

## Die Kristallstruktur von Tris-cyclooctatetraen-dititan

VON HINRICH DIERKS UND HANS DIETRICH

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4, Deutschland

(Eingegangen am 10. Juni 1967)

The crystal structure of triscyclooctatetraen-dititanium has been determined from X-ray diffraction data. The space group is  $Fdd2 (C_{2v}^9)$  and the cell data are  $a=14.41$ ,  $b=35.99$ ,  $c=7.25$  Å;  $V=3760$  Å<sup>3</sup>;  $Z=8$ . The complex molecule has a double sandwich structure with a twofold polar axis across the central boat-shaped ring. The two outer rings are regular octagons whose planes are slightly inclined towards the axis of the molecule.

### Experimente

Der von Breil & Wilke (1966a, b) entdeckte  $\pi$ -Komplex kristallisiert in dünnen gelben Blättchen. Wegen der Luftempfindlichkeit der Substanz wurde der für die Röntgenuntersuchungen verwendete Kristall unter Inertgas in eine Glaskapillare eingeschlossen.

Die Abmessungen der rhombischen Elementarzelle wurden aus einer Weissenbergaufnahme der Reflexe ( $hk0$ ) und einer Drehkristallaufnahme (Drehachse  $[001]$ ) bestimmt, die beide mit NaCl-Pulverlinien geeicht waren. Es ergaben sich  $a=14,41$ ;  $b=35,99$ ;  $c=7,25$  Å;  $V=3760$  Å<sup>3</sup>. Für acht Moleküle pro Zelle erhält man damit eine Röntgendichte  $D_{R0} = 1,448$  g.cm<sup>-3</sup>.

Für die Intensitätsmessungen und zur Raumgruppenbestimmung wurden nach dem Äquiinklinations-Weissenberg-Verfahren mit gefilterter Cu  $K\alpha$ -Strahlung Multifilmaufnahmen der Ebenen ( $hk0$ ) bis ( $hk6$ ) hergestellt. Die systematischen Auslöschungen zeigten die Raumgruppe  $Fdd2 (C_{2v}^9)$  an. Die allgemeine Punktlage dieser Raumgruppe ist 16-zählig und es gibt nur eine einzige 8-zählige spezielle Lage. Deren Punktsymmetrie 2 muss somit auch dem Molekül zukommen.

Die Reflexintensitäten von 994 unabhängigen Reflexen wurden durch visuellen Vergleich mit empirischen Skalen gemessen. Der Einfluss der Absorption ist wegen der Blättchengestalt (senkrecht  $[010]$ ) des Kristalls und wegen des grossen Absorptionskoeffizienten  $\mu/\rho = 77,5$  cm<sup>-1</sup> beträchtlich und macht sich auf den Filmen deutlich durch das Auftreten heller Streifen bemerkbar. Daher korrigierten wir die Messwerte zunächst mit einem speziell für den vorliegenden Fall geschriebenen Programm und brachten gegen Ende der Strukturverfeinerung mit dem inzwischen fertiggestellten Programm ABEX (Dietrich & Dierks, 1967) eine exaktere Korrektur an.

### Strukturbestimmung

Wie im vorigen Abschnitt schon erwähnt wurde, liegt das Komplex-Molekül auf einer zweizähligen Achse. Die asymmetrische Einheit der Struktur umfasst daher nur eine Molekülhälfte. Die Lage des Titanatoms wurde der dreidimensionalen Pattersonsynthese entnom-

men. Dadurch waren die Phasen so weit festgelegt, dass in einer ersten Fouriersynthese der äussere Cyclooctatetraen-Ring [C(1) bis C(8)] sichtbar wurde. Die nächste Fouriersynthese ergab die restlichen vier Kohlenstofflagen [Hälfte des mittleren Cyclooctatetraen-Ringes, C(9) bis C(12)].

Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte zunächst mit Fourier-, dann mit einer Reihe von Differenzsynthesen, wobei die Wasserstoffatome nach stereochemischen Gesichtspunkten eingesetzt wurden.

Die Temperaturparameter wurden mit unserem Programm 5FLS, einer Modifikation des Kleinste-Quadrate-Verfeinerungsprogramms ORFLS von Busing & Levy, bestimmt. Dabei musste ein Dämpfungsfaktor eingeführt werden, um die Auswirkungen der Wechselwirkung einiger Schwingungsparameter mit den gleichzeitig verfeinerten Skalierungsfaktoren der Schichtlinien ( $hk0$ ) bis ( $hk6$ ), die wir nicht durch zusätzliche Messungen korreliert haben, auf die Verfeinerung zurückzudrängen.

