

JOM 22925

Benzylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle. Molekülstrukturen von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ und $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$

Joachim Scholz, Frank Rehbaum und Karl-Heinz Thiele

Technische Hochschule Merseburg, Fachbereich Chemie, Geusaer Straße, O-4200 Merseburg (Deutschland)

Richard Goddard, Peter Betz und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 25. März 1992)

Abstract

The crystal and molecular structures of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**2b**) and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**3a**) are reported. Crystals of **2b** are trigonal with space group $P3_1c$ and cell constants: $a = b = 11.427(2)$ and $c = 9.066(1)$ Å. **3a** crystallizes in space group $Pbca$ with $a = 11.330(1)$, $b = 16.050(3)$ and $c = 20.730(5)$ Å. The two compounds have significantly different M–C–C angles for the coordinated benzyl ligands. Whereas the benzyl ligands in **3a** are σ -bonded to the metal, in **2b** they tend towards an η^2 -type of coordination [Zr–C–C = $94.5(5)^\circ$]. **2b**, **3a** and other structurally characterized benzyl metal complexes indicate that the ^{13}C NMR chemical shift of the benzyl *ipso*-C atom is a useful indicator to distinguish between different modes of ligation.

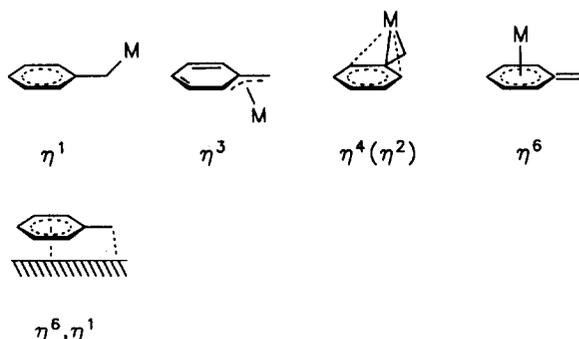
Zusammenfassung

Die Kristall- und Molekülstrukturen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**2b**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**3a**) werden vorgestellt. **2b** kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P3_1c$ mit den Zellkonstanten $a = b = 11.427(2)$ und $c = 9.066(1)$ Å, **3a** kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$ mit den Zellkonstanten $a = 11.330(1)$, $b = 16.050(3)$ und $c = 20.730(5)$ Å. Beide Verbindungen weisen deutliche Unterschiede in den M–C–C-Bindungswinkeln ihrer Benzyliganden auf. Während die Benzyliganden in **3a** ausschließlich durch σ -Bindungen mit dem Metall verknüpft sind, neigen sie im Fall von **2b** zu einem η^2 -Bindungstyp [Zr–C–C = $94.5(5)^\circ$]. Am Beispiel von **2b**, **3a** und anderen strukturchemisch untersuchten Benzylmetall-Komplexen läßt sich zeigen, daß die ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoff-Signals der Benzylgruppe eine geeignete Sonde zur Unterscheidung verschiedener Bindungsweisen dieses Liganden darstellt.

Koordinativ ungesättigte Alkylverbindungen der frühen Übergangsmetalle werden mit wachsendem Interesse untersucht [1], weil sie als potentielle Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen [2], als Schlüsselverbindungen in organischen Synthesen [3] oder als Modellverbindungen für Insertionsreaktionen in die M–C-Bindung [4] geeignet sind.

Benzylverbindungen nehmen in diesem Zusammenhang eine Sonderstellung ein. Im Gegensatz zu den einfachen Alkylgruppen kann der Benzyligand durch Beteiligung der π -Elektronen des Phenylrings an der Ligand–Metall-Wechselwirkung mehr als nur eine Stelle am Koordinationszentrum besetzen, so daß je

nach Übergangsmetall und Komplextyp unterschiedliche Strukturen beobachtet werden [5–21].



Beispiele zeigen darüberhinaus, daß mehrzählige Bindungsweisen des Benzylrestes (η^n , $n > 1$) in Gegen-

Correspondence to: Dr. J. Scholz.

wart geeigneter Liganden zugunsten der normalen η^1 -Koordination aufgegeben werden können, daß also die zusätzlich beanspruchten Koordinationsstellen am Übergangsmetall durch den Benzylresten nicht irreversibel blockiert werden [22].

