

Ein ionischer Ti^{IV}–Fulvalenkomplex: [[CpTi(H₂O)]₂(C₁₀H₈, O)]²⁺(SO₃CF₃⁻)₂ · 1/2THF

Ulf Thewalt*, Thomas Wöhrle

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, D-89069 Ulm, Deutschland

Eingegangen den 28. April 1995

Abstract

The air-stable compound [[CpTi(H₂O)]₂(C₁₀H₈, O)]²⁺(SO₃CF₃⁻)₂ · 1/2THF (5 · 1/2THF) is the first example of an ionic titanium–fulvalene complex. It can be prepared from dinuclear ‘titanocene’, trifluoromethanesulphonic acid and small amounts of water. The structure has been confirmed by X-ray crystallography. Space group and lattice constants are: *P* $\bar{1}$; *a* = 12.930(3), *b* = 15.214(3), *c* = 15.710(8) Å, α = 85.87(2), β = 83.97(2), γ = 72.66(2)°; *Z* = 4.

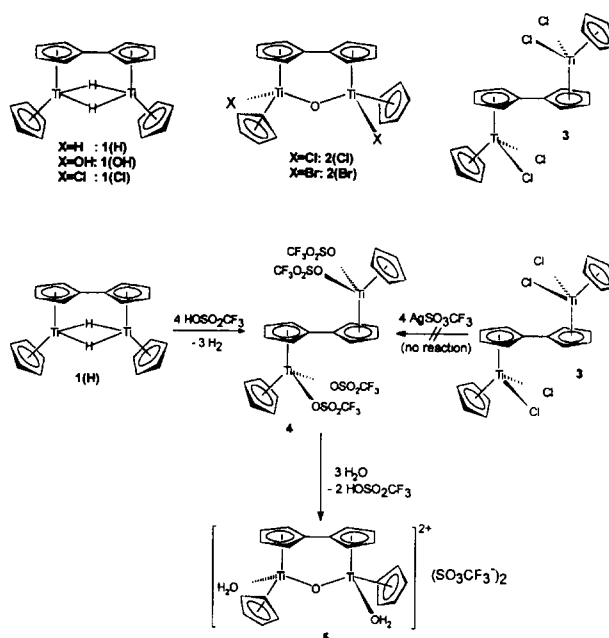
Zusammenfassung

Die luftstabile Verbindung [[CpTi(H₂O)]₂(C₁₀H₈, O)]²⁺(SO₃CF₃⁻)₂ · 1/2THF (5 · 1/2THF) ist das erste Beispiel eines ionischen Titan–Fulvalenkomplexes. Sie entsteht bei der Umsetzung von ‘Titanocen’ mit Trifluormethansulphonsäure und geringen Mengen Wasser. Eine Röntgenstrukturbestimmung wurde durchgeführt. Kristalldaten: triklin, *P* $\bar{1}$; *a* = 12.930(3), *b* = 15.214(3), *c* = 15.710(8) Å, α = 85.87(2), β = 83.97(2), γ = 72.66(2)°; *Z* = 4.

Keywords: Titanium; Cyclopentadienyl; Fulvalene bridge; X-Ray structure; Trifluoromethane sulphonate

1. Einführung

Bei einer Reihe von Umsetzungen des ‘Titanocens’ 1(H) werden die Hydridbrücken gegen andere anionische Gruppen ausgetauscht. Dabei können fulvalenverbrückte Produkte entstehen, die wie ‘Titanocen’ zwei weitere Brücken enthalten [1], beispielsweise der μ -Chlorokomplex 1(Cl) [1b]. Es können aber auch unter Oxidation der Titanzentren (Ti^{III} → Ti^{IV}) Produkte mit nur einer zusätzlichen Brücke (zum Beispiel 2(Cl) [2] oder 2(Br) [3]) oder keiner zusätzlichen Brücke entstehen (zum Beispiel 3 [3]). Alle bisher bekannt gewordenen Titanverbindungen mit Fulvalenliganden sind ungeladen. Im folgenden berichten wir über einen kationischen, fulvalenverbrückten Titan^{IV}-Komplex (5 in Schema 1).



