

Preliminary communication

## Cyclische Amine als intramolekulare Hilfsliganden in $\pi$ -Komplexen des Titans

Wolfgang A. Herrmann\*, Marcus J.A. Morawietz, Thomas Priermeier, Kazushi Mashima<sup>1</sup>

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching, Deutschland*

Eingegangen den 1. Juli 1994

### Abstract

New monocyclopentadienyl complexes of titanium(IV) with linked pyrrolidine(*N*) and piperidine(*N*) functions as  $\sigma$ -donating pendant groups were synthesized from their silylated cyclopentadiene precursor compounds and  $\text{TiCl}_4$ . The first single-crystal X-ray structure of a titanium complex with an intramolecular nitrogen donor stabilization is reported.

### Zusammenfassung

Neue Monocyclopentadienyl-Komplexe von Titan(IV) mit Pyrrolidin(*N*)- und Piperidin(*N*)-Funktionen als  $\sigma$ -Donoren wurden ausgehend von den silylierten Cyclopentadien-Vorstufen und  $\text{TiCl}_4$  synthetisiert. Die erste Einkristall-Röntgenstruktur eines Titan-Komplexes mit intramolekularer *N*-Donor-Stabilisierung wird vorgestellt.

**Keywords:** Titanium; Cyclopentadienyl; Amino Donor Ligands; Structure

Cyclopentadienyl-Komplexe mit funktionalisierten Seitenketten entwickeln sich zu einem Schwerpunkt in der Organometallchemie der "frühen" Übergangs- und der Seltenerdmetalle. Insbesondere die Chemie der *ansa*-Metallocene hat sich in den letzten Jahren wegen der Bedeutung für die Olefinpolymerisation sprunghaft entwickelt [1,2]. Im Schatten der *ansa*-Metallocene standen bisher die funktionalisierten Monocyclopentadienyl-Metallkomplexe, doch werden neben verbrückten alkoxid- und amid-funktionalisierten Derivaten [3] die donorstabilisierten Systeme (Ether, Amine) immer wichtiger [4]. Das Anwendungsspektrum reicht vom Einsatz als flüchtige Seltenerd-Verbindungen in CVD-Prozessen [4c] bis zur Katalyse der Olefinpolymerisation [5]. So haben Ishihara et al. mit  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3/\text{MAO}$  erstmals syndiotaktisches Polystyrol hergestellt [5a], und Cyclopentadienyltitan-Komplexe werden in der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton [5i] und Isocyanat [5j] eingesetzt.

Nachfolgend beschreiben wir neue Cyclopentadienyl-Titankomplexe mit cyclischen *N*-Donorsubstituenten in der Seitenkette, die im Hinblick auf das Koordinations- und das Katalyseverhalten von Interesse sind. Die Piperidin- und Pyrrolidin-Substituenten wurden speziell ausgewählt, um Auskunft über die Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften und über den sterischen Anspruch cyclischer Systeme zu erhalten.

### 1. Präparative Ergebnisse

Die Darstellung der donorfunktionalisierten Cyclopentadiene lehnt sich an die Synthese von [2-(Dimethylamino)ethyl]cyclopentadien [4c] an, jedoch mit dem Unterschied, daß nicht das Dimethylaminoethylchlorid als Hydrochlorid mit  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  in THF/HMPA eingesetzt wird. Zur Vermeidung des giftigen HMPA wird das Hydrochlorid zuerst freigesetzt [6] und sofort mit  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  umgesetzt. Durch Umsetzung der Lithiumsalze der Cyclopentadiene  $\text{Cp}^{\text{N}5}$  (**1a**) und  $\text{Cp}^{\text{N}6}$  (**1c**) mit Titan-tetrachlorid werden die Komplexe **2** und **3** nur in geringen Ausbeuten erhalten [7]. Des-

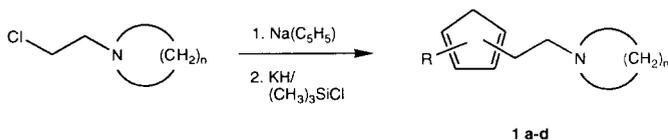
\* Corresponding author.

