

Die 1,3-Diphenylcyclopentadienylkomplexe von Natrium, Indium(I), Thallium(I) und Eisen(II): Röntgenstrukturanalyse von $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)(\text{THF})$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)_2$

Herbert Schumann *, Alexander Lentz, Roman Weimann

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 20. Juni 1994

Abstract

1,4-Diphenylcyclopentadiene (**1**) reacts with TlOC_2H_5 or NaNH_2 to give the corresponding half-sandwich complexes $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)$ (**2**) and $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)$ (**4**). **2** reacts with InCl to form $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)$ (**3**), and **2** as well as **4** react with FeCl_2 to form $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)_2$ (**5**). The ^1H , ^{13}C NMR and mass spectra of the new compounds, as well as the X-ray crystal structure analyses of **4** and **5**, are reported and discussed.

Zusammenfassung

1,4-Diphenylcyclopentadien (**1**) reagiert mit TlOC_2H_5 oder NaNH_2 zu den korrespondierenden Halbsandwich-Komplexen $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)$ (**2**) und $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)$ (**4**). **2** reagiert mit InCl unter Bildung von $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)$ (**3**). Sowohl **2** als auch **4** bilden mit FeCl_2 Tetraphenylferrocen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)_2$ (**5**). Die ^1H -, ^{13}C -NMR und Massenspektren der neuen Verbindungen, sowie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **4** und **5** werden diskutiert.

Keywords: Diphenylcyclopentadiene; Sodium; Indium; Thallium; Iron

1. Einleitung

Organische Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften haben in den letzten Jahren vielseitige Anwendungsmöglichkeit in der Technik, der Medizin oder der Spektroskopie gefunden. Neben rein organischen Verbindungen gilt dabei das Interesse inzwischen auch metallhaltigen Molekülen, die in der Lage sind, flüssigkristalline Phasen auszubilden, von denen man sich neue interessante Effekte unter anderem bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit oder des magnetischen Verhaltens verspricht [1]. Im Rahmen unserer Untersuchungen an metallhaltigen, diskotischen Mesogenen, die das Cyclopentadienylsystem im Zentrum haben, konnten wir kürzlich über eine Reihe von Tetra- [2] und Pentaphenylcyclopentadienylmetall-De-

rivaten [3], sowie über die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung des Dekaphenylferrocens [4] berichten. Die Röntgenstrukturbestimmungen an einigen dieser Derivate zeigten, daß sich die vier bzw. fünf direkt an ein planares Cyclopentadienylsystem gebundenen Phenylgruppen nicht coplanar um den Fünfring gruppieren können. Sie bilden vielmehr eine gestaffelte Anordnung, wie sie bereits beim Dekaphenylstannocen gefunden wurde [5].

Eine coplanare Anordnung aller Phenylringe sollte aber bei dem sterisch viel weniger belasteten 1,1',3,3'-Tetraphenylferrocen möglich sein, einer Verbindung, die bereits 1954 von Pauson beschrieben [6] und damit zu den ersten Metallocenkomplexen überhaupt gehört. Später wurden weitere $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)_2$ -Derivate verschiedener Übergangsmetalle [7], sowie auch noch andere Synthesen für **5** beschrieben [8].

Wir berichten heute über die erstmalige Synthese der 1,3-Diphenylcyclopentadienylkomplexe von Natrium (**2**), Indium(I) (**3**) und Thallium(I) (**4**), sowie über

* Corresponding author.

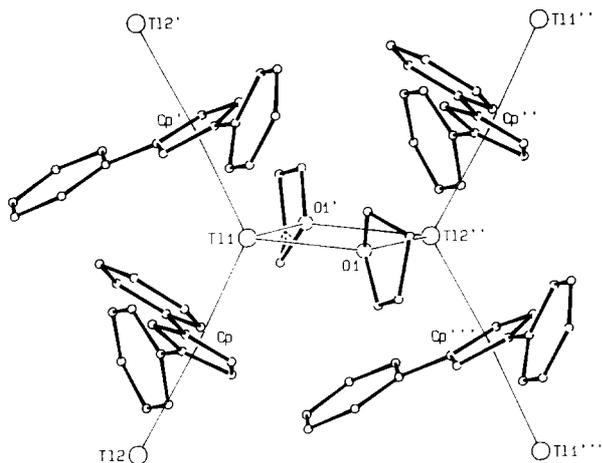


Fig. 2. Darstellung der Koordinationssphäre am Thallium und der Verbrückung zweier Zick-Zack-Ketten über zwei THF-Moleküle in der Festkörperstruktur von 4.

von ^1H oder ^{13}C mit $^{113}\text{In}/^{115}\text{In}$ bzw. $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ sind weitgehend identisch mit dem von 2. In den Massenspektren von 3 und 4 konnten die Signale für die Molekülionen bei Proben temperaturen von 140°C bzw. 180°C beobachtet werden. Die dramatische Abnahme der Intensität für den Molekülpeak im Vergleich zu der für die der freien Liganden ist auf eine

starke Zunahme des ionischen Bindungsanteils der Komplexe zurückzuführen. Die Ligandenpeaks und das korrekte Isotopenmuster für $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ und $^{113}\text{In}/^{115}\text{In}$ werden in den Spektren in hoher Intensität registriert. Das weitere Signalmuster wird durch die Fragmentierung der Liganden beherrscht. Ein vergleichbares Signalmuster der Liganden wird im Massenspektrum von 5 beobachtet. Der Molekülpeak tritt jedoch schon bei tieferer Temperatur (120°C) mit stärkerer Intensität auf.

3. Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß 4 mit einem Molekül Tetrahydrofuran pro Formeleinheit als Polymer in gewinkelten Ketten kristallisiert, wobei in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch unterschiedliche Thalliumpositionen Tl(1) und Tl(2) mit Halbesetzung (Fig. 1) vorliegen. Die an den Thalliumzentren gewinkelten Ketten werden ihrerseits, über Sauerstoffatome der koordinierenden Tetrahydrofuranliganden mit benachbarten, parallel verlaufenden Ketten so miteinander verknüpft (Fig. 2), daß eine planare, wabenartige Schichtstruktur (bezüglich der Thalliumatome) in x, y -Ausdehnung (bezüglich der

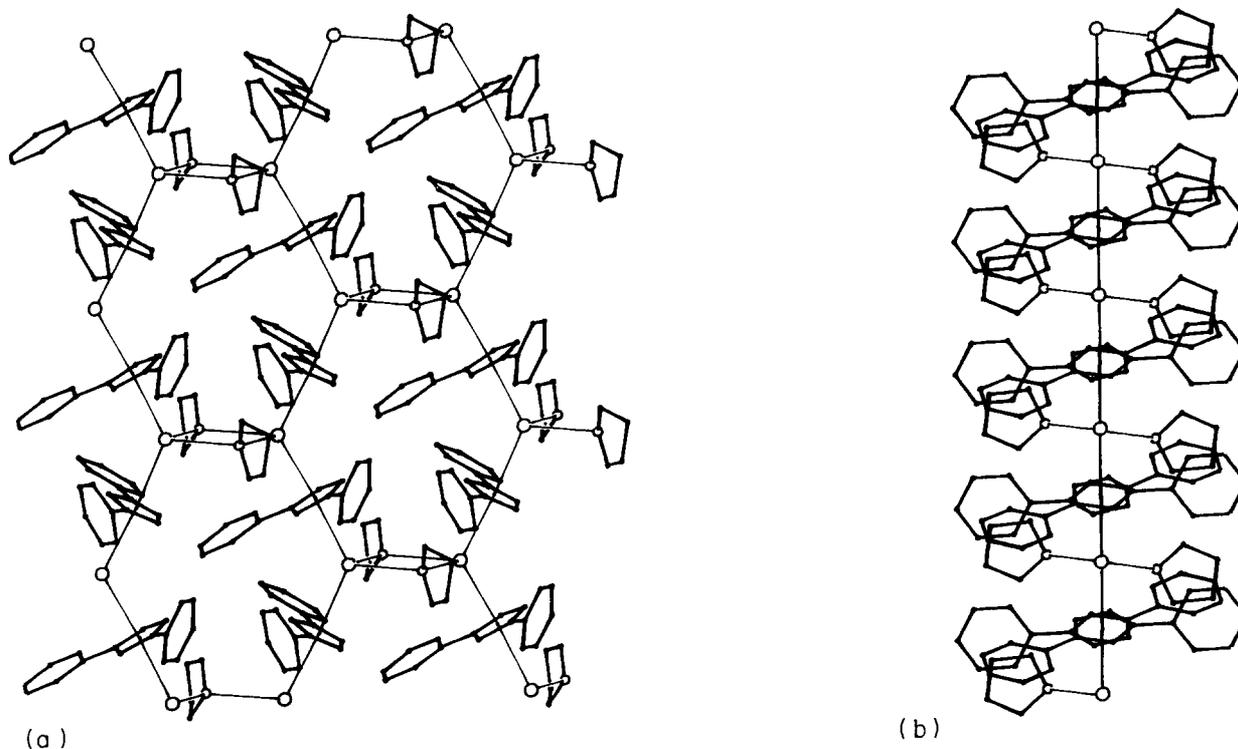


Fig. 3. Supramolekulare Anordnung der Moleküleinheiten im festen 4: (a) Aufsicht auf die wabenartige Schicht bezüglich der Tl-Atome in x, y -Ausdehnung; (b) Sicht entlang einer Schichtebene mit jeweils zwei hintereinanderliegenden Tl-Ketten.

Tabelle 1

Strukturdaten von Cyclopentadienylthallium(I)-Komplexen (Abstände in pm, Winkel innerhalb der Ketten in [°]. ^a Zwischen den Ketten)

Verbindung	$d(\text{Ti}-\text{Cp})$	$d(\text{Ti}-\text{Ti})$	$d(\text{Ti}-\text{Ti})^a$	$\text{Ti}-\text{Ti}'-\text{Ti}''$	$\text{Ti}-\text{Cp}-\text{Ti}'$	$\text{Cp}-\text{Ti}-\text{Cp}'$	Literatur
$\text{Ti}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]$	274 278	551.6	doughnut- Struktur	142.8	163 169	127 133	[10]
$\text{Ti}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]$	271 284	553.2	459.9	148.2	178	149	[10]
$\text{Ti}(\text{C}_5\text{HMe}_4)$	268.2 270.8	538.8	654.5	133.8	187.6	133.8	[11]
$\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)$	271	541	641	145	–	–	[12]
$\text{Ti}[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$	262.9 286.1	548.0	752	142	173.0	142.3	[13]
$\text{Ti}[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})]$	274	548	873	147	174.7	147.8	[13]
$\text{Ti}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})_2)]$	301.5 306.3	597.1	460.2	–	157.8	113.6	[14]
$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)(\text{THF})$	283 287	570.3	451	123.2	173.3	127.6	diese Arbeit