Schema 1.

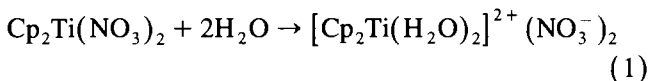
* Corresponding author.

2. Ergebnisse und Diskussion

Versetzt man eine frisch hergestellte Lösung von ‘Titanocen’, **1(H)**, in Mesitylen mit wasserfreier Trifluormethansulphonsäure, so entsteht unter H_2 -Entwicklung im Verlauf von ca. zwei Tagen ein hellgrüner Niederschlag (s. Schema 1), für den wir die zu **3** analoge Strukturformel **4** annehmen (mit SO_3CF_3 statt Cl). Das Produkt löst sich in THF, das geringe Mengen an Wasser enthält, unter Rotfärbung. Überschichtet man eine solche Lösung mit Diethylether, so wachsen im Verlauf einiger Wochen rote, isometrisch ausgebildete Kristalle von $5 \cdot 1/2THF$ an der Gefäßwand. Die Kristalle sind überraschenderweise luft- und wasserbeständig. Der Versuch, **4** durch Umsetzung des grünen, schwerlöslichen **3** mit $AgSO_3CF_3$ in THF darzustellen, war ohne Erfolg. Dieser Versuch war dadurch motiviert, daß bei der Einwirkung von $LiCH_3$ oder $LiPh$ auf **3** die Cl-Atome durch die anionischen Liganden Me bzw. Ph ersetzt werden [2–5].

Die Röntgenstrukturbestimmung ergibt, daß **5** ein ionisch gebauter Aquakomplex ist. Wie bei den strukturell verwandten, Cp_2Ti^{IV} -Gruppen enthaltenden μ -Oxo-Komplexen (beispielsweise **6** [6]), bevorzugen die Titanzentren somit auch hier H_2O -Liganden gegenüber schwach basischen potentiellen Oxoliganden.

Wasser als Ligand wird auch in einer Reihe einkerniger Cp_2Ti^{IV} -Komplexe angetroffen [7]. Die Aquaphilie von Titan(IV) wird durch die leicht ablaufende Reaktion (1) belegt [7], wobei der relativ schwach basische anionische Oxoligand NO_3^- durch H_2O ersetzt wird, sowie durch das Vorliegen von $[Cp_2Ti(H_2O)_2]^{2+}$ -Ionen in wäßrigen Lösungen von Cp_2TiCl_2 [8].



Die asymmetrische Einheit der Struktur besteht aus zwei Komplexkationen, vier $CF_3SO_3^-$ -Anionen und einem THF-Molekül. Beide Zweikernkationen stimmen bezüglich ihrer Strukturdaten in engen Grenzen miteinander überein (siehe Abb. 1 und Tabelle 1).

Eine gleichartige Molekülstruktur besitzen die Neutralkomplexe **2(Cl)** und **2(Br)**. Während letztere ihre zweizählige Rotationssymmetrie beim Kristallisieren ‘ausnutzen (spezielle Lage)’, trifft dies für die Kationen von $5 \cdot 1/2THF$ nicht zu. Die beiden C_5 -Ringe der Fulvalengruppen sind jeweils um etwa 12° gegeneinander geneigt. Wie sind diese Werte zu interpretieren?