Ein Vergleich der Molekülstruktur des Tetrabenzylzirconiums **1b** [23] mit der seines dmpe-Adduktes $(C_6H_5CH_2)_4Zr \cdot dmpe$ [24] bestätigt, daß zusätzliche Donorliganden auch bei den homoleptischen Benzylverbindungen der elektronenarmen Übergangsmetalle eine Änderung der Benzyl-Metall-Bindung erzwingen können. Wegen der auffallend kleinen M-C-C-Winkel sowie kurzer M-C_{ipso}-Abstände war im Fall der Tetrabenzylverbindungen $(C_6H_5CH_2)_4M$ (M = Ti, Zr, Hf) zunächst allgemein eine Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronensystem der Organylreste und verfügbaren Metall-Akzeptororbitalen vermutet worden [23,25]. ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen haben später gezeigt, daß sich der Verlust dieser Benzyl-Metall- π -Wechselwirkung bei der Bildung von Komplexen des Typs $(C_6H_5CH_2)_4M \cdot L$ besonders in einer merklichen Tieffeldverschiebung des ¹³C-Signals der *ipso*-Phenylkohlenstoffatome äußert [26]. Außerdem wird bei dieser Reaktion die für die Tetrabenzylverbindungen charakteristische Differenzierung zwischen den Signalen der *ortho*- und der übrigen Phenylprotonen in deren ¹H-NMR-Spektren weitgehend aufgehoben. Beide Beobachtungen stützen die Annahme, daß die mehrzählige Benzyl-Metall-Bindung mit einer erhöhten Ladungskonzentration am *ipso*-Phenylkohlenstoffatom verbunden ist, was u.a. auch dessen engen Kontakt zum Lewis-sauren Koordinationszentrum in den Festkörperstrukturen erklärt. Inzwischen wurde diese " η^2 -Benzylstruktur" bei weiteren Verbindungen nachgewiesen—sie scheint offenbar eine in Benzylkomplexen mit koordinativ ungesättigten Zentralatomen bevorzugte Bindungsform zu sein [15–19].

Die NMR-Spektren der Benzyltitan-Komplexe **1a–3a** (Tab. 1) lassen den Schluß zu, daß durch den Austausch von Benzylgruppen gegen formal 3 Koordinationsstellen beanspruchende η^5 -Cp-Liganden die Bindungsweise der verbleibenden Benzylreste auf eine

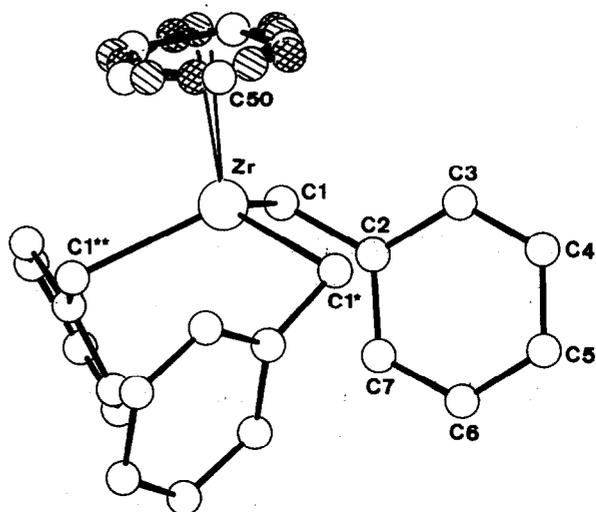


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall.

ähnliche Weise beeinflusst wird, wie es durch Donorliganden geschieht [26]. Bei den analogen Zirconiumverbindungen **1b–3b** (Tab. 1) ist diese Strukturänderung aufgrund der Verschiebungsänderung des *ipso*-Phenylkohlenstoffsignals sowie der NMR-Parameter der CH₂-Gruppe insbesondere für **3b**, kaum jedoch für **2b** zu erwarten. Um diese Annahme experimentell zu bestätigen und zu überprüfen, mit welcher Zuverlässigkeit sich ausgewählte NMR-Daten in den durch Kristallstrukturanalysen ermittelten Molekülstrukturen widerspiegeln, haben wir von $CpZr(CH_2Ph)_3$ (**2b**) und $Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$ (**3a**) die Molekülgeometrie bestimmt.

1. Molekülstrukturen von $CpZr(CH_2Ph)_3$ (**2b**) und $Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$ (**3a**)

Die Molekülstrukturen von **2b** und **3a** sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt, die Tab. 2 und 3 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Interplanarwinkel, in Tab. 5 sind die kristallographischen Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen zusammengestellt und in Tab. 6 und 7 die jeweiligen