Der Fehlerindex betrug schliesslich  $R=7,7\%$ .

Die meisten Berechnungen wurden mit dem Programmsystem X-ray 63 (I.U.Cr., 1966) im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, ausgeführt.

### Ergebnisse

Die berechneten Strukturamplituden sind den Messwerten in Tabelle 1 zum Vergleich gegenübergestellt. In Tabelle 2 sind die Atomparameter enthalten, aus denen die in Tabelle 3 aufgeführten Atomabstände und die in Tabelle 4 angegebenen Bindungswinkel berechnet wurden. Fourierschnitte parallel  $xy$  durch die Atomschwerpunkte sind in Fig. 1 zusammengestellt. Man erkennt deutlich die Doppelsandwich-Struktur des Komplexmoleküls, über die wir schon kurz (Dietrich & Dierks, 1966) berichtet haben. Der äussere Ring [C(1) bis C(8) bzw. C(1\*) bis C(8\*)] ist eben und bildet mit dem zugehörigen Titanatom eine regelmässige achteitige Pyramide.

Der mittlere Ring liegt in der Wannenform vor und ist über je vier aufeinanderfolgende C-Atome [C(10)-C(11)-C(12)-C(12\*) bzw. C(10\*)-C(11\*)-C(12\*)-C(12)] mit je einem Titanatom verknüpft. Die Atome

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Strukturamplituden

Es liegen die Formfaktoren aus International Tables for X-ray Crystallography (1962) zugrunde.

Table with 24 columns: h, k, l, |F\_obs|, |F\_calc|, TOA, TOB, TOC, TOA, TOB, TOC, h, k, l, |F\_obs|, |F\_calc|, TOA, TOB, TOC, h, k, l, |F\_obs|, |F\_calc|, TOA, TOB, TOC. The table contains multiple rows of numerical data representing measured and calculated structure amplitudes for various hkl reflections.

Table 1 (Fort.)

