

JOM 23136

Ti-Verbindungen mit Fulvalenbrücken. Die Struktur von $[\text{CpTiBr}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O}) \cdot \text{Toluol}$

Thomas Wöhrle und Ulf Thewalt

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, W-7900 Ulm (Deutschland)

(Eingegangen den 31. Juli 1992)

Abstract

The green Ti^{IV} compounds which are obtained by treating titanocene with HCl or Br_2 form, on reaction with MeLi and subsequent hydrolysis, the following compounds containing fulvalene bridges: $[\text{CpTiCl}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})$ (3(Cl)) and $[\text{CpTiBr}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})$ (3(Br)). Their structures have been determined by X-ray crystallography.

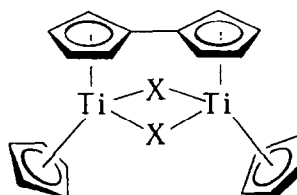
Zusammenfassung

Die grünen Ti^{IV} -Verbindungen, die bei der Einwirkung von HCl oder Br_2 auf "Titanocen" entstehen, liefern bei der Umsetzung mit MeLi und anschließender Hydrolyse die Fulvalenbrücken enthaltenden Komplexe $[\text{CpTiCl}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})$ (3(Cl)) und $[\text{CpTiBr}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})$ (3(Br)). Das Vorliegen von Fulvalenbrücken wurde durch Röntgenstrukturanalysen abgesichert.

1. Einführung

Vor über 20 Jahren berichteten Salzmann und Mosimann [1], dass bei der Umsetzung des dinuklearen "Titanocens" $1(\text{H})$ $[\text{CpTi}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{H}, \text{H})$ (in der Originalarbeit als " $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ " aufgefasst) mit überschüssigem Chlorwasserstoff über die Stufe des isolierbaren $[\text{CpTi}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{Cl}, \text{Cl})$ $1(\text{Cl})$ ein grünes, in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliches, als polymer angesehenes luft- und feuchtigkeitsstabiles Produkt $2(\text{Cl})$ entsteht. Als Formel des Produktes wurde $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]_m$ vorgeschlagen. Aus dem IR-Spektrum liess sich allerdings ablesen, dass das Produkt einen komplizierteren Bau als das rote Cp_2TiCl_2 besitzt [1]. Die Struktur konnte nicht aufgeklärt werden. $2(\text{Cl})$ bildet sich auch bei Umsetzungen anderer Organotitanverbindungen mit Cl-haltigen Reaktionspartnern — beispielsweise aus den Thermolyseprodukten von Cp_2TiMe_2 [2], Cp_2TiMe [3] oder $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{h}^3\text{-C}_5\text{H}_9)$

($\text{C}_5\text{H}_9 = 1,1\text{-dimethylallyl}$) [4] mit HCl . Obwohl die veröffentlichten Formeln bezüglich des C:H-Verhältnisses schwanken, geht aus den Beschreibungen jeweils hervor, dass es sich offenbar um das gleiche Produkt handelt [5].

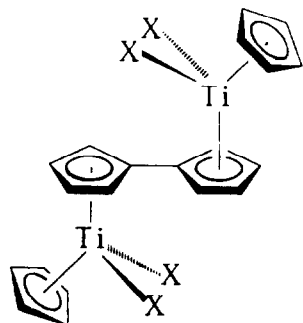


	X
$1(\text{H})$	H
$1(\text{Cl})$	Cl
$1(\text{Br})$	Br

Da $2(\text{Cl})$ durch Oxidation des einen Fulvalenliganden enthaltenden dinuklearen "Titanocens" entsteht sowie bei Reaktionen, bei denen "Titanocen" interme-

Correspondence to: Dr. U. Thewalt.