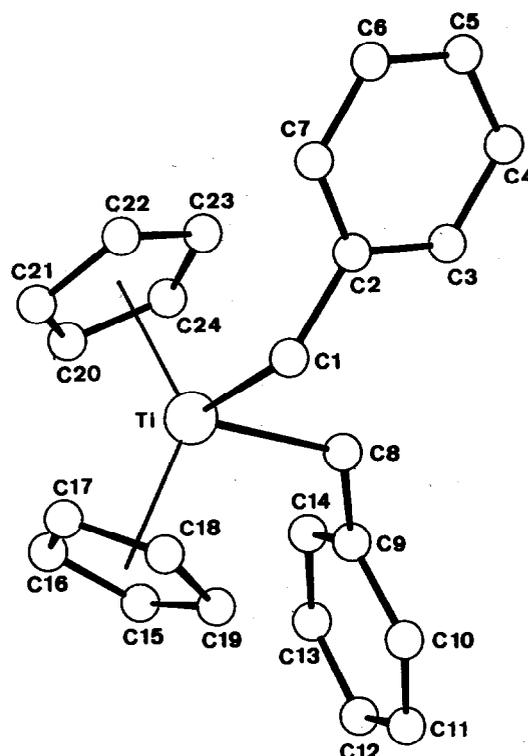
TABELLE 1. ¹³C-NMR-Daten von Benzyltitan- und -zirconiumverbindungen^a

Verbindung	Cp	CH ₂	C1	C2/C3	C4
Ti(CH ₂ Ph) ₄ (1a)		98.4 (132.0)	142.4	129.9/129.0	124.5
CpTi(CH ₂ Ph) ₃ (2a)	117.5	92.5 (125.8)	148.2	128.8/126.5	122.9
Cp ₂ Ti(CH ₂ Ph) ₂ (3a)	115.3	74.1 (124.3)	153.7	128.3/126.2	121.6
Zr(CH ₂ Ph) ₄ (1b)		72.3 (136.0)	141.0	130.7/128.5	124.3
CpZr(CH ₂ Ph) ₃ (2b)	109.9	63.7 (126.9)	141.5	128.0/125.5	121.4
Cp ₂ Zr(CH ₂ Ph) ₂ (3b)	112.1	60.6 (119.1)	152.1	128.3/125.8	121.1

^a Lösungsmittel C₆D₆, 298 K, in Klammern ¹J(CH) in Hz.

TABELLE 2. Ausgewählte intramolekulare Abstände (Å), Bindungs- und Interplanarwinkel (°) von **2b**

Zr-C1	2.299(8)	Zr-C2	2.818(8)
Zr-C50	2.547(9)	Zr-C51	2.551(9)
Zr-C52	2.499(9)	Zr-C53	2.463(9)
Zr-C54	2.493(9)		
C1-C2	1.46 (1)	C2-C3	1.43(1)
C3-C4	1.36 (1)	C4-C5	1.40(1)
C5-C6	1.38 (1)	C6-C7	1.37(1)
Zr-C1-C2	94.5(5)	C1-Zr-C1*	112.4(3)
C1-C2-C3	121.4(8)	C1-C2-C7	122.4(8)
(Zr, C1, C2)(C2...C7)		86.5	

Abb. 2. Struktur von **3a** im Kristall.

Atomkoordinaten und thermischen Parameter aufgeführt.

Das Molekül von **2b** liegt auf einer kristallographisch bedingten dreizähligen Drehachse, die durch das Zr-Atom und die Mitte des η^5 -koordinierten fehlgeordneten Cp-Rings verläuft. Das Zr-Atom weist eine Klavierstuhlgeometrie auf, wie sie bei CpML_3 -Übergangsmetallkomplexen oft beobachtet wird. Auffallendstes Merkmal der Molekülstruktur ist die Art der Koordination der Benzyl-Liganden. Wie bei **1b** sind die Zr-C-C-Winkel [Zr-C1-C2 94.5(5)°] drastisch verkleinert und führen zu einer Verkürzung der Zr-C_{ipso}-Abstände [Zr...C2 2.818(8) Å]. In den anderen Strukturparametern, die zu einer genaueren Beschreibung der Benzyl-Zirconium-Bindung herangezogen werden können, stimmen **2b** und **1b** weitgehend überein. So wird eine merkliche Abbiegung der Methylenkohlenstoffatome aus der Benzylebene in Richtung des Zr-Atoms [0.16 Å; **1b**: 0.15 Å] ebenso beobachtet wie auch eine fast senkrechte Anordnung der Phenylringebenen zur Ebene durch Zr, C1 und C2 [Interplanarwinkel 86.5°; **1b**: Mittelwert 96.5°]. Offensichtlich ist der Benzyligand in dieser Konformation am ehesten dazu geeignet, das Elektronendefizit des Lewis-sauren Zr^{IV}-Zentrums (formal ein 12e⁻-Zentrum) auszugleichen. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die von Legzdin *et al.* beschriebenen diamagnetischen Benzylmolybdän- und -wolfram-Komplexe CpM(NO)(R)(η^2 -CH₂Ph) [M = Mo, W; R = CH₂SiMe₃, η^1 -CH₂Ph; Cp = η^5 -C₅H₅, η^5 -C₅Me₅], in denen der η^2 -gebundene Benzyligand in dieser Konformation als 3e⁻-Donor zu der bevorzugten 18e⁻-Konfiguration des Metallatoms beiträgt [18]. Besonders anschaulich macht sich der Einfluß der Lewis-Acidität des Metallatoms auf die Bindungsverhältnisse bei den mit **2b** vergleichbaren Benzylkomplexen des Typs Cp^{*}M(CH₂Ph)₃ (Cp^{*} = η^5 -C₅Me₅, M = Th [27], Ti [28]) bemerkbar. Die Molekülgeometrie des Thoriumkomplexes wird wegen des hohen Elektronendefizits des Th-Atoms durch drei η^4 -koordinierte Benzyl-