Elementarzelle) (Figs. 3a, 3b) gebildet wird. In den gewinkelten Ketten sind die Diphenylcyclopentadienyleinheiten mit 287(1) pm bzw. 283(1) pm [Cp–Ti(1), Cp–Ti(2)] annähernd symmetrisch zwischen zwei Thalliumatomen plaziert (Fig. 2), die entsprechenden Winkel betragen 127.6(3)° [Cp–Ti(1)–Cp'] und 118.7(4)° [Cp''–Ti(2)'–Cp''']. Die individuellen Ti–C–Abstände variieren um ca. 20 pm zwischen 301.1(9) pm [Ti(1)–C(1)] und 321.0(9) pm [Ti(1)–C(3)]. Dadurch liegt die Projektion des Schweratoms auf die Cyclopentadienylringebene um 25.6 pm gegenüber dem Ringzentrum verschoben und bedingt ein Abwinkeln der imaginären Ti(1)–Cp–Ti(2)-Achse auf 173.3(2)°. Wird der Intermetallwinkel innerhalb der Ketten betrachtet, so ist dieser mit 123.2(1)° [Ti(2)–Ti(1)–Ti(2)'] deutlich kleiner als entsprechende Winkel in anderen bisher bekannten Thallium(I)cyclopentadienylderivaten (Tabelle 1), was

ebenfalls auf den Einfluß der kettenverbrückenden THF-Moleküle am Thallium zurückgeführt werden kann. Das Thalliumatom zeigt in dieser Anordnung eine nahezu exakt tetraedrische Umgebung. Die Abstände des Thalliums zum Sauerstoffatom O(1) (bzw. der symmetrieäquivalenten Position O(1)') des THF-Liganden betragen innerhalb der Kette 299.1(9) pm [Ti(1)–O(1), Ti(1)–O(1)'], jene zum Thalliumatom einer benachbarten Kette 314(1) pm [Ti(2)–O(1), Ti(2)–O(1)']. Außerdem bilden die Sauerstoffatome O(1) und O(1)' im Verknüpfungsbereich zweier Ketten mit den Thalliumatomen [Ti(1), Ti(2)'] eine annähernd quadratisch planare Ebene (Fig. 2), mit Winkeln von 87.9(2)° [O(1)–Ti(1)–O(1)'] bzw. 82.8(2)° [O(1)–Ti(2)–O(1)'], die lediglich um ca. 7.5° aus der senkrechten Lage zur Schichtebene (Fig. 3b) abweicht. Aufgrund dieser Koordinationsgeometrie nehmen die Metall-

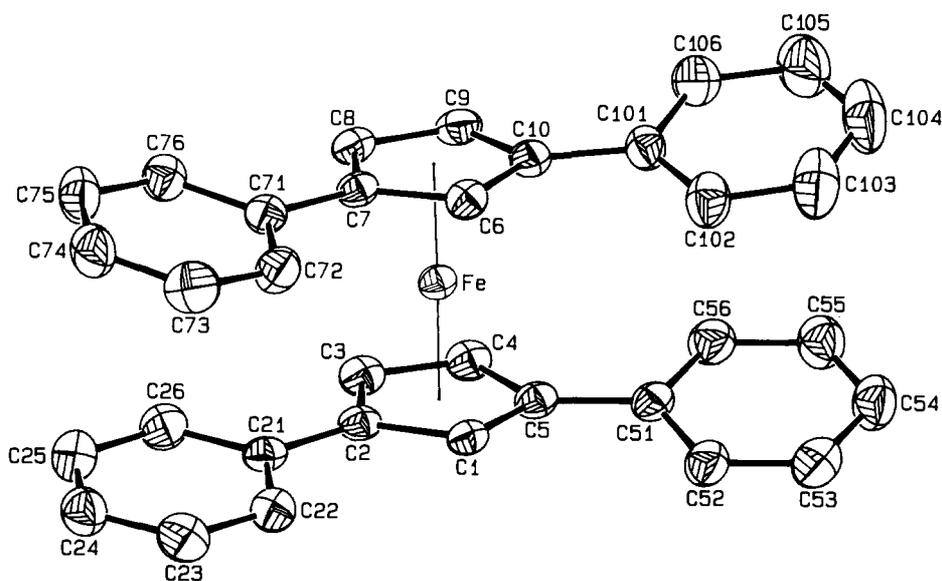


Fig. 4. ORTEP-Darstellung [9] von 5 mit dem angewandten Nummerierungsschema.