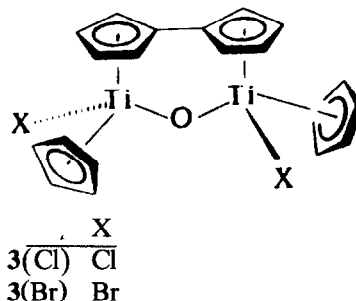
diär auftritt, liegt die Annahme nahe, dass auch **2(Cl)** einen Fulvalenliganden enthält [5]:



vorgeschlagene
Strukturformeln
für **2(Cl)** (X = Cl)
und **2(Br)** (X = Br)

Die Verbindung mit Cp*-Liganden, die offenbar eine zur vorgeschlagenen analoge Strukturformel besitzt, wurde kürzlich beschrieben. Die Darstellung erfolgte gezielt aus Cp*TiCl₃ und Fulvalendithallium [6]. Versuche, den Strukturvorschlag für **2(Cl)** durch eine Röntgenstrukturbestimmung zu verifizieren, schei-

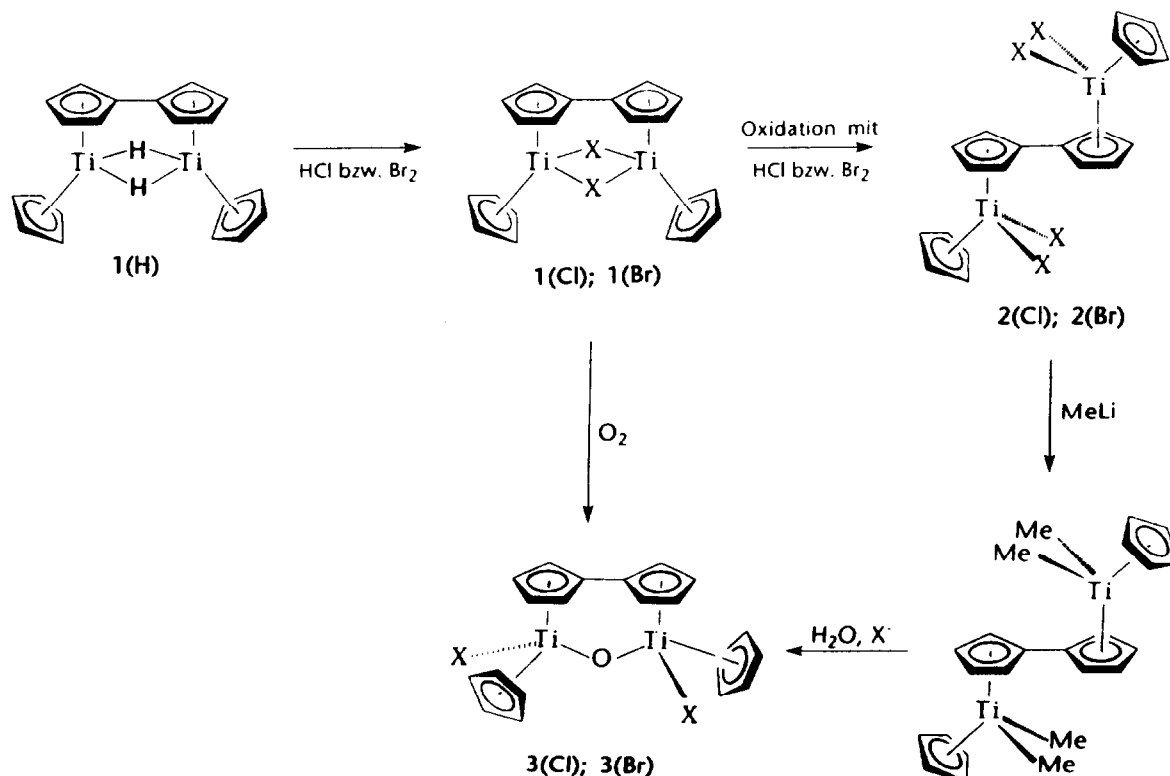
terten daran, dass es bisher nicht möglich war, Kristalle der Verbindung zu erhalten.



Im folgenden berichten wir über Umsetzungen von **2(Cl)** und **2(Br)**, bei denen **3(Cl)** bzw. **3(Br)** entstehen. Aus der Kenntnis des durch Röntgenstrukturbestimmungen abgesicherten Baues der Produkte kann nun geschlossen werden, dass auch **2(Cl)** und **2(Br)** Fulvalenbrücken enthalten.

2. Ergebnisse und Diskussion

Den Fulvalen-verbrückten Komplex [CpTi]₂(C₁₀H₈, Cl, Cl) **1(Cl)** stellten wir nach der von Mach und Mitar-



Schema 1

beitern entwickelten Methode durch Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 in 1.5-Cyclooctadien bei 140°C dar [7]. Wir fanden, dass das Brom-Analogon **1**(Br) auf dem gleichen Weg, ausgehend vom Cp_2TiBr_2 , dargestellt werden kann. Die Oxidation zu **2**(Cl) und **2**(Br) erfolgte mit HCl, bzw. Br_2 in Tetrahydrofuran. Die Produkte entstanden mit Ausbeuten von etwa 70%.

