

# Zur Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ und $[\text{CpTiCl}_3]$ mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) Die Kristallstrukturen von $[\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{S}_2\text{Cl}]$ , $[\text{Cp}_4\text{Ti}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]$ , $[\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{Se}_2\text{Cl}]$ und $[\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Se}_7\text{O}]$

Reaction of  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  and  $[\text{CpTiCl}_3]$  with  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ )

The Crystal Structures of  $[\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{S}_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{Se}_2\text{Cl}]$  and  $[\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Se}_7\text{O}]$

Paul G. Maué und Dieter Fenske\*

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

Z. Naturforsch. **43b**, 1213–1218 (1988); eingegangen am 11. Mai 1988

X-Ray, Crystal Structure, Dinuclear Ti–S and Ti–Se Complexes, Tetranuclear Ti Cluster

The reaction of  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  with  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  leads to dinuclear Ti complexes. In  $[\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{S}_2\text{Cl}]$  (**1**) and  $[\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{Se}_2\text{Cl}]$  (**3**) two  $\mu_2$ -S(Se) ligands bridge the  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  and  $\text{CpTiCl}$  units, respectively in contrast to these,  $[\text{Cp}_4\text{Ti}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]$  (**2**) contains a  $\mu_2$ - $\eta^1$ -S<sub>2</sub> bridge connecting two  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  fragments. A similar reaction of  $[\text{CpTiCl}_3]$  with  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  leads to the tetranuclear cluster  $[\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Se}_7\text{O}]$  (**4**). **4** consists of a Ti<sub>4</sub>-tetrahedron which encloses an oxygen atom.

## Einleitung

Mehrkernige chalkogenverbrückte Titan Komplexe wurden bisher auf verschiedenen Wegen dargestellt [1]. Beispielsweise erhielt man durch thermischen Abbau von  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{TiS}_5]$  die zweikernigen Verbindungen  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{TiS}_2]_2$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{TiS}_3]_2$  [2, 3]. Eine weitere Darstellungsmethode ist die Reaktion von Cp-Derivaten der Titanhalogenide mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder Alkalisulfiden [4].

Kürzlich konnten wir zeigen, daß Phosphankomplexe bzw. Allylderivate der Übergangsmetallhalogenide wie z.B.  $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ),  $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}]$  und  $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2$  mit  $\text{PhE}'(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E}' = \text{P}, \text{As}$ ) oder  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) unter Bildung von Clustern reagieren [5].

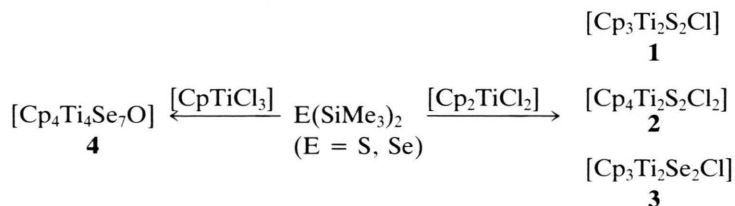
Wir haben nun untersucht, ob auch Cp-Verbindungen der Titanhalogenide mit  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  mehrkernige Komplexe bilden.

## Ergebnisse

Bei der Diffusion einer THF-Lösung von  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) in eine THF-Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  entstehen die kristallinen Verbindungen **1–3**. Bei der Umsetzung von  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $[\text{CpTiCl}_3]$  erhält man ein Gemisch, aus dem nach Extraktion mit  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  das kristalline **4** isoliert werden kann.

Die IR-Spektren von **1–4** sind oberhalb von  $900 \text{ cm}^{-1}$  nahezu identisch. Dagegen findet man im Bereich unterhalb  $900 \text{ cm}^{-1}$  Schwingungen bei: **1**: 830 (m), 815 (st), 800 (st), 445 (m), 410 (m), 390 (m), 370 (m); **2**: 815 (st), 480 (m), 445 (m); **3**: 830 (m), 815 (st), 800 (st), 405 (m), 395 (m), 355 (m), 345 (m); **4**: 820 (st), 810 (st)  $\text{cm}^{-1}$ .

