallfragmente, waren in Quarzröhrchen eingeschmolzen. Sie bestanden jeweils aus zwei oder mehreren miteinander verwachsenen Einzelindividuen. Die Orientierungen der zugehörigen Elementarzellen (relativ zum Achsensystem des Diffraktometers) konnten jedoch durch eine Analyse der beim "peak hunting" [10] erfassten Reflexe bestimmt werden. Gitterkonstanten:  $a$  17.875(9),  $b$  12.974(9),  $c$  7.731(5) Å,  $\beta$  91.64(8)°; Raumgruppe  $P2_1/n$ ; für  $Z = 4$  berechnete Dichte  $D_x$  1.72 g cm<sup>-3</sup>. Intensitätsdaten im  $\theta/2\theta$ -Modus vermessen für das eine von zwei verwachsenen Kristallindividuen; 2476 Reflexe im Bereich  $6^\circ < 2\theta < 46^\circ$  erfasst; davon die 1863 Reflexe mit  $F_0 > 2\sigma(F_0)$  für die nachfolgenden Rechnungen verwendet; LP-Korrektur angewandt; jedoch keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  16.3 cm<sup>-1</sup>). Struktur gelöst mit MULTAN [11]; Verfeinerung mittels der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix); H-Atome nicht lokalisiert; Einheitsgewichte; abschliessender  $R$ -Index 0.084. Höchste Restelektronendichte in einer abschliessenden  $\Delta F$ -Synthese  $0.9 e \text{ \AA}^{-3}$ . Weitere eingesetzte Rechenprogramme und benutzte komplexe Formfaktoren wie bei [9]. Atomparameter s. Tabelle 1. Die in der  $U$ -Spalte angegebenen äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind aus den bei den Verfeinerungen benutzten anisotropen Temperaturfaktoren mittels  $U = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$  berechnet.

TABELLE 1  
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME

Atom	$x$	$y$	$z$	$U$
Ti	0.1156(1)	0.2557(2)	0.4345(3)	0.050(2)
Al(1)	-0.0499(3)	0.2763(4)	0.6469(6)	0.065(5)
Al(2)	0.2438(3)	0.4077(4)	0.6454(6)	0.066(5)
Cl(1)	-0.0048(3)	0.3664(4)	0.4406(6)	0.091(6)
Cl(2)	0.0451(2)	0.1734(3)	0.6915(5)	0.068(4)
Cl(3)	-0.1400(3)	0.1904(5)	0.5500(8)	0.120(8)
Cl(4)	-0.0705(4)	0.3623(6)	0.8669(7)	0.138(9)
Cl(5)	0.1758(3)	0.4380(4)	0.4134(6)	0.084(5)
Cl(6)	0.2271(2)	0.2433(3)	0.6564(5)	0.068(4)
Cl(7)	0.3547(3)	0.4508(5)	0.6078(8)	0.119(8)
Cl(8)	0.1952(4)	0.4751(4)	0.8605(7)	0.116(7)
C(1)	0.0469(12)	0.1759(22)	0.1742(30)	0.099(28)
C(2)	0.0952(14)	0.2468(20)	0.1165(22)	0.102(28)
C(3)	0.1712(15)	0.2329(20)	0.1445(25)	0.107(30)
C(4)	0.2012(12)	0.1550(20)	0.2476(28)	0.097(27)
C(5)	0.1472(19)	0.0834(17)	0.3234(25)	0.111(32)
C(6)	0.0689(15)	0.1004(22)	0.2803(30)	0.108(32)