Untersuchungen von Cuenca *et al.* hatten nahe gelegt, dass **3**(Cl) auch bei der Reaktion von **1**(Cl) mit molekularem Sauerstoff entsteht [8]. Wir haben diesen Befund nun durch eine Röntgenstrukturanalyse an $\text{3(Cl)} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ abgesichert. Kristalle von $\text{3(Cl)} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liessen sich durch Eindiffundieren von Pentan in eine wasserenthaltende Lösung von **3**(Cl), dargestellt nach [8], in Chloroform gewinnen.

Das Massenspektrum von **2**(Cl) steht in Einklang mit der vorgeschlagenen Molekülstruktur: Sowohl $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$ - als auch $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$ -Ionen treten mit relativ hohen Intensitäten auf. Das schwerste beobachtete Ion ist $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$.

Bei Versuchen, in Tetrahydrofuran suspendiertes **2**(Cl) mit KSCN , KF oder AgSO_3CF_3 umzusetzen, fand — jedenfalls bei Raumtemperatur — keine Reaktion statt. **2**(Cl) und **2**(Br), suspendiert in Toluol, reagierten jedoch glatt mit Methylithium unter Bildung einer gelben Verbindung, für die die Strukturformel **4** anzunehmen ist. Das Produkt ist unbeständig. Bei Raumtemperatur zersetzt es sich in Lösung unter fäulentwicklung und Braunfärbung des Reaktionsgemisches — offenbar autokatalytisch. Das Zr-Analogon von **4** wurde von Wielstra *et al.* vor kurzem dargestellt

[9]. Die Unbeständigkeit von **4** ist erheblich grösser als diejenige von Cp_2TiMe_2 . Werden die Reaktionsgemische jedoch gleich nach ihrer Bildung durch die Zugabe von Wasser hydrolysiert, so entstehen die orange-farbenen Verbindungen **3**(Cl) bzw. **3**(Br). Beide Verbindungen sind gegen Luft und Wasser beständig. Kristalle von $\text{3(Cl)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ und $\text{3(Br)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ erhält man beim Eindiffundieren von Heptan in die toluolischen Lösungen von **3**(Cl) bzw. **3**(Br).

An den drei Verbindungen $\text{3(Cl)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, $\text{3(Br)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (dargestellt via **2** und **4**) sowie $\text{3(Cl)} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (dargestellt aus **1**(Cl) und O_2) haben wir Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Sieht man von den (fehlgeordneten) eingebauten Lösungsmittelmolekülen ab, so sind die genannten Verbindungen sowie das Zr-Analogon von $\text{3(Cl)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ isomorph. Das spiegelt sich in der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten wieder:

	Raum- gruppe	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)
$\text{3(Cl)} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>C2/c</i>	16.69	10.59	14.02	107.3
$\text{3(Cl)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	<i>C2/c</i>	15.19	12.10	14.04	109.6
$\text{3(Br)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	<i>C2/c</i>	14.97	12.21	14.36	109.8
Zr-Analogon von $\text{3(Cl)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ [13]	<i>C2/c</i>	15.53	12.36	14.29	109.6

Abbildung 1, eine Projektion der Kristallstruktur von $\text{3(Br)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, lässt die grossen "Hohlräume" erkennen, in denen die (hier nicht gezeichneten) "Gastmoleküle" eingelagert sind. Die zweikernigen Moleküle besitzen C_2 -Symmetrie, wobei ihre zweizähligen Achsen mit kristallographischen Symmetrieachsen zusammenfallen. Die Qualität der Röntgenmessungen war für $\text{3(Br)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ besser als für die beiden anderen Produkte. Deshalb beschränken sich die folgenden Ausführungen auf die an $\text{3(Br)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ erhaltenen Strukturdaten. Die wesentlichen Bindungsabstände und -winkel werden in Tabelle 1 aufgeführt. Ein einzelnes $[\text{CpTiBr}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})$ -Molekül ist in Abb. 2 dargestellt.