Im Massenspektrum von **4** erkennt man das Molekulation (1021,36) mit der für  $[\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Se}_7\text{O}]$  zu erwartenden Isotopenverteilung. Daneben tritt eine weite-



\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Fenske.

re Masse bei 1037 auf, die nach der Isotopenverteilung als  $[\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Se}_7\text{O}_2]$  identifiziert werden konnte. Über eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung wurde erst kürzlich von Rheingold berichtet [4].

**Kristallstrukturen von 1, 2, 3 und 4**

Abb. 1 gibt die Molekülstrukturen von **2**, **3** und **4** wieder. Auf eine Darstellung des zu **3** isostrukturellen **1** wird verzichtet. Tab. I enthält die kristallographischen Daten von **1–4** und in Tab. II und Tab. III werden die Ortskoordinaten und wichtigsten Bindungsparameter angegeben\*.

Nach der Strukturanalyse besteht **2** aus zwei  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$ -Gruppen, die durch eine  $\mu\text{-S}_2$ -Gruppe verbunden werden. Der Abstand  $\text{S1–S2}$  liegt dabei mit 208,3(7) pm im Bereich der Werte, die auch in anderen  $\text{S}_2$ -Komplexen mit  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden gefunden wurden [2]. Die übrigen Bindungsabstände (Tab. III) weisen keine Besonderheiten auf. In den zweikernigen Komplexen **1** und **3** (**1**: E = S; **3**: E = Se) wird dagegen eine  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Gruppe durch zwei  $\mu_2\text{-E}$ -Liganden mit einer  $\text{CpTiCl}$ -Gruppe verknüpft. Die Bin-

dungsparameter sind in den  $\text{Ti}_2\text{E}_2$ -Vierringen von **1** und **3** unterschiedlich. Zunächst findet man, daß die Bindungslängen von E zum Ti-Atom der  $\text{TiCp}_2$ -Gruppe (Ti2) etwa 20 pm länger sind (**1**:  $\text{Ti2–S}$ : 242,5–243,5(1); **3**:  $\text{Ti2–Se}$ : 258,5–259,2(2)) als die Abstände von E zu dem Ti-Atom der  $\text{TiCpCl}$ -Gruppe (**1**:  $\text{Ti1–S}$ : 222,6–223,4(1); **3**:  $\text{Ti1–Se}$ : 236,9–237,4(2)). Auch die Bindungswinkel  $\text{E–Ti1–E}$  sind in **1** und **3** jeweils  $10^\circ$  größer (**1**:  $\text{S1–Ti1–S2}$ : 96,6(1); **3**:  $\text{Se1–Ti1–Se2}$ : 98,0(1)) als die Winkel  $\text{E–Ti2–E}$  (**1**:  $\text{S1–Ti2–S2}$ : 86,5(1); **3**:  $\text{Se1–Ti2–Se2}$ : 87,5(1)). Demgegenüber sind die Winkel an den Brückenatomen (S, Se) mit 88,1(1) (**1**) bzw. 86,3(1)° (**3**) nahezu identisch.

Dies ist erstaunlich, da z. B. bei Komplexen mit  $\text{M}_2\text{P}_2$ -Vierringen (ohne Metall–Metallbindung) der Bindungswinkel am Metall zwischen  $75\text{–}80^\circ$  und am P-Brückenatom  $100\text{–}105^\circ$  beträgt [6]. Die gleiche Beobachtung hat man auch im  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  gemacht, einer Verbindung mit einem  $\text{Ti}_2\text{Cl}_2$ -Ring. Hier liegen die entsprechenden Werte bei  $78,2\text{–}78,6^\circ$  ( $\text{Cl–Ti–Cl}$ ) bzw.  $101,2\text{–}101,8^\circ$  ( $\text{Ti–Cl–Ti}$ ) [7]. In **1** liegt ein (im Rahmen der Standardabweichungen) ebener  $\text{Ti}_2\text{S}_2$ -Ring vor, während der  $\text{Ti}_2\text{Se}_2$ -Ring in **3** eine „Butterflystruktur“ besitzt. Der Diederwinkel

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53165, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristallographische Daten zu **1**, **2**, **3** und **4**.

