

Table 9. *Hydrogen bonds (D-H...A)*

D	H	A	D...A	H...A	$\angle D-H...A$
N(11)	H(111)	O(24 ⁱ)	2.815 Å	1.83 Å	147°
N(11)	H(112)	O(22 ⁱⁱⁱ)	2.747	1.94	148
N(11)	H(113)	O(21 ⁱⁱ)	2.824	1.73	159
N(15)	H(15)	O(14)	2.665	1.93	143
C(16)	H(16)	O(22 ^{vi})	3.050	2.12	146
N(17)	H(17)	O(23 ^{vi})	2.838	2.09	142
		O(13 ^{vi})	2.950	2.30	131
N(21)	H(211)	O(14)	2.835	2.03	152
N(21)	H(212)	O(12 ^{iv})	2.734	1.95	155
N(21)	H(213)	O(13 ⁱⁱⁱ)	2.835	2.03	180
N(25)	H(25)	O(24 ⁱ)	2.678	1.93	159
C(26)	H(26)	O(12 ⁱ)	3.127	2.24	157
N(27)	H(27)	O(23)	2.943	2.31	136
		O(13 ⁱ)	3.024	2.44	130
		O(21)	2.973	2.34	149
W(1)	HW(11)	O(24)	3.102	2.46	151
		O(11 ^{iv})	2.748	1.95	154
W(1)	HW(12)	W(1 ⁱ)	2.852	2.08	164
W(2')	HW(2'1)	O(11 ^v)	2.877	1.92	138
W(2')	HW(2'2)	W(1 ⁱ)	2.878	1.96	144
W(2'')	HW(2''1)	O(11 ^v)	2.923	1.72	167
W(2'')	HW(2''2)	O(11 ^v)	0.015	0.13	12
	<e.s.d.>				
i	1-x, ½+y, 1-z		v	x, y, 1+z	
ii	1-x, y-½, 1-z		vi	x-1, y, z-1	
iii	x, 1+y, z		vii	-x, ½+y, -z	
iv	1-x, ½+y, -z		viii	x-1, y, z	

$W(2'')$ and also $W(1)$ show significantly larger temperature factors than those of other atoms.

The hydrogen-bond scheme in this crystal is very complicated, having three bifurcated hydrogen bonds.

Acta Cryst. (1973). B29, 2891

Kristallstruktur von Äthylen-1,2-dithiolato-di-(π -cyclopentadienyl)-Titan(IV)*

VON A. KUTOGLU

Fachbereich Geowissenschaften der Universität, 355 Marburg, Lahnberge, Deutschland (BRD)

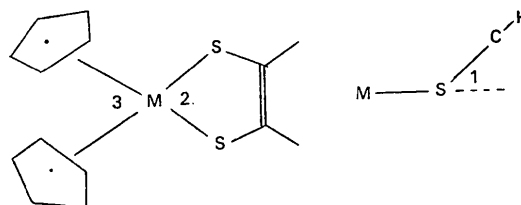
(Eingegangen am 19. April 1973; angenommen am 20. Juli 1973)

$(C_5H_5)_2TiS_2(CH)_2$ crystallizes with orthorhombic symmetry in the space group $Pcab$. The cell parameters are $a = 22.000$, $b = 13.470$, $c = 7.737$ Å and $Z = 8$. The structure was determined by direct methods and refined with anisotropic temperature factors by full-matrix least-squares procedures. The final R value based on 2018 independent reflexions is 0.056. The plane TiS_2 of the molecule is folded out of the $S_2C_2H_2$ plane at an angle of 46.1° . Both the sulphur atoms and the cyclopentadienyl centroids give a distorted tetrahedral arrangement around the titanium atom. The bond S-C is distinctly shortened with respect to the sum of the atomic radii of these atoms. The spatial orientation of the cyclopentadienyl rings is staggered.

Einleitung

In früheren Arbeiten (Kutoglu & Köpf, 1970; Kutoglu, 1972) konnte gezeigt werden, dass zumindest in diesen Beispielen ein planares Strukturschema (McCleverty,

1968), wie dies allgemein für Metallocen-Dithiolen-Chelate vorgeschlagen wurde, nicht zutrifft.



* Mitteilung III über Strukturbestimmungen an 'nichtlinearen' Metallocenen. II. Mitteilung: Kutoglu (1972). IV. Mitteilung: Debaerdemaker & Kutoglu (1973).

Die experimentell nachgewiesene Molekülfaltung um die S-S-Achse des Chelats (1) ist in charakteristischer Art unterschiedlich ausgebildet: 9° im $(C_5H_5)_2MoS_2C_6H_4$, 5° im $(C_5H_5)_2WS_2C_6H_4$ (Debaerdmaker & Kutoglu, 1973) und 46° im $(C_5H_5)_2TiS_2C_6H_4$.