Die Normalenvektoren der beiden C_5 -Ringe der Fulvalengruppe schliessen einen Winkel von 15.6° ein. Die 15.6° gehen hauptsächlich auf das Konto der Verdrehung der Ringe $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(1')-\text{C}(5')$: 12.8° ; s. Abb. 2). Die Abwinkelung gegenüber der $\text{C}(1)-\text{C}(1')$ -Achse beträgt 4.4° (Winkel zwischen dem $\text{C}(1)-\text{C}(1')$ -Vektor und der C_5 -Ringnormalen: 94.4°). Mit dem genannten Verdrehungswinkel vergleichbar ist der $\text{Z}(1)-\text{Ti}-\text{Ti}'-\text{Z}(1')$ -Torsionswinkel von 15.9° ($\text{Z}(1)$ und $\text{Z}(1')$: Zentren der Fulvalen- C_5 -Ringe). Der $\text{Ti} \cdots \text{Ti}'$ -Abstand ist mit 3.589 \AA ähnlich lang wie die entsprechenden Abstände in den Ti^{III} -Spezies $[\text{CpTi}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OH}_2)$ (3.20 \AA) [10] und $[\text{CpTi}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2)$ (3.64 \AA) [11]. Während für diese Ti^{III} -Verbindun-

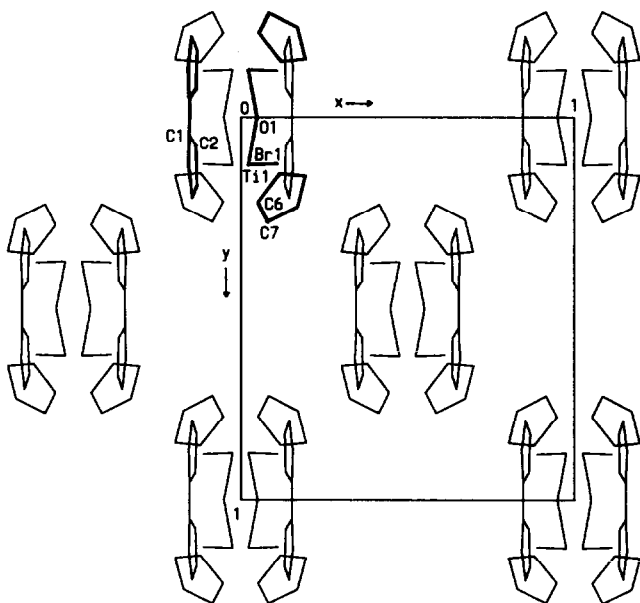
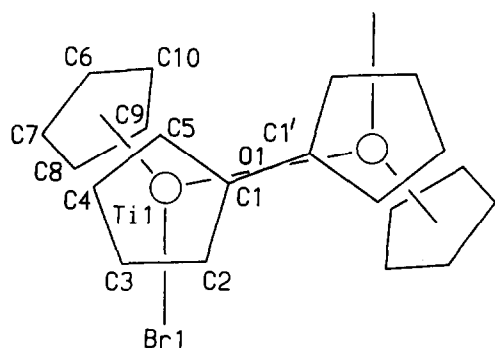
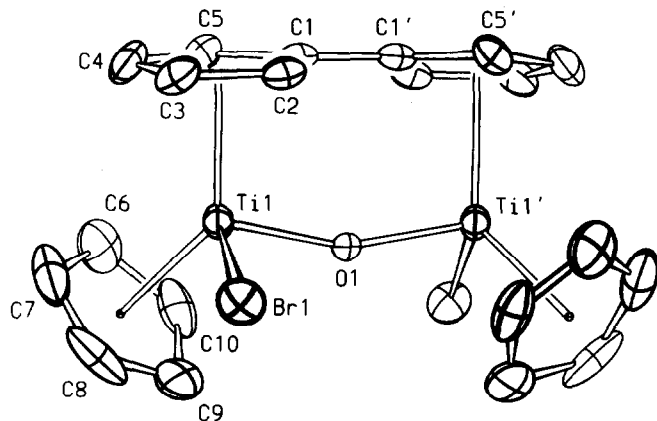


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von $\text{3(Br)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ entlang der z-Achse.

TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) für $3(\text{Br}) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ^a

Ti-Br	2.555(1)	Br-Ti-O	95.4(1)
Ti-Z(1)	2.09	Z(1)-Ti-Z(6)	131.6
Ti-Z(6)	2.07	Ti-O-Ti'	159.0(2)
Ti-O	1.825(2)		
C(1)-C(1')	1.47(1)	C-C-Abstände im C ₅ -Ring	
Ti...Ti'	3.589(2)	der Fulvalen-Gruppe:	
Ti-C(1)	2.43(1)	1.39(1) bis 1.44(1) Å	
Ti-C(2)	2.41(1)		
Ti-C(3)	2.42(1)	C-C-Abstände im Cp-Ring:	
Ti-C(4)	2.41(1)	1.36(2) bis 1.43(2) Å	
Ti-C(5)	2.38(1)		
Ti-C(6)	2.38(1)		
Ti-C(7)	2.40(1)		
Ti-C(8)	2.41(1)		
Ti-C(9)	2.37(1)		
Ti-C(10)	2.36(1)		

^a Mit Z(1) und Z(6) sind die Zentren der C₅-Ringe bezeichnet, welche C(1) bzw. C(6) enthalten.

Abb. 2. ORTEP-Zeichnung eines $3(\text{Br})$ Moleküls.Abb. 3. Projektion eines $3(\text{Br})$ -Moleküls entlang seiner zweizähligen Symmetrieachse.

gen das Vorliegen von Ti-Ti-Bindungen diskutiert wird, erübrigt sich eine solche Diskussion für den Ti^{IV} -Komplex $3(\text{Br})$. Wie in den strukturell verwandten $\text{XCp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O-Ti}^{\text{IV}}\text{Cp}_2\text{X}$ -Komplexen ist die Ti-O-Ti-Baueinheit nicht linear. In den letztgenannten Verbindungen liegt der Ti-O-Ti-Winkel bei 170° [12]. In $3(\text{Br})$ ist er mit 159° deutlich kleiner. Insgesamt stimmt $3(\text{Br})$ bezüglich seiner Molekülstruktur in engen Grenzen mit dem Zr-Analogon [13] überein. Der bei der Verfeinerung der Atomparameter resultierende C₆-Ring des Toluolmoleküls ist deutlich "deformiert". Dies und die Tatsache, dass die Methylgruppe nicht lokalisierbar war, entspricht der obengenannten Fehlordnung des eingelagerten Toluols.

3. Experimenteller Teil

3.1. Darstellung von $1(\text{Cl})$

2.00 g (8.03 mmol) Titanocendichlorid werden mit 1.00 g (26.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml 1.5-Cyclooctadien bei 140°C reduziert. Innerhalb von 90 Minuten nimmt die Reaktionslösung eine violette Farbe an. Die Reaktion wird dann durch Abkühlen auf Raumtemperatur gestoppt. Feststoffe werden unter Argon abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels fällt $1(\text{Cl})$ als violetter, luftempfindlicher Feststoff an, der sofort weiterverarbeitet wird. Ausbeute: 1.28 g (75%).

3.2. Darstellung von $2(\text{Cl})$

1.28 g (3 mmol) von $1(\text{Cl})$ werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 27 ml einer 0.23 n Lösung (6.2 mmol) von Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran versetzt. Bei Raumtemperatur scheidet sich innerhalb von mehreren Tagen grünes, amorphes $2(\text{Cl})$ ab. Das Produkt wird abfiltriert, und mit Tetrahydrofuran und Pentan gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.10 g (74%). Gef.: C, 48.53; H, 4.44; $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Ti}_2$ (495.93) ber.: C, 48.44; H, 3.66%.

3.3. Methylierung von $2(\text{Cl})$ zu 4 ; anschließende Hydrolyse zu $3(\text{Cl})$; Kristallisation von $3(\text{Cl}) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$

0.595 g (1.2 mmol) von $2(\text{Cl})$ werden in etwa 40 ml Toluol suspendiert. Bei 0°C werden 3.1 ml (5 mmol) einer 1.6 m Lösung von Methyllithium tropfenweise zugesetzt. Innerhalb von etwa 60 Minuten löst sich das grüne Ausgangsprodukt unter Bildung von 4 . Nach Zugabe von Eis zur gelben Reaktionslösung fällt ein voluminöser Niederschlag aus. Laut Massenspektrum besteht er aus einem Gemisch verschiedener Hydrolyseprodukte. Der Niederschlag wird abfiltriert; die orangefarbene organische Phase wird mit Pentan überschichtet. Innerhalb mehrerer Tage wachsen dann die orangefarbenen Kristalle von $3(\text{Cl}) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$. Ausbeute

(geschätzt): 0.05 g (8%). Höchster Peak im Massenspektrum: $[M - 2Cl]^+$.