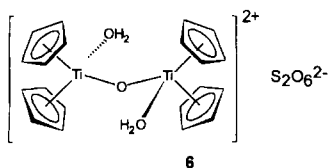


Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in $5 \cdot 1/2THF^a$

Ti(1)...Ti(2)	3.591(2)	Ti(2)—Z(20)	2.09
Ti(1)—Z(10)	2.06	Ti(2)—Z(25)	2.06
Ti(1)—Z(15)	2.10	Ti(2)—O(1)	1.830(5)
Ti(1)—O(1)	1.827(5)	Ti(2)—O(2)	2.095(5)
Ti(1)—C(10)	2.39(1)	Ti(2)—O(3)	2.057(5)
Ti(1)—C(11)	2.40(1)	Ti(2)—C(20)	2.44(1)
Ti(1)—C(12)	2.36(1)	Ti(2)—C(21)	2.43(1)
Ti(1)—C(13)	2.38(1)	Ti(2)—C(22)	2.41(1)
Ti(1)—C(14)	2.36(1)	Ti(2)—C(23)	2.40(1)
Ti(1)—C(15)	2.45(1)	Ti(2)—C(24)	2.38(1)
Ti(1)—C(16)	2.39(1)	Ti(2)—C(25)	2.38(1)
Ti(1)—C(17)	2.39(1)	Ti(2)—C(26)	2.39(1)
Ti(1)—C(18)	2.41(1)	Ti(2)—C(27)	2.38(1)
Ti(1)—C(19)	2.44(1)	Ti(2)—C(28)	2.37(1)
C(15)—C(20)	1.44(1)	Ti(2)—C(29)	2.37(1)
C(15)—C(16)	1.40(1)	C(20)—C(21)	1.42(1)
C(16)—C(17)	1.46(1)	C(21)—C(22)	1.44(1)
C(17)—C(18)	1.37(1)	C(22)—C(23)	1.39(1)
C(18)—C(19)	1.43(1)	C(23)—C(24)	1.44(1)
C(19)—C(15)	1.40(1)	C(24)—C(20)	1.42(1)
Z(10)—Ti(1)—Z(15)	133.4	Z(20)—Ti(2)—Z(25)	132.4
Ti(1)—O(1)—Ti(2)	158.2(3)		
Ti(3)...Ti(4)	3.588(2)	Ti(4)—Z(40)	2.08
Ti(3)—Z(30)	2.08	Ti(4)—Z(45)	2.06
Ti(3)—Z(35)	2.06	Ti(4)—O(4)	1.813(5)
Ti(3)—O(4)	1.840(5)	Ti(4)—O(6)	2.096(5)
Ti(3)—O(5)	2.069(6)	Ti(4)—C(40)	2.45(1)
Ti(3)—C(30)	2.44(1)	Ti(4)—C(41)	2.44(1)
Ti(3)—C(31)	2.38(1)	Ti(4)—C(42)	2.41(1)
Ti(3)—C(32)	2.40(1)	Ti(4)—C(43)	2.38(1)
Ti(3)—C(33)	2.38(1)	Ti(4)—C(44)	2.36(1)
Ti(3)—C(34)	2.40(1)	Ti(4)—C(45)	2.36(1)
Ti(3)—C(35)	2.41(1)	Ti(4)—C(46)	2.36(1)
Ti(3)—C(36)	2.37(1)	Ti(4)—C(47)	2.39(1)
Ti(3)—C(37)	2.37(1)	Ti(4)—C(48)	2.40(1)
Ti(3)—C(38)	2.37(1)	Ti(4)—C(49)	2.37(1)
Ti(3)—C(39)	2.36(1)		
C(30)—C(31)	1.41(1)	C(40)—C(41)	1.43(1)
C(31)—C(32)	1.41(1)	C(41)—C(42)	1.43(1)
C(32)—C(33)	1.40(1)	C(42)—C(43)	1.40(1)
C(33)—C(34)	1.45(1)	C(43)—C(44)	1.46(1)
C(34)—C(30)	1.40(1)	C(44)—C(40)	1.41(1)
C(30)—C(40)	1.43(1)		
Z(30)—Ti(3)—Z(35)	132.0	Z(40)—Ti(4)—Z(45)	133.0
Ti(3)—O(4)—Ti(4)	158.4(3)		

^a Mit Z(10), Z(15), Z(20), Z(30), Z(35), Z(40) und Z(45) sind die Zentren der C_5 -Ringe bezeichnet, welche C(10), C(15), C(20), C(25), C(30), C(35), C(40) und C(45) enthalten.