<sup>1</sup> Present address: Department of Macromolecular Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan.

Tabelle 1  
<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Liganden **1a–d**

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>
olefin. CH	5.90, 6.05, 6.11, 6.27, 6.32, 6.34	6.06–6.75	5.96, 6.10, 6.17, 6.31, 6.34, 6.37	6.05–6.65
allyl. CH	2.76, 2.81	2.94, 3.04, 3.25	2.82, 2.86	2.90, 2.94, 3.21
CpCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N	2.43–2.55	2.56	2.39–2.56	2.42–2.59
N(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1.64, 2.40	1.75, 2.51	1.36, 1.51, 2.35	1.40, 1.55, 2.38
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–	–0.01, –0.03	–	–0.08, –0.11

Chemische Verschiebungen in ppm; wegen der Isomerenvielfalt von **1b, d** nur wichtigste Signale angegeben.



<b>1</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
n	4	4	5	5
R	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Schema 1.

halb haben wir die Trimethylsilyl-Derivate **1b, d** hergestellt (Schema 1, Tabelle 1 und Exp. Teil), die sich als Ligandenvorstufen bestens bewähren sollten.

Die für ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )TiCl<sub>3</sub> beschriebene salzfreie Syntheseroute [8] läßt sich auf die Herstellung der neuen Organotitan(IV)-Komplexe anwenden (Schema 2). In 79% bzw. 75% Ausbeute erhält man die N-funktionalisierten Derivate **2** (Pyrrolidinyl) und **3** (Piperidinyl) als gelborange, kristalline Substanzen.

Die Produktaufarbeitung beschränkt sich auf die Entfernung des freigesetzten Chlortrimethylsilans und Umkristallisation. Der dabei abgetrennte titanhaltige, braune Feststoff entsteht vermutlich durch Polymerisation aufgrund intermolekularer Donorwechselwirkungen. Die hydrolyseempfindlichen Produkte sind in halo-

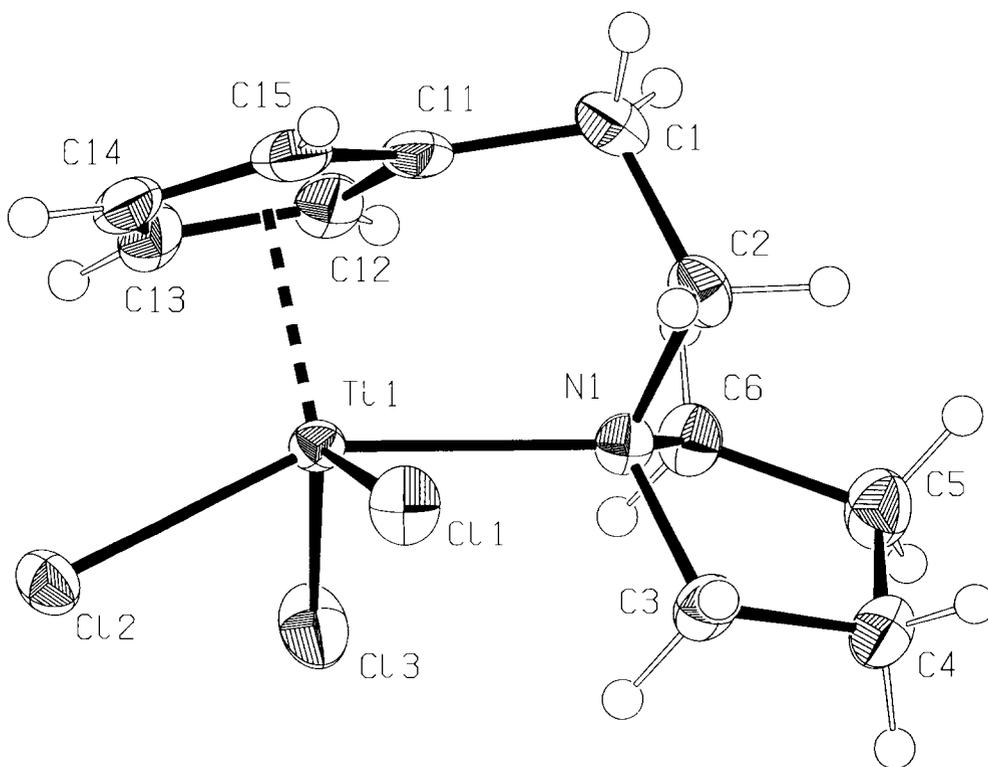
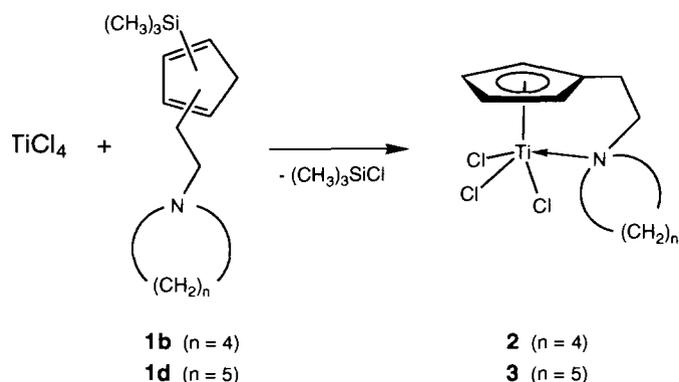