liganden geprägt [Th-C-C 88(1)°, Th-C_{ipso} 2.92(2) Å (Mittelwerte)] und ist mit der von **2b** weitgehend identisch. In der entsprechenden Titanverbindung sind dagegen die Benzylgruppen lediglich durch Ti-C- σ -Bindungen (η^1) an das Metall gebunden [Ti-C-C 123.3(7)° (Mittelwert)], wobei eine Ti-H-C-agostische Wechselwirkung mit zwei Methylenwasserstoffatomen auch hier auf das elektronisch ungesättigte, jedoch merklich weniger Lewis-acide Übergangsmetall hinweist.

Praktisch keine Lewis-Acidität besitzt das Titan in dem 16e⁻-Metalloccen(IV)-Komplex **3a**. Dessen Molekülstruktur ist in Abb. 2 dargestellt.

TABELLE 3. Ausgewählte intramolekulare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) von **3a**

Ti-C1	2.239(6)	Ti-C8	2.210(5)
Ti-C15	2.390(6)	Ti-C16	2.401(7)
Ti-C17	2.387(8)	Ti-C18	2.393(7)
Ti-C19	2.410(7)	Ti-C20	2.370(6)
Ti-C21	2.367(6)	Ti-C22	2.386(7)
Ti-C23	2.402(6)	Ti-C24	2.412(6)
C1-C2	1.497(9)	C8-C9	1.487(8)
C1-Ti-C8	91.0(2)	D1-Ti-D2	131.7 ^a
Ti-C1-C2	120.8(4)	Ti-C8-C9	123.1(4)

^a D1: Mittelpunkt des Cp-Liganden C15-C19, D2: Mittelpunkt des Cp-Liganden C20-C24.

Zwei η^5 -gebundene Cp-Liganden und die Methylenkohlenstoffatome C1 und C8 der Benzylgruppen sind in einer pseudotetraedrischen Koordinationsgeometrie an das Ti-Atom gebunden. Der Interplanarwinkel zwischen den Cp-Ebenen beträgt 131.7° , der C1–Ti–C8-Winkel liegt mit $91.0(2)^\circ$ in dem für d^0 -Metallocenkomplexe erwarteten Bereich [29]. Große Abstände des Ti-Atoms zu den *ipso*-Phenylkohlenstoffatomen C2 [3.269(7) Å] und C9 [3.268(6) Å] sowie normale Ti–C–C-Winkel [Ti–C1–C2 $120.8(4)$ und Ti–C8–C9 $123.1(4)^\circ$] schließen eine Beteiligung des Phenyl- π -Elektronensystems an der Benzyl–Titan–Wechselwirkung aus. Abgesehen von dem größeren C1–Ti–C8-Winkel liegen somit in **3a** Bindungsverhältnisse vor, wie sie bereits für den formelanalogen d^1 -Benzylniobocen-Komplex $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ festgestellt wurden [30]. Nur durch Zr–C- σ -Bindungen sind die Benzyliliganden auch in den $16e^-$ -Komplexen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Br}$ [31], $(\eta^5\text{-}4,7\text{-F}_2\text{C}_9\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ [32] und $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{10})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ [9c] an das Metallatom gebunden. In Abhängigkeit vom Raumbedarf des Metallocenrumpfes werden bei diesen Verbindungen Zr–C–C-Winkel ($120 \cdots 127^\circ$) und $\text{Zr} \cdots \text{C}_{ipso}$ -Abstände (> 3 Å) beobachtet, die mit denen von **3a** ebenfalls vergleichbar sind.