atome zwischen benachbarten Ketten einen Intermetallabstand von 451(1) pm [Ti(1)–Ti(2)'] innerhalb der Schicht ein, der um 119 pm kleiner ist, als jener in der Kette, wo die einzelnen Thalliumatome durch Diphenylcyclopentadienyleinheiten stärker separiert werden. Der Cyclopentadienylring selbst und die daran befindlichen zwei Phenylsubstituenten sind jeweils innerhalb der Fehlergrenzen planar; wobei Ph(2) coplanar zum Cyclopentadienylring ausgerichtet ist, während Ph(1) gegenüber diesem einen Interplanarwinkel von 38.9(6)° aufweist. Zudem sind die beiden Phenylsubstituenten zur Minimierung von sterischen Wechselwirkungen jeweils ober- und unterhalb der Schichtebene angeordnet (Fig. 3b), wodurch sich die einzelnen Schichten im Kristallverband auf minimal ca. 12.9 Å (bezüglich der Schweratome) annähern können. Die in Tabelle 1 aufgeführten Strukturdaten einiger bisher beschriebener Thallium(I)cyclopentadienyl-Komplexe mit polymerer Kettenstruktur zeigen deutlich den Einfluß der am Cyclopentadienylring gebundenen Substituenten auf die sterischen Anordnungen und die Intermetall-Abstände und Winkel in den jeweils ausgebildeten Polymeren. **4** ist mit seiner kettenvernetzten, wabenförmigen Schichtstruktur ein Bindeglied zwischen der Mehrzahl der bisher bekannten polymeren, in Zick-Zack-Ketten vorliegenden Komplexe und der von Harvey et al. [10] beschriebenen hexameren "doughnut-Struktur".

Die Molekülstruktur von **5** zeigt eine, im Gegensatz zu **4** monomere Sandwichgeometrie (Fig. 4). In diesem Ferrocen koordinieren zwei Diphenylcyclopentadienylliganden annähernd symmetrisch im Abstand von jeweils 165.3(3) pm [Fe–Cp(1), Fe–Cp(2)] an das Metall [Cp(1) und Cp(2) entsprechen dabei den Zentroidpositionen der Cyclopentadienylringe C(1)–C(5) bzw. C(6)–C(10)]; der Winkel [Cp(1)–Fe–Cp(2)] beträgt 178.3(2)°. Die individuellen Fe–C–Abstände variieren zwischen 203.6(4) [Fe–C(4)] und 207.1(3) pm [Fe–C(10)] und weisen damit keine signifikanten Abweichungen von den für Ferrocene charakteristischen Werten auf [6]. Gegenüber anderen Ferrocen-Derivaten wird in **5** aber eine fast exakt ekliptische Anordnung beider Sandwichliganden vorgefunden. So sind trotz sterischer Belastung durch immerhin vier Phenylgruppen die beiden Diphenylcyclopentadienylliganden entlang der Cp–Fe–Cp-Achse nur um ca. 3.0° gegeneinander verdrillt. Außerdem wird als Folge der auf Deckung stehenden Phenylsubstituenten eine interplanare Auslenkung der Phenylringebenen aus der entsprechenden Cyclopentadienylringebene beobachtet [6.5(2)° für Cp(1)–Ph(11) bzw. 15.2(4)° für Cp(1)–Ph(12) und 14.5(2)° für Cp(2)–Ph(21) bzw. 17.4(2)° für Cp(2)–Ph(22)], die jedoch erwartungsgemäß weit schwächer ist, als bei den bekannten Oktaphenylferrocenderivaten [6]. Definition der Phenylringebenen: Ph(11) entspricht C(21) bis C(26), Ph(12) C(51) bis C(56), Ph(21) C(71) bis C(72)

und Ph(22) C(101) bis C(106). Diese trotz einer möglichen Rotation um die jeweilige Phenyl–Cp-Bindung bevorzugte Coplanarisierung aller vier Phenylgruppen ist ein klares Indez für die Delokalisierung der π -Elektronen in den Cyclopentadienyl- und Phenylringen.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, mit sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Die Aufnahme der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker WH 270 (270 MHz bzw. 67.89 MHz) bei 25°C. Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Varian MAT-311 mit 70 eV Elektronenstoßenergie durchgeführt. Die Ermittlung der Elementaranalysen erfolgte an einem Gerät des Typs Perkin-Elmer 240C CHN Analyser.

4.1. 1,3-Diphenylcyclopentadienylnatrium (2)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden zu einer Lösung von 1 g (4.6 mmol) 1,4-Diphenylcyclopentadien (**1**) [15] in 20 ml THF bei Raumtemperatur 357 mg (9.2 mmol) Natriumamid (Aldrich) gegeben und anschließend 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst gelbe, dann rote Lösung wird dann über eine D4-Fritte filtriert, mit 15 ml Pentan versetzt und 12 h lang auf –30°C gekühlt. Dann wird vom ausgefallenen, hellbraunen **2** abdekantiert und dieses nach Trocknen im Vakuum zweimal mit je 10 ml Benzol gewaschen. Nach anschließendem Trocknen im Vakuum (10⁻³ Torr) verbleiben 0.89 g (81%) **2**; Zersetzungsbeginn: 285°C. Anal. gef.: C, 84.66; H, 5.39. C₁₇H₁₃Na (**2**): ber.: C, 84.98; H, 5.45%. ¹H-NMR (D₆-DMSO): 6.14 (d, 2H, C₅H, *J*(HH) = 1.6 Hz), 6.52 (t, 1H, C₅H, *J*(HH) = 1.6 Hz), 6.70 (t, 2H, *p*-Phenyl-H, *J*(HH) = 7.5 Hz), 7.13 (t, 4H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) = 7.5 Hz), 7.45 (d, 4H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) = 7.5 Hz); ¹³C-NMR (D₆-DMSO): 101.54 und 106.39 (C₅H); 118.93 (*p*-Phenyl-C), 123.33 (C₅C), 121.82 und 127.86 (*o/m*-Phenyl-C), 142.88 (quart.-Phenyl-C).