h	k	l	h <sub>0</sub> l <sub>0</sub> k <sub>0</sub>	10A	10B	h	k	l	h <sub>0</sub> l <sub>0</sub> k <sub>0</sub>	10A	10B	h	k	l	h <sub>0</sub> l <sub>0</sub> k <sub>0</sub>	10A	10B	h	k	l	h <sub>0</sub> l <sub>0</sub> k <sub>0</sub>	10A	10B				
-1	2	3	518	654	4668	-711	0	-16	4	473	363	358	-131	-1	7	5	676	574	225	-529	-10	0	6	377	382	370	95
-3	29	3	282	282	-227	188	-2	-16	4	999	901	866	-247	-3	7	5	593	569	-442	398	-12	0	6	34	0	0	0
-7	29	3	326	311	248	-304	-4	-18	4	372	398	-361	163	-4	7	5	587	587	-507	-211	-14	0	6	143	482	417	99
-9	29	3	535	504	-339	-373	-6	-16	4	277	280	-400	-250	-7	5	5	783	825	-130	-614	-2	2	6	740	752	661	-360
-9	29	3	90	89	-61	-359	-8	-16	4	235	240	-229	-77	-9	5	5	596	595	212	513	-4	2	6	271	198	-197	-22
-11	29	3	419	478	450	-450	-10	-18	4	648	638	-80	-170	-11	5	5	272	278	248	108	-6	2	6	145	216	51	115
-13	29	3	283	355	-101	-339	-12	-16	4	264	268	280	-69	-13	7	5	333	281	-61	-275	-8	2	6	228	186	-215	13
-13	29	3	513	513	513	-54	-14	-16	4	446	446	446	-54	-15	5	5	261	261	-162	250	-10	2	6	256	259	-245	84
-13	31	3	374	426	284	310	-2	-18	4	307	307	306	17	-1	9	5	1136	1187	130	995	-10	2	6	550	570	-27	-84
-15	31	3	454	480	-264	-402	-4	-18	4	309	349	353	101	-3	9	5	519	412	-93	-402	-14	2	6	182	211	188	-95
-15	31	3	397	436	-390	710	-6	-18	4	789	863	-788	359	-5	9	5	706	683	-501	-324	-2	2	6	326	385	381	67
-15	31	3	274	287	-14	287	-8	-18	4	630	661	-656	81	-7	9	5	756	733	-486	549	-4	4	6	680	756	734	178
-11	31	3	308	368	10	-385	-10	-18	4	314	287	268	-103	-9	9	5	224	259	127	-203	-6	4	6	365	359	-318	-117
-11	31	3	508	573	339	304	-12	-18	4	54	64	-61	-110	-11	9	5	817	780	-688	-378	-2	6	6	950	886	877	133
-3	33	3	941	529	392	-355	-14	-18	4	240	229	217	60	-15	9	5	334	306	134	273	-10	4	6	280	275	259	93
-3	33	3	291	277	14	278	-16	-18	4	1575	1277	1277	-8	-11	9	5	786	725	448	-973	-12	4	6	181	161	-134	-94
-7	33	3	277	272	-125	242	-2	-20	4	222	124	-114	110	-3	11	5	394	308	305	40	-14	4	6	101	119	92	75
-9	33	3	911	510	-322	-396	-4	-20	4	447	520	-488	-180	-5	11	5	1038	939	-431	855	0	6	6	501	427	-355	236
-9	33	3	302	358	32	357	-6	-20	4	260	312	-265	164	-7	11	5	617	760	-688	-378	-2	6	6	950	886	877	133
-11	33	3	343	359	-36	-357	-8	-20	4	478	584	-562	37	-9	11	5	634	555	-268	-487	-4	6	6	418	415	266	-319
-11	33	3	368	401	289	378	-10	-20	4	197	199	248	-197	-11	11	5	419	395	166	359	-6	6	6	211	201	110	188
-9	35	3	298	284	290	-134	-4	-24	4	648	628	622	-51	-13	11	5	812	816	166	-852	-8	6	6	735	656	233	-36
-7	35	3	292	292	-124	-265	-14	-20	4	86	86	-73	45	-13	5	5	870	704	703	31	-10	6	6	532	539	-530	-100
-9	35	3	360	426	-298	304	-2	-22	4	644	618	524	327	-5	13	5	706	676	534	415	-12	6	6	103	95	-25	92
