

Journal of Organometallic Chemistry, 113 (1976) 67–74
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

μ_3 -{ [CHLORO-BIS(η -CYCLOPENTADIENYL)TITANOXY]-METHYLIDIN }-
 CYCLO-TRIS(TRICARBONYLKOBALT)(3Co—Co), (CO)₉Co₃CoTi(Cl)-
 (π -C₅H₅)₂. DARSTELLUNG UND MOLEKÜLSTRUKTUR EINER TITAN
 ENTHALTENDEN METHYLIDIN-TRIKOBALTNONACARBONYL-
 CLUSTERVERBINDUNG

GÜNTER SCHMID *, VOLKER BÄTZEL und BERND STUTTE

*Sonderforschungsbereich 127, Kristallstruktur und Chemische Bindung, im Fachbereich
 Chemie der Universität Marburg/Lahn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. Januar 1976)

Summary

By reaction of dicobaltoctacarbonyl with dicyclopentadienyltitaniumdichloride a novel derivative of the methylidynetricobaltnonacarbonyl cluster compounds (CO)₉Co₃C—Y could be prepared [Y = OTi(Cl)(C₅H₅)₂]. The structure was determined by means of three dimensional X-ray diffraction data: space group *P2₁/n*; *a* = 13.532(6), *b* = 22.939(10), *c* = 7.760(8) Å; β = 90.67(4)°; *Z* = 4; *R* = 0.103. The molecule consists of the tetrahedral cluster (CO)₉Co₃C and the chloro-bis(cyclopentadienyl)titanoxy-group. The distances and angles at the titanium atom are almost unchanged compared with the starting compound (C₅H₅)₂TiCl₂.

Zusammenfassung

Durch Reaktion von Dikobaltoktacobonyl mit Dicyclopentadienyltitanidichlorid konnte ein neuartiges Derivat der Methylidin-trikobaltnonacarbonyl-Clusterverbindungen (CO)₉Co₃C—Y dargestellt werden [Y = OTi(Cl)(C₅H₅)₂]. Die Struktur wurde mittels dreidimensionaler Röntgenbeugungsdaten gelöst: Raumgruppe *P2₁/n*; *a* = 13.532(6), *b* = 22.939(10), *c* = 7.760(8) Å; β = 90.67(4)°; *Z* = 4; *R* = 0.103. Sie zeigt den Aufbau des Moleküls aus dem tetraedrischen Cluster (CO)₉Co₃C sowie der Chloro-bis(cyclopentadienyl)titanoxy-Gruppe. Abstände und Winkel um das Titanatom sind gegenüber der Ausgangsverbindung (C₅H₅)₂TiCl₂ fast unverändert.

Einleitung

Wir berichteten verschiedentlich über die Bildung von Methylidin-trikobalt-Clusterverbindungen des Typs (CO)₉Co₃COL mit L = BX₂ · N(C₂H₅)₃, AlX₂ · N-

$(C_2H_5)_3$ aus Dikobaltoktacobonyl und den Triäthylaminaddukten der entsprechenden Elementhalogenide und über Möglichkeiten des Reaktionsablaufs [1–3]. Die Entstehung dieser Cluster führen wir auf die primäre Wechselwirkung eines basischen Sauerstoffatoms einer Brückencarbonylgruppe des $Co_2(CO)_8$ mit der Lewis-Säure BX_3 oder AlX_3 zurück. Der Aufbau der Komplexe $(CO)_9Co_3COBX_2 \cdot N(C_2H_5)_3$ mit $X = Cl, Br$ konnte von uns durch Röntgenstrukturanalysen gesichert werden [4,5]. Auch bei der Bildung von $(CO)_9Co_3COSiX_3$ aus $Co_2(CO)_8$ und SiX_4 [6,7] ist eine primäre Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zu vermuten. Um zu prüfen, ob Dikobaltoktacobonyl auch mit Lewis-aciden Übergangsmetallverbindungen in der erwähnten Weise reagiert, wählten wir als Reaktionspartner $(C_5H_5)_2TiCl_2$ aus. Tatsächlich liefert diese Reaktion das erwartete Produkt $(CO)_9Co_3COTi(Cl)(C_5H_5)_2$, über dessen Synthese und Röntgenstrukturanalyse wir nachfolgend berichten.

