

**KATIONISCHE KOMPLEXE MIT DER  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -BAUGRUPPE:  
 DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{bipy})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$   
 UND  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{phen})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$**

ULF THEWALT\* und KLAUS BERHALTER

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm  
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 26. September 1985)

**Summary**

The reaction of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  with 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline yields the salts  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{bipy})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$  and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{phen})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$ , respectively. X-Ray structure determinations show that the Ti atoms, which are to a first approximation tetrahedrally coordinated, and the atoms of the bipy or phen chelate ligands, are nearly coplanar.

**Zusammenfassung**

Bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  mit 2,2'-Bipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin entstehen die Salze  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{bipy})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{phen})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$ . Röntgenstrukturanalysen ergeben, dass die in erster Näherung tetraedrisch koordinierten Ti-Atome und die Atome der bipy- bzw. phen-Chelatliganden annähernd in einer Ebene liegen.

**Einführung**

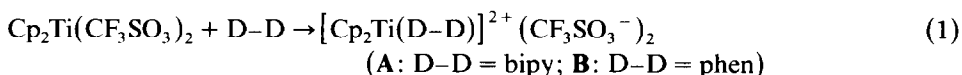
Salze mit dem  $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}]^{2+}$ -Kation \* gibt es offenbar nicht, denn das Ti-Atom in der  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Baugruppe ist in zu hohem Masse bestrebt, durch Anlagerung von zwei weiteren Liganden Tetraederkonfiguration zu erlangen [1]. In der Mehrzahl der entsprechenden Verbindungen sind zwei uninegative Liganden angelagert, wie beispielsweise im  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ . Es können aber auch Neutralliganden gebunden sein. Eine entsprechende Spezies ist das Aquokomplekxkation  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , das bei der Hydrolyse von Titanocendichlorid,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , auftritt [2]. Auch Komplexe, die via N gebundene Neutralliganden enthalten, sind bekannt: Es sind dies die Salze

\* Abkürzungen: Cp:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , bipy: 2,2'-Bipyridyl, phen: 1,10-Phenanthrolin.

$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{D-D})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$  (D-D = bipy oder phen), die von Calhorda und Dias bei der Oxidation von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{D-D})]^+\text{PF}_6^-$  mit  $\text{NO}^+\text{PF}_6^-$  erhalten worden sind [3]. Im folgenden berichten wir über eine einfachere Darstellung von Salzen dieser Kationen: Verdrängung der nur locker am Titan gebundenen Trifluormethansulfonat-Liganden in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  aus der inneren in die äussere Ligandensphäre durch Bipyridyl bzw. Phenanthrolin. Zur Klärung der strukturellen Details der beiden Salze  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{bipy})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$  (**A**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{phen})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$  (**B**) haben wir Röntgenstrukturanalysen an ihnen durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

**Chemische Aspekte.** Die Bildung von **A** und **B** erfolgt gemäss Gl. 1 in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Die Komplexe scheiden sich im Verlauf einiger Stunden in Form mm-grosser Kristalle an den Gefässwänden ab.



Die Reaktion beruht darauf, dass Oxoanionen wie  $\text{NO}_3^-$  [4],  $\text{ClO}_4^-$  [5] und insbesondere  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  [6] vergleichsweise locker am Ti-Atom in  $\text{Cp}_2\text{TiX}_2$ -Verbindungen gebunden sind und leicht durch andere potentielle Liganden verdrängt werden können. Auf diesem Wege hatten wir früher Salze mit dem  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kation dargestellt [4,5]. Bei der Bildung von **A** und **B** kommt als zusätzliches, den Reaktionsablauf begünstigendes Moment die Ausbildung fünfgliedriger Chelatringe hinzu.

An der Luft sind die kristallinen Komplexe mehrere Tage lang beständig. In Wasser lösen sie sich bei Raumtemperatur; nach ca. 20 min werden die Lösungen trüb. Dass in Lösung Spezies mit intakten  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Baueinheiten vorliegen, ergibt sich daraus, dass nach Zusatz einer Lösung von KSCN sofort die charakteristisch braune Fällung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCS})_2$  entsteht.