Abb. 1. PLATON-Darstellung [9a] des Titan-Komplexes **2**; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°]: Ti1–Cp 202.5, Ti1–C11 232.17(4), Ti1–C12 237.29(5), Ti1–C13 228.95(5), Ti1–N1 235.7(1), C12–Ti1–N1 152.70(3), C12–Ti1–C13 85.30(2), C12–Ti1–C11 85.18(2), C11–Ti1–C13 128.55(2) (Cp = C11, C12, C13, C14, C15).



Schema 2.

genierten Kohlenwasserstoffen, sowie Ether und THF gut löslich, in apolaren Solventien ist die Löslichkeit sehr gering.

## 2. Strukturchemie

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Pyrrolidinylderivats **2** zeigt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie am Titan. Der Cyclopentadienylring nimmt die apicale Position ein, die Basisfläche wird durch drei Chloratome und der Stickstoff-Funktion des Donorsubstituenten aufgespannt (Abb. 1, Tabelle 2).

Der Abstand des Cyclopentadienylrings (Zentrum) vom Titanatom beträgt 202.5 pm und ist damit nur unwesentlich länger als der für das unsubstituierte  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$  [10a,b] gefundene Wert von 201.0 pm. Der Vergleich von **2** mit  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]\text{TiCl}_3$  (**4**) [10c] und dem Tetrahydrofurfuryl-Derivat (**5**) [10d], die bei ähnlicher Bindungsgeometrie Sauerstoffatome als

Tabelle 2  
Lageparameter and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U$  [ $\text{\AA}^2$ ] von **2**<sup>a</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Ti(1)	0.020258(3)	0.19641(2)	0.07228(2)	0.0175
CL(1)	0.31482(5)	0.10886(3)	-0.06800(3)	0.0277
CL(2)	-0.05219(5)	0.17403(3)	-0.02712(3)	0.0267
CL(3)	0.12803(5)	0.36878(3)	0.08228(4)	0.0328
C(1)	0.5249(2)	0.1252(2)	0.2311(1)	0.0307
C(2)	0.5826(2)	0.1756(1)	0.1302(1)	0.0266
C(3)	0.5237(2)	0.3113(1)	-0.0056(1)	0.0255
C(4)	0.6627(2)	0.3885(1)	0.0225(1)	0.0296
C(5)	0.6584(2)	0.4076(2)	0.1423(2)	0.0333
C(6)	0.5016(2)	0.3541(1)	0.1740(1)	0.0252
C(11)	0.3409(2)	0.1159(1)	0.2226(1)	0.0245
C(12)	0.2277(2)	0.1885(1)	0.2589(1)	0.0248
C(13)	0.0683(2)	0.1554(2)	0.2256(1)	0.0274
C(14)	0.0822(2)	0.0615(1)	0.1678(1)	0.0268
C(15)	0.2495(2)	0.0373(1)	0.1655(1)	0.0289
N(1)	0.4711(2)	0.2644(1)	0.0969(1)	0.0206