Formel	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClS}_2\text{Ti}_2$ ( <b>1</b> )	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Ti}_2$ ( <b>2</b> )	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClSe}_2\text{Ti}_2$ ( <b>3</b> )	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{OSe}_7\text{Ti}_4$ ( <b>4</b> )
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$	Pbca	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{Pna}2_1$
Zahl der Formeleinheiten	4	8	4	4
Meßtemperatur [K]	293	178	293	293
Gitterkonstanten [pm] [°]	$a = 786,5(5)$ $b = 1425,3(4)$ $c = 1410,4(7)$ $\alpha = 90,0$ $\beta = 102,19(5)$ $\gamma = 90,0$	$a = 1329,6(5)$ $b = 1384,0(7)$ $c = 2181,1(3)$ $\alpha = 90,0$ $\beta = 90,0$ $\gamma = 90,0$	$a = 805,9(9)$ $b = 1459,3(4)$ $c = 1405,4(1)$ $\alpha = 90,0$ $\beta = 102,77(6)$ $\gamma = 90,0$	$a = 1938,7(7)$ $b = 1046,6(6)$ $c = 1315,7(6)$ $\alpha = 90,0$ $\beta = 90,0$ $\gamma = 90,0$
Zellvolumen [ $\cdot 10^6$ pm <sup>3</sup> ]	1543,7	4013,0	1612,2	2669,61
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,68	1,62	1,99	2,54
Datensammlung	4-Kreisdiffraktometer Siemens AED II, $\text{Mo}(\text{K}_\alpha)$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Omega-Scan			
Meßbereich [°]	3–58	3–54	3–56	3–52
Zahl der gemessenen Reflexe	4604	5325	3524	6515
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3206	1922	2188	2703
Zahl der Parameter	241	235	227	183
Absorptionskorrektur	empirisch			
$\mu_{\text{Mo}(\text{K}_\alpha)}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	28,1	12,12	55,83	105,94
Atomformfaktoren	neutrale Atome			
Verfeinerung	Ti, S, Cl und C anisotrop H isotrop	Ti, S, Cl und C anisotrop	Ti, Se, Cl und C anisotrop H-Lagen berechnet	Ti und Se anisotrop
R-Wert	0,0486	0,0808	0,0584	0,0608
$R_w$	0,0455	0,0808	0,0584	0,0608
Verwendete Programme	SHELX76 und SHELXS86			

