

## Die Kristallstruktur von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)titana( $\text{Ti}^{\text{IV}}$ )-cyclohexaselenan, $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$

The Crystal Structure of Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)titana( $\text{Ti}^{\text{IV}}$ )-cyclohexaselenane,  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50

Jörg Adel und Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **42b**, 931–933 (1987); eingegangen am 2. Februar 1987

Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)titana( $\text{Ti}^{\text{IV}}$ )-cyclohexaselenane, Synthesis, Crystal Structure

$\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  has been prepared by the reaction of trimethyltetradecylammonium-polyselenide with  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in ethanol solution and subsequent extraction of the dry residue with dichloromethane.  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  crystallizes in the space group  $P\bar{1}$  with two formula units in the unit cell (2559 observed, independent reflexions,  $R = 0.074$ ). The cell dimensions are  $a = 808.6$ ,  $b = 822.6$ ,  $c = 1190.7$  pm,  $\alpha = 96.28^\circ$ ,  $\beta = 106.06^\circ$ ,  $\gamma = 108.78^\circ$ . The structure consists of discrete  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  molecules with the  $\text{TiSe}_5$  ring in the chair conformation.

Angesichts des aktuellen Interesses an Organotitanverbindungen als Reagentien in der organischen Synthese [1] und im Hinblick auf Strukturdaten [2] fällt auf, daß bisher keine Strukturinformationen über Organotitankomplexe mit selenhaltigen Liganden bekannt sind [2], obwohl  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  bereits 1968 beschrieben wurde [3]. M. Schmidt und Mitarb. erhielten diese Verbindung durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{Se}$  auf  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in Gegenwart von Triethylamin und Sauerstoff bzw. durch Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{Se}_5$  in wäßrigem Aceton [3]. Die von den Autoren vorgeschlagene Sesselkonformation wird durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt (s. u.). Später wurde  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  auch aus  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und Lithiumpolyselenid in Tetrahydrofuran hergestellt [4].

Unser Interesse an Metallacycloselenanen steht in Zusammenhang mit der Synthese definierter langkettiger Polyselenide mit entsprechend langkettigen Gegenionen, über die wir soeben berichtet haben

[5]. Läßt man eine ethanolische Lösung von Trimethyl-tetradecylammoniumpolyselenid, die etwa der Zusammensetzung eines Hexaselenids entspricht [5], auf  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  bei Raumtemperatur einwirken, so entsteht  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  als braunes, feinteiliges Rohprodukt, aus dem durch Extraktion mit Dichlormethan violette, glänzende Kristallblättchen entstehen, die wir durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert haben.

Tab. I enthält die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung, Tab. II die Bindungsabstände und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten\*.  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung bildet diskrete Moleküle mit dem  $\text{TiSe}_5$ -Sechsering in der Sesselkonformation (Abb. 1). Die Molekülstruktur entspricht völlig dem analogen  $\text{Cp}_2\text{TiS}_5$ , von dem zwei monokline Modifikationen mit den Raumgruppen  $P2_1/n$  ( $Z = 4$ ) [6] und  $P2_1/c$  ( $Z = 8$ ) [7] bekannt sind. In diesen unterscheiden sich die  $\text{Cp}_2\text{TiS}_5$ -Moleküle nur sehr wenig voneinander. Im  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  ist der Öffnungswinkel der beiden  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienylringe (Diederwinkel) mit  $131,0^\circ$  etwas kleiner als im  $\text{Cp}_2\text{TiS}_5$ , bei dem er  $133,7^\circ$  [6] bzw.  $132,7^\circ$  [7] beträgt. Dagegen ist der Bindungswinkel  $\text{Se}(1)-\text{Ti}-\text{Se}(2)$  mit  $95,4^\circ$  fast genauso groß wie im  $\text{Cp}_2\text{TiS}_5$  ( $94,6^\circ$  [6] bzw.  $95,0^\circ$  [7]). Die  $\text{Se}-\text{Se}$ -Bindungslängen variieren nur in dem sehr engen Bereich von 233,8 bis 235,4 pm. Sie ent-

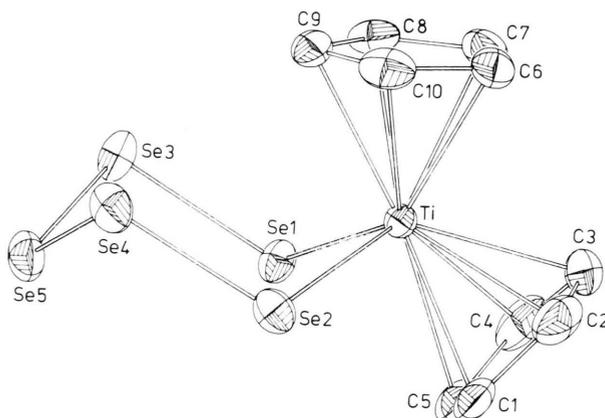


Abb. 1. Ansicht des  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$ -Moleküls. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $20^\circ\text{C}$ .