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als 1/3 der Spur der orthogonalen  $U$ -Matrix.

chelatbildende Donoren enthalten, zeigt nur geringe Unterschiede: Der Ti-N-Abstand in **2** ist mit 235.7 pm erwartungsgemäß länger als der Ti-O-Kontakt in **4** und **5** (221.4 bzw. 216.5 pm). Der "härtere" Donor Stickstoff bewirkt einen stärkeren *trans*-Einfluß auf eine Chloratom. Der Bindungsabstand Ti-Cl2 ist mit 237.3 pm signifikant aufgeweitet, verglichen mit 232.2 und 229.0 pm für Cl1 bzw. Cl3. Die entsprechenden *trans*-Ti-Cl-Abstände in **4** und **5** betragen 232.4 bzw. 235.6 pm. Die Bindungsabstände der *cis*-Chloratome zum Titan betragen in allen drei Strukturen zwischen 228.6 und 232.1 pm. Die Ti-Cl-Abstände im nicht funktionalisierten  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$  variieren von 220.1 bis 224.8 pm. Im Gegensatz zu den Ether-stabilisierten  $\pi$ -Komplexen besitzt der Pyrrolidinylderivat in **2** einen größeren sterischen Anspruch, der sich in einer stärkeren Abwinkelung von Cl1 und Cl3 in Richtung auf Cl2 äußert. Der mittlere Cl2-Ti-Cl-Winkel in **2** beträgt 85.2°, der entsprechende Wert für **4** und **5** ist 87.8°. Das Kohlenstoffgerüst des Chelatliganden liegt in **4** und **5** annähernd in der durch die Atome O, Ti und *trans*-Cl aufgespannten, den  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ring halbierenden Ebene. In **2** nimmt der N-Ligand, bedingt durch die tetraedrische Bindungsgeometrie am Stickstoff, eine schräge, aus der Ebene ausgelenkte Lage ein.

## 3. Experimentaltell

Die organischen Synthesen und die Freisetzung von Chlortrimethylsilan wurden durch Gaschromatographie (HP-5890, HP-5970) verfolgt und analysiert (Temperaturprogramm: 4 min. 60°C, 15°C min<sup>-1</sup> 60–120°C, 2 min. 120°C, 35°C min<sup>-1</sup> 120–240°C, 6.5 min. 240°). Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer JEOL-JMN-GX 400 (<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 100.5 MHz) in trockenem CDCl<sup>3</sup> oder CD<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup> aufgenommen. Die neuen Liganden und Komplexe werden exemplarisch für die Cyclopentadiene **1a**, **b** und für Cp<sup>N5</sup>TiCl<sub>3</sub> (**2**) beschrieben. Die entsprechenden Cp<sup>N6</sup>-Derivate können analog synthetisiert werden.

### 3.1. [2-(*N*-Pyrrolidiny)ethyl]cyclopentadien (**1a**)

Zu einer Lösung von 46.7 g (0.35 mol) *N*-(2-Chlor-ethyl)pyrrolidin [6] in 150 ml Benzol werden 44.0 g (0.50 mol) Na(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) [11] in 200 ml THF zugetropft. Der Ansatz wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Unter verminderten Druck werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Ansatz wird sodann mit Eiswasser hydrolysiert. Nach Extraktion mit 150 ml Pentan, Trocknung der Extrakte über MgSO<sub>4</sub> und Destillation wird das funktionalisierte Cyclopentadien **1a** in 46% Ausbeute (26.2 g) als klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