## Struktur der Komplexe

Die Kationen von **A** und **B** sind in Fig. 1 und 2 dargestellt. Bindungsabstände

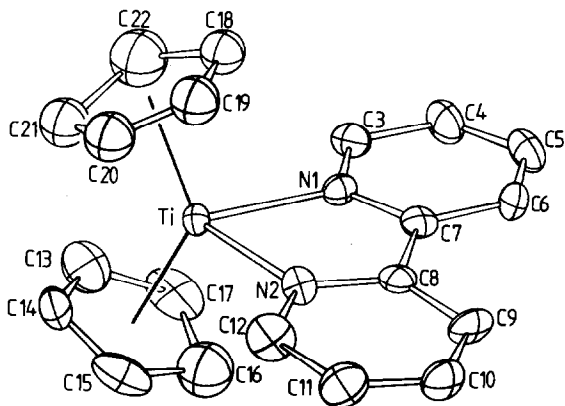


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{bipy})]^{2+}$ -Kations.

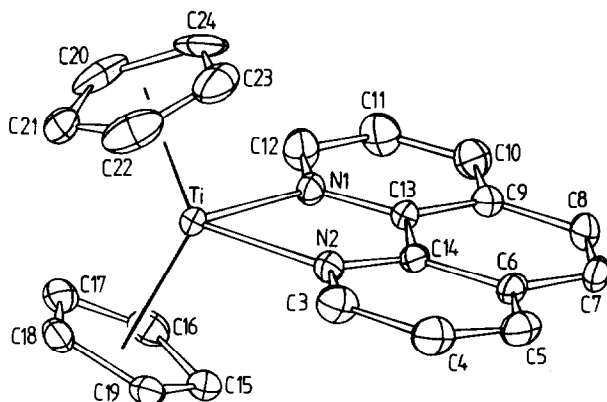


Fig. 2. ORTEP-Darstellung des  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{phen})]^{2+}$ -Kations.

und -winkel sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Wegen der vergleichsweise mässigen Qualität der Kristalle von A und wegen der Fehlordnung des einen Cp-Ringes sind die zu A gehörigen Geometrieparameter mit relativ grossen Fehlern

TABELLE 1

DIE WICHTIGEREN BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) IN  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{bipy})]^{2+}$ -  
( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )<sub>2</sub> (A)

Ti–C(13)	2.35(2)	N(1)–C(3)	1.35(2)	S(1)–O(1)	1.41(1)
Ti–C(14)	2.33(2)	C(3)–C(4)	1.41(2)	S(1)–O(2)	1.41(1)
Ti–C(15)	2.33(2)	C(4)–C(5)	1.41(2)	S(1)–O(3)	1.43(1)
Ti–C(16)	2.32(2)	C(5)–C(6)	1.34(2)	S(1)–C(1)	1.82(2)
Ti–C(17)	2.34(2)	C(6)–C(7)	1.39(2)	C(1)–F(1)	1.35(2)
Ti–C(18)	2.40(2)	C(7)–N(1)	1.36(1)	C(1)–F(2)	1.31(2)
Ti–C(19)	2.42(2)	C(7)–C(8)	1.46(2)	C(1)–F(3)	1.31(2)
Ti–C(20)	2.33(2)	N(2)–C(8)	1.34(1)	S(2)–O(4)	1.37(1)
Ti–C(21)	2.30(2)	C(8)–C(9)	1.36(2)	S(2)–O(5)	1.39(2)
Ti–C(22)	2.34(2)	C(9)–C(10)	1.42(2)	S(2)–O(6)	1.48(2)
Ti–Z(1)	2.01(2)	C(10)–C(11)	1.33(2)	S(2)–C(2)	1.79(2)
Ti–Z(2)	2.06(2)	C(11)–C(12)	1.38(2)	C(2)–F(4)	1.34(2)
Ti–N(1)	2.14(1)	C(12)–N(2)	1.37(2)	C(2)–F(5)	1.32(2)
Ti–N(2)	2.14(1)			C(2)–F(6)	1.30(2)
Z(1)–Ti–Z(2)	133.2(10)	O(1)–S(1)–C(1)	103.6(8)		
N(2)–Ti–N(1)	75.7(3)	O(2)–S(1)–C(1)	102.9(7)		
Ti–N(1)–C(7)	115.4(7)	O(3)–S(1)–C(1)	103.7(7)		
Ti–N(1)–C(3)	122.8(8)	F(1)–C(1)–S(1)	110.0(11)		
C(3)–N(1)–C(7)	121.7(10)	F(2)–C(1)–S(1)	112.2(11)		
C(8)–N(2)–Ti	117.8(8)	F(3)–C(1)–S(1)	112.0(11)		
C(8)–N(2)–C(12)	117.8(11)	O(4)–S(2)–C(2)	105.5(7)		
C(12)–N(2)–Ti	124.4(9)	O(5)–S(2)–C(2)	104.3(9)		
N(1)–C(7)–C(6)	118.9(10)	O(6)–S(2)–C(2)	102.4(9)		
N(1)–C(7)–C(8)	116.6(10)	F(4)–C(2)–S(2)	110.8(12)		
C(6)–C(7)–C(8)	124.5(10)	F(5)–C(2)–S(2)	113.2(12)		
C(7)–C(8)–N(2)	144.4(10)	F(6)–C(2)–S(2)	113.5(12)		
C(7)–C(8)–C(9)	122.9(11)				
C(9)–C(8)–N(2)	122.6(11)				