Das von Ballhausen & Dahl (1961) für nichtlineare Metallocene* der Art $(C_5H_5)_2ML_2$ aufgestellte Orbitalmodell enthält ein ψ_0 -Orbital, das nicht unmittelbar für Bindungen des Zentralatoms mit den C_5H_5 - und L-Liganden herangezogen wird. Auf Grund von spektroskopischen Detailuntersuchungen von Köpf (1968) ist die Möglichkeit einer Funktion dieses Orbitals als Elektronenakzeptor nicht ganz auszuschliessen.

So ist es zu erwarten, dass in den Metallocenen der Elemente der IV. Nebengruppe, die ein unbestztes ψ_0 -Orbital besitzen, die teilweise delokalisierten Elektronen des Chelats eben durch dieses Orbital eingefangen werden. Demgegenüber ist ein Donor-Akzeptor-Elektronenaustausch bei den Metallen der VI. Nebengruppe nicht möglich, da das ψ_0 -Orbital mit Metallelektronen besetzt ist. Eine interatomare Bindungsverstärkung durch die delokalisierten π -Elektronen des Chelats hat jedoch eine Verkürzung des interatomaren Bindungsabstandes, sowie eine Aufweitung des Schwefel-Metall-Schwefel-Winkels (2) zur Konsequenz.

In Anlehnung an das Orbitalmodell von Ballhausen & Dahl muss der Winkel (3) zwischen den vom Zentralatom ausgehenden Loten zu den beiden Cyclopentadienylringebenen zwischen 135° und 180° liegen. In den bisher bestimmten Kristallstrukturen dieses Typs wurden jedoch Winkelwerte gefunden, die nur etwas grösser sind als der untere Grenzwert, oder wie im Fall des $(C_5H_5)_2TiS_2C_6H_4$ mit $129,9^\circ$ sogar darunter liegen. Nach den Ergebnissen einer Elektronenbeugung an $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (Alekseev & Ronova, 1966) wird der nach der obigen Theorie geforderte Grenzwert mit $121,5^\circ$ deutlich unterschritten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war eine möglichst genaue Kristallstrukturbestimmung, um der oben angesprochenen Thematik neue experimentelle Daten hinzuzufügen und die schon in der Struktur des $(C_5H_5)_2TiS_2C_6H_4$ gefundenen Besonderheiten bezüglich des Molekülaufbaus und der charakteristischen Molekülfaltung mit weiteren Grössen zu belegen.

Experimentelles

Das schwarz gefärbte Kristallmaterial wurde uns für unsere Untersuchungen freundlicherweise von Herrn Köpf, Berlin, zur Verfügung gestellt. Ein für Röntgenuntersuchungen geeigneter Einkristall von prismatischem Habitus wurde in der geringfügig gestreckten [001]-Richtung aufgekittet.

Die Gitterkonstanten der Elementarzelle (s. Tabelle 1) wurden mit Hilfe eines automatischen Vierkreis-

Tabelle 1. Kristalldaten

Orthorhombisches Kristallsystem	
Ausgelöschte Reflexe $0kl$: $l=2n+1$, $h0l$: $h=2n+1$, $hk0$:	
$k=2n+1$	
Raumgruppe $Pcab-D_{2h}^{15}$	
$a = 22,000 \pm 0,008 \text{ \AA}$	$M = 268,3$
$b = 13,470 \pm 0,006$	$Z = 8$
$c = 7,737 \pm 0,004$	$D_{r\ddot{o}} = 1,553 \text{ g cm}^{-3}$
$V = 2292,8 \text{ \AA}^3$	$D_{pyk} = 1,547 \text{ g cm}^{-3}$ (in KJ/H_2O -Lösung)
$F(000) = 1104$	

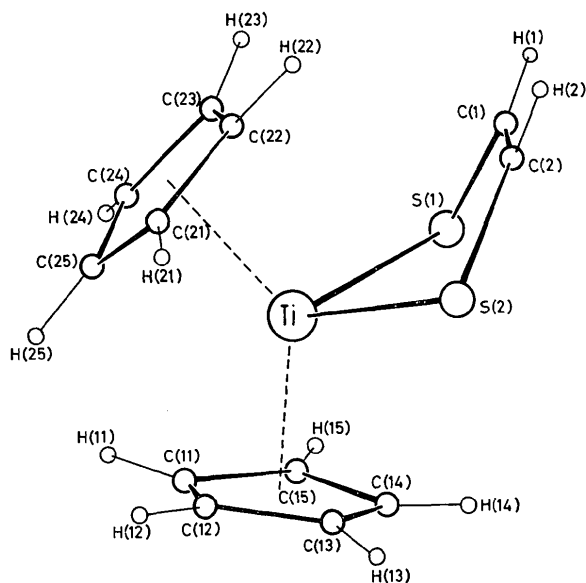


Fig. 1. Projection des Moleküls $(C_5H_5)_2TiS_2(CH)_2$ auf die (001)-Ebene.