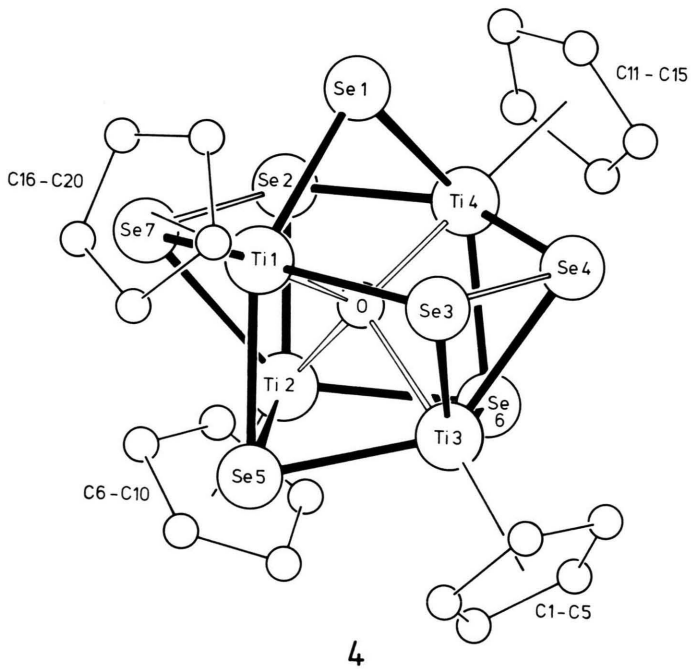
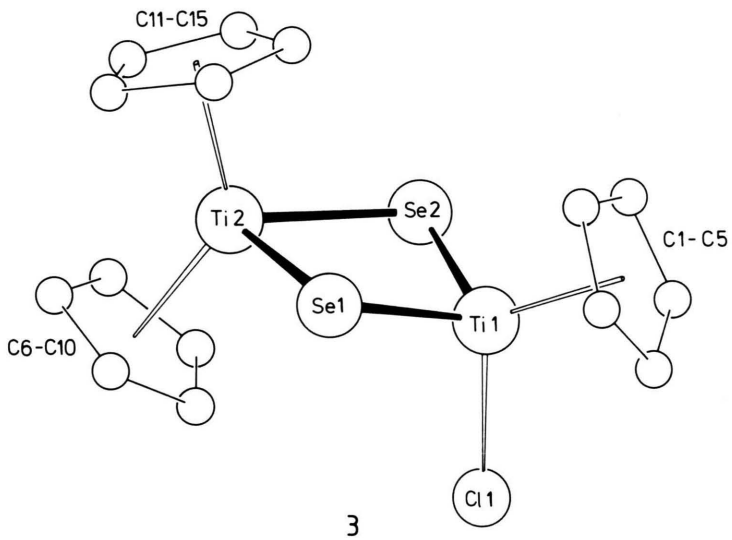
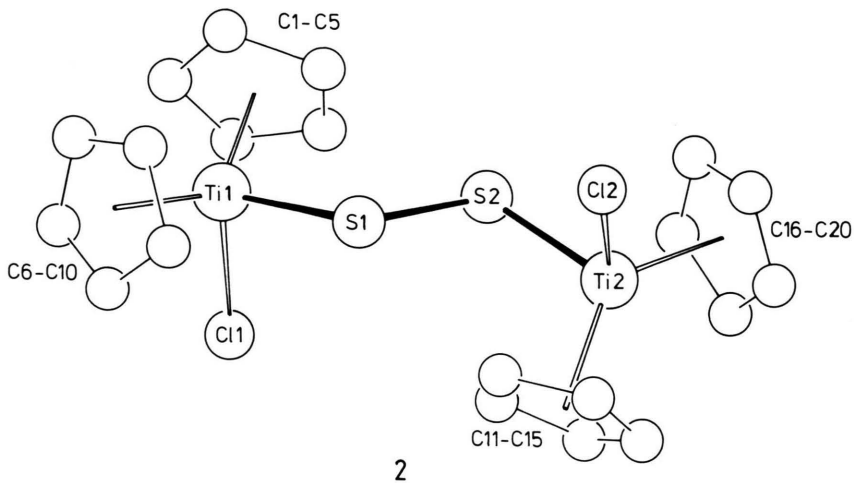


Abb. 1. Molekülstrukturen von 2, 3 und 4.

Tab. II. Ortskoordinaten ( $\times 10^4$ ) und  $U_{\text{eq}}$ -Werte von **1**, **2**, **3** und **4** ( $U_{\text{eq}} = (U_{11} \cdot U_{22} \cdot U_{33})^{1/3}$ ).