TABELLE 2

DIE WICHTIGEREN BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) IN  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{phen})]^{2+} \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$  (**B**)

Ti–C(15)	2.354(4)	N(2)–C(3)	1.341(5)	S(1)–O(1)	1.431(3)
Ti–C(16)	2.354(4)	C(3)–C(4)	1.397(6)	S(1)–O(2)	1.421(4)
Ti–C(17)	2.344(4)	C(4)–C(5)	1.376(7)	S(1)–O(3)	1.429(4)
Ti–C(18)	2.347(4)	C(5)–C(6)	1.386(6)	S(1)–C(1)	1.817(5)
Ti–C(19)	2.348(4)	C(6)–C(7)	1.445(7)	C(1)–F(1)	1.314(6)
Ti–C(20)	2.318(6)	C(7)–C(8)	1.336(7)	C(1)–F(2)	1.326(6)
Ti–C(21)	2.326(6)	C(8)–C(9)	1.440(6)	C(1)–F(3)	1.332(6)
Ti–C(22)	2.304(6)	C(9)–C(10)	1.391(6)	S(2)–O(4)	1.436(4)
Ti–C(23)	2.333(6)	C(10)–C(11)	1.364(7)	S(2)–O(5)	1.440(4)
Ti–C(24)	2.345(6)	C(11)–C(12)	1.391(6)	S(2)–O(6)	1.436(3)
Ti–Z(1)	2.023(4)	C(12)–N(1)	1.341(5)	S(2)–C(2)	1.815(5)
Ti–Z(2)	2.019(6)	N(1)–C(13)	1.371(5)	C(2)–F(4)	1.334(6)
Ti–N(1)	2.162(3)	C(13)–C(9)	1.397(6)	C(2)–F(5)	1.330(5)
Ti–N(2)	2.168(3)	C(13)–C(14)	1.432(6)	C(2)–F(6)	1.314(6)
		C(14)–C(6)	1.411(5)		
		C(14)–N(2)	1.356(5)		
Z(1)–Ti–Z(2)	133.7(2)	O(1)–S(1)–C(1)		103.1(2)	
N(2)–Ti–N(2)	76.8(1)	O(2)–S(1)–C(1)		103.0(2)	
Ti–N(1)–C(12)	127.4(3)	O(3)–S(1)–C(1)		102.8(2)	
Ti–N(1)–C(13)	114.4(2)	F(1)–C(1)–S(1)		112.5(3)	
C(12)–N(1)–C(13)	118.1(3)	F(2)–C(1)–S(1)		112.6(4)	
C(3)–N(2)–Ti	127.7(3)	F(3)–C(1)–S(1)		112.4(3)	
C(14)–N(2)–C(3)	118.5(3)	O(4)–S(2)–C(2)		103.4(2)	
C(14)–N(2)–Ti	113.8(2)	O(5)–S(2)–C(2)		103.0(2)	
N(1)–C(13)–C(9)	122.2(4)	O(6)–S(2)–C(2)		102.7(2)	
N(1)–C(13)–C(14)	116.5(3)	F(4)–C(2)–S(2)		111.6(3)	
C(9)–C(13)–C(14)	121.3(3)	F(5)–C(2)–S(2)		112.1(3)	
C(6)–C(14)–N(2)	122.5(4)	F(6)–C(2)–S(2)		113.5(3)	
C(13)–C(14)–C(6)	119.2(4)				
C(13)–C(14)–N(2)	118.3(3)				

behaftet. Dem Ergebnis, dass die berechneten chemisch äquivalenten Abstände in **A** stark streuen (insbesondere die C–C-Abstände in den Cp-Ringen) ist dementsprechend keine chemische Signifikanz beizumessen. Die  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Gruppe weist in beiden Verbindungen die "übliche" Geometrie auf: Die Ti–Z-Abstände und der Z–Ti–Z-Winkel in **A** betragen 2.01 und 2.06 Å bzw. 133.2° (Z: Zentrum eines Cp-Ringes). Die Werte für **B** sind 2.019 und 2.023 Å bzw. 133.7°.