Würde der Ti—Ti-Abstand mit dem (theoretischen) Abstand zwischen den Zentren der C_5 -Ringen einer Fulvalengruppe übereinstimmen, so wäre eine exakt coplanare Atomanordnung der Fulvalengruppe zu erwarten. Außerdem sollten die beiden Metallatome mit den beiden Ringzentren in einer Ebene liegen. Bei einem engeren Ti—Ti-Abstand erreicht das Ti_2 -Fulvalen-Fragment eine Reduktion seiner konformativen Spannung durch (i) eine Abknickung der C_5 -Ringebenen

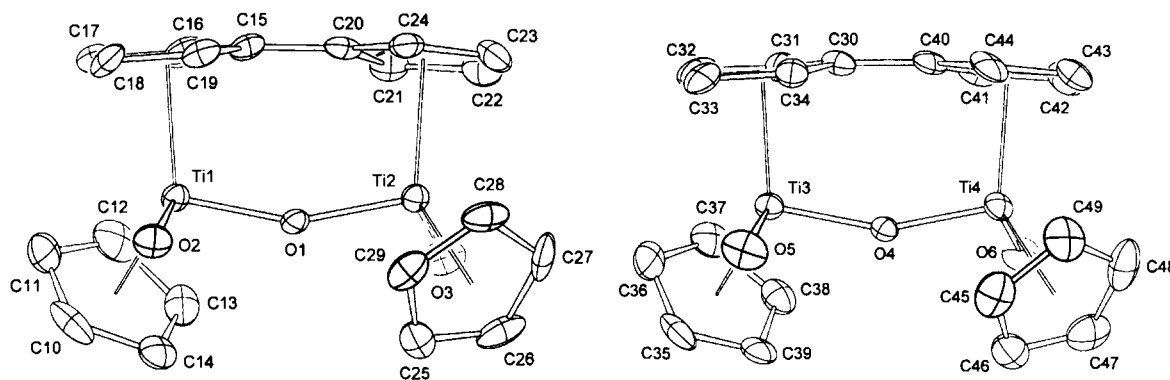
Abb. 1. Die beiden kristallographisch unabhängigen $[[\text{CpTi}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})]_2]^+$ -Kationen.

Tabelle 2

Daten zum Bau des $\text{M}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})$ -Gerüsts in relevanten Ti- und Zr-Verbindungen (Abstände in Å, Winkel in °)

Verbindung	M—M'	Z—Z' (Z, Z' = Ring- zentren)	Winkel zwischen den besten Ebenen der C ₅ -Ringe	Abknickung einer C ₅ -Ringenebene gegenüber der zentralen C—C- Achse, κ	Relative Verdrehung τ der C ₅ - Ringe um die zentrale C—C- Achse, gemessen durch den Dieder- winkel 1-2-3-4:	Nichtplanarität von Z, M, M', Z' gemessen durch den Dieder- winkel ρ Z—M—M'—Z':	Quelle	
5	Ti(1)/Ti(2)-Kation	3.59	3.81	12.8	4.7 und 5.0	8.0	11.8	Diese Arbeit
	Ti(3)/Ti(4)-Kation	3.59	3.84	11.0	4.3 und 5.3	4.6	7.7	
$[\text{CpTiCl}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O}) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	3.59	3.86	15.7	4.5	12.4	13.9	[2]	
$[\text{CpTiCl}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})$	3.59	3.85	12.8	5.4 und 5.0	7.9	13.2	[9]	
$[\text{CpTiBr}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O}) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	3.59	3.85	15.6	4.6	12.7	15.9	[3]	
$[\text{CpZrCl}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O}) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	3.80	3.88	13.0	2.5	12.1	13.2	[10]	

gegenüber der zentralen C—C-Bindung um den Winkel κ , (ii) eine relative Drehung (τ) der C₅-Ringe um diese Bindung sowie, und (iii) eine nicht-planare Anordnung der Ti-Atome und der beiden Ringzentren, gemessen durch den Winkel ρ .