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
<b>1</b>				
Ti1	1126(1)	1115(0)	2758(0)	0,026(1)
Ti2	4098(1)	2728(0)	3204(0)	0,028(1)
S1	1380(1)	2682(1)	3446(1)	0,033(1)
S2	4199(1)	1247(1)	2720(1)	0,040(1)
Cl1	3901(1)	3581(1)	1789(1)	0,052(1)
C1	709(6)	862(3)	4368(3)	0,053(2)
C2	-514(6)	361(3)	3737(3)	0,053(2)
C3	333(6)	-331(3)	3326(3)	0,048(2)
C4	2100(6)	-234(3)	3700(3)	0,057(2)
C5	2305(6)	513(3)	4351(3)	0,050(2)
C6	-153(6)	394(3)	1279(3)	0,055(3)
C7	869(6)	1079(5)	1050(3)	0,058(3)
C8	217(8)	1937(4)	1268(3)	0,060(3)
C9	-1232(6)	1757(4)	1615(4)	0,065(3)
C10	-1470(6)	816(5)	1620(3)	0,059(3)
C11	4950(6)	3787(3)	4511(3)	0,059(3)
C12	6075(10)	3903(5)	3921(5)	0,080(4)
C13	6986(6)	3086(8)	3902(6)	0,070(4)
C14	6366(8)	2467(4)	4539(4)	0,071(3)
C15	5130(6)	2925(4)	4886(3)	0,059(3)
<b>2</b>				
Ti1	2259(3)	2111(2)	1073(2)	0,020(2)
Ti2	2746(2)	-69(2)	3369(1)	0,017(2)
S1	2088(4)	1661(4)	2139(2)	0,035(3)
S2	3264(4)	816(4)	2474(3)	0,033(3)
Cl1	1700(4)	608(4)	657(3)	0,033(3)
Cl2	2586(5)	1331(4)	4004(2)	0,040(3)
C1	3634(17)	1650(27)	439(13)	0,027(18)
C2	3536(17)	2655(20)	388(13)	0,039(15)
C3	3745(15)	3070(17)	992(13)	0,031(15)
C4	3966(13)	2223(15)	1400(11)	0,006(12)
C5	3912(13)	1412(13)	1048(11)	0,020(11)
C6	1087(16)	2915(15)	419(11)	0,029(12)
C7	1614(17)	3642(18)	704(15)	0,039(16)
C8	1438(21)	3555(19)	1363(13)	0,052(17)
C9	710(21)	2782(23)	1480(13)	0,058(18)
C10	505(17)	2437(15)	868(13)	0,028(14)
C11	1005(17)	265(13)	3165(9)	0,027(11)
C12	1081(18)	-252(16)	3746(12)	0,038(14)
C13	1456(15)	-1228(16)	3608(16)	0,006(15)
C14	1635(17)	-1287(21)	2972(11)	0,038(15)
C15	1340(15)	-384(18)	2713(9)	0,024(12)
C16	4572(15)	-48(16)	3473(11)	0,031(12)
C17	4273(13)	-829(15)	3070(9)	0,019(10)
C18	3694(15)	-1534(15)	3429(11)	0,028(12)
C19	3644(16)	-1150(18)	4027(11)	0,035(13)
C20	4129(15)	-234(13)	4054(10)	0,025(11)
<b>3</b>				
Ti1	4186(2)	2254(1)	3237(1)	0,029(1)
Ti2	1174(2)	3924(1)	2773(1)	0,028(1)
Se1	1435(1)	2320(1)	3573(1)	0,036(1)
Se2	4384(1)	3808(1)	2773(1)	0,041(1)
Cl1	3849(4)	1449(2)	1785(2)	0,055(2)
C1	5310(25)	2087(13)	4924(11)	0,070(11)
C2	6554(35)	2444(13)	4491(22)	0,087(17)
C3	6960(20)	1796(24)	3888(17)	0,082(16)
C4	6012(24)	1037(13)	3922(12)	0,072(11)
C5	5096(24)	1251(15)	4563(15)	0,079(13)
C6	-1126(23)	3273(13)	1640(11)	0,066(11)
C7	-1374(22)	4171(16)	1591(12)	0,072(12)

Tab. II. (Fortsetzung).