Eine Korrelation der Kristallstrukturdaten mit entsprechenden NMR-Parametern gelöster Benzylverbindungen setzt voraus, daß durch die Wechselwirkung mit den Solvensmolekülen—die im ungünstigsten Fall als Konkurrenzliganden die Bindungsverhältnisse beeinflussen können [26]—die Molekülstruktur im Vergleich zur Festkörperstruktur nicht

wesentlich geändert wird. Niedrige Energiebarrieren zwischen unterschiedlichen Bindungsformen der Benzyliliganden lassen zudem nur selten deren NMR-spektroskopische Differenzierung zu, so daß in vielen Fällen—z.B. auch bei **1a** und **1b**—selbst bei tiefen Temperaturen lediglich gemittelte Spektren aufgenommen werden [34]. Am Beispiel von **1b**, **2b** und **3a** und unter Hinzunahme ausgewählter, in der Literatur beschriebener Benzylkomplexe verschiedener Metalle ist aus der Gegenüberstellung des M–C–C-Winkels und der jeweiligen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebung des *ipso*-Phenylkohlenstoff-Signals dennoch ein qualitativer Zusammenhang zu erkennen (Tab. 4).

So erweist sich die große negative Koordinationsverschiebung des *ipso*-Phenylkohlenstoff-Signals bei η^2 -Benzylkomplexen als eine brauchbare Sonde zur Unterscheidung von Benzylverbindungen mit ausschließlich σ -gebundenen Benzyliliganden, wobei offensichtlich sogar der Einfluß unterschiedlicher Metalle weitgehend kompensiert wird. Die nahezu gleiche chemische Verschiebung dieses C_{ipso} -Signals in den ^{13}C -NMR-Spektren von **1a** und **2a** ist somit angesichts der übereinstimmenden Koordinationsweise der Benzyliliganden in beiden Verbindungen ebenfalls kein Zufall.

2. Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der Benzyltitan- und -zirconium-Verbindungen erfolgte unter striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit—im Fall der Zirconiumverbindungen auch unter weitgehendem

TABELLE 4. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung des C_{ipso} -Signals und M–C–C-Bindungswinkel ausgewählter Benzylverbindungen

Verbindung	$\delta(\text{C}_{ipso})$	M–C–C ($^\circ$)	Literatur
$\text{Cp}^*\text{Th}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$	69.1	88(1) ^a	[27]
$\text{CpMo}(\text{NO})(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-CH}_2\text{Ph})$	111.2 ^b	80.8(2)	[18b]
$\text{CpW}(\text{NO})(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-CH}_2\text{Ph})$	108.6 ^b	82.2(4)	[18b]
$\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NO})(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$	115.7	82.97(12)	[18a]
$\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NO})(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-CH}_2\text{Ph})$	115.0 ^b	83.6(2)	[18b]
$[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{10})_2\text{Zr}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$	120.5	84.4(5)	[9c]
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$	126.0	84.9(4)	[17a]
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Zr}$ (1b)	141.0	91.1 ^a	^c
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Hf}$	138.6	93.5 ^a	[25]
$\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ (2b)	141.5	94.5(5)	^c
$[2,6\text{-}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{O})]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$	139.8	99.1 ^a	[33]
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ (1a)	142.4	102.5 ^a	[25]
$\text{CpTi}(\text{DAD})(\text{CH}_2\text{Ph})$ ^d	151.7	112.9	[34]
$\text{CpW}(\text{NO})(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-CH}_2\text{Ph})$	152.3 ^b	114.2(4)	[18b]
$\text{CpMo}(\text{NO})(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-CH}_2\text{Ph})$	152.7 ^b	114.4(2)	[18b]
$\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NO})(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-CH}_2\text{Ph})$	152.8 ^b	120.4(3)	[18b]
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (3a)	153.7	121.9(4) ^a	^c
$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$	150.0	122.3 ^a	[28]
$(\eta^5\text{-}4,7\text{-F}_2\text{C}_9\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	152.2	123.9(1) ^a	[32]

^a Gemittelter Wert. ^b T 183 K. ^c Diese Arbeit. ^d DAD = (4-MeO-C₆H₄)N = CMeCMe = N(C₆H₄-4-OMe).

Schutz vor Lichteinwirkung—in einer Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel nach den üblichen Methoden absolutiert und mit dem Schutzgas gesättigt. Verwendete Geräte: NMR-Spektrometer Bruker WP 200SY. Die Verbindungen **1a** und **1b** wurden nach Lit. 35, **2a** und **3b** in entsprechender Weise nach Lit. 36 hergestellt sowie durch einen Vergleich ihrer ¹H-NMR-Spektren mit Literaturangaben charakterisiert. Für **2b** und **3a** fanden modifizierte Vorschriften nach Lit. 36 und 37 Anwendung.