Darstellung und Eigenschaften von μ_3 -{ [Chloro-bis(η -cyclopentadienyl)titanoxy]-methylidin }-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)(3Co—Co)

Dikobaltoktacobonyl und Dicyclopentadienyltitandichlorid reagieren in Benzol bei 50°C in 51 proz. Rohausbeute zu $(CO)_9Co_3COTi(Cl)(C_5H_5)_2$, dessen Lösungen in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Pentan oder Hexan dunkelrot sind, während Kristalle schwarz aussehen. An Luft ist der Komplex kurze Zeit haltbar. Im abgeschmolzenen Röhrchen unter Stickstoff schmilzt die Verbindung ab 134°C unter Zersetzung.

Das IR-Spektrum von $(CO)_9Co_3COTi(Cl)(C_5H_5)_2$ (als KBr-Pressling) zeigt zwischen 4000 und 250 cm^{-1} 25 Banden * bei 3102schw, 2088m, 2036sst, 2018sst, 1996st, 1980m, 1446m, 1396sst, 1363st, 1130sschw, 1072schw, 1039schw, 1018schw, 868schw, 846schw, 819st, 614schw, 582m, 539m, 510m, 477m, 439m, 411schw, 385schw und 345schw cm^{-1} , wobei 5 Banden (2088–1980 cm^{-1}) den $\nu(C-O)$ -Schwingungen zuzuordnen sind.

Banden für brückenfunktionelle CO-Gruppen treten somit nicht auf. Der $\nu(C-O)$ -Bereich einer n-Hexan-Lösung ist geringfügig verändert: 2091m, 2076sschw, 2038sst, 2026st, 1990schw und 1969sschw cm^{-1} .

Im 1H -NMR-Spektrum ist nur ein einziges scharfes Signal bei 6.01 ppm in C_6D_6 bzw. 6.58 ppm in $CDCl_3$ (gegen int. TMS) zu beobachten. Aus der Äquivalenz sämtlicher Cyclopentadienylprotonen folgt, dass die Cyclopentadienylringe π -gebunden sind. Der Vergleich mit dem Signal des $(C_5H_5)_2TiCl_2$ bei 5.92 ppm in C_6D_6 bzw. 6.59 ppm in $CDCl_3$ [8] zeigt, dass der Ersatz eines Chloratoms durch den Rest $OCCo_3(CO)_9$, die elektronische Umgebung der Ringprotonen nicht nennenswert verändert.

Röntgenstrukturuntersuchung

Einkristalle waren aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Toluollösung erhältlich, die mehrere Wochen bei 7°C stehengelassen wurde. Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall in eine Kapillare aus Quarzglas unter Argon als Schutzgas eingeschmolzen. Zunächst angefertigte Präzessionsaufnahmen ergaben eine

* sschw = sehr schwach, schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

monokline Elementarzelle. Die genauen Gitterkonstanten wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, Graphitmonochromator, Mo- K_{α} -Strahlung), das über ein Peaksuch-Programm verfügt, ermittelt.

Kristalldaten: $a = 13.532(6)$, $b = 22.939(10)$, $c = 7.760(8)$, $\beta = 90.67^{\circ}(4)$, $V = 2412 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Raumgruppe: $P2_1/n$, $D_x = 1.85 \text{ g cm}^{-3}$.

Zur Intensitätensammlung wurden alle Reflexe mit $l \geq 0$ bis zu $2\theta = 46^{\circ}$ nach der $\theta/2\theta$ -scan Technik vermessen, so dass für die meisten Werte zwei symmetrieabhängige Reflexe mit $\pm k$ gemittelt werden konnten. Dies führte zu einem Satz von 3186 unabhängigen Reflexen (Messdauer pro Reflex: 40 sec, Messbreite: 1.2° , Geschwindigkeit: $0.03^{\circ} \text{ sec}^{-1}$, Untergrund: Peakanfang und Peakende jeweils 5 sec). Die alle zwei Stunden neu vermessenen 3 Referenzreflexe zeigten