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
C8	-46(29)	4556(13)	1260(11)	0,061(11)
C9	982(22)	3871(18)	1058(10)	0,063(11)
C10	268(27)	3071(13)	1300(12)	0,072(11)
C11	2142(23)	5248(9)	3695(12)	0,056(9)
C12	407(22)	5347(10)	3304(10)	0,057(9)
C13	-532(18)	4705(10)	3702(11)	0,061(9)
C14	728(22)	4220(10)	4365(9)	0,058(9)
C15	2318(19)	4536(9)	4373(10)	0,052(8)
<b>4</b>				
Se1	2321(1)	1766(2)	0(0)	0,035(1)
Se2	3463(2)	1008(4)	-1996(5)	0,049(2)
Se3	2574(2)	-479(4)	2006(5)	0,037(2)
Se4	3471(1)	985(3)	1993(5)	0,025(1)
Se5	1930(1)	2179(1)	5021(6)	0,032(1)
Se6	4662(1)	-263(2)	2(6)	0,030(1)
Se7	2564(2)	-484(3)	8021(5)	0,035(2)
Ti1	2265(1)	-650(3)	12(6)	0,030(1)
Ti2	3730(3)	-1240(6)	-1160(6)	0,031(3)
Ti3	3732(3)	-1305(6)	1205(5)	0,022(2)
Ti4	3621(1)	1511(2)	39(6)	0,028(1)
O1	3282(5)	-287(9)	-67(15)	0,017(5)
C1	5169(13)	2010(27)	-3163(21)	0,000(4)
C2	5715(35)	1391(73)	-2149(52)	0,047(17)
C3	6323(33)	2398(68)	-2189(50)	0,062(15)
C4	6199(21)	3338(39)	-3012(37)	0,021(8)
C5	5655(42)	3097(81)	-3322(62)	0,051(22)
C1A	4719(16)	-1688(33)	2299(27)	0,014(6)
C2A	4171(29)	-1722(52)	2964(40)	0,032(11)
C3A	3813(18)	-3069(33)	2376(31)	0,013(6)
C4A	4153(34)	-3324(58)	1706(47)	0,040(14)
C5A	4545(30)	-3229(61)	1268(51)	0,058(16)
C6	5461(23)	1216(50)	2354(37)	0,029(11)
C7	6136(13)	2344(33)	2251(22)	0,000(5)
C8	6031(18)	3336(33)	3034(27)	0,010(6)
C9	5310(17)	2517(37)	3458(27)	0,015(6)
C10	5284(20)	2225(42)	3018(35)	0,023(8)
C6A	3855(27)	-1931(51)	-2963(41)	0,038(11)
C7A	3694(31)	-2764(55)	-2572(43)	0,036(12)
C8A	4472(17)	-3059(35)	-1506(27)	0,004(6)
C9A	4992(54)	-2007(104)	-1643(85)	0,126(41)
C10A	4475(16)	-1601(30)	-2573(22)	0,000(5)
C11	3447(26)	3782(51)	-635(43)	0,037(12)
C12	4342(16)	3093(30)	-745(26)	0,000(5)
C13	4687(18)	2773(34)	-100(41)	0,021(8)
C14	4083(17)	3225(29)	943(23)	0,005(5)
C15	3598(22)	3679(44)	590(33)	0,013(7)
C11A	3767(26)	3610(46)	-691(40)	0,031(10)
C12A	4287(34)	3015(58)	8898(52)	0,054(16)
C13A	4564(23)	2934(44)	283(42)	0,033(11)
C14A	3662(19)	3750(35)	-328(24)	0,010(7)
C15A	4308(43)	3288(72)	818(62)	0,053(21)
C16	3882(12)	4444(29)	5598(22)	0,000(4)
C17	3940(20)	4901(41)	4432(34)	0,024(8)
C18	3729(29)	3620(62)	3888(47)	0,049(14)
C19	3694(23)	3046(47)	5460(44)	0,033(10)
C20	3759(19)	3828(47)	5897(30)	0,016(7)
C16A	1131(31)	-641(68)	1009(55)	0,058(17)
C17A	1036(15)	-260(32)	-200(25)	0,016(7)
C18A	1429(18)	-2346(33)	-199(27)	0,019(8)
C19A	1485(23)	-2268(47)	-573(40)	0,030(10)
C20A	1324(13)	-1745(36)	832(27)	0,006(5)

Tab. III. Wichtigste Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°).