4.2. 1,3-Diphenylcyclopentadienylindium (3)

In einem 1 l Schlenkkolben werden zu einer Lösung von 0.5 g (2.1 mmol) **2** in 500 ml Diethylether bei Raumtemperatur 240 mg (2.1 mmol) Indium(I)chlorid [16] gegeben und anschließend 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird über eine D4-Fritte filtriert und die verbleibende Lösung bis zur Trübung eingengt, mit äquivalenter Menge Pentan versetzt und für 12 h auf –30°C gekühlt. Von dem dann dunkelgelb ausgefallenen festen **3** wird vorsichtig abdekantiert und

dieses dann zweimal mit je 50 ml, auf -30°C gekühltem Diethylether gewaschen und im Vakuum bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausbeute: 311 mg (45%) **3**; Zersetzungsbeginn: 152°C . Anal. gef.: C, 61.97; H, 4.34. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{In}$ (**3**): ber.: C, 61.48; H, 3.95%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): 6.10 (d, 2H, C_5H , $J(\text{HH}) = 2.0$ Hz), 6.58 (t, 1H, C_5H , $J(\text{HH}) = 2.0$ Hz), 6.87 (t, 2H, *p*-Phenyl-H, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz), 7.16 (t, 4H, *m*-Phenyl-H, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz), 7.40 (d, 4H, *o*-Phenyl-H, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): 102.78 und 107.41 (C_5H), 121.99 (*p*-Phenyl-C), 122.46 und 127.96 (*o/m*-Phenyl-C), 122.94 (C_5C), 139.96 (quart.-Phenyl-C); MS (140°C): m/z (%) = 332 (21) und 330 (2) $[\text{InC}_5\text{H}_3\text{Ph}_2]^+$, 218 (100) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}_2]^+$, 217 (44) $[\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2]^+$, 115 (17) und 113 (1) $[\text{In}]^+$.

4.3. 1,3-Diphenylcyclopentadienylthallium (**4**)

In einem 100 ml Schlenkkolben tropft man zu einer intensiv gerührten Lösung von 1 g (4.6 mmol) **1** in 50 ml THF bei Raumtemperatur langsam 1.14 g (4.6 mmol) Thalliummethoxid (Aldrich) und rührt anschließend noch 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß. Anschließend wird über eine D4-Fritte filtriert und der verbleibende Feststoff zweimal mit je 30 ml Benzol gewaschen. Der feste hellgelbe Rückstand wird bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausbeute: 1.55 g (80%) **4**; Zersetzungsbeginn: 245°C . Anal. gef.: C, 49.44; H, 3.54. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Tl}$ (**4**): ber.: C, 48.42; H, 3.11%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): 6.09 (d, 2H, C_5H , $J(\text{HH}) = 2.1$ Hz), 6.60 (t, 1H, C_5H , $J(\text{HH}) = 2.1$ Hz), 6.91 (t, 2H, *p*-Phenyl-H, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz), 7.15 (t, 4H, *m*-Phenyl-H, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz), 7.36 (d, 4H, *o*-Phenyl-H, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): 102.72 und 106.82 (C_5H), 122.52 (*p*-Phenyl-C), 123.29 und 128.08 (*o/m*-Phenyl-C), 124.60 (C_5C), 139.11 (quart.-Phenyl-C); MS (180°C): m/z (%) = 422 (38) und 420 (16) $[\text{TlC}_5\text{H}_3\text{Ph}_2]^+$, 219 (5) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ph}_2]^+$, 218 (27) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}_2]^+$, 217 (4) $[\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2]^+$, 205 (100) und 203 (47) $[\text{Tl}]^+$.

4.4. 1,1',3,3'-Tetraphenylferrocen (**5**)

4.4.1. Methode A

In einem 100 ml Schlenkkolben vermischt man 1.0 g (4.16 mmol) **2** mit 0.26 g (2.05 mmol) wasserfreiem FeCl_2 und läßt dann unter ständigem Rühren 20 ml THF langsam zutropfen. Die dabei entstehende rotbraune Suspension wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösemittels im Vakuum wird der rotbraune Rückstand mit 50 ml siedendem Toluol aufgenommen und heiß (100°C) filtriert. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der dann verbleibende rotbraune Rückstand in der nötigen Menge CHCl_3 gelöst, mit Hexan 1:1 verdünnt und auf -30°C gekühlt. Das in Form eines hellroten Kristallpulvers anfallende Produkt wird durch Abdekantieren der überstehenden Lösung isoliert. Durch

vorsichtiges Einengen der Mutterlauge lassen sich weitere Produktfraktionen isolieren. Ausbeute: 0.60 g (60%) **5**; Schmp.: 222.8°C , Anal. gef.: C, 83.11; H, 5.19. $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Fe}$ (**5**): ber.: C, 83.27; H, 5.34%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 4.47 (d, 2H, C_5H , $J(\text{HH}) = 1.4$ Hz), 4.66 (t, 4H, C_5H , $J(\text{HH}) = 1.4$ Hz), 7.17–7.24 (m, 20H, Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): 67.81 und 70.47 (C_5H), 87.89 (C_5C), 126.15 und 128.66 (*o/m*-Phenyl-C), 126.37 (*p*-Phenyl-C), 137.45 (quart.-Phenyl-C); MS (120°C): m/z (%) = 491 (36) $[\text{HFe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)_2]^+$, 490 (93) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)_2]^+$, 217 (24) $[\text{C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2]^+$, 215 (31) $[\text{C}_5\text{HPh}_2]^+$, 57 (100) $[\text{HFe}]^+$.