Die Ti–N-Abstände (**A**: 2.14(1) und 2.14(1) Å; **B**: 2.162(3) und 2.168(3) Å) sind, wie zu erwarten, signifikant länger als in  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindungen, die uninegative Liganden enthalten. Zum Vergleich: 2.021(7) Å in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCS})_2$  [7], 2.007(3) und 2.018(3) Å in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})_2$  [8], 2.03(1) Å in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2$  [9]. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist der vergleichsweise grosse Ti–N-Bindungsabstand von 2.131(5) Å in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{X}$  (X = über N(9) gebundenes Purinatanion) [10]. Der Ti–N(bipy)-Abstand hängt andererseits offenbar kaum von der Oxidationsstufe des Ti-Zentrums ab: Für den  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{bipy})$  wird ein Ti–N-Abstand von 2.14(1) Å angegeben [11]. Der N–Ti–N-Winkel (75.7(3)° in **A** und 76.8(1)° in **B**) ist vergleichsweise klein. Dies ist durch den im starren Liganden vorgegebene N ··· N-

TABELLE 3  
WINKEL ZWISCHEN EBENEN

	$\angle I/II$	$\angle I/III$	$\angle I/IV$	$\angle II/III$	$\angle II/IV$
<b>A</b>	1.6	23.8	25.4	23.7	25.5
<b>B</b>	3.6	23.0	24.3	19.5	27.8

I Ebene durch Ti, N(1) und N(2)

II beste Ebene, definiert durch sämtliche Atome der heterozyklischen Liganden

III beste Ebene durch den Cp-Ring, der C(15) enthält

IV beste Ebene durch den Cp-Ring, der C(20) enthält

Abstand bedingt. Üblich in  $Cp_2TiX_2$ -Verbindungen mit einzähnigen X-Liganden sind Werte um  $90^\circ$ . Die beiden Sechsringe des bipy-Liganden in **A** sind um  $6.1^\circ$  gegeneinander verdreht. In erster Näherung lassen sich die Atome der Ti(bipy)-Einheit als coplanar ansehen und liegt die bipy-Einheit in der Ebene, welche den Winkel zwischen den beiden Cp-Ringen halbiert. Weitere Details s. Tab. 3. Auch in **B** halbiert die N-Ti-N-Ebene nahezu den Winkel zwischen den Cp-Ebenen. Die phen-Gruppe ist deutlich (fast  $4^\circ$ ) um die N-N-Achse gegenüber dieser Bezugsebene gedreht. Details s. Tab. 3.

Die Trifluormethansulfonatanionen in beiden Verbindungen besitzen die erwartete gestaffelte Konformation. Bemerkenswert enge Kontakte zwischen Kationen und Anionen treten in den Kristallstrukturen nicht auf.

### Experimentelles und Strukturbestimmung

#### *Bis(cyclopentadienyl)-bipyridyl-titan(IV)-bis(trifluormethansulfonat) (A)*

**Darstellung.** Eine Lösung von 0.622 g  $Cp_2TiCl_2$  (2.5 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran wird mit einer Lösung von 1.28 g  $AgCF_3SO_3$  (5.0 mmol), ebenfalls in wasserfreiem Tetrahydrofuran, versetzt. Nach 40 min Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene  $AgCl$  abgesaugt. Zur so erhaltenen Lösung von  $Cp_2Ti(CF_3SO_3)_2$  gibt man 1 g 2,2'-Bipyridin (Merck) (6.4 mmol; Überschuss!). Innerhalb eines Tages kristallisiert **A** aus. Braunrote, in dünner Schicht braungrün durchscheinende Kristalle, die abgesaugt und mit THF gewaschen werden. Ausbeute 0.81 g (51%). Gef.: C, 41.52; H, 2.98; N, 4.32.  $C_{22}F_6H_{18}N_2O_6S_2Ti$  (632.38) ber.: C, 41.79; H, 2.87; N, 4.43%. IR-Daten (KBr,  $cm^{-1}$ ): 580m, 635s, 730sh, 760w, 770s, 850s, 1030s, 950 bis 1250s, 1435s, 1470m, 1600m, 3090m.