-11	37	3	324	319	-132	346	-4	-22	4	657	701	-691	118	-5	13	5	697	601	-90	-99	-12	6	6	694	376	-279	-222
-3	37	3	300	358	330	-119	-6	-22	4	850	889	-885	82	-7	13	5	649	580	-536	221	-4	6	6	641	697	647	281
-5	37	3	305	377	377	-2	-8	-22	4	324	375	-368	-84	-6	13	5	671	613	-496	360	-6	6	6	945	980	980	17
-7	37	3	304	334	29	335	-10	-22	4	213	229	229	-7	-11	13	5	260	257	-31	-259	-8	6	6	577	559	-559	3
-9	37	3	186	246	-128	-210	-12	-22	4	92	122	38	106	-13	13	5	289	284	277	-62	-10	6	6	264	267	-266	-25
-11	37	3	201	211	201	-229	-14	-22	4	159	153	160	-62	-11	13	5	448	417	406	93	-12	6	6	34	22	-41	-22
-3	39	3	126	127	68	108	0	-24	4	601	556	553	-64	-3	15	5	700	766	403	-651	0	10	6	1121	1036	-1033	-110
-5	39	3	197	211	172	122	-2	-24	4	1370	1186	-1178	-158	-5	15	5	246	244	240	86	-2	10	6	184	185	-300	182
-7	39	3	243	243	243	-304	-4	-24	4	159	153	160	-62	-11	13	5	487	798	-322	729	-4	10	6	745	751	-749	94
-11	41	3	287	350	-132	198	-6	-24	4	270	279	-251	122	-9	15	5	735	698	-572	-400	-6	10	6	113	111	-109	-16
-11	41	3	185	188	-166	33	-8	-24	4	100	137	-125	-268	-11	15	5	274	276	-247	124	-8	10	6	534	512	512	13
-11	41	3	207	223	-219	90	-12	-24	4	840	828	828	-140	-13	15	5	1178	1182	103	103	-2	10	6	113	111	-109	-16
-13	43	3	207	223	-219	90	-12	-24	4	40	63	62	5	-1	17	5	659	593	-307	-508	-12	10	6	525	561	-560	34
-13	43	3	189	189	-189	-189	-14	-24	4	819	819	-819	-140	-4	17	5	683	678	678	648	-2	10	6	683	678	-678	-104
-13	43	3	1514	1519	-1386	-620	-4	-26	4	696	942	-930	-147	-5	17	5	330	375	275	10	-4	12	6	661	622	-615	-96
-13	43	3	912	893	-858	-248	-8	-26	4	289	312	312	10	-7	17	5	535	583	-128	-969	-6	12	6	950	940	920	-166
-11	43	3	112	1106	1072	-110	-10	-26	4	34	54	520	307	-11	17	5	378	443	306	371	-8	12	6	300	378	589	589
-16	0	4	226	178	-117	18	-10	-26	4	174	167	-149	75	-11	17	5	281	292	-275	97	-10	12	6	950	940	-203	-164
-2	0	4	589	594	590	-85	-12	-26	4	34	54	520	307	-11	17	5	191	249	-34	-247	-12	12	6	749	749	-42	67
-2	0	4	1349	1379	-1376	91	-2	-28	4	470	451	-420	164	-5	19	5	830	807	-168	117	-2	14	6	740	824	-820	-23
-2	0	4	1535	1676	-1820	839	-4	-30	4	180	200	192	-118	-13	19	5	483	483	483	246	-2	14	6	234	246	246	24
-10	-2	4	580	579	341	-185	-6	-28	4	52	61	59	14	-7	19	5	429	475	305	385	-6	14	6	42	77	-52	56
-12	-2	4	138	152	-150	-28	-8	-28	4	356	371	359	132	-9	19	5	44	62	45	-43	-8	14	6	137	113	34	-107
-14	-2	4	235	237	174	-48	-10	-28	4	338	217	160	-113	-13	19	5	338	348	-331	-113	-10	14	6	438	464	484	18
-16	-2	4	340	298	-280	-102	-12	-28	4	577	515	-513	-480	-13	19	5	330	354	-172	309	-12	14	6	151	183	-178	45
0	0	4	483	498	364	-334	-2	-30	4	266	278	-252	-118	-21	19	5	786	800	-855	-461	-2	16	6	246	268	251	-86
-2	0	4	1535	1676	-1820																						