4.4.2. Methode B

In einem 100 ml Schlenkkolben vermischt man 1.0 g (2.37 mmol) **4** mit 0.15 g (1.18 mmol) wasserfreiem FeCl_2 und läßt dann unter ständigem Rühren und Lichtausschluß 30 ml THF langsam zutropfen. Die rotbraune Suspension wird 5 Tage bei 66°C gerührt und danach das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Der braune Rückstand wird dann 12 h kontinuierlich mit 100 ml CH_2Cl_2 über eine D4-Fritte extrahiert, die Extraktionslösung wird eingengt und der rote Niederschlag in CHCl_3 gelöst. Nach Zugabe einer äquivalenten Menge Hexan und Abkühlen auf -30°C für 12 h wird die Lösung vom roten Kristallpulver abdekantiert und das verbleibende **5** im Vakuum bei 10^{-3} Torr getrocknet; Ausbeute: 0.24 g (41.5%) **5**.

4.4.3. Methode C

In einem 500 ml Schlenkkolben wird eine Lösung von 1.0 g (2.37 mmol) **4** in 250 ml THF bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mit einer Lösung von 0.15 g (1.18 mmol) wasserfreiem FeCl_2 in 20 ml THF versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 36 h unter Rückfluß erhitzt. Bei gleicher Aufarbeitung wie unter Methode B erhält man 0.18 g (31%) **5**.

4.5. Röntgenstrukturanalysen von **4** und **5**

Geeignete Einkristalle von **4** ($0.23 \times 0.20 \times 0.40$ mm³) und **5** ($0.25 \times 0.25 \times 0.25$ mm³) wurden aus THF/Hexan (1:1) durch langsames Abkühlen auf -30°C in Form von dunkelgrünlichen Rhomben, bzw. aus CHCl_3 in Form von roten Quadraten durch langsames Verdampfen des Lösemittels gewonnen. Die separierten Einkristalle wurden auf einem Glasfaden befestigt und für die gesamte Datensammlung in einen 173(5) K (**4**), bzw. 223(5) K (**5**) kalten Stickstoffstrom plaziert. Die Gitterparameter wurden durch "Kleinste-Quadrate"-Anpassung an die 2θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich $13.5^{\circ} \leq 2\theta \leq 26.5^{\circ}$ (**4**) bzw. $12.8^{\circ} \leq 2\theta \leq 24.5^{\circ}$ (**5**) bestimmt. Monitorreflexe wurden alle 2 h gemessen, um Kristallzersetzung zu erkennen. Eine nennenswerte Fluktuation dieser Reflexe wurde in bei-

Tabelle 2
Kristallographische Daten für 4 und 5

Formel	C ₂₁ H ₂₁ O ₁ TI	C ₃₄ H ₂₆ Fe
Formelmass, [g mol ⁻¹]	493.78	490.43
Raumgruppe	C222 ₁	P2 ₁
a, [pm]	1003.3(3)	1102.2(1)
b, [pm]	1444.6(3)	787.6(1)
c, [pm]	2426.5(6)	1367.1(2)
β, [°]		95.50(1)
V, [pm ³]	3517(2) · 10 ⁶	1181.3(3) · 10 ⁶
Z	8	2
ρ _(calc) , [g cm ⁻³]	1.864	1.378
μ, [cm ⁻¹]	88.2	6.08
F(000)	1888	508
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4	
Strahlung, λ [pm]	Mo-Kα = 71.069	
Scan-Methode	ω-2θ	
Gemessene Reflexe	2079	2347
Unabhängige Reflexe	1762	2203
Zur Verfeinerung benutzt I	1601 I > 1.5σ(I)	2173 I > 2σ(I)
Korrekturen	Lorentz-Polarisations- und Absorptionseffekte	
R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	0.029	0.026
wR = [Σ w(F _o - F _c) ² / Σ wF _o ²] ^{1/2}	0.029	0.029
Parameterzahl	194	419
Restelektronendichte, [e Å ⁻³]	0.79 / -0.77	0.28 / -0.22

den Fällen nicht beobachtet. Die gewonnenen Meßdaten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen [17,18]. Die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [19]. Die Verfeinerungsrechnung war in der orthorhombischen Raumgruppe C222₁ (4)

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 4

TI(1)–O(1)	299.1(9)	O(1)–C(14)	140(2)
TI(1)–C(1)	301.1(9)	C(11)–C(12)	150(2)
TI(1)–C(2)	313(1)	C(12)–C(13)	150(3)
TI(1)–C(3)	321.0(9)	C(13)–C(14)	151(2)
TI(1)–C(4)	312(1)	TI(1)–O(1)′	299.1(9)
TI(1)–C(5)	306.2(9)	TI(1)–Cp	287(1)
TI(2)–C(1)	309(1)	TI(2)–Cp	283(1)
TI(2)–C(2)	304(1)	TI(2)–O(1)	314(1)
TI(2)–C(3)	305.1(9)	TI(2)–O(1)′	314(1)
TI(2)–C(4)	308(1)	TI(1)–TI(2)′ (Kette)	570(1)
TI(2)–C(5)	308.8(9)	TI(1)–TI(2)′ (Schicht)	451(1)
O(1)–C(11)	142(2)		
Cp–TI(1)–Cp′	127.6(3)	O(1)–TI(1)–O(1)′	87.9(2)
Cp″–TI(2)–Cp″	118.7(4)	O(1)–TI(2)–O(1)′	82.8(2)
TI(1)–Cp–TI(2)	173.3(2)	TI(1)–O(1)–TI(2)′	94.6(2)
Cp–TI(1)–O(1)	103.1(2)	Cp–TI(1)–O(1)′	114.2(2)
TI(2)–TI(1)–TI(2)′	123.2(2)	TI(2)–TI(1)–TI(2)′	118.4(2)