2.1. (η^5 -Cyclopentadienyl)tribenzylzirconium (**2b**)

Zu einer Suspension von 5.1 g (19.4 mmol) CpZrCl₃ in 300 ml Diethylether werden unter Rühren bei –30°C 42 ml einer 1.6-molaren etherischen Benzylmagnesiumchlorid-Lösung innerhalb von 45 min gegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend langsam auf 0°C erwärmt und bei dieser Temperatur eine weitere Stunde gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende fest Rückstand zweimal mit jeweils 75 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsprodukt wird dann bei 0°C in 200 ml Toluol aufgenommen und durch Filtration vom Magnesiumchlorid abgetrennt. Bei einer Temperatur von 10°C fällt aus dem auf ein Volumen von 50 ml eingeeingten Filtrat nach Zugabe von 150 ml

TABELLE 6. Atomkoordinaten und thermische Parameter (Å²) von **2b**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Zr	0.3333	0.6667	0.2500	0.059
C1	0.4367(8)	0.8893(7)	0.3216(9)	0.061
C2	0.3196(8)	0.8741(7)	0.4030(9)	0.063
C3	0.2193(9)	0.8949(8)	0.334(1)	0.070
C4	0.1032(9)	0.868(1)	0.403(1)	0.081
C5	0.078(1)	0.817(1)	0.547(1)	0.093
C6	0.175(1)	0.799(1)	0.618(1)	0.089
C7	0.292(1)	0.8268(8)	0.5482(9)	0.073
C50	0.451(1)	0.674(1)	0.0087(9)	0.061
C51	0.436(1)	0.790(1)	0.0085(9)	0.063
C52	0.295(1)	0.746(1)	0.0071(9)	0.063
C53	0.224(1)	0.602(1)	0.0064(9)	0.057
C54	0.320(1)	0.558(1)	0.0074(9)	0.060

$$^a U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j.$$

Pentan **2b** in Form eines gelben Feststoffes aus. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat kristallisiert bei –25°C im Verlauf einiger Tage weiteres **2b** aus. Gesamtausbeute: 6.2 g (74%). Nochmaliges Umkristallisieren aus Toluol liefert für eine Kristallstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle. ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 7.15–6.72 (m, 9H, *m*- und *p*-C₆H₅); 6.36 (dd, ³J = 8.3, ⁴J = 2.4 Hz, 6H, *o*-C₆H₅); 5.49 (s, 5H, Cp); 1.37 (s, 6H, CH₂). Gef.: C,

TABELLE 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2b** und **3a**^a

2b: Formel: C₂₆H₂₆Zr, Molmasse: 429.7, Kristallgröße: 0.37 × 0.32 × 0.68 mm, $a = 11.427(2)$, $b = 11.427(2)$, $c = 9.066(1)$ Å, $V = 1025.1$ Å³, $d_{per} = 1.39$ g cm⁻³, $\mu = 5.33$ cm⁻¹, $Z = 2$, trigonal, Raumgruppe *P*3₁*c*, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω -2 θ , 4907 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $+l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{max} = 0.65$ Å⁻¹, 787 unabhängige und 771 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 77 verfeinerte Parameter, $R = 0.053$, $R_w = 0.055$, max. Restelektronendichte 0.92 e Å⁻³; Schweratom-Methode, 3-fache Fehlordnung des Cp-Ringes aufgrund der 3-zähligen Achse, C-Atome im Cp-Ring berechnet und als RIGID-body Gruppe verfeinert, H-Positionen am Benzyliganden berechnet und nicht verfeinert.

3a: Formel: C₂₄H₂₄Ti, Molmasse: 360.4, Kristallgröße: 0.07 × 0.32 × 0.50 mm, $a = 11.330(1)$, $b = 16.050(3)$, $c = 20.730(5)$ Å, $V = 3769.7$ Å³, $d_{ber} = 1.27$ g cm⁻³, $\mu = 4.50$ cm⁻¹, $Z = 8$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω -2 θ , 8408 gemessene Reflexe ($\pm h$, $+k$, $+l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{max} = 0.65$ Å⁻¹, 4294 unabhängige und 1544 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 226 verfeinerte Parameter, $R = 0.058$, $R_w = 0.048$, max. Restelektronendichte 0.48 e Å⁻³; Schweratom-Methode, H-Atom Positionen gefunden und nicht verfeinert.