**Spektroskopische Daten**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ): [ppm]  $\delta$  = 1.64, 2.40 (m, 16H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ), 2.43–2.55 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.76, 2.81 (m, 4H, allyl.  $\text{CH}_2$ ), 5.90, 6.05, 6.11, 6.27, 6.32, 6.34 (m, 6H, =CH);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ): [ppm]  $\delta$  = 23.2 (s,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ ), 29.5, 30.2 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 40.9, 43.1 (s, allyl.  $\text{CH}_2$ ), 53.8, 53.9 (s,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ ), 55.6, 56.3 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ), 126.3, 126.5, 130.1, 132.1, 133.2, 134.4 (s, =CH), 144.8, 147.2 (s, C); GC-MS (Retentionszeit 6.39 min.): [ $m/z$ ] (%) = 163 (4) [ $\text{M}^+$ ], 117 (2), 91 (10), 84 (100), 66 (5), 42 (26).

**3.2. [2-(*N*-Pyrrolidinyl)ethyl](trimethylsilyl)cyclopentadien (1b)**

Zu einer Suspension von 2.55 g (62.2 mmol) KH in 100 ml THF werden tropfenweise 9.50 g (58.2 mmol) **1a** zugegeben. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, werden 7.00 g (64.4 mmol) Chlortrimethylsilan zu der  $0^\circ\text{C}$  kalten Lösung langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch rührt 2 h bei  $25^\circ\text{C}$  und wird nach Zugabe von Wasser und Extraktion mit Pentan destilliert. **1b** wird als farblose klare Flüssigkeit erhalten (9.07 g, 66% Ausbeute).

**Spektroskopische Daten**

Wegen der Isomerenvielfalt werden nur die stärksten Signale angegeben.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $30^\circ\text{C}$ ): [ppm]  $\delta$  = -0.01, -0.03 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.75, 2.51 (m, 16H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ), 2.56 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.94, 3.04 (m, 4H, allyl.  $\text{CH}_2$ ), 6.06–6.75 (m, 6H, =CH);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $30^\circ\text{C}$ ): [ppm]  $\delta$  = -0.6, -1.8 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.1 (s,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ ), 30.1, 30.2 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 45.1, 47.3 (s, allyl.  $\text{CH}_2$ ), 54.5 (s,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ ), 57.2 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ), 127.3 – 153.8 (s, =CH und C); GC-MS (Retentionszeit 10.42 min.): [ $m/z$ ] (%) = 235 (2) [ $\text{M}^+$ ], 220 (5), 135 (4), 121 (4), 84 (100), 55 (19), 42 (31).

**3.3. [ $\eta^5$ -{2-(*N*-Pyrrolidinyl)ethyl}cyclopentadienyl]trichlorotitan(IV) (2)**

1.15 g (6.06 mmol) frisch destilliertes Titan-tetrachlorid werden in 20 ml Methylenchlorid bei  $0^\circ\text{C}$  vorgelegt. Dazu tropft man langsam 1.42 g (6.06 mmol) **1b**. Die klare, farblose Lösung färbt sich dabei augenblicklich orange. Nach 1 h werden alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der zurückbleibende gelborange Feststoff wird in Methylenchlorid aufgenommen. Unlöslichen Feststoff dekantiert man ab und kristallisiert das Produkt mit *n*-Pentan aus. Die Ausbeute beträgt 1.51 g (79%).

**Spektroskopische Daten**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ): [ppm]  $\delta$  = 1.85, 3.00 (m, 4 H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ), 3.30, 3.41 (m, 4H,  $\text{CpCH}_2$ -

$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ , 6.87, 6.92 (s, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ): [ppm]  $\delta$  = 23.7, 27.6 (s,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ), 53.4, 59.3 (s,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ), 123.8, 124.7 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).

**Dank**

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für M.J.A.M.) und der Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für K.M.) für die gewährte Unterstützung dieser Arbeit.