<b>1</b>					
Ti1-S1	222,6(1)	Ti1-S2	223,4(1)	Ti2-S1	243,5(1)
Ti2-S2	242,5(1)	Ti1-Cl	231,4(17)		
Ti1-C	233-240(1)	C-C	133-141(1)	Ti1...Ti2	324,4(1)
Ti-S-Ti	88,1(0)	S-Ti2-S	86,5(0)	S-Ti1-S	96,6(0)
<b>2</b>					
Ti1-S1	239,4(5)	S1-S2	208,3(7)	Ti1-Cl1	236,1(5)
Ti2-Cl2	239,4(5)	Ti-C	233-240(1)	C-C	135-144(1)
Ti1-S1-S2	115,0(3)	Ti2-S2-S1	111,6(3)		
<b>3</b>					
Ti1-Se2	237,4(2)	Ti1-Se1	236,9(2)	Ti2-Se1	258,5(2)
Ti2-Se2	259,2(2)	Ti1-Cl	231,8(3)	Ti1-C	232-240(1)
C-C	132-140(17)	Ti1...Ti2	339,9(2)		
Ti1-Se1-Ti2	86,3(1)	Se-Ti1-Se	98,0(1)	Se-Ti2-Se	87,5(1)
<b>4</b>					
Ti1-Se1	253,1(3)	Ti1-Se3	269,6(9)	Ti1-Se5	275,6(8)
Ti1-Se7	268,9(9)	Ti2-Se2	264,8(8)	Ti2-Se5	260,6(7)
Ti2-Se6	257,8(7)	Ti2-Se7	262,6(7)	Ti3-Se3	262,8(6)
Ti3-Se4	266,1(6)	Ti3-Se5	256,8(6)	Ti3-Se6	263,4(6)
Ti4-Se1	253,5(3)	Ti4-Se2	274,6(9)	Ti4-Se4	264,6(8)
Ti4-Se6	274,3(3)				
Ti1-C	239-242(1)	Ti2-C	238-249(1)		
Ti3-C	235-250(1)	Ti4-C	238-252(1)		
Se4-Se3	231,8(5)	Se2-Se7	234,1(5)		
O-Ti1	201,0(10)	O-Ti2	195,4(17)		
O-Ti3	216,8(17)	O-Ti4	199,8(10)		
Ti...Ti	311,4-346,4(4)				

zwischen den aus den Atomen Ti2, Se2, Se1 und Ti1, Se1, Se2 gebildeten Ebenen beträgt 14,6°.

**4** besteht aus einem verzerrten Tetraeder von vier Ti-Atomen (Ti...Ti: 311,4-346,4(4)), in dessen Zentrum ein O-Atom liegt. Dabei sind die Ti-O-Abstände mit 194,4-216,8(17) pm nicht identisch. Jedes Ti ist an eine fehlgeordnete η<sup>5</sup>-Cp-Gruppe gebunden und zusätzlich werden die Metallatome von einem μ<sub>2</sub>-Se-(Se1, Ti-Se: 253,1-253,5(3) pm), zwei μ<sub>3</sub>-Se-(Se5-Se6, Ti-Se5: 257-276, Ti-Se6: 257,8-274,3(3)) und zwei Se<sub>2</sub>-Liganden, die drei Ti-Atome verbrücken (Se2, Se7; Se3, Se4; Ti-Se2: 264,8-274,6(5), Ti-Se7: 262,6-268,9(6), Ti-Se4: 264,6-266,1(6), Ti-Se3: 262,8-269,6(7) pm), koordiniert. Der Se-Se-Abstand beträgt in den Se<sub>2</sub>-Brücken 234,4(5) pm. Damit ordnet sich dieser Wert in den Rahmen der bereits untersuchten Komplexe mit Se<sub>2</sub>-Liganden ein [8].

Neulich berichteten Rheingold *et al.* über die Synthese und Strukturaufklärung einer Verbindung der Zusammensetzung [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>S<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]. In diesem Komplex liegt ebenso wie in **4** ein O-Atom innerhalb eines Ti<sub>4</sub>-Tetraeders [4].

In **4** und im [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>S<sub>8</sub>O<sub>2</sub>] sind die Ti-O-Bindungsängen deutlich länger als die Abstände, die z.B. in Verbindungen mit μ<sub>2</sub>-O-Brückenliganden gefunden wurden [9].

Geht man davon aus, daß in **1-4** Cp<sup>1-</sup>-, E<sup>2-</sup>-, Cl<sup>1-</sup>- und E<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden vorliegen, so erhält Ti in allen Komplexen die formale Oxidationszahl 4+. In Übereinstimmung damit sind **1-4** diamagnetisch.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Schutzgas (Argon). THF und Heptan wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet; Dichlorethan über Molekularsieb (300 pm).