TABELLE 1
ATOMKOORDINATEN ^a

Atom	x	y	z
Co(1)	0.6486(1)	0.0616(1)	0.2556(2)
Co(2)	0.7698(2)	0.0307(1)	0.4794(2)
Co(3)	0.8291(1)	0.0659(1)	0.1988(2)
Ti(1)	0.7465(2)	0.2404(1)	0.4538(3)
Cl(1)	0.7321(5)	0.2536(2)	0.1561(5)
C(1)	0.7549(9)	0.1069(5)	0.3740(14)
C(2)	0.5392(12)	0.0772(8)	0.3805(22)
C(3)	0.6138(11)	0.1078(9)	0.0891(19)
C(4)	0.6195(11)	-0.0088(7)	0.1652(19)
C(5)	0.6779(12)	0.0339(8)	0.6447(22)
C(6)	0.8802(12)	0.0440(7)	0.6093(19)
C(7)	0.7760(11)	-0.0442(8)	0.4315(21)
C(8)	0.9494(11)	0.0810(8)	0.2738(20)
C(9)	0.8238(13)	0.1174(7)	0.0304(19)
C(10)	0.8345(13)	0.0000(9)	0.0832(21)
C(11)	0.5695(11)	0.2294(8)	0.4301(22)
C(12)	0.6031(10)	0.2098(8)	0.6068(20)
C(13)	0.6440(10)	0.2576(9)	0.6934(22)
C(14)	0.6397(13)	0.3084(7)	0.5883(25)
C(15)	0.5928(11)	0.2889(8)	0.4434(25)
C(16)	0.9223(13)	0.2377(9)	0.4136(26)
C(17)	0.9080(10)	0.2211(6)	0.5685(20)
C(18)	0.8643(11)	0.2698(9)	0.6783(21)
C(19)	0.8562(11)	0.3158(7)	0.5674(22)
C(20)	0.8909(12)	0.2975(8)	0.4098(22)
O(1)	0.7552(6)	0.1565(3)	0.4290(9)
O(2)	0.4718(9)	0.0857(6)	0.4628(18)
O(3)	0.5892(9)	0.1383(6)	-0.0237(15)
O(4)	0.6023(9)	-0.0544(5)	0.1109(17)
O(5)	0.6278(9)	0.0316(8)	0.7517(15)
O(6)	0.9505(9)	0.0543(6)	0.6864(16)
O(7)	0.7906(11)	-0.0944(5)	0.4078(23)
O(8)	1.0249(8)	0.0907(6)	0.3150(17)
O(9)	0.8282(11)	0.1440(7)	-0.0907(18)
O(10)	0.8516(11)	-0.0462(6)	0.0123(19)

^a Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich in dieser Tabelle und den nachfolgenden auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte.

TABELLE 2

ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER: $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}kib^*c^*)]$