**Literatur und Bemerkungen**

- [1] Aktuelle Zusammenfassungen: (a) R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 41 (1993) 1341–1348; (b) F. Küber, *New Scientist*, 14 August (1993), S.28–31; (c) J. Okuda, *Nachr. Chem. Techn. Lab. (Weinheim)*, 41 (1993) 8–14.
- [2] Neuere Arbeiten: (a) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, J. Rohrmann, W. Spaleck und A. Winter, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1536–1538; (b) W.A. Herrmann, W. Spaleck, J. Rohrmann, M. Antberg, A. Winter, P. Kiprof und J. Behm, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1373–1376; (c) J. Rohrmann, W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein und A. Winter, *New J. Chem.*, 14 (1990) 499–503; (d) W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle und E.F. Paulus, *Organometallics*, 13 (1994) 954–963; (e) H.H. Brintzinger, U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, S. Jüngling, R. Mülhaupt und F. Langhauser, *Organometallics*, 13 (1994) 964–970.
- [3] (a) J.E. Bercaw, P.J. Shapiro, E. Bunel und W.P. Schaefer, *Organometallics*, 9 (1990) 867–869; (b) J. Okuda, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1649–1651; (c) B. Rieger, M. Steinmann und R. Fawzi, *Chem. Ber.* 125 (1992) 2373–2377; (d) J.H. Teuben, A.K. Hughes und A. Meetsma, *Organometallics*, 12 (1993) 1936–1945; (e) W.A. Herrmann und M.J.A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* (1994) im Druck.
- [4] (a) T.F. Wang, T.Y. Lee, J.W. Chou und C.W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 31–38; (b) T.F. Wang und Y.S. Wen, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 155–162; (c) W.A. Herrmann, R. Anwender, F.C. Munck und W. Scherer, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 331–337; (d) P. Jutzi, J. Dahlhaus und M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) C13–C15; (e) P. Jutzi, M.O. Kirsten, J. Dahlhaus, B. Neumann und H.G. Stammler, *Organometallics*, 12 (1993) 2980–2985; (f) P. Jutzi, J. Dahlhaus und M.O. Kristen, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) C1–C3.
- [5] (a) N. Ishihara, M. Kuramoto und M. Uoi, *Macromolecules*, 21 (1988) 3356–3360; (b) J.C.W. Chien und Z. Salajka, *J. Polym. Sci., A 29* (1991) 1253–1263; (c) A. Zambelli, C. Pellecchia, L. Oliva, P. Longo und A. Grassi, *Makromol. Chem.*, 192 (1991) 223–231; (d) A. Zambelli, C. Pellecchia, P. Longo und A. Proto, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 13 (1992) 265–268; (e) G. Ricci, S. Italia, A. Giarrusso und L. Porri, *J. Organomet. Chem.*, 451 (1993) 67–72; (f) M.D. Rausch, J.C.W. Chien, T.E. Ready und R.O. Day, *Macromolecules*, 26 (1993) 5822–5823; (g) A. Zambelli, C. Pellecchia, A. Immirzi und A. Grassi, *Organometallics*, 12 (1993) 4473–4478; (h) J.C.W. Chien, M.D. Rausch, A. Kucht, H. Kucht und S. Barry, *Organometallics*, 12 (1993) 3075–3078; (i) J. Okuda und I.L. Rushkin, *Macromolecules*, 26 (1993) 5530; (j) S.M. Hoff und B.M. Novak, *Macromolecules*, 26 (1993) 4067–4069.
- [6] C.R. Ganellin, D.R. Hollyman und H.F. Ridley, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 2220–2225.