Die Röntgenmessungen erfolgten bei  $20^\circ C$ . Der untersuchte Kristallsplitter (Abmessungen 0.5, 0.2, 0.1 mm) war sicherheitshalber mit Klarlack überzogen worden. Graphit-monochromatisierte Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), Philips-PW1100-Diffraktometer. Kristallographisch interessant: Die Verbindung kristallisiert in der seltenen Raumgruppe  $Pn$ ;  $a$  14.514(3),  $b$  10.636(2),  $c$  7.966(2)  $\text{\AA}$ ,  $\beta$  93.05(3)°.  $D$ (berechnet) für  $Z = 2$ :  $1.711 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $D$ (gemessen):  $1.69 \text{ g cm}^{-3}$ .

**Intensitätsdaten.**  $\theta/2\theta$ -Betrieb,  $\theta(\max)$   $24^\circ$ . Lp-, aber keine Absorptionskorrektur angebracht ( $\mu$   $5.4 \text{ cm}^{-1}$ ). Alle 1924 unabhängigen Reflexe zu den folgenden Rechnungen benutzt. Strukturbestimmung mittels der Patterson-Methode. Die C-Atome des einen Cp-Rings (der C(20) enthält) und C(16) wegen Fehlordnung mit isotropen, die übrigen Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren

TABELLE 4

ATOMPARAMETER FÜR  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{bipy})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$  (A)

Atom	x	y	z	U
N(1)	0.0935(6)	0.0834(8)	0.0006(12)	0.034(5)
N(2)	0.1327(6)	0.3239(9)	-0.0178(12)	0.040(5)
C(3)	0.0653(10)	0.9622(13)	0.0098(16)	0.059(7)
C(4)	0.1308(11)	0.8642(14)	0.0049(20)	0.065(10)
C(5)	0.2237(10)	0.8960(13)	-0.0189(18)	0.068(8)
C(6)	0.2484(8)	0.0177(12)	-0.0233(16)	0.035(7)
C(7)	0.1841(8)	0.1138(11)	-0.0139(13)	0.042(6)
C(8)	0.2062(8)	0.2478(10)	-0.0181(14)	0.043(6)
C(9)	0.2940(9)	0.2918(15)	-0.0139(17)	0.036(6)
C(10)	0.3085(9)	0.4234(14)	-0.0222(17)	0.037(7)
C(11)	0.2360(11)	0.4994(14)	-0.0269(20)	0.061(9)
C(12)	0.1478(11)	0.4514(13)	-0.0253(20)	0.065(8)
Ti	0.0	0.2392(2)	0.0	0.026(1)
C(13)	-0.1127(13)	0.2109(20)	0.1977(23)	0.086(10)
C(14)	-0.1020(11)	0.3294(17)	0.1825(22)	0.054(9)
C(15)	-0.0149(14)	0.3689(16)	0.2333(22)	0.120(13)
C(16)	0.0336(15)	0.2535(17)	0.2878(28)	0.105(5)
C(17)	-0.0370(17)	0.1509(20)	0.2563(19)	0.167(19)
C(18)	-0.0145(11)	0.1772(16)	-0.2905(22)	0.064(4)
C(19)	-0.0001(11)	0.2981(16)	-0.2940(22)	0.074(4)
C(20)	-0.0612(12)	0.3565(18)	-0.2274(24)	0.079(5)
C(21)	-0.1249(12)	0.2990(17)	-0.1707(23)	0.078(4)
C(22)	-0.1026(17)	0.1556(22)	-0.2072(33)	0.107(7)
C(1)	0.3410(13)	0.3041(14)	0.4751(19)	0.084(11)
C(2)	0.5723(11)	0.1890(14)	-0.0128(22)	0.067(9)
S(1)	0.2818(2)	0.1564(3)	0.5090(4)	0.044(1)
S(2)	0.6110(2)	0.3489(3)	0.0059(6)	0.040(2)
O(4)	0.5356(8)	0.4163(11)	0.0513(21)	0.049(6)
O(5)	0.6862(10)	0.3435(17)	0.1213(28)	0.085(10)
O(6)	0.6381(15)	0.3774(15)	-0.1665(26)	0.145(19)
O(1)	0.2028(7)	0.1927(12)	0.5938(15)	0.052(5)
O(2)	0.2632(10)	0.1113(11)	0.3440(13)	0.132(11)
O(3)	0.3476(7)	0.0847(11)	0.6089(15)	0.059(6)
F(4)	0.5042(9)	0.1785(14)	-0.1313(19)	0.074(7)
F(5)	0.5286(13)	0.1499(12)	0.1185(19)	0.195(15)
F(6)	0.6357(9)	0.1119(11)	-0.0580(26)	0.114(10)
F(1)	0.4172(10)	0.2835(13)	0.3897(20)	0.106(9)
F(2)	0.2890(10)	0.3845(10)	0.3899(17)	0.161(12)
F(3)	0.3690(14)	0.3579(12)	0.6175(17)	0.233(18)