Table 2 (Fort.)

	$x$	$y$	$z$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
H(6)	0,2996	0,0295	0,4128	3,11	4,25	9,51	-0,29	0,51	-2,77
H(7)	0,2714	0,0205	0,7109	4,41	3,16	9,09	-0,50	-3,15	0,83
H(8)	0,1739	0,0442	0,9149	7,21	5,96	4,64	-2,82	-2,31	0,43
H(9)	0,4986	0,0313	0,5319	6,70	9,17	3,04	-1,99	-1,31	3,22
H(10)	0,4394	0,0700	0,7393	4,42	4,40	7,05	-0,83	-2,37	1,24
H(11)	0,3747	0,0580	0,0150	2,37	6,53	10,03	-0,31	0,64	-4,26
H(12)	0,4243	0,0149	0,2477	6,25	9,27	4,64	-5,52	2,73	-3,78

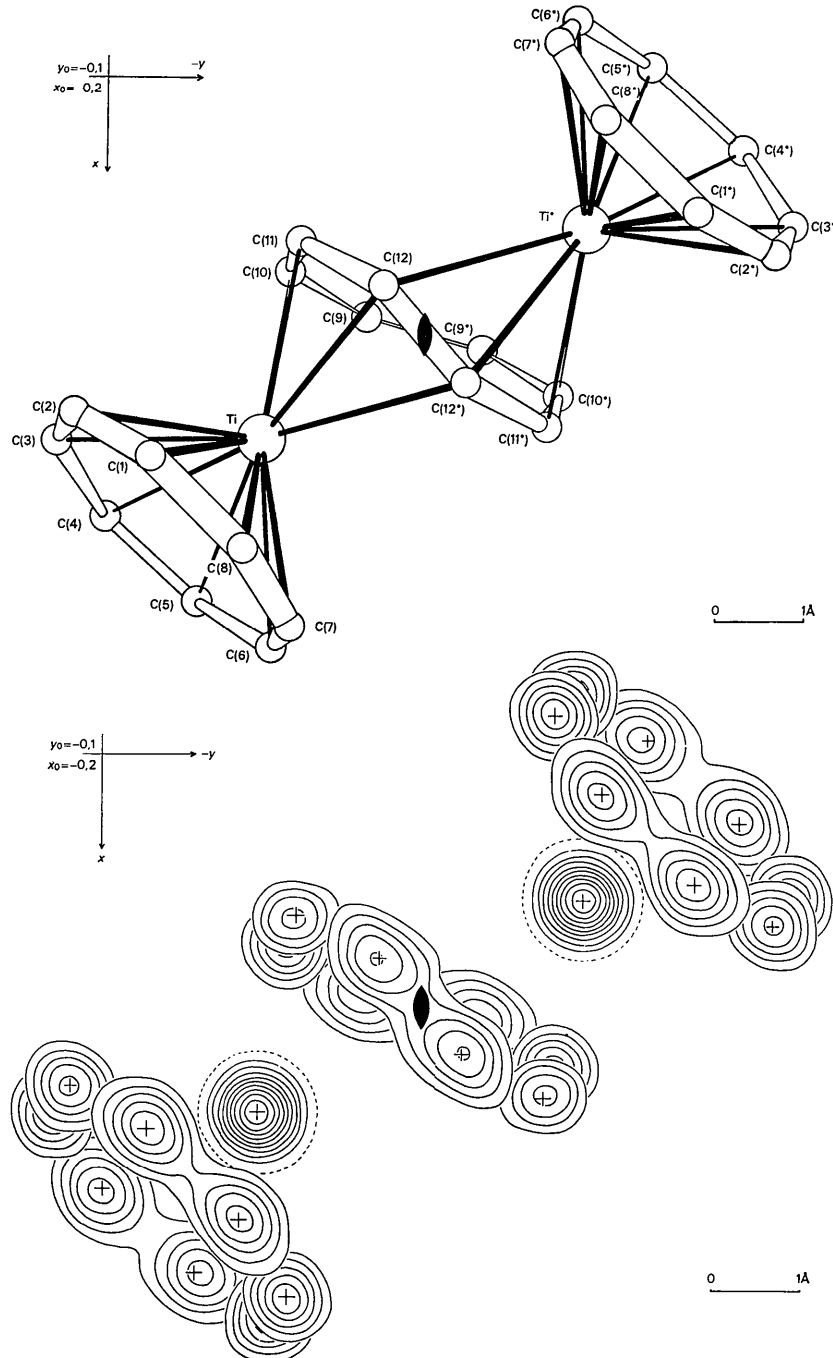


Fig. 1. Fourierschnitte durch die Atom Schwerpunkte parallel zur  $xy$ -Ebene. Konturen: Ti-Atom ab  $0 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  im Abstand von je  $5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ ; C-Atome ab  $2 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  im Abstand von je  $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

Tabelle 3. *Atomabstände (Fehlerdiskussion im Text)*

C(1)—C(2)	1,43 Å	Ti—C(1)	2,36 Å
C(2)—C(3)	1,35	Ti—C(2)	2,35
C(3)—C(4)	1,38	Ti—C(3)	2,34
C(4)—C(5)	1,40	Ti—C(4)	2,35
C(5)—C(6)	1,41	Ti—C(5)	2,30
C(6)—C(7)	1,39	Ti—C(6)	2,35
C(7)—C(8)	1,38	Ti—C(7)	2,37
C(8)—C(1)	1,46	Ti—C(8)	2,37
C(9)—C(10)	1,37	Ti—C(9)	3,03
C(10)—C(11)	1,33	Ti—C(10)	2,43
C(11)—C(12)	1,50	Ti—C(11)	2,28
C(12)—C(12*)	1,44	Ti—C(12)	2,36
C(9)—C(9*)	1,35	Ti—C(12*)	2,54

Tabelle 4. *Bindungswinkel (Fehlerdiskussion im Text)*

C(8)—C(1)—C(2)	113,2°	C(1)—Ti—C(2)	35,4°
C(1)—C(2)—C(3)	134,5	C(2)—Ti—C(3)	33,4
C(2)—C(3)—C(4)	138,0	C(3)—Ti—C(4)	34,2
C(3)—C(4)—C(5)	132,9	C(4)—Ti—C(5)	34,9
C(4)—C(5)—C(6)	136,9	C(5)—Ti—C(6)	35,1
C(5)—C(6)—C(7)	134,2	C(6)—Ti—C(7)	34,1
C(6)—C(7)—C(8)	135,4	C(7)—Ti—C(8)	33,8
C(7)—C(8)—C(1)	134,7	C(8)—Ti—C(1)	36,1
C(10)—C(9)—C(9*)	135,1	C(10)—Ti—C(11)	32,7
C(9)—C(10)—C(11)	133,6	C(11)—Ti—C(12*)	37,7
C(10)—C(11)—C(12*)	131,8	C(12)—Ti—C(12)	33,8
C(11)—C(12)—C(12)	130,7		

C(12) und C(12\*) stehen also mit beiden Titanatomen gleichzeitig in Wechselwirkung, während auf der gegenüberliegenden Seite des Ringes die Atome C(9) und C(9\*) nicht an der Komplexbindung teilnehmen. Jede der beiden Gruppen von je vier C-Atomen ist annähernd eben und parallel zu dem zugehörigen äusseren Ring.