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56738, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

TABELLE 7. Atomkoordinaten und thermische Parameter (Å²) von **3a**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Ti	0.2225(1)	0.0993(1)	0.1346(1)	0.044
C1	0.3520(5)	0.1060(4)	0.0532(3)	0.051
C2	0.4738(6)	0.1393(4)	0.0637(3)	0.050
C3	0.4960(6)	0.2228(4)	0.0713(3)	0.058
C4	0.6106(7)	0.2524(4)	0.0815(3)	0.073
C5	0.7024(6)	0.1966(5)	0.0836(4)	0.079
C6	0.6830(6)	0.1144(5)	0.0760(4)	0.075
C7	0.5687(6)	0.0849(4)	0.0652(3)	0.062
C8	0.2088(4)	0.2365(3)	0.1375(3)	0.047
C9	0.0994(6)	0.2811(3)	0.1566(3)	0.044
C10	0.0254(6)	0.3169(4)	0.1107(3)	0.057
C11	-0.0804(6)	0.3535(4)	0.1276(4)	0.066
C12	-0.1125(6)	0.3573(4)	0.1912(5)	0.073
C13	-0.0406(8)	0.3269(4)	0.2375(3)	0.069
C14	0.0655(6)	0.2891(4)	0.2212(3)	0.055
C15	0.0121(5)	0.0984(5)	0.1260(4)	0.062
C16	0.0442(6)	0.0189(5)	0.1407(4)	0.073
C17	0.1117(7)	-0.0135(5)	0.0902(5)	0.081
C18	0.1159(6)	0.0465(6)	0.0438(3)	0.070
C19	0.0551(6)	0.1179(4)	0.0645(3)	0.057
C20	0.2261(6)	0.0547(4)	0.2436(3)	0.060
C21	0.2820(6)	-0.0069(4)	0.2068(3)	0.061
C22	0.3856(6)	0.0289(4)	0.1829(3)	0.056
C23	0.3919(5)	0.1114(4)	0.2036(3)	0.054
C24	0.2923(6)	0.1266(4)	0.2425(3)	0.054

$$^a U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j.$$

71.60; H, 6.05; Zr, 21.11. C₂₆H₁₆Zr (429.71) ber.: C, 72.67; H, 6.10; Zr, 21.23%.

2.2. Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dibenzyltitan (**3a**)

Zu einer Suspension von 1.0 g (4.0 mmol) Cp₂TiCl₂ in 50 ml Diethylether werden unter Rühren bei einer Temperatur von -50°C 80 ml einer 0.1-molaren Benzylmagnesiumchlorid-Lösung innerhalb von 30 min gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur 2 h gerührt, anschließend langsam auf 0°C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 4 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in 200 ml Toluol aufgenommen und durch Filtration vom Magnesiumchlorid abgetrennt. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 50 ml eingengt und mit 50 ml Pentan versetzt. Bei einer Temperatur von -30°C fällt **3a** in Form violetter Kristalle aus. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man nach Umkristallisieren aus Diethylether. Ausbeute: 0.8 g (55%). ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 7.30 (m, 6H, *m*- und *p*-C₆H₅); 6.93 (m, 4H, *o*-C₆H₅); 5.61 (s, 10H, Cp); 1.93 (s, 4H, CH₂). Gef.: C, 79.21; H, 6.83; Ti, 13.18. C₂₄H₂₄Ti (360.31) ber.: C, 80.00; H, 6.71; Ti, 13.29%.