3.4. Darstellung von $3(Cl) \cdot 4H_2O$ durch Umsetzung von $1(Cl)$ mit Luftsauerstoff

Eine Lösung von 1.06 g (2.5 mmol) $1(Cl)$ in 30 ml 1.5-Cyclooctadien wird einige Stunden der Luft ausgesetzt. Es entsteht ein braunroter Niederschlag. Ausbeute: 0.51 g (46%). $3(Cl) \cdot 4H_2O$ erhält man durch Eindiffundieren von Pentan in eine mit Wasser gesättigte Chloroformlösung von $3(Cl)$.

3.5. Darstellung von $1(Br)$

1.352 g (4 mmol) $TiCp_2Br_2$ werden in 30 ml 1.5-Cyclooctadien mit 0.50 g (13.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid bei 145°C reduziert. Innerhalb von ca. 90 Minuten wird eine dunkelvioletten Lösung erhalten; die Reaktion wird dann durch Abkühlen auf Raumtemperatur gestoppt. Unlösliches, schwarzes Sediment wird durch eine Schutzgasfritte abgesaugt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird $1(Br)$ als dunkelvioletter Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.84 g (82%). Die luftempfindliche Ti^{III} -Verbindung wird sofort weiter umgesetzt.

3.6. Darstellung von $2(Br)$

0.73 g $1(Br)$ (1.43 mmol) werden in 40 ml 1.5-Cyclooctadien mit 1.57 mmol Br_2 (251 mg gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran) bei Raumtemperatur versetzt. Nach einigen Minuten entsteht ein hellgrüner unlöslicher Niederschlag, der abgesaugt und mehrmals mit Tetrahydrofuran, Toluol und Pentan gewaschen wird. Der Feststoff wird anschließend mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.69 g (72%). Gef.: C, 35.12; H, 2.45; $C_{20}H_{18}Br_4Ti_2$ (673.74) ber.: C, 35.65; H, 2.69%.

3.7. Methylierung von $2(Br)$ zu 4 ; anschließende Hydrolyse zu $3(Br)$; Kristallisation von $3(Br) \cdot C_7H_8$

0.674 g $2(Br)$ (1 mmol) werden in 35 ml Toluol suspendiert und mit 2.8 ml (4.4 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium bei -78°C versetzt. Bei dieser Temperatur wird noch eine Stunde gerührt. Anschließend wird auf ca. 0°C erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Es entsteht eine gelbe Lösung von $[CpTi(CH_3)_2]_2(C_{10}H_8)$. Nach sofortiger Zugabe von Eis fällt ein voluminöser, gelber Niederschlag aus; die organische Phase färbt sich orange. Der Feststoff wird abfiltriert; die organische Phase wird mit Heptan überschichtet. Es entstehen Kristalle von $[CpTiBr]_2 \cdot (C_{10}H_8, O) \cdot C_7H_8$. Ausbeute (geschätzt): 0.04 g (6%).

3.8. Darstellung von $3(Br)$ durch Oxidation von $1(Br)$ mit Luftsauerstoff

Durch eine Lösung von 0.84 g $1(Br)$ (1.63 mmol) in 30 ml Toluol wird für ca. 15 Minuten ein Strom trock-

ener Luft geleitet. Dabei fällt ein braungelber Niederschlag aus. Dieser wird in der Siedehitze in Tetrahydrofuran/Pentan gelöst und von unlöslichen Nebenprodukten getrennt. Man erhält nach Abziehen des Lösungsmittels ein gelbbraunes Pulver. Ausbeute: 0.54 g (63%). Gef.: C, 45.43; H, 3.25; $C_{20}H_{18}Br_2OTi_2$ (529.93) ber.: C, 45.33; H, 3.42%. 1H -NMR-Daten in ppm: 6.3 (5H, Cp); 7.0, 6.65, 6.23, 5.78 (4H, Fulvalen).