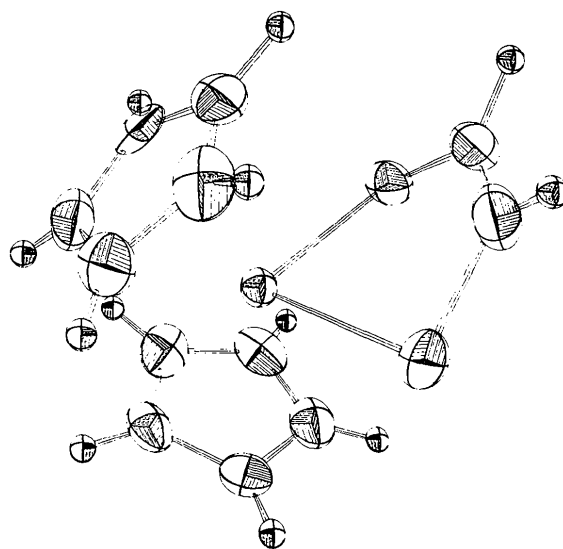


Fig. 2. Thermische Schwingungsellipsoide. Die Wasserstoffkugeln sind auf eine willkürliche Grösse reduziert.

* Im Sinne der Definition der genannten Autoren als Unterschied zum Ferrocen mit parallel angeordneten Cyclopentadienyl-Ringen.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren von (C5H5)2TiS2(CH)2

Die F0- und Fc-Werte sind mit dem Faktor 10 multipliziert.

Table with columns for h, k, l, F0, Fc, and a grid of observed and calculated structure factors. The table contains multiple rows of numerical data representing diffraction patterns.

Tabelle 3. *Lagenparameter in Bruchteilen der Kantenlängen und Temperaturfaktoren in \AA^2*

Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle der entsprechenden Grösse. Die B_{ik} -Werte wurden aus den β_{ik} -Werten durch Multiplikation mit $4/a_i^2$. a_i^2 erhalten. Die Form des Temperaturfaktors in den Rechnungen war $T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ti	0,12301 (3)	0,08390 (4)	0,13561 (8)	2,42 (3)	1,95 (3)	1,93 (3)	-0,05 (2)	0,05 (2)	-0,00 (2)
S(1)	0,05431 (5)	0,20569 (8)	0,01992 (16)	3,90 (5)	3,80 (5)	4,52 (5)	1,17 (4)	-0,03 (4)	1,07 (4)
S(2)	0,19663 (5)	0,21748 (8)	0,10898 (14)	3,83 (5)	3,09 (5)	4,05 (5)	-1,06 (3)	0,78 (4)	-0,61 (4)
C(1)	0,1071 (3)	0,2571 (3)	-0,1219 (6)	7,2 (3)	3,1 (2)	4,0 (2)	0,7 (2)	1,0 (2)	0,9 (2)
C(2)	0,1665 (2)	0,2620 (3)	-0,0835 (6)	6,5 (3)	2,8 (2)	4,1 (2)	-0,3 (2)	2,4 (2)	0,1 (2)
C(11)	0,0780 (2)	-0,0077 (3)	0,3644 (5)	5,0 (2)	3,4 (2)	2,6 (2)	-0,9 (2)	0,8 (1)	0,3 (1)
C(12)	0,1395 (2)	0,0084 (4)	0,4061 (5)	5,8 (2)	4,4 (2)	2,7 (2)	1,0 (2)	-0,4 (2)	0,9 (2)
C(13)	0,1463 (2)	0,1112 (4)	0,4294 (5)	5,0 (2)	5,3 (2)	2,2 (2)	-1,5 (2)	-0,4 (2)	-0,0 (2)
C(14)	0,0901 (2)	0,1564 (3)	0,4021 (6)	6,1 (2)	3,5 (2)	3,2 (2)	-0,3 (2)	1,3 (2)	-0,1 (2)
C(15)	0,0479 (2)	0,0826 (3)	0,3600 (6)	3,9 (2)	4,4 (2)	3,4 (2)	-0,1 (2)	1,3 (2)	0,4 (2)
C(21)	0,1931 (2)	-0,0284 (3)	0,0016 (6)	5,2 (2)	3,3 (2)	4,9 (2)	1,5 (2)	0,2 (2)	-1,5 (2)
C(22)	0,1727 (2)	0,0341 (3)	-0,1315 (6)	6,1 (2)	3,5 (2)	3,6 (2)	-1,0 (2)	1,8 (2)	-1,6 (2)
C(23)	0,1104 (2)	0,0174 (3)	-0,1511 (5)	7,0 (2)	3,8 (2)	2,2 (2)	-0,0 (2)	-0,8 (2)	-0,8 (1)
C(24)	0,0924 (2)	-0,0544 (3)	-0,0296 (6)	4,7 (2)	3,7 (2)	4,0 (2)	-1,1 (2)	-0,0 (2)	-1,3 (2)
C(25)	0,1448 (2)	-0,0849 (3)	0,0612 (6)	6,2 (2)	2,4 (2)	4,1 (2)	0,1 (2)	0,2 (2)	-0,4 (2)