<sup>a</sup> In der U-Spalte sind für C(16) und für C(18) bis C(22) die  $U_{\text{iso}}$ - und für die übrigen Atome die  $U_{\text{eq}}$ -Werte angegeben.

verfeinert. H-Atome nicht lokalisiert.  $R = 0.088$ ,  $R_w(F) = 0.098$ . Atomparameter s. Tabelle 4 [12]. Maximale Restelektronendichte:  $1.2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  (im Bereich der Cp-Ringe). Benutztes Programmsystem: SHELX-76-System [13]. Formfaktorwerte für Neutralatome aus [14]; Korrekturwerte aus [15].

*Bis(cyclopentadienyl)-phenanthrolin-titan(IV)-bis(trifluormethansulfonat) (B)*

*Darstellung.* Eine Lösung von 0.50 g 1,10-Phenanthrolin (2.77 mmol; Überschuss!) in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit einer Lösung von 2.5 mmol  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  in

70 ml THF (deren Darstellung s.o.) überschichtet. Innerhalb von drei Tagen kristallisiert **B** aus. Dunkelbraunrote nadelförmige Kristalle, die abgesaugt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen werden. Ausbeute 0.79 g (48%). Gef.: C, 43.82; H, 2.72; N, 4.19.  $\text{C}_{24}\text{F}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Ti}$  (656.40) ber.: C, 43.91; H, 2.76; N, 4.26%. IR-Daten (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 520s, 580m, 630s, 720sh, 760w, 850s, 1020s, 950 bis 1250s, 1430ss, 1520m, 1585w, 1600w, 1625w, 3090m.

Röntgenmessungen wie bei **A**. Kristallabmessungen: 0.6, 0.3, 0.2 mm. Raumgruppe