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co(1)	4.03(8)	4.42(8)	5.05(9)	-0.28(7)	-0.62(7)	-0.31(8)
Co(2)	5.70(10)	3.60(8)	4.36(9)	-0.01(7)	0.75(7)	0.16(8)
Co(3)	5.13(9)	4.95(10)	4.76(9)	0.72(8)	1.77(7)	-0.23(8)
Ti(1)	3.47(9)	3.27(10)	4.03(9)	-0.06(8)	-0.05(7)	-0.24(8)
Cl(1)	14.7(4)	6.8(3)	4.8(2)	-2.0(3)	-0.8(2)	1.0(2)
C(1)	3.6(5)	3.1(5)	3.5(5)	1.3(4)	0.9(4)	0.2(4)
C(2)	6.4(9)	7.5(10)	8.0(10)	0.3(8)	0.7(8)	-3.0(8)
C(3)	4.7(7)	12.1(11)	4.7(8)	-0.2(8)	1.2(6)	-1.5(8)
C(4)	6.2(8)	5.7(8)	5.8(8)	-0.6(7)	0.04(7)	-0.8(6)
C(5)	5.5(8)	3.4(10)	8.0(10)	-2.3(8)	-0.8(8)	-0.2(8)
C(6)	7.2(9)	6.8(9)	5.4(8)	-0.1(8)	-0.05(7)	-0.5(7)
C(7)	5.0(8)	9.5(11)	6.7(9)	-0.3(8)	1.0(7)	1.7(8)
C(8)	6.0(9)	7.9(10)	6.1(9)	-0.4(8)	1.1(7)	-0.2(8)
C(9)	8.2(10)	6.0(8)	5.5(8)	3.1(8)	1.1(7)	0.9(6)
C(10)	7.5(10)	10.4(11)	6.3(9)	-1.8(9)	3.4(8)	1.4(9)
C(11)	4.8(7)	8.7(10)	7.9(10)	1.8(8)	-0.3(7)	-1.3(8)
C(12)	3.7(6)	10.7(11)	6.6(9)	-0.0(7)	2.9(6)	-0.5(8)
C(13)	3.7(6)	11.0(11)	8.3(10)	-0.7(8)	2.7(7)	-3.9(9)
C(14)	6.3(9)	5.4(9)	11.8(13)	0.2(8)	0.7(9)	-6.2(9)
C(15)	4.0(7)	7.6(10)	11.6(13)	1.9(7)	-2.0(8)	0.9(9)
C(16)	7.5(10)	6.0(10)	11.9(13)	-4.9(9)	5.9(10)	-0.9(10)
C(17)	2.4(5)	4.8(8)	8.4(9)	-0.3(5)	-0.4(5)	-0.9(7)
C(18)	5.2(7)	10.1(11)	7.0(9)	-2.0(8)	-0.2(7)	-2.3(9)
C(19)	5.6(7)	5.5(8)	9.2(11)	-1.2(7)	1.3(8)	-1.9(8)
C(20)	6.5(9)	7.6(10)	8.3(10)	-2.5(8)	0.3(8)	1.4(8)
O(1)	3.6(5)	3.8(4)	4.1(4)	-0.9(3)	-0.1(3)	0.2(3)
O(2)	6.0(7)	11.4(10)	12.4(9)	-0.7(6)	2.8(6)	-3.5(8)
O(3)	8.8(7)	9.9(8)	7.3(7)	1.0(6)	-1.0(6)	2.4(6)
O(4)	9.5(7)	6.8(8)	10.6(9)	-1.4(6)	0.2(6)	-2.0(6)
O(5)	7.7(7)	21.5(16)	6.1(6)	-2.4(9)	3.8(5)	-1.6(8)
O(6)	6.9(6)	11.4(9)	9.3(8)	0.3(6)	-1.4(6)	-0.7(7)
O(7)	11.6(10)	5.4(7)	20.4(15)	2.5(7)	1.8(10)	-4.4(8)
O(8)	5.4(6)	11.9(9)	10.2(8)	-0.5(6)	0.7(6)	0.5(7)
O(9)	12.3(10)	12.6(10)	9.4(9)	2.4(9)	3.9(8)	4.0(8)
O(10)	12.3(10)	7.7(8)	12.2(10)	1.5(7)	1.4(8)	-4.5(7)

keine signifikante Aenderung während der Datensammlung an.

Die Ortskoordinaten der drei Kobaltatome (s. Tab. 1) wurden sowohl mit dem Programm MULTAN [9], als auch mit der Patterson-Methode bestimmt. Eine erste Verfeinerung dieser Koordinaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (die Werte F_c wurden mit den Atomformfaktoren der neutralen Atome nach Cromer und Mann berechnet [10]) führte zu einem R -Wert von 0.45, $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. Eine anschliessende Differenz-Fouriersynthese ergab ein vollständiges Molekülmodell*. Dieses wurde dann unter Verwendung von anisotropen Temperaturparametern (s. Tab. 2) für alle Atome mit einer Blockdiagonal-Matrix [11] bis zu einem endgültigen Zuverlässigkeitsindex von $R = 0.103$ für die 2187 beobachteten Reflexe ($F_{min} = 12.2$) verfeinert. Wegen der nicht sehr genauen Messdaten wurden die Wasserstofflagen nicht ermittelt.

* Gerechnet wurde mit dem X-ray 70 System des MPI für Eiweiss- und Lederforschung, München.

TABELLE 3

ATOMABSTÄNDE (Å)^a

Co(1)—Co(2)	2.478(3)	Co(1)—C(1)	1.99(1)
Co(1)—Co(3)	2.489(3)	Co(2)—C(1)	1.94(1)
Co(2)—Co(3)	2.465(3)	Co(3)—C(1)	1.94(1)
	2.477		1.96
C(1)—O(1)	1.22	Ti(1)—Cl(1)