Die entsprechenden Daten — auch für verwandte Verbindungen — sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Zusammenstellung zeigt, daß sich κ in engen Grenzen bewegt (4.3° bis 5.4°), während der Wertebereich für τ und ρ relativ groß ist. Offenbar werden letztere durch die konkrete Packung der Moleküle im Kristall stark beeinflusst. Für die mitaufgeführte Zr-Verbindung $[\text{CpZrCl}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})$ ist κ mit 2.5° vergleichsweise klein, da in diesem Fall der Zr—Zr'-Abstand relativ gut mit dem Abstand zwischen den C₅-Ringzentren übereinstimmt.

In der Kristallstruktur treten enge, als H-Brücken zu deutende Kontakte auf. Jedes der vier unabhängigen H₂O-Ligand-Moleküle hat zwei Nachbarn (O-Atome von CF_3SO_3^- bzw. THF) im Abstand von etwa 2.6 Å;

vergl. Tabelle 3. Drei der vier Trifluormethansulphonat-anionen sind mit jeweils zwei ihrer O-Atome an den H-Brücken beteiligt. Vom vierten (S4 enthaltenden) Anion ist aber nur ein O-Atom (O31) beteiligt. Es überrascht daher nicht, daß dieses am wenigsten

Tabelle 3
Enge Kontakte

H ₂ O bei xyz	Akzeptor bei:	Abstand (Å)
O2	O41 x, y, z	2.64
	O43 -x, -y, -z+1	2.65
O3	O23 x, y, z	2.67
	O22 -x-1, -y+1, -z+1	2.63
O5	O31 x, y, z	2.73
	O111 x+1, y-1, z	2.62
O6	O11 x, y, z	2.67
	O12 -x-1, -y, -z	2.64

Tabelle 4
Atomparameter von $5 \cdot 1/2\text{THF}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Komplexation mit Ti(1) and Ti(2)</i>				
Ti(1)	-0.3413(1)	0.1597(1)	0.6167(1)	0.030(1)
Ti(2)	-0.3608(1)	0.2178(1)	0.3921(1)	0.029(1)
O(1)	-0.3340(4)	0.2023(3)	0.5052(3)	0.035(4)
O(2)	-0.1817(4)	0.0720(3)	0.6120(3)	0.045(4)
O(3)	-0.4368(4)	0.3574(3)	0.3928(4)	0.051(4)
C(10)	-0.2594(8)	0.2196(6)	0.7199(7)	0.063(8)
C(11)	-0.3646(10)	0.2217(7)	0.7558(6)	0.067(9)
C(12)	-0.4398(8)	0.2836(7)	0.7028(6)	0.067(8)
C(13)	-0.3797(9)	0.3201(5)	0.6385(5)	0.055(7)
C(14)	-0.2704(8)	0.2787(6)	0.6468(5)	0.048(7)