TABELLE 5

ATOMPARAMETER FÜR  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{phen})]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$  (**B**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ti	0.1987(1)	0.2034(1)	0.0561(1)	0.027(1)
N(1)	0.2519(2)	0.3155(1)	0.0777(3)	0.033(3)
N(2)	0.3569(2)	0.1930(1)	0.0490(3)	0.032(2)
C(3)	0.4087(3)	0.1311(2)	0.0391(4)	0.042(4)
C(4)	0.5103(3)	0.1323(2)	0.0301(4)	0.047(4)
C(5)	0.5592(3)	0.1986(2)	0.0309(4)	0.046(4)
C(6)	0.5079(2)	0.2635(2)	0.0427(3)	0.036(3)
C(7)	0.5532(2)	0.3356(2)	0.0500(4)	0.046(4)
C(8)	0.5021(3)	0.3963(2)	0.0692(4)	0.046(4)
C(9)	0.3978(3)	0.3928(2)	0.0797(4)	0.039(3)
C(10)	0.3404(3)	0.4540(2)	0.0984(4)	0.052(4)
C(11)	0.2414(3)	0.4457(2)	0.1049(5)	0.055(5)
C(12)	0.1987(3)	0.3759(2)	0.0944(4)	0.047(4)
C(13)	0.3511(2)	0.3240(2)	0.0696(3)	0.031(3)
C(14)	0.4057(2)	0.2583(2)	0.0529(3)	0.031(3)
C(15)	0.1893(3)	0.2236(2)	-0.1693(3)	0.041(4)
C(16)	0.1041(3)	0.2555(2)	-0.1324(4)	0.044(4)
C(17)	0.0463(2)	0.1999(2)	-0.0882(4)	0.043(4)
C(18)	0.0952(3)	0.1325(2)	-0.1000(3)	0.040(3)
C(19)	0.1826(2)	0.1471(2)	-0.1495(3)	0.037(3)
C(20)	0.1024(4)	0.1994(3)	0.2203(5)	0.069(6)
C(21)	0.1117(4)	0.1286(3)	0.1798(4)	0.059(5)
C(22)	0.2064(5)	0.1095(3)	0.2062(6)	0.074(7)
C(23)	0.2609(4)	0.1627(5)	0.2669(5)	0.084(8)
C(24)	0.2020(6)	0.2208(3)	0.2803(5)	0.089(8)
S(1)	0.3071(1)	0.4236(1)	0.5210(1)	0.044(1)
O(1)	0.4033(2)	0.4513(2)	0.5061(3)	0.066(4)
O(2)	0.2870(3)	0.3504(2)	0.4760(4)	0.088(5)
O(3)	0.2267(2)	0.4746(2)	0.4884(3)	0.071(4)
C(1)	0.3168(3)	0.4146(2)	0.6968(5)	0.050(4)
F(1)	0.3394(2)	0.4770(1)	0.7582(3)	0.092(4)
F(2)	0.3839(2)	0.3648(2)	0.7467(3)	0.097(4)
F(3)	0.2318(2)	0.3918(1)	0.7317(3)	0.072(3)
S(2)	0.3917(1)	0.1316(1)	0.6205(1)	0.046(1)
O(4)	0.4539(2)	0.1467(2)	0.5247(3)	0.073(4)
O(5)	0.4032(2)	0.1821(2)	0.7287(3)	0.071(4)
O(6)	0.2905(2)	0.1117(2)	0.5687(3)	0.068(4)
C(2)	0.4429(3)	0.0466(2)	0.6953(4)	0.052(4)
F(4)	0.3967(2)	0.0262(1)	0.7930(3)	0.069(3)
F(5)	0.5389(2)	0.0534(1)	0.7479(3)	0.082(3)
F(6)	0.4371(3)	-0.0088(2)	0.6133(3)	0.099(4)

$P2_1/n$ ;  $a$  13.567(4),  $b$  18.183(4),  $c$  10.397(3) Å,  $\beta$  99.65(4)°.  $D$ (berechnet für  $Z = 4$ ): 1.724 g cm<sup>-3</sup>;  $D$ (gemessen): 1.71 g cm<sup>-3</sup>.

$\theta$ (max) bei den Intensitätsmessungen 25°. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur angebracht ( $\mu$  5.27 cm<sup>-1</sup>). 4447 unabhängige Reflexe; im folgenden die 3906 Reflexe mit  $F_0 \geq 1\sigma(F_0)$  benutzt. Sämtliche H-Atome in  $\Delta F$ -Synthesen lokalisiert; ihre Beiträge zu den  $F_c$ -Werten berücksichtigt; ihre Koordinaten aber nicht verfeinert. Verfeinerung der Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren.  $R = 0.063$ ,  $R_w(F) = 0.064$ . Atomparameter s. Tabelle 5 [12]. Maximale Restelektronendichte: 0.5 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Angaben wie für A.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln.

### Literatur

- 1 U. Thewalt und H.-P. Klein, Z. Kristallogr., 153 (1980) 307.
- 2 K. Döppert, J. Organomet. Chem., 178 (1979) C3.
- 3 M.J. Calhorda und A.R. Dias, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980) 1443.
- 4 H.-P. Klein und U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem., 476 (1981) 62.
- 5 U. Thewalt und H.-P. Klein, J. Organomet. Chem., 194 (1980) 297.
- 6 H.-P. Klein und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 206 (1981) 69.
- 7 A. Chiesi-Villa, A.G. Manfredotti und C. Guastini, Acta Cryst. B, 32 (1976) 909.
- 8 S.J. Anderson, D.S. Brown und A.H. Norbury, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1974) 996.
- 9 E.R. de Gil, M. de Burguera und A.V. Rivera, Acta Cryst. B, 33 (1977) 578.
- 10 A.E. Beauchamp, D. Cozak und A. Mardhy, Inorg. Chim. Acta, 92 (1984) 191.
- 11 A.M. McPherson; nach D.G. Sekutowski und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 1376.
- 12 Weitere Angaben zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angaben der Hinterlegungsnummer CSD51683 angefordert werden.
- 13 SHELX-76-Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 14 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Cryst. A, 24 (1968) 321.
- 15 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.