Table 3 (Fort.)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	0,092 (2)	0,276 (3)	-0,229 (6)	8,1 (1,7)
H(2)	0,198 (2)	0,286 (4)	-0,180 (7)	8,7 (1,7)
H(11)	0,058 (2)	-0,070 (4)	0,334 (7)	6,7 (1,4)
H(12)	0,172 (3)	-0,045 (5)	0,412 (9)	8,6 (1,7)
H(13)	0,181 (2)	0,147 (4)	0,473 (7)	6,6 (1,4)
H(14)	0,081 (2)	0,223 (4)	0,408 (7)	5,5 (1,2)
H(15)	0,006 (2)	0,100 (4)	0,314 (7)	5,8 (1,2)
H(21)	0,233 (3)	-0,027 (4)	0,059 (8)	7,1 (1,5)
H(22)	0,197 (2)	0,081 (4)	-0,212 (8)	7,1 (1,4)
H(23)	0,084 (3)	0,042 (4)	-0,245 (8)	7,5 (1,5)
H(24)	0,057 (3)	-0,072 (4)	-0,006 (8)	7,0 (1,7)

Diffraktometers (Philips PW 1100) und der Methode der kleinsten Quadrate-Verfeinerung von 25 ausgesuchten Reflexen bestimmt. Mit demselben Diffraktometer wurden insgesamt 4036 Reflexintensitäten (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω - 2θ -scan) gesammelt. Bei einer Scanweite von 1° , $0,025^\circ \text{ s}^{-1}$ Fahrgeschwindigkeit und 10 s Messdauer für den Untergrund an beiden Flankenenden eines Reflexprofils wurde jeder Reflex nur einmal durchfahren. Die Röntgenintensitäten wurden in der üblichen Weise der Lorenz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Der lineare Absorptionkoeffizient beträgt für die benutzte Strahlung $10,8 \text{ cm}^{-1}$. Der mittlere Zylinderradius des Kristalls war *ca.* 0,15 mm, so dass der Ausdruck $\mu R = 0,16$ ist; es wurde daher auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Nach Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe erhielten wir 2018 unabhängige Strukturamplituden. 362 davon waren kleiner als noch das experimentell erfassbare relative Minimum $F_{\min}^2 = 12$; sie wurden in den Rechnungen mit $F_{\min}/2$ berücksichtigt.

Die erforderlichen Rechnungen wurden an den Rechnern TR4 der Zentralen Rechenanlage und IBM 370/145 im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg durchgeführt. Die benutzten Rechenprogramme sind solche des X-ray 1970 sowie eigene Programme des Fachbereichs. Die benutzten Atomstreu Faktoren für Titan und Schwefel sind diejenigen

von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) für neutrale Atome. Für die Kohlenstoffatome wurden die C-Valenzwerte von Allmann (1967) herangezogen.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

In einem kombinierten Verfahren von direkten Methoden und der Interpretation einer dreidimensionalen Patterson-Synthese gelang es uns, ein vorläufiges Strukturmodell aufzustellen.

Mit Hilfe der normalisierten Struktur Faktoren (E -Werte), die in der üblichen Art (Wilson, 1949, 1950) aus den Primärdaten gewonnen wurden, konnte über die Methoden der Σ_2 -Relationen und der symbolischen Addition (Karle & Karle, 1966) eine ausreichende Anzahl von Phasen bestimmt werden. Hieraus berechneten wir eine erste dreidimensionale Elektronendichtefunktion (E -map), in der, neben den Schweratomen Ti und S, ein Teil der Kohlenstoffatome auftraten. Die mit diesen Atomen berechnete Differenz-Fourier-Synthese enthielt die fehlenden C-Atome. Es wurde nicht versucht, in diesem Stadium die Lagen der Wasserstoffatome zu fixieren.

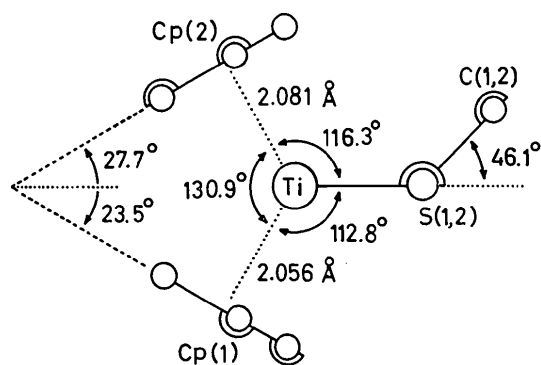


Fig. 3. Die Umgebungssymmetrie des Titans in der Struktur von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_2(\text{CH}_2)$.