C(15)	-0.4590(6)	0.0939(5)	0.5454(5)	0.036(6)
C(16)	-0.5165(7)	0.1373(6)	0.6191(6)	0.050(6)
C(17)	-0.4650(8)	0.0862(7)	0.6933(6)	0.058(8)
C(18)	-0.3778(7)	0.0166(6)	0.6632(5)	0.047(6)
C(19)	-0.3724(6)	0.0204(5)	0.5716(5)	0.038(6)
C(20)	-0.4771(6)	0.1267(5)	0.4580(5)	0.039(6)
C(21)	-0.5459(6)	0.2137(5)	0.4321(5)	0.041(6)
C(22)	-0.5307(7)	0.2213(6)	0.3402(6)	0.053(7)
C(23)	-0.4540(7)	0.1420(6)	0.3108(6)	0.051(7)
C(24)	-0.4160(6)	0.0828(5)	0.3839(5)	0.040(6)
C(25)	-0.1826(6)	0.2346(7)	0.3774(5)	0.049(7)
C(26)	-0.2346(7)	0.2828(6)	0.3077(7)	0.060(7)
C(27)	-0.2563(7)	0.2201(8)	0.2586(5)	0.060(8)
C(28)	-0.2176(7)	0.1307(6)	0.2981(6)	0.057(7)
C(29)	-0.1718(6)	0.1422(6)	0.3715(6)	0.051(7)
<i>Komplexation mit Ti(3) and Ti(4)</i>				
Ti(3)	-0.1394(1)	-0.2112(1)	0.1121(1)	0.033(1)
Ti(4)	-0.1615(1)	-0.1645(1)	-0.1135(1)	0.034(1)
O(4)	-0.1697(4)	-0.1992(3)	-0.0007(3)	0.035(3)
O(5)	-0.0612(4)	-0.3513(4)	0.1147(4)	0.063(4)
O(6)	-0.3177(4)	-0.0707(3)	-0.1106(3)	0.046(4)
C(30)	-0.0215(6)	-0.1251(5)	0.0386(5)	0.035(6)
C(31)	-0.0834(7)	-0.0753(6)	0.1087(5)	0.046(6)
C(32)	-0.0492(7)	-0.1253(7)	0.1849(6)	0.058(8)
C(33)	0.0269(7)	-0.2093(7)	0.1633(6)	0.060(8)
C(34)	0.0439(6)	-0.2090(6)	0.0707(5)	0.046(6)
C(35)	-0.2592(7)	-0.2723(7)	0.2109(6)	0.061(7)
C(36)	-0.2427(8)	-0.1950(9)	0.2466(6)	0.074(9)
C(37)	-0.2876(7)	-0.1157(6)	0.1966(6)	0.055(7)
C(38)	-0.3304(6)	-0.1426(6)	0.1298(5)	0.050(7)
C(39)	-0.3107(7)	-0.2379(6)	0.1378(6)	0.051(7)
C(40)	-0.0360(6)	-0.1002(5)	-0.0500(5)	0.039(6)
C(41)	-0.1204(7)	-0.0248(5)	-0.0811(6)	0.048(7)
C(42)	-0.1146(7)	-0.0291(6)	-0.1718(6)	0.055(7)
C(43)	-0.0300(8)	-0.1064(7)	-0.1979(6)	0.065(8)
C(44)	0.0175(7)	-0.1528(6)	-0.1207(6)	0.055(7)
C(45)	-0.1218(9)	-0.3240(6)	-0.1304(6)	0.066(8)
C(46)	-0.2351(9)	-0.2860(6)	-0.1302(6)	0.060(8)
C(47)	-0.2582(8)	-0.2290(7)	-0.2012(7)	0.065(8)
C(48)	-0.1602(10)	-0.2307(7)	-0.2480(6)	0.073(9)
C(49)	-0.0736(8)	-0.2892(7)	-0.2023(6)	0.065(8)