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52329, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Gitterkonstanten	$a = 808,6(4)$ ; $b = 822,6(4)$ ; $c = 1190,7(7)$ pm $\alpha = 96,28(3)^\circ$ ; $\beta = 106,06(3)^\circ$ ; $\gamma = 108,78(3)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED II
Strahlung	MoK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	20 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\theta$ 3–56°, $\omega$ -Scan
Zahl der gemessenen Reflexe	3737
Zahl der unabhängigen Reflexe	2559 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor Absorptionskorrektur, $\psi$ -scan $\mu(\text{MoK}\alpha) = 133,7 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden
Verfeinerung	alle Atome anisotrop außer H-Atome
Verwendete Rechenprogramme	[11, 12]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	International Tables (1974)
$R = \sum  F_o  -  F_c  / \sum  F_o $	7,4%

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$ .

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [Grad].

Ti–Se(1)	253,9(2)	Ti–Se(1)–Se(3)	108,7(1)
Ti–Se(2)	257,2(2)	Ti–Se(2)–Se(4)	108,5(1)
Se(1)–Se(3)	234,3(1)	Se(1)–Se(3)–Se(5)	100,0(1)
Se(2)–Se(4)	235,4(2)	Se(2)–Se(4)–Se(5)	101,3(1)
Se(3)–Se(5)	233,7(2)	Se(3)–Se(5)–Se(4)	105,5(1)
Se(4)–Se(5)	233,8(2)	Se(1)–Ti–Se(2)	95,4(1)
Ti–C(1)	239,1(9)	Se(1)–Ti–C(1)	103,0(3)
Ti–C(2)	236,9(12)	Se(1)–Ti–C(5)	74,0(3)
Ti–C(3)	234,4(13)	Se(1)–Ti–C(4)	78,1(4)
Ti–C(4)	237,3(13)	Se(1)–Ti–C(8)	81,9(3)
Ti–C(5)	240,5(10)	Se(1)–Ti–C(9)	92,9(3)
Ti–C(6)	238,3(9)	Se(1)–Ti–C(10)	126,9(3)
Ti–C(7)	236,5(8)	Se(2)–Ti–C(1)	71,5(3)
Ti–C(8)	237,8(9)	Se(2)–Ti–C(5)	90,1(3)
Ti–C(9)	238,9(10)	Se(2)–Ti–C(4)	123,3(3)
Ti–C(10)	237,4(11)	Se(2)–Ti–C(8)	122,4(3)
		Se(2)–Ti–C(9)	89,1(3)
		Se(2)–Ti–C(10)	82,8(3)

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$  [13]. U-Werte als  $10^{-4}$ -fache in  $\text{pm}^2 (\text{Å}^2)$ .

	x	y	z	U
Se(1)	0279(1)	4880(1)	1699(1)	0,0323(4)
Se(2)	−1922(2)	6080(1)	3919(1)	0,0378(5)
Se(3)	−2668(2)	3230(1)	0318(1)	0,0435(5)
Se(4)	5155(2)	4349(1)	2513(1)	0,0460(5)
Se(5)	5799(2)	2059(1)	1614(1)	0,0462(5)
Ti(1)	0185(2)	7661(2)	2792(1)	0,0232(6)
C(1)	2056(17)	7983(15)	4807(8)	0,0486(5)
C(2)	2345(22)	9663(16)	4577(10)	0,0606(6)
C(3)	3163(21)	9815(18)	3691(13)	0,0625(7)
C(4)	3411(18)	8247(19)	3395(11)	0,0608(6)
C(5)	2738(16)	7145(14)	4093(9)	0,0393(5)
C(6)	−0454(18)	10193(13)	2338(10)	0,0485(5)
C(7)	0252(17)	9613(14)	1472(10)	0,0427(5)
C(8)	−1009(16)	7976(14)	0799(8)	0,0396(5)
C(9)	−2502(16)	7514(14)	1241(9)	0,0447(4)
C(10)	−2112(19)	8898(17)	2192(11)	0,0432(6)