Das aufgestellte Strukturmodell wurde zuerst mit einem Full-Matrix-Programm nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Neben den Ortskoordinaten wurden auch die thermischen Parameter aller Atome für isotrope Temperaturschwingungen variiert. Die Wasserstoffatome wurden zunächst nicht berücksichtigt. Mit einem Einheitgewicht ($w=1$) für alle beobachteten Strukturamplituden und einem allgemeinen Skalenfaktor minimalisierte der Rechenvorgang die Grösse $\sum w(|F_o| - k|F_c|)^2$. Nach Abschluss dieser Anfangsrechnungen ergab der Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturparametern eine F_o - F_c -Übereinstimmung von etwa 10% $R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$ bzw. $R_w = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w(|F_o|)^2]^{1/2}}$. Nach Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren und einer Gewichtsfunktion nach Hughes (1941) konnte die Struktur weiter verfeinert werden ($R=0,068$ und $R_w=0,071$). Es galt nun, die fehlenden Wasserstoffatome zu lokalisieren. Für diesen Zweck wurde mit den letzten Atomparametern eine Differenzsynthese mit $F_o - F_c$ als Fourier-Koeffizient gerechnet. Alle H-Atome liessen sich ohne weiteres an den erwarteten Stellen lokalisieren. In den folgenden Verfeinerungsrechnungen waren sämtliche Atome beteiligt (Wasserstoffatome mit isotropen und andere Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren).

Nach Beendigung der Strukturverfeinerung mit der vollständigen Koeffizientenmatrix betragen die maximalen Parameterverschiebungen weniger als 25% des dazugehörigen Fehlers. Die Konvergenz zwischen beob-

Tabelle 4. Abstände und Winkel in der Kristallstruktur des $(C_5H_5)_2TiS_2(CH)_2$

Die mittleren Fehler (σ) sind in Klammern angegeben. Die aufgerundeten Standardabweichungen der Winkel in den Cp-Ringen sind untereinander gleich gross (C-C-C=0,4 und H-C-C=8,0°) und sind auf die letzte angegebene Dezimalstelle anzuwenden.

Ti—S(1)	2,403 (1) Å	S(1)—Ti—S(2)	83,23 (4)°
Ti—S(2)	2,430 (1)	Ti—S(1)—C(1)	95,0 (2)
Mittel	2,417	Ti—S(2)—C(2)	94,2 (2)
S(1)—C(1)	1,741 (2)	Mittel	94,6
S(2)—C(2)	1,737 (2)	S(1)—C(1)—C(2)	121,9 (4)
Mittel	1,739	S(2)—C(2)—C(1)	123,1 (4)
C(1)—C(2)	1,342 (4)	Mittel	122,5
C(1)—H(1)	0,93 (5)	S(1)—C(1)—H(1)	116 (3)
C(2)—H(2)	1,08 (4)	C(2)—C(1)—H(1)	122 (3)
Mittel	1,00	S(2)—C(2)—H(2)	117 (3)
		C(1)—C(2)—H(2)	120 (3)
Ti—C(11)	2,374 (2)		
Ti—C(12)	2,355 (2)		
Ti—C(13)	2,359 (2)		
Ti—C(14)	2,394 (2)		
Ti—C(15)	2,394 (2)		
Mittel	2,375		
Ti—C(21)	2,396 (2)		
Ti—C(22)	2,433 (2)		
Ti—C(23)	2,408 (2)		
Ti—C(24)	2,358 (2)		
Ti—C(25)	2,394 (2)		
Mittel	2,398		
Ti—Cp(1)	2,056		
Ti—Cp(2)	2,080		

Tabelle 4 (Fort.)