#### Darstellung von **1** und **2**

1,5 g (6 mmol) [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] werden in 50 ml THF suspendiert; in diese Lösung taucht eine Glasfritte (G4) ein, die mit einer Lösung von 1,4 ml (6 mmol) S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 10 ml THF gefüllt ist. Nach wenigen Tagen bildet sich an der Fritte ein Gemisch von Kristallen von **1** und **2**. Die isolierte Gesamtausbeute beträgt 800 mg **1** und **2**.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClS}_2\text{Ti}_2$  (**1**) (390,66)

Ber. C 46,12 H 3,87 Ti 24,52,  
Gef. C 45,97 H 3,72 Ti 24,40.

 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Ti}_2$  (**2**) (491,21)

Ber. C 48,90 H 4,10 Ti 19,50,  
Gef. C 48,69 H 4,02 Ti 19,49.

*Darstellung von 3*

1 g (4 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  werden in 80 ml THF gelöst. Wie oben beschrieben läßt man 0,95 ml (4 mmol)  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  (in 10 ml THF) eindiffundieren. Die ausgefallenen Kristalle erweisen sich als analysenreines **3**.

 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClSe}_2\text{Ti}_2$  (**3**) (484,46)

Ber. C 37,19 H 3,12 Ti 19,77,  
Gef. C 36,94 H 3,01 Ti 19,54.

*Darstellung von 4*

Zu einer Lösung von 3,1 g (14 mmol)  $[\text{CpTiCl}_3]$  in 30 ml THF werden unter Rühren 6,8 ml (28 mmol)  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  zugetropft. Dabei verfärbt sich die Lösung von gelb nach rot. Der kristalline Rückstand wird nach 1 d abfiltriert. Kristalle von **4** erhält man durch Auflösen des Rückstandes in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  und anschließende Überschichtung mit Heptan. Dabei scheiden sich an der Phasengrenze Kristalle von **4** ab.

 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{OSE}_7\text{Ti}_4$  (**4**) (1020,70)

Ber. C 23,53 H 1,98 Ti 18,77,  
Gef. C 23,41 H 1,72 Ti 18,67.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] F. Bottomley, G. O. Egharevba und P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4353 (1985); J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell und K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5829 (1977).
- [2] C. M. Bolinger, J. E. Hoots und T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1**, 223 (1982).
- [3] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss und S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5629 (1981).
- [4] G. A. Zank, C. A. Jones, T. B. Rauchfuss und A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **25**, 1886 (1986).
- [5] D. Fenske, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34**, 432 (1986); D. Fenske, J. Hachgenei und J. Ohmer, *Angew. Chem.* **97**, 684 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 706 (1985); D. Fenske, J. Ohmer und J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **97**, 993 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 993 (1985); D. Fenske und J. Ohmer, *Angew. Chem.* **99**, 155 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 148 (1987); D. Fenske, A. Hollnagel und K. Merzweiler, *Z. Naturforsch.* **43b**, 634 (1988); D. Fenske, A. Hollnagel und K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **100**, 978 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 965 (1988); D. Fenske, J. Meyer und K. Merzweiler, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1207 (1987); D. Fenske, P. Maué und K. Merzweiler, *Z. Naturforsch.* **42b**, 928 (1987); D. Fenske, J. Ohmer und K. Merzweiler, *Z. Naturforsch.* **42b**, 803 (1987).
- [6] R. Payne, J. Hachgenei, G. Fritz und D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1535 (1986); B. Deppisch, H. Schäfer, D. Binder und W. Leske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519**, 53 (1984); A. J. Carty, F. Hartstock und N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **21**, 1349 (1982); R. A. Jones, T. C. Wright, J. L. Atwood und W. E. Hunter, *Organometallics* **2**, 470 (1983).
- [7] L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **110**, 291 (1976); R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly und G. Stucky, *Inorg. Chem.* **16**, 1645 (1977).
- [8] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss und A. L. Rheingold, *Organometallics* **1**, 1551 (1982); D. Fenske und P. G. Maué, unveröffentlichte Arbeiten.
- [9] B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H. G. Alt, L. B. Kool und M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **314**, 105 (1986); U. Thewalt und D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.* **127**, 169 (1977).