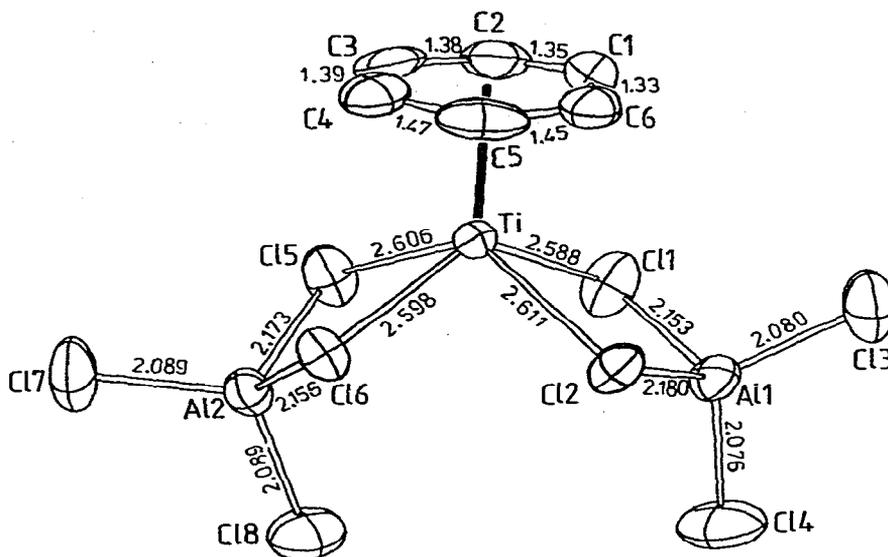


Fig. 1. Ein einzelnes  $h^6$ - $C_6H_6Ti(Cl_2AlCl_2)_2$ -Molekül. Durchschnittliche Fehler: C—C 0.03 Å, Ti—Cl 0.005 Å, Al—Cl 0.007 Å. Bindungswinkel: Cl(1)—Ti—Cl(2) 78.1(1), Cl(5)—Ti—Cl(6) 77.7(1), Ti—Cl(1)—Al(1) 92.4(2), Ti—Cl(2)—Al(1) 91.1(2), Ti—Cl(5)—Al(2) 90.4(2), Ti—Cl(6)—Al(2) 91.0(2), Cl(3)—Al(1)—Cl(4) 115.5(3), Cl(7)—Al(2)—Cl(8) 114.6(3)°.

## Ergebnisse und Diskussion

Ein einzelnes  $h^6$ - $C_6H_6Ti(Cl_2AlCl_2)_2$ -Molekül samt Bindungsabständen ist in Fig. 1 dargestellt. Die gefundene Molekülstruktur entspricht den in der Einleitung genannten von Martin und Vohwinkel entwickelten Vorstellungen. Die vier am Ti-Atom gebundenen Cl-Atome bilden näherungsweise die Ecken eines Quadrats (Seitenlängen 3.26 bis 3.40 Å). Der symmetrisch gebundene Benzol-

TABELLE 2

VERGLEICH VON ABSTÄNDEN (Å) UND WINKELN (Grad) IN KOMPLEXEN DES TYPUS  $h^6$ -AromatTi-( $Cl_2AlCl_2$ )<sub>2</sub>

	$h^6$ - $C_6H_6Ti(Cl_2AlCl_2)_2$	$h^6$ -( $CH_3$ ) <sub>6</sub> $C_6Ti(Cl_2AlCl_2)_2$
Ti—Ringzentrum	2.07	2.06
Ti—(beste Ebene durch Cl-Liganden)	1.11	1.19
Ti—C, Mittelwert	2.49	2.50
Ti—Cl, Mittelwert	2.60	2.62
C—C, im Ring, Mittelwert	von 1.33(3) bis 1.47(3) 1.40	von 1.32(2) bis 1.53(2) 1.42
Al—Cl(Brücke), Mittelwert	2.17	2.17
Al—Cl(aussen), Mittelwert	2.08	2.10
Cl—Ti—Cl	von 77.7(1) bis 81.4(1)	von 77.0(1) bis 80.0(1)
Cl(aussen)—Al—Cl(aussen), Mittelwert	115.1	114.9
Cl(Brücke)—Al—Cl(Brücke), Mittelwert	98.1	97.1

ring besetzt die fünfte Koordinationsstelle der tetragonalen Koordinationspyramide. Die beste Ebene durch die Cl-Atome und die beste Ebene durch den C<sub>6</sub>-Ring sind praktisch parallel (Winkel 0.4°). Ein gleichartiger Bau war bei h<sup>6</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>Ti(Cl<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> angetroffen worden [9]. Die Gegenüberstellung sich entsprechender Strukturparameter beider Komplexe in Tabelle 2 ergibt, dass (innerhalb der Fehlergrenzen) der Bau des Grundgerüsts der h<sup>6</sup>-AromatTi-(Cl<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Komplexe vom Methylierungsgrad des Aromaten praktisch unbeeinflusst ist.

#### Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Beiden Institutionen gilt unser herzlicher Dank. F.S. dankt zusätzlich dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

#### Literatur

- 1 G. Natta, G. Mazzanti und G. Pregaglia, Gazz. Chim. Ital., 89 (1959) 2065.
- 2 H. Martin und F. Vohwinkel, Chem. Ber., 94 (1961) 2416.
- 3 H. Antropiusová und K. Mach, Transition Metal. Chem., 3 (1978) 127.
- 4 K. Mach, H. Antropiusová und J. Poláček, J. Organometal. Chem., 172 (1979) 325.
- 5 K. Mach, H. Antropiusová und J. Poláček, J. Organometal. Chem., 194 (1980) 285.
- 6 S. Pasynkiewicz, R. Gieżyński und S. Dzierzowski, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 203.
- 7 R. Gieżyński, S. Dzierzowski und S. Pasynkiewicz, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 295.
- 8 S. Dzierzowski, R. Gieżyński, S. Pasynkiewicz, M. Nizynska, J. Mol. Catal., 2 (1977) 243.
- 9 U. Thewalt, F. Österle, J. Organometal. Chem., 172 (1979) 317.
- 10 Philips, Users manual: Computer controlled single crystal X-ray diffractometer PW1100 (1976).
- 11 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, Acta Cryst. A, 27 (1971) 368.