3.9. Röntgenkristallographie von $3(Br) \cdot C_7H_8$

Die Röntgenmessungen erfolgten mit graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$. Der luftstabile Kristall mit den Abmessungen 0.8, 0.3, 0.3 mm war auf einem Glasfaden aufgeklebt; Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, Gitterkonstanten a 14.973(5), b 12.211(3), c 14.363(6) \AA , β 109.81(2)°, D_{ber} 1.672 g cm^{-3} , D_{gem} 1.67 g cm^{-3} , $Z = 4$. Die Intensitätsdaten wurden im $\theta/2\theta$ -Betrieb gesammelt; $2\theta_{\text{max}}$: 50°. Von den 2168 erfassten unabhängigen Reflexen wurden die 2055 Reflexe mit $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ für die weiteren Rechnungen verwendet. Die Strukturbestimmung erfolgte mittels der Pattersonmethode. Bei der abschliessenden Verfeinerung wurden die Beiträge der H-Atome des Titankomplexes an ihren berechneten Positionen zu den F_c -Werten berücksichtigt. Die H-Atome des fehlgeordneten Toluolmoleküls wurden nicht berücksichtigt. Die Nicht-H-Atome wurden bis auf die Lösungsmittelkohlenstoffe mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die abschliessenden R -Indices sind $R = 0.064$ und $R_w(F) = 0.072$. Die maximale Restelektronendichte beträgt 1.5 $e \text{ \AA}^{-3}$. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des ULM-Programm-

TABELLE 2. Atomparameter von $3(Br) \cdot C_7H_8$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti	0.12457(7)	0.02444(8)	0.32009(7)	0.030(1)
Br	0.12141(5)	0.11109(6)	0.48084(5)	0.050(1)
O	0.0000(0)	0.0516(4)	0.2500(0)	0.030(3)
C(1)	0.0486(4)	-0.1541(5)	0.2856(5)	0.037(3)
C(2)	0.0742(5)	-0.1358(5)	0.3873(5)	0.039(3)
C(3)	0.1746(5)	-0.1327(6)	0.4282(5)	0.051(3)
C(4)	0.2103(5)	-0.1461(6)	0.3512(6)	0.056(4)
C(5)	0.1316(5)	-0.1564(6)	0.2605(5)	0.046(3)
C(6)	0.2190(7)	0.0522(8)	0.2184(7)	0.070(4)
C(7)	0.2747(6)	0.0843(9)	0.3128(7)	0.079(5)
C(8)	0.2350(8)	0.1732(9)	0.3395(7)	0.085(5)
C(9)	0.1501(7)	0.1972(7)	0.2588(9)	0.081(5)
C(10)	0.1437(6)	0.1211(8)	0.1861(6)	0.066(4)
<i>C-Atome des eingelagerten Toluol-Moleküls</i>				
C(11)	0.4453(16)	0.0252(18)	0.0841(17)	0.196(6)
C(12)	0.4776(13)	-0.0910(15)	0.0563(15)	0.155(5)
C(13)	0.5201(8)	-0.1009(9)	-0.0036(9)	0.089(3)

systems [14] durchgeführt. Atomparameter s. Tabelle 2 [15*].

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogramms Strukturforchung sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Hierfür danken wir.

Literatur und Bemerkungen

- 1 J. -J. Salzmann und P. Mosimann, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1831.
- 2 P. C. Wailes, R. S. P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York, 1974, pp. 231, 237.
- 3 E. Klei und J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 97.
- 4 H. A. Martin und F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 115.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 5 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organotitanium Compounds*, Part 5, Springer-Verlag, Berlin, 1990, pp. 267–270.
- 6 W. C. Spink und M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) C1.
- 7 H. Antropiusova, V. Hanus und K. Mach, *Transition Met. Chem.*, 3 (1978) 121.
- 8 T. Cuenca, W. A. Herrmann und T. V. Ashworth, *Organometallics*, 5 (1986) 2514.
- 9 Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. L. Spek und W. J. J. Smeets, *Organometallics*, 9 (1990) 2142.
- 10 L. J. Guggenberger und F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4137.
- 11 G. J. Olthof, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 367.
- 12 Zusammenstellung relevanter Daten bei: B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H. G. Alt, L. B. Kool und M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 105.
- 13 T. V. Ashworth, T. Cuenca Agreda, E. Herdtweck und W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 278.
- 14 R. Brüggemann, T. Debaerdemaeker, B. Müller, G. Schmid und U. Thewalt, ULM-Programmsystem, *Referate der 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie*, 9.–12. Juni 1992, Mainz, S. 33.
- 15 Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55605, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.