'festgezurrte' Anion besonders hohe Temperaturparameter für die O-Atome aufweist. Wie in anderen titanorganischen Verbindungen mit H_2O -Liganden [11] korrespondiert auch hier das Vorliegen einer H-Brücken

'ausnutzenden' Packung der Kristallbausteine mit einer auffallenden Beständigkeit der kristallinen Produkte.

3. Experimenteller Teil

3.1. Darstellung von *Bis[aqua- η^5 -cyclopentadienyl-titan(IV)]*(μ - η^5 : η^5 -fulvalen, μ -oxo)-di(trifluormethansulphonat) $\cdot 1/2\text{THF}$ [$[\text{CpTi}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})]^{2+}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2 \cdot 1/2\text{THF}$ ($5 \cdot 1/2\text{THF}$)

Eine 'Titanocen'-Lösung (frisch dargestellt aus 1.50 g Cp_2TiCl_2 und 0.75 g LiAlH_4 in 45 ml Mesitylen [12]) wurde innerhalb von 2 Minuten bei -20°C mit 1.80 g (12.0 mmol) Trifluormethansulphonsäure versetzt. Die Lösung färbte sich unter Wasserstoffentwicklung braun.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Trifluormethansulphonat-Anionen</i>				
S(1)	-0.4099(2)	0.1294(1)	0.0411(1)	0.045(2)
C(1)	-0.4161(9)	0.2475(6)	0.0205(7)	0.065(8)
O(11)	-0.3891(6)	0.0949(4)	-0.0431(4)	0.080(5)
O(12)	-0.5126(6)	0.1346(6)	0.0830(6)	0.113(7)
O(13)	-0.3236(6)	0.0926(4)	0.0951(4)	0.086(6)
F(11)	-0.4415(6)	0.2914(4)	0.0934(5)	0.117(7)
F(12)	-0.4862(8)	0.287994)	-0.0306(5)	0.147(8)
F(13)	-0.3238(8)	0.2560(6)	-0.0125(7)	0.174(10)
S(2)	-0.6784(2)	0.4494(2)	0.5594(2)	0.059(2)
C(2)	-0.8186(10)	0.4966(7)	0.5430(10)	0.099(11)
O(21)	-0.6734(6)	0.3596(4)	0.5979(4)	0.087(6)
O(22)	-0.6558(6)	0.5101(5)	0.6136(5)	0.101(7)
O(23)	-0.6266(5)	0.4456(5)	0.4751(4)	0.097(6)
F(21)	-0.8603(6)	0.4543(6)	0.4988(6)	0.135(8)
F(22)	-0.8805(6)	0.5136(7)	0.6150(6)	0.170(9)
F(23)	-0.8331(6)	0.5812(5)	0.5022(6)	0.139(7)
S(3)	-0.1921(3)	-0.5339(2)	0.1034(2)	0.086(3)
C(3)	-0.3435(9)	-0.5032(6)	0.1206(9)	0.083(9)
O(31)	-0.1760(8)	-0.4593(6)	0.0628(7)	0.151(10)
O(32)	-0.1632(8)	-0.5332(9)	0.1912(7)	0.166(11)
O(33)	-0.1603(6)	-0.6216(5)	0.0781(6)	0.125(8)
F(31)	-0.3834(7)	-0.5066(7)	0.0471(5)	0.156(9)
F(32)	-0.3857(6)	-0.4279(5)	0.1597(5)	0.130(7)
F(33)	-0.3726(6)	-0.5666(5)	0.1763(6)	0.147(8)
S(4)	-0.0828(2)	-0.1296(1)	0.4612(2)	0.046(2)
C(4)	-0.1019(8)	-0.2420(6)	0.4869(6)	0.056(7)
O(41)	-0.0977(5)	-0.0911(4)	0.5446(4)	0.079(5)
O(42)	-0.1656(5)	-0.0847(4)	0.4052(4)	0.066(5)
O(43)	0.0250(5)	-0.1520(5)	0.4225(5)	0.093(6)
F(41)	-0.0803(6)	-0.2894(4)	0.4166(4)	0.100(6)
F(42)	-0.2026(5)	-0.2328(5)	0.5182(5)	0.122(7)
F(43)	-0.0407(5)	-0.2879(4)	0.5436(4)	0.093(5)
<i>Kristall-THF</i>				
O(111)	-0.8757(8)	0.5731(7)	0.1813(7)	0.149(10)
C(111)	-0.7564(15)	0.5566(15)	0.1486(16)	0.201(23)
C(112)	-0.6872(17)	0.4979(17)	0.2066(16)	0.172(23)
C(113)	-0.7581(15)	0.4699(11)	0.2766(11)	0.139(16)
C(114)	-0.8652(18)	0.5270(10)	0.2655(9)	0.161(19)

Dann wurde innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemp. erwärmt und 2 Tage gerührt. Dabei bildete sich ein grüner Feststoff und eine rotbraune Lösung. Der hydrolyseempfindliche Niederschlag wurde abgesaugt, mit Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.28 g (45%, bezogen auf die angenommene Formel 4). Das Produkt wurde dann in THF gelöst, das Spuren von Wasser enthielt. Es entstand eine rote Lösung, die mit Diethylether überschichtet wurde. Innerhalb mehrerer Wochen wuchsen bei Raumtemp. rote, luftstabile Kristalle von $5 \cdot 1/2\text{THF}$. Für die Elementaranalyse wurden die Kristalle von $5 \cdot 1/2\text{THF}$ pulverisiert und im Vakuum von Kristall-THF befreit, wobei **5** resultiert: Gef.: C, 37.33; H, 3.17%. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{O}_9\text{S}_2\text{Ti}_2$ (704.28) ber.: C, 37.52; H, 3.15%.