sprechen damit dem Se–Se-Abstand der beiden mittleren Selenatome im  $\text{S}_6^{2-}$ -Ion (235 pm [5]), während die peripheren Se–Se-Bindungslängen im  $\text{S}_6^{2-}$ -Ion mit 227 pm merklich kürzer sind [5]. Zu Vergleichen mit anderen Cyclometallaseleniden stehen nur wenige Beispiele zur Verfügung [8]. Im Anion des  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}_5)_2]$  liegen die  $\text{FeSe}_5$ -Ringe ebenfalls in Sesselkonformation vor [9]. Während die Se–Se-Abstände (im Mittel 233,7 pm) ganz ähnlich wie im  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  sind (im Mittel 234,3 pm), sind die Bindungswinkel  $\text{FeSeSe}$  ( $102,9^\circ$ ;  $97,4^\circ$  [9]) gegenüber den entsprechenden Bindungswinkeln  $\text{TiSeSe}$  ( $108,7^\circ$ ;  $108,5^\circ$ ) deutlich kleiner. Dies hängt sicher

mit dem sterischen Anspruch der Cyclopentadienylringe zusammen. Ein weiteres Beispiel eines Cyclo-metallaselenids ist der kationische Iridiumkomplex  $[\text{IrSe}_4(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]\text{Cl}$ , der einen  $\text{IrSe}_4$ -Fünfring enthält und dessen Se–Se-Abstände zwischen 225 und 234 pm liegen [10].

Die CC-Abstände und die CCC-Bindungswinkel der innerhalb der Meßgenauigkeit planaren Cyclopentadienylringe des  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  variieren nur sehr wenig. Die CC-Abstände betragen im Mittel 139,2 pm und liegen in den Grenzen von 137 bis 142 pm, die CCC-Bindungswinkel liegen im Mittel dicht bei  $108^\circ$  mit einer Streubreite von 107 bis  $110^\circ$ . Dies ent-

spricht den Verhältnissen bei zahlreichen anderen Cyclopentadienylderivaten des Titans [2].

### Experimenteller Teil

#### $(C_5H_5)_2TiSe_5$

0,88 g  $Na_2Se$  (7,07 mmol) (Ventron) werden zusammen mit 4,75 g Trimethyl-tetradecyl-ammoniumbromid in 40 ml Ethanol gelöst und 24 h gerührt. Man filtriert von NaBr ab und versetzt die Lösung mit 5,58 g grauen Selen (70,7 mmol) und mit 0,1 g Iod als Katalysator. Man rührt insgesamt 10 d und filtriert unumgesetztes Selen. Die Lösung entspricht etwa einem Hexaselenid [5]. Zu dieser Lö-

sung tropft man unter Rühren langsam eine Suspension von 1,5 g  $Cp_2TiCl_2$  (6,0 mmol) (Aldrich) und rührt den Ansatz weitere 3 d. Der dunkelbraune Niederschlag wird filtriert, mit Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man extrahiert im Soxhlett mittels  $CH_2Cl_2$ ; Verdampfen des Lösungsmittels führt zu violetten Kristallblättchen (Ausbeute 50%, bezogen auf  $Cp_2TiCl_2$ ).

#### $C_{10}H_{10}TiSe_5$ (572,9)

Ber. C 20,96 H 1,76,

Gef. C 20,20 H 1,77.

Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit großzügig mit Sachmitteln.

- 
- [1] M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo (1986).
- [2] D. Cozak und M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* **74**, 53 (1986).
- [3] H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, *Chem. Ber.* **101**, 272 (1968).
- [4] A. Shaver und J. M. McCall, *Organometallics* **3**, 1823 (1984).
- [5] F. Weller, J. Adel und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] E. F. Epstein und I. Bernal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 410; E. F. Epstein, I. Bernal und H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **26**, 229 (1971).
- [7] E. G. Muller, J. L. Petersen und L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **111**, 91 (1976).
- [8] I. Haiduc und I. Silaghi-Dumitrescu, *Coord. Chem. Rev.* **74**, 127 (1986).
- [9] H. Strasdeit, B. Krebs und G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **89**, L11 (1984).
- [10] A. P. Ginsberg, J. H. Osborne und C. R. Sprinkle, *Inorg. Chem.* **22**, 1781 (1983).
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (1976).
- [12] C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory (1964).
- [13] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).