Literatur

- (a) P. C. Wailes, R. S. P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, Oxford, 1974; (b) G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1982, S. 271-646; (c) D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and Hafnium-Compounds*, Ellis-Horwood Ltd., Chichester, 1986.
 - (a) G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1980; (b) H. Sinn und W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18** (1980) 88.
 - (a) M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, in *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry*, Vol. 24, Springer-Verlag, Berlin, 1986; (b) A. de Meijere und H. tom Dieck (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1987; (c) H. Werner und G. Erker (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1989; (d) E. Negishi und T. Takahashi, *Synthesis*, (1988) 1; (e) J. Schwartz und J. A. Labinger, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 402; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 333.
 - (a) F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 299; (b) E. J. Kuhlmann und J. J. Alexander, *Coord. Chem. Rev.*, **33** (1980) 195.
 - Eine ausführliche Zusammenstellung strukturell aufgeklärter Benzylmetallverbindungen findet der Leser in: W. Zarges, M. Marsch, K. Harms und G. Boche, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 2303.
Weitere Beispiele für η^1 -Benzylmetallverbindungen:
6 *Li*: W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking und G. Boche, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 543.
7 *Na*: S. Corbellin, N. P. Lorenzen, J. Kopf und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **415** (1991) 293.
 - V*: J.-M. Rosset, C. Floriani, M. Mazzanti, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 3991.
 - Zr*: (a) C. Floriani, St. Ciurli, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 86; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 70; (b) A. Antinolo, G. S. Bristow, G. K. Campbell, A. W. Duff, P. B. Hitchcock, R. A. Kamarudin, M. F. Lappert, R. J. Norton, N. Sarjudeen und D. J. W. Winterborn, *Polyhedron*, **8** (1989) 1601; (c) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, N. Baenzinger und G. D. Hinch, *Organometallics*, **9** (1990) 1539; (d) N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi und M. Moret, *Organometallics*, **9** (1990) 3098; (e) B. D. Steffey, N. Truong, D. E. Chebi, J. L. Kerschner, Ph. E. Fanwick und I. P. Rothwell, *Polyhedron*, **9** (1990) 839.
 - Mo*: Sh. M. Beshouri, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman und W. E. Streib, *Polyhedron*, **5** (1986) 1191.
 - Pd*: (a) P. K. Byers, A. J. Canty, B. W. Skelton, P. R. Traill, A. A. Watson und A. H. White, *Organometallics*, **9** (1990) 3080; (b) A. J. Canty, P. R. Traill, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, **402** (1991) C33.
 - Ta*: (a) A. van Asselt, M. S. Trimmer, L. M. Henling und J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 8254; (b) R. W. Chesnut, G. G. Jacob, J. S. Yu, Ph. E. Fanwick und I. P. Rothwell, *Organometallics*, **10** (1991) 321.
 - Nb*: siehe Lit. 12(a).
 - Sm*: W. J. Evans, T. A. Ullibari und J. W. Ziller, *Organometallics*, **10** (1991) 134.
- η^2 -Benzylmetallverbindungen:
- Li*: siehe Lit. 6.
 - Ti*: M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, *Organometallics*, **8** (1989) 476.
 - Zr*: (a) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, Ch. S. Bajgur, S. F. Echols und R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4111; (b) siehe Lit. 9(c).
 - Mo*: (a) N. H. Dryden, P. Legzdins, E. C. Phillips, J. Trotter und V. C. Yee, *Organometallics*, **9** (1990) 882; (b) P. Legzdins, R. H. Jones, E. C. Phillips, V. C. Yee, J. Trotter und F. W. B. Einstein, *Organometallics*, **10** (1991) 986.
 - W*: siehe Lit. 18(b).
- η^3 -Benzylmetallverbindungen:
- Ce*: M. Booi, A. Meetsma und J. H. Teuben, *Organometallics*, **10** (1991) 3246.
 - W*: H. Adams, N. A. Bailey, M. J. Winter und S. Woodward, *J. Organomet. Chem.*, **418** (1991) C39.
 - (a) V. Galamb, G. Palyi, F. Ungvari, L. Marko, R. Boese und G. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 3344; (b) E. Carmona, J. M. Martin, M. Daneque und M. L. Poveda, *Organometallics*, **6** (1987) 1757; (c) Y. Becker und J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 854.
 - G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn und A. J. P. Pioli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 677.
 - G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett und M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2789.
 - (a) G. R. Davies, J. A. J. Jarvis und B. T. Kilbourn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 1511; (b) I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia und G. Chioccola, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3787.
 - J. Scholz, M. Schlegel und K.-H. Thiele, *Chem. Ber.*, **120** (1987) 1369.
 - E. A. Mintz, K. G. Moloy und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 4692. Die Bezeichnung η^2 - bzw. η^4 -Benzylkoordinat ion wird bisher lediglich aus den M-C_{ortho}-Atomabständen abgeleitet, obwohl noch nicht geklärt ist, ob zwischen den beiden

- Benzylstrukturen tatsächlich qualitative Unterschiede bestehen.
Siehe dazu auch Lit. 18(b).
- 28 M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano und A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1118.
- 29 J. W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1729.
- 30 P. B. Hitchcock, M. F. Lappert und C. R. C. Milne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 180.
- 31 C. R. Randall, M. E. Silver und J. A. Ibers, *Inorg. Chim. Acta*, **128** (1987) 39.
- 32 N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi und M. Moret, *Organometallics*, **9** (1990) 3098.
- 33 St. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell und J. C. Huffman, *Organometallics*, **4** (1985) 902.
- 34 J. Scholz, R. Weimann und H. Schumann, Publikation in Vorbereitung.
- 35 (a) U. Zucchini, E. Albizzati und U. Giannini, *J. Organomet. Chem.*, **26** (1971) 357; (b) J. J. Felton und W. P. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, **36** (1972) 87.
- 36 (a) G. Fachinetti und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 654; (b) P. B. Brindley und M. J. Scotton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1981) 419.
- 37 C. P. Boekel, J. H. Teuben und H. J. DeLiefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, **102** (1975) 317.