3.2. Kristalldaten und Strukturbestimmung von $5 \cdot 1/2\text{THF}$

Die Messungen erfolgten auf einem Philips-PW1100 Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Der luftstabile Kristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$ wurde mit Epoxidkleber auf einen Glasfaden aufgeklebt. Kristallsystem: triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$. Gitterkonstanten: $a = 12.930(3)$, $b = 15.214(3)$, $c = 15.710(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 85.87(2)^\circ$, $\beta = 83.97(2)^\circ$, $\gamma = 72.66(2)^\circ$; $D_{\text{ber}} = 1.678 \text{ g cm}^{-3}$, $D_{\text{gem}} = 1.65 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 4$; $2\theta_{\text{max}} = 42^\circ$. Die Strukturbestimmung erfolgte mittels der Patterson-Methode. Von den 5443 erfaßten unabhängigen Reflexen wurden die 4436 mit $F_o > 1\sigma(F_o)$ für die weiteren Rechnungen verwendet. Alle Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert. Bei der abschließenden Verfeinerung wurden die Beiträge der H-Atome der Fulvalen- und Cp-Gruppen an konstruierten Positionen zu den F_c -Werten berücksichtigt; die übrigen H-Atome wurden nicht berücksichtigt; $R = 0.078$ und $R_w(F) = 0.086$. Die Atome der CF_3SO_3^- -Anionen — insbesondere die F-Atome sowie die Atome des THF-Moleküls — führen starke thermische Schwingungen aus (oder sind mehr oder weniger fehlgeordnet). Dies bedingt, daß die Fehler der Atomkoordinaten und die R -Indices relativ groß sind. Die maximale Restelektronendichte be-

trug 0.88 e \AA^{-3} . Die Atomparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt [13]. Die Rechnungen wurden mit dem ULM-Programmsystem [14] durchgeführt, in dem das SHELX76-Programm [15] eingebaut ist.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) E.G. Perevalova, I.F. Urazowski, D.A. Lemenovskii, Yu.L. Slovokhotov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 319; (b) G.J. Olthof, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 367; (c) L.J. Guggenberger und F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4137; (d) L.J. Guggenberger und F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7870.
- [2] A. Cano, T. Cuenca, G. Rodriguez, P. Royo, C. Cardin und D.J. Wilcock, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 51.
- [3] T. Wöhrle und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 45.
- [4] T. Wöhrle und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) C21.
- [5] U. Thewalt und T. Wöhrle, *Z. Naturforsch.*, 48b (1993) 603.
- [6] U. Thewalt und G. Schleussner, *Angew. Chem.*, 90 (1976) 559.
- [7] H.-P. Klein und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 476 (1981) 62.
- [8] K. Döppert, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) C3.
- [9] Kristalle von $[\text{CpTiCl}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{O})$ (im Gegensatz zu [2] frei von Lösungsmittelmolekülen) können aus THF/Mesitylen nach Überschichten mit Heptan erhalten werden. Raumgruppe $Fdd2$; $a = 18.468(5)$, $b = 7.795(2)$, $c = 50.97(1) \text{ \AA}$; $D_{\text{gem}} = 1.59 \text{ g cm}^{-3}$, $D_{\text{ber}} = 1.597 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 16$. Molekül in allgemeiner Lage. 2419 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und -verfeinerung benutzt; $R = 0.049$, $R_w(F) = 0.052$. Bezüglich weiterer Angaben, insbesondere Atomkoordinaten, siehe Lit. [13].
- [10] T.V. Ashworth, T. Cuenca Agreda, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 278.
- [11] U. Thewalt und B. Honold, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 291.
- [12] H. Antropiusova, A. Dosedlova, V. Hanus und K. Mach, *Transition Met. Chem.*, (Weinheim) 6 (1981) 90.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58521, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] R. Brüggemann, T. Debaerdemaeker, B. Müller, G. Schmid und U. Thewalt, ULM-Programmsystem, Referate der 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 9.–12. Juni 1992, Mainz, S. 33.
- [15] SHELX76-Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.