1. Cp-Ring		1. Cp-Ring	
C(11)—C(12)	1,409 (6) Å	C(12)—C(11)—C(15)	109,2 (4)°
C(12)—C(13)	1,404 (7)	C(11)—C(12)—C(13)	106,4
C(13)—C(14)	1,395 (7)	C(12)—C(13)—C(14)	108,5
C(14)—C(15)	1,398 (6)	C(13)—C(14)—C(15)	108,2
C(15)—C(11)	1,386 (6)	C(14)—C(15)—C(11)	107,6
Mittel	1,398	Mittel	108,0
C(11)—H(11)	0,97 (5)	H(11)—C(11)—C(12)	128 (8)
C(12)—H(12)	10,1 (7)	H(11)—C(11)—C(15)	123
C(13)—H(13)	0,98 (5)	H(12)—C(12)—C(13)	128
C(14)—H(14)	0,92 (5)	H(12)—C(12)—C(13)	125
C(15)—H(15)	1,02 (5)	H(13)—C(13)—C(14)	122
Mittel	0,98	H(13)—C(13)—C(14)	129
		H(14)—C(14)—C(15)	124
		H(14)—C(14)—C(13)	128
		H(15)—C(15)—C(11)	130
		H(15)—C(15)—C(14)	122
		Mittel	125
2. Cp-Ring		2. Cp-Ring	
C(21)—C(22)	1,404 (7) Å	C(22)—C(21)—C(25)	109,2 (4)°
C(22)—C(23)	1,397 (7)	C(21)—C(22)—C(23)	107,2
C(23)—C(24)	1,406 (7)	C(22)—C(23)—C(24)	108,4
C(24)—C(25)	1,412 (7)	C(23)—C(24)—C(25)	107,6
C(25)—C(21)	1,385 (7)	C(24)—C(25)—C(21)	107,5
Mittel	1,401	Mittel	108,0
C(21)—H(21)	0,99 (5)	H(21)—C(21)—C(22)	127 (8)
C(22)—H(22)	1,04 (5)	H(21)—C(21)—C(25)	123
C(23)—H(23)	0,99 (6)	H(22)—C(22)—C(23)	123
C(24)—H(24)	0,84 (6)	H(22)—C(22)—C(21)	130
C(25)—H(25)	0,99 (7)	H(23)—C(23)—C(24)	124
Mittel	0,97	H(23)—C(23)—C(22)	130
		H(24)—C(24)—C(25)	125
		H(24)—C(24)—C(23)	127
		H(25)—C(25)—C(21)	124
		H(25)—C(25)—C(24)	128
		Mittel	128

Zwischenmolekulare H-H-Kontakte

H(12)—H(21)=2,39 Å	[H(21) in $\frac{1}{2}-x$, y , $\frac{1}{2}+z$]
H(14)—H(25)=2,53	[H(25) in x ; $\frac{1}{2}+y$; $\frac{1}{2}-z$]
H(21)—H(22)=2,76	[H(22) in $\frac{1}{2}-x$, y ; $\frac{1}{2}+z$]

achteten und berechneten Strukturamplituden lag bei $R=0,056$ und $R_w=0,061$. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung wurden in den Tabellen 2–5 und Fig. 1–4 zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Berechnung von interatomaren Abständen und Winkeln eines Moleküls mit den Atomparametern der Tabelle 3 ergibt die Werte der Tabelle 4. In Tabelle 2 sind die beobachteten und die berechneten Strukturparametern gelistet. Die thermischen Schwingungsellipsoide der Atome sind in Fig. 3 dargestellt. Normierte Ebengleichungen von ausgesuchten Molekülebenen und die Winkel zwischen diesen Ebenen sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

Wie schon in den früheren Strukturen dieser Verbindungsgruppe erläutert, ist das Zentralatom Titan einer Molekel erwartungsgemäss 'tetraedrisch' koordiniert. Die vier Tetraedereckpunkte sind hierbei die zwei Schwefelatome sowie die Durchstichpunkte der vom Titan ausgehenden Lote auf den Cycloheptadie-

nylringegebenen. Der Umfang der tetraedrischen Deformation wird durch die Abstands- und Winkelwerte der Tabellen 4 und 5 und der Fig. 2 charakterisiert. Die aufgeführten Grössen sind unmittelbar mit denen der Struktur von $(C_5H_5)_2TiS_2C_6H_4$ (Kutoglu, 1972) vergleichbar.

Für die beiden chemisch äquivalenten Bindungen Ti-S werden 2,403 bzw. 2,430 Å gefunden; die Streuung ist erheblich (27σ) und ist wahrscheinlich auf nichterfasste Fehler in den Primärdaten zurückzuführen. Der Mittelwert jedoch beträgt 2,417 Å und ist genausogross wie der Ti-S-Abstand der analogen Verbindung $(C_5H_5)_2TiS_2C_6H_4$. Für eine Einfachbindung berechnet sich dieser Abstand zu 2,36 Å, wenn die kovalenten Atomradien aus Sanderson (1971) verwendet werden (Ti: 1,32 und S: 1,04 Å). Die Differenz zwischen dem experimentellen und dem berechneten Abstand ist grösser als 0,05 Å; entweder handelt es sich um eine leicht gelockerte Einfachbindung, oder die Angaben zur Radiengrösse des Ti^{+4} sind unzutreffend (Der kovalente Radius des Schwefelatoms gilt mit 1,04 Å als gesichert).