- [7] Im Text werden für die *N*-funktionalisierten Cyclopentadiene  $C_5H_5CH_2CH_2N(CH_2)_n$  ( $n = 4, 5$ ) die Abkürzungen  $Cp^{N5}$  bzw.  $Cp^{N6}$  verwendet.
- [8] R.J.H. Clark, A.M. Cardoso und S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1156–1160.
- [9] Zur röntgenkristallographischen Untersuchung von **2**, Formel  $C_{11}H_{16}Cl_3NTi$  (316.49), wurde ein durch Übersichten von  $CH_2Cl_2$  mit *n*-Pentan erhaltener orangefarbener, stäbchenförmiger Kristall (0.15 × 0.25 × 0.38 mm) der Raumgruppe  $P2_1/n$  benutzt (Nr. 14);  $a = 815.1(1)$ ,  $b = 1277.3(1)$ ,  $c = 1255.7(1)$  pm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93.55(1)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 1305 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.611$  g cm<sup>-3</sup>;  $F_{000} = 648$ ;  $Z = 4$ . Die Gitterkonstanten wurden aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln bestimmt. Die Datensammlung erfolgte mit einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm, Graphit-Monochromator) bei  $-80^\circ\text{C}$  im  $\omega$ -Scan. Die Intensitätsdaten von 2579 Reflexen [ $h$  (0/9),  $k$  (0/15),  $l$  (-14/14)] wurden im Winkelbereich von  $\Theta = 1.0$  bis  $25.0^\circ$  ( $t_{\text{max}}$ : 60 s; Scanwinkel:  $0.9 + 0.20 \cdot \tan\Theta$ ) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 12.4$  cm<sup>-1</sup>) wurde auf der Basis von psi-Scan-Daten mit 6 Reflexen durchgeführt (Prog. EAC [9b]). Ein innerhalb von 45 h Meßzeit eingetretener Intensitätsabfall von drei Kontrollreflexen um 1.6% wurde nicht korrigiert. Die Patterson-Methode ergab die Lage des Ti-Atoms. Anschließend "Least-Squares"-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen erbrachten die Lagen aller weiteren Atome (incl. Wasserstoff), die mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für Nicht-Wasserstoff-Atome und mit isotropen Auslenkungsparametern für Wasserstoff-Atome verfeinert wurden. Zur Verfeinerung der 209 Parameter wurden 2126 unabhängige Reflexe [ $I/\sigma(I) > 0.01$ ] verwendet.  $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o| = 0.026$ ;  $R_w = [\sum_w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_w|F_o|^2]^{1/2} = 0.019$ ; Gewichtung der Reflexe nach Tukey und Prince [9c] (5 Parameter). Die Restelektronendichte betrug  $+0.3$  e Å<sup>-3</sup> in 85 pm Abstand von Cl3. Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden [9d] entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-IV [9e] und CRYSTALS [9f] auf Rechnern des Typs MicroVAX 3100 und DECstation 5000/25. Atomparameter sind Tabelle 1 zu entnehmen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58614, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. (a) A.L. Spek, *The EUCLID Package*, in *Computational Crystallography*, ed. D. Sayre, S. 528, Clarendon, Oxford (1982); (b) B.A. Frenz, *The ENRAF-NONIUS CAD4 SDP system*, in *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978; (c) E. Prince, *Mathematical Techniques in Crystallography*, Springer, Berlin, 1982; (d) D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tabellen. 2.2.B und 2.3.1, Kynoch, Birmingham, 1974; (e) W. Scherer, P. Kiprof R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa und E. Herdtweck, *STRUX-IV, Ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Technische Universität München und Universität Marburg, 1985/1990; (f) D.J. Watkin, P.W. Betteridge und J.R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, 1986.
- [10] (a) L.M. Engelhardt, R.I. Papasergio, C.L. Raston und A.H. White, *Organometallics*, 3 (1984) 18–20; (b) N.W. Alcock, G.E. Toogood und M.G.H. Wallbridge, *Acta Crystallogr.*, C40 (1984) 598–600; (c) H. Qichen, Q. Yanlong, L. Guisheng und T. Yongi, *Trans. Met. Chem.*, 15 (1990) 483. (d) Y. Qian, G. Li, W. Chen, B. Li und X. Jin, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 185–191.
- [11] W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd III, F. Enke, Stuttgart, 1980, S. 1810.