Die acht C—C-Bindungslängen des äusseren Ringes alternieren nicht symmetrisch, sondern zeigen nur eine statistische Schwankung (Tabelle 3). Das erkennt man leicht daran, dass der Mittelwert der Bindungslängen C(1)—C(2), C(3)—C(4), C(5)—C(6), C(7)—C(8) bis auf weniger als 0,001 Å mit dem Mittelwert der Bindungslängen C(2)—C(3), C(4)—C(5), C(6)—C(7), C(8)—C(1) übereinstimmt. Daraus kann man schliessen, dass alle C—C-Bindungen zumindest in erster Näherung äquivalent sind und die Streuung ihrer Längen zu einer realistischen Abschätzung der Fehler benutzen. Man erhält  $1,399 \pm 0,012$  Å für ihren Mittelwert und 0,033 Å als mittleren Fehler der Einzelmessung. Letzteren kann man auch auf die C—C-Bindungen im mittleren Ring übertragen. Analog berechnet sich für die Bindungswinkel im äusseren Ring ein Mittelwert  $135,0 \pm 0,6^\circ$  und ein mittlerer Fehler der Einzelmessung von  $1,8^\circ$ , der auch für die Bindungswinkel im mittleren Ring gilt.

In gleicher Weise können die acht äquivalenten Ti—C-Abstände zwischen Titanatom und äusserem Ring sowie die zugehörigen Winkel C—Ti—C gemittelt und auf

die entsprechenden Daten des mittleren Ringes angewendet werden. Man erhält für den Mittelwert Ti—C  $2,350 \pm 0,008$  Å und für den mittleren Fehler der Einzelmessung  $0,022$  Å. Der Mittelwert der Winkel C—Ti—C ergibt sich zu  $34,6 \pm 0,3^\circ$  und der mittlere Fehler der Einzelmessung zu  $0,9^\circ$ .

Die so ermittelten Fehlergrenzen sind eher zu weit als zu eng. Sie würden enger, falls die zugrundegelegte Äquivalenz der Bindungen im bzw. zum äusseren Ring nicht streng gilt.

### Diskussion

Wilke und Mitarbeiter (Breil & Wilke, 1966a,b) hatten schon aus dem chemischen Verhalten von Tris-cyclo-octatetraen-dititan geschlossen, dass die Cyclooctatetraenmoleküle zumindest teilweise als quasiaromatische, planare 10  $\pi$ -Elektronensysteme, d.h. also als Dianionen (Katz, 1960) an  $Ti^{2+}$ -Atome gebunden sein sollten. Wie die Kristallstruktur zeigt, trifft diese Vorstellung für die äusseren Cyclooctatetraenringe des Komplexes zu. Im mittleren, nicht ebenen Ring liegen offenbar andere Verhältnisse vor. Jedenfalls dürfte er sich nicht von dem aromatischen Dianion ableiten. Wegen der Symmetrieachse des Komplexmoleküls kann man ausserdem annehmen, dass beide Titanatome die gleiche Wertigkeit besitzen. Wahrscheinlich stehen also für das Titan nur die Wertigkeiten 2 und 4 zur Diskussion. Im ersteren Falle wäre der mittlere Ring formal ungeladen, im letzteren hätte er vier negative Ladungen. Wir halten den ersten Fall für erheblich wahrscheinlicher.

Herrn Professor R. Brill danken wir für sein Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Professor G. Wilke für die Anregung der Untersuchung, die zur Verfügung gestellte Substanz und wertvolle Diskussionen. Herrn Professor E. Ruch sind wir für kritische Hinweise sehr zu Dank verpflichtet. Für Rechenzeit haben wir dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, zu danken. Fräulein A. Baier und Frau H. Siedke danken wir für einen grossen Teil der Intensitätsmessungen. Der eine von uns (H. Dierks) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

### Literatur

- BREIL, H. & WILKE, G. (1966a). *Angew. Chem.* **78**, 942.  
 BREIL, H. & WILKE, G. (1966b). *Angew. Chem. Internat. Edn.* **5**, no. 10.  
 DIETRICH, H. & DIERKS, H. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 943.  
 DIETRICH, H. & DIERKS, H. (1967). *Naturwissenschaften*, **54**, 284,  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, S. 201. Birmingham: Kynoch Press.  
 I.U.Cr. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2nd edition. Utrecht: Oosthoek.  
 KATZ, T. (1960). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3784.