Der Winkel S-Ti-S = $83,2^\circ$ stimmt sehr gut mit denjenigen der bekannten Ti- und Mo-Chelat-Komplexe überein, jedoch zeigt er Unterschiede zu vergleichbaren

Winkeln anderer Metall-Dithiolene (McCleverty, 1968). Der schon im Fall des $(C_5H_5)_2TiS_2C_6H_4$ gefundene ungewöhnlich kleine Winkel am Schwefelatom ($96,2^\circ$) wird in der vorliegenden Kristallstruktur sogar unterschritten ($94,2^\circ$). Nur in wenigen organischen Thioverbindungen wie $C_4H_6S_2$ (99°), C_4H_4S (91°) und einigen Hydrosulfiden ($92-99^\circ$) wurden vergleichbare Bindungswinkel beobachtet (Durrant & Durrant, 1970). In den Kristallstrukturen planarer Metall-Dithiolene (McCleverty, 1968) liegt er zwischen 102 und 107° ; in der gleichen Grössenordnung liegen die Werte in den Strukturen von $(C_5H_5)_2MoS_2C_6H_4$ ($107,9^\circ$) und des analogen Wolfram-Komplexes ($106,8^\circ$). Der hier strukturell gesicherte Unterschied zwischen den Elementen der IV. und VI. Nebengruppen führt zu der Schlussfolgerung, dass in der Diskussion zur chemischen Bindung dieser Atome verschiedene Orbitalmodelle herangezogen werden müssen.

Der sp^2 -Hybridwinkel S-C-C ist nur geringfügig aufgeweitet ($121,9$ bzw. $123,1^\circ$). Der C-C-Abstand der Äthylengruppe gibt mit 1,342 Å den erwarteten Doppelbindungscharakter der Kohlenstoffatome wieder. Die stärkere Bindung der Äthylenkohlenstoffatome an die Schwefelatome des Chelats drückt sich in der Verkürzung dieses Abstandes (1,741 bzw. 1,737 Å) aus.

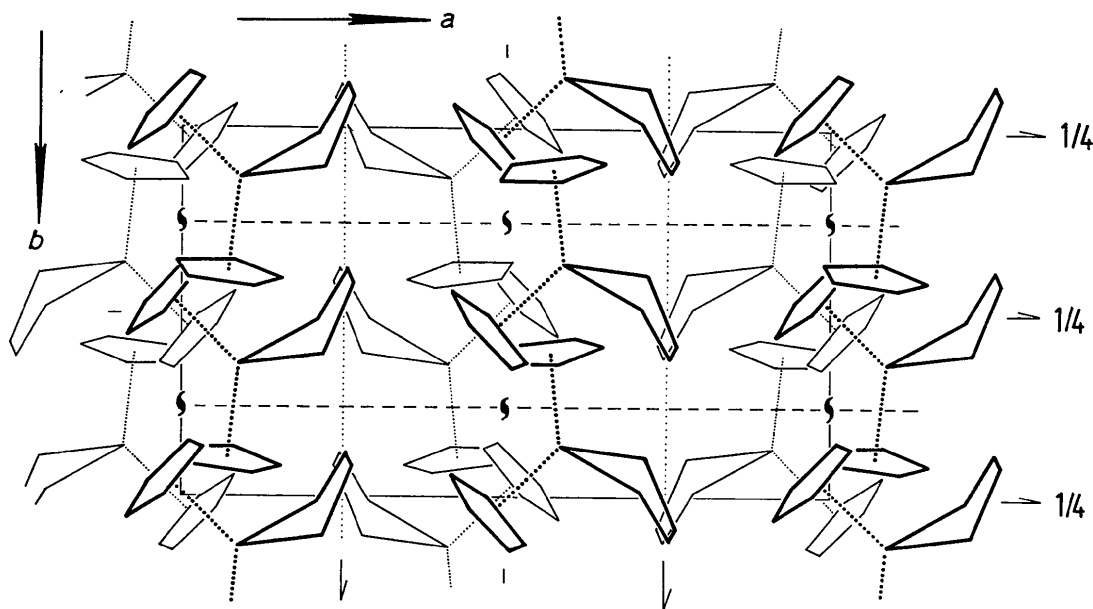


Fig. 4. Packung der Moleküle in der Kristallstruktur.

Tabelle 5. Normierte Ebenengleichungen einiger wichtiger Molekülebenen in der Struktur des $(C_5H_5)_2TiS_2(CH)_2$ und Winkel zwischen diesen ($^\circ$)

NR	Ebene	Normierte Ebenengleichung
1	S(1)—Ti—S(2)	$-4,8278X + 4,0908Y + 7,1734Z - 0,0722 = 0$
2	S(1)—S(2)—C(1)—C(2)	$-3,0463X + 12,0750Y + 3,2576Z - 2,3825 = 0$
3	Ti—Cp(1)—Cp(2)	$19,9265X - 5,3357Y + 2,1363Z - 2,2119 = 0$
4	C(11)—C(12)—C(13)—C(14)—C(15)	$-4,8691X - 1,3721Y + 7,5038Z - 2,3590 = 0$
5	C(21)—C(22)—C(23)—C(24)—C(25)	$4,1407X - 9,5762Y - 5,2427Z - 1,0751 = 0$

Tabelle 5 (Fort.)