Cp entspricht der Zentroidposition der Kohlenstoffatome C(1)–C(5) im Cyclopentadienylring. Die symmetrieäquivalenten Positionen (′), (″) und (″′) können über die Transformationen: -x, y, 0.5 - z und 0.5 + x, 0.5 + y, z bzw. 0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z erhalten werden. Die C–C Bindungslängen und -winkel für den Cp-Ring und die Phenylgruppen zeigen keine signifikanten Abweichung zu Literaturwerten.

Tabelle 4
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 5

Fe–C(1)	205.1(3)	Fe–C(6)	203.6(4)
Fe–C(2)	205.3(3)	Fe–C(7)	206.7(3)
Fe–C(3)	203.9(4)	Fe–C(8)	203.7(3)
Fe–C(4)	203.6(4)	Fe–C(9)	204.4(3)
Fe–C(5)	207.0(3)	Fe–C(10)	207.1(3)
Fe–Cp(1)	165.3(3)	Fe–Cp(2)	165.3(3)
Cp(1)–Fe–Cp(2)	178.3(2)		

Cp(1) und Cp(2) entsprechen den Zentroidpositionen der Kohlenstoffatome C(1)–C(5) bzw. C(6)–C(10) des jeweiligen Cyclopentadienylrings. Die C–C Bindungslängen und -winkel für den Cp-Ring und die Phenylgruppen zeigen keine signifikanten Abweichung zu Literaturwerten.

bzw. in der monoklinen Raumgruppe P2₁ (5) erfolgreich. Die Position des Schwermetallatoms wurde jeweils durch Anwendung von Patterson-Methoden [20] bestimmt. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese [21] zeigte die Positionen aller Nichtwasserstoffatome. Die Wasserstoffpositionen wurden nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome im Fall von 4 auf ihren Ideallagen berechnet ($d_{C-H} = 96$ pm, $U_{iso} = 0.08 \text{ \AA}^2$) bzw. bei 5 lokalisiert und isotrop verfeinert. Nach einer abschließenden empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [22]) min. und max. Absorptionskorrekturfaktor 0.904 und 1.171 für 4, bzw. 0.947 und 1.082 für 5, konvergierte die Verfeinerungsrechnung bei Residualwerten von $R = 0.029$, $R_w = 0.029$ (4) und $R = 0.026$, $R_w = 0.029$ (5) für alle gemessenen Strukturparameter. Die relative Verschiebung Δ/σ im

Tabelle 5
Atomparameter für 4

Atom	x	y	z	B _{eq} ^a
TI(1)	0.5	0.29031(3)	0.25	1.94
TI(2)	0.0	0.10246(3)	0.25	2.10
O(1)	0.4713(11)	0.4394(7)	0.1653(3)	4.73
C(1)	0.3008(10)	0.1370(7)	0.2667(4)	1.83
C(2)	0.2361(13)	0.2065(9)	0.2978(5)	2.38
C(3)	0.1828(9)	0.2701(7)	0.2622(4)	1.93
C(4)	0.2146(12)	0.2382(9)	0.2089(5)	2.18
C(5)	0.2798(10)	0.1602(9)	0.2096(5)	2.10
C(11)	0.3446(13)	0.4477(11)	0.1396(5)	3.63
C(12)	0.3617(14)	0.4461(11)	0.0783(5)	4.14
C(13)	0.508(2)	0.4615(11)	0.0710(5)	5.63
C(14)	0.5644(12)	0.4205(15)	0.1236(7)	6.01
C(21)	0.2275(10)	0.2060(8)	0.3590(4)	2.20
C(22)	0.3311(13)	0.1760(9)	0.3917(5)	2.81
C(23)	0.3213(15)	0.1766(9)	0.4484(5)	3.64
C(24)	0.2054(16)	0.2065(9)	0.4736(5)	4.06
C(25)	0.0982(14)	0.2300(11)	0.4407(6)	4.35
C(26)	0.1096(12)	0.2343(8)	0.3847(5)	2.79
C(51)	0.3303(10)	0.0995(7)	0.1630(4)	2.07
C(52)	0.4019(11)	0.0196(8)	0.1711(5)	2.58
C(53)	0.4501(12)	-0.0350(10)	0.1278(5)	3.76
C(54)	0.4193(13)	-0.0070(10)	0.0755(6)	3.96
C(55)	0.3454(15)	0.0726(12)	0.0648(5)	4.63
C(56)	0.3010(12)	0.1262(11)	0.1085(5)	3.15