Winkel	
E1/E2	46,1°
E1/E3	86,8
E1/E4	23,5
E1/E5	27,7
E2/E4	69,7
E2/E5	18,4
E3/E4	83,4
E3/E5	83,4
E4/E5	51,2

Der Einfachbindungsabstand würde den Wert 1,82 Å haben (Durrant & Durrant, 1970). Die hier gefundene Bindungslänge lässt sich eher mit dem S-C-Abstand der heterocyclischen Systeme (1,73 Å) vergleichen.

Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe befinden sich in der Lückenlage. Sie sind zueinander geneigt, so dass die vom Titan auf diese Ringebenen errichteten Lote miteinander den Winkel 130,9° bilden (Fig. 1). Da in der Kristallstruktur von $(C_5H_5)_2TiS_2C_6H_4$ ein fast genauso grosser Winkel (129,9°) gefunden wurde, kann von einer charakteristischen Strukturgrösse gesprochen werden.

Die Ebenen TiS_2 und $Ti(Cp)_2$ stehen nahezu senkrecht aufeinander (86,8°). Die Umgebungssymmetrie des Titans ist daher, unter Vernachlässigung der Längenunterschiede in den Ti-S- und Ti-Cp-Abständen, $mm2-C_{2v}$; die tatsächlich erreichte Symmetrie ist jedoch nur $1-C_1$.

Die starke Faltung der Dithiolen-Liganden um die S-S-Achse in der vorliegenden Struktur (46,1°) und in der Struktur von $(C_5H_5)_2TiS_2C_6H_4$ (46,0°) spricht für das Orbitalmodell von Ballhausen & Dahl (1961), zumal die entsprechenden Faltungen in den analogen Komplexen mit Molybdän und Wolfram als Elementen der VI. Nebengruppe nicht annähernd vergleichbare Grössen erreichen. Die kleineren Bindungswinkel am Schwefelatom der Ti-Verbindungen sind weitere Indizien zur Unterstützung dieses Orbitalmodells.

Die oben genannte Molekülfaltung bewirkt, dass einer der Cyclopentadienyl-Ringe (Cp2) einen kleineren Winkel mit der $S_2(CH)_2$ -Gruppe bildet (18,4°) als der andere (Cp1: 69,7°).

Bindungslängen und -Winkel innerhalb der Kohlenstoffteile des Moleküls haben normale Werte; Zahlenangaben über Einzelgrössen sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Die Packung der Moleküle in der Elementarzelle ist in Fig. 4 dargestellt. Die Abstände zwischen Wasserstoffatomen benachbarter Moleküle betragen im allgemeinen mehr als 3,0 Å. Nur in drei Fällen, H(12)-H(21), H(14)-H(25) und H(21)-H(22), existieren kürzere zwischenmolekulare Kontakte von 2,39; 2,53 und 2,75 Å.

Für die Überlassung von Kristallmaterial danke ich Herrn Dr H. Köpf, Berlin, sehr herzlich. Ebenfalls herzlicher Dank gebührt Herrn Prof. Dr E. Hellner für die Erlaubnis zur Benutzung der Institutsmittel sowie für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Literatur

- ALEKSEEV, N. V. & RONOVA, I. A. (1966). *Zh. Strukt. Khim.* **7**, 103; *J. Structurechem. UdSSR*, **7**, 91.
- ALLMANN, R. (1967). *Acta Cryst.* **B22**, 432-433.
- BALLHAUSEN, C. J. & DAHL, J. P. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 1333-1336.
- MCCLEVERTY, J. A. (1968). *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 10, S. 49-221. New York: Wiley-Interscience.
- DEBAERDEMAEKER, T. & KUTOGLU, A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2664-2668.
- DURRANT, P. J. & DURRANT, B. (1970). *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., S. 830. London und Beccles: W. Clowes and Sons.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1050.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737-1752.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* **B21**, 849-859.
- KÖPF, H. (1968). *Z. Naturforsch.* **23b**, 1531-1533.
- KUTOGLU, A. (1972). *Z. anorg. allgem. Chem.* **390**, 195-209.
- KUTOGLU, A. & KÖPF, H. (1970). *J. Organometall. Chem.* **25**, 455-460.
- SANDERSON, R. T. (1971). *Chemical Bonds and Bond Energy*, p. 57. New York und London: Academic Press.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318-321.
- WILSON, A. J. C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 258-261.