^a $B_{eq} = \frac{8}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

Tabelle 6
Atomparameter für 5

Atom	x	y	z	B _{eq}
Fe	0.19404(4)	0.0	0.12868(3)	1.77
C(1)	0.3779(3)	0.0438(4)	0.1528(2)	2.02
C(2)	0.3267(3)	0.1386(4)	0.0694(2)	2.00
C(3)	0.2363(4)	0.2468(5)	0.1024(3)	2.30
C(4)	0.2304(3)	0.2198(5)	0.2042(3)	2.34
C(5)	0.3193(3)	0.0959(5)	0.2371(2)	2.11
C(6)	0.1646(3)	-0.2527(5)	0.1058(3)	2.10
C(7)	0.1201(3)	-0.1620(5)	0.0199(2)	1.97
C(8)	0.0312(3)	-0.0439(5)	0.0492(3)	2.24
C(9)	0.0194(3)	-0.0662(5)	0.1505(3)	2.48
C(10)	0.1005(3)	-0.1981(5)	0.1869(2)	2.18
C(21)	0.3638(3)	0.1275(5)	-0.0312(2)	2.20
C(22)	0.4633(3)	0.0292(6)	-0.0521(3)	2.91
C(23)	0.4971(4)	0.0197(7)	-0.1469(3)	3.31
C(24)	0.4335(4)	0.1047(6)	-0.2228(3)	3.23
C(25)	0.3345(4)	0.2023(7)	-0.2034(3)	3.73
C(26)	0.2998(4)	0.2138(6)	-0.1085(3)	3.14
C(51)	0.3463(3)	0.0309(5)	0.3382(2)	2.34
C(52)	0.4527(3)	-0.0599(5)	0.3642(3)	2.95
C(53)	0.4772(4)	-0.1266(6)	0.4583(3)	3.41
C(54)	0.3972(4)	-0.1008(6)	0.5281(3)	3.60
C(55)	0.2922(4)	-0.0093(9)	0.5039(3)	3.53
C(56)	0.2666(4)	0.0573(5)	0.4103(3)	3.00
C(71)	0.1539(3)	-0.1878(5)	-0.0805(2)	2.16
C(72)	0.2533(4)	-0.2887(6)	-0.0984(3)	2.92
C(73)	0.2803(4)	-0.3206(7)	-0.1929(3)	3.69
C(74)	0.2094(4)	-0.2542(6)	-0.2722(3)	3.58
C(75)	0.1102(4)	-0.1539(6)	-0.2560(3)	3.50
C(76)	0.0836(4)	-0.1197(5)	-0.1613(3)	2.71
C(101)	0.1137(3)	-0.2687(5)	0.2865(2)	2.57
C(102)	0.2117(4)	-0.3699(6)	0.3190(3)	3.34
C(103)	0.2184(6)	-0.4443(7)	0.4111(3)	4.71
C(104)	0.1291(6)	-0.4184(7)	0.4727(3)	5.23
C(105)	0.0325(6)	-0.3134(9)	0.4426(3)	5.17
C(106)	0.0242(4)	-0.2415(7)	0.3505(3)	3.65

letzten Verfeinerungsschritt war in beiden Fällen ≤ 0.001 . Die max. und min. Restelektronendichte betrug 0.79, $-0.77 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ (4) bzw. 0.28, $-0.22 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ (5). Alle Datenreduktionen erfolgten mit Hilfe der SDP-Programmbibliothek [17], die Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem Programm SHELX-76 [21]. Die Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 2 zusammengefaßt; die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3 und 4, die Atompositionen und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnum-

mer CSD-58714, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 335, *Anisotrope Fluide*, Teilprojekt C1) und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg *Synthese und Strukturklärung niedermolekularer Verbindungen*) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] *Proc. Fourteenth Int. Liquid Crystal Conf., Pisa 1992*, G.W. Gray, E.T. Samulski (eds.) *Liquid Crystals*, 14, 1993 Nos. 1 to 6.
- [2] H. Schumann, H. Kucht, A. Kucht, A. Lentz, L. Esser und R. Weimann, *Z. Naturforsch.*, 48b (1993) 297.
- [3] H. Schumann, H. Kucht und A. Kucht, *Z. Naturforsch.*, 47b (1992) 1281.
- [4] H. Schumann, A. Lentz und R. Weimann, *Angew. Chem.* 106, (1994) 1827.
- [5] M.J. Heeg, C. Janiak, J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4259.
- [6] P.L. Pauson, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2187.
- [7] F.H. Köhler und G.E. Matsubayashi, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 329.
- [8] B.F. Hallam und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3030.
- [9] C.K. Johnson, *ORTEP II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1976.
- [10] S. Harvey, C.L. Raston, B.W. Shelton, A.H. White, M.F. Lappert und G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1978) C1.
- [11] H. Schumann, H. Kucht, A. Kucht, F.H. Görlitz und A. Dietrich, *Z. Naturforsch.*, 47b (1992) 1241.
- [12] H. Werner, H. Otto und H.J. Kraus, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C57.
- [13] H. Schumann, H. Kucht, A. Dietrich und L. Esser, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1811.
- [14] M.B. Freeman, L.G. Sneddon und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5194.
- [15] L. Drake und J. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1326.
- [16] C. Peppe, D.G. Tuck und L. Wictoria, *Organomet. Synth.*, 3 (1986) 477.
- [17] B.A. Frenz, *SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 5.0, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, 1988.
- [18] *XTL, Datenreduktionsprogramm*, Nicolet, Madison, USA, 1987.
- [19] D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- [20] G.M. Sheldrick, *SHELXS 86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- [21] G.M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.
- [22] N. Walker und D. Stewart, *DIFABS, Acta Crystallogr.*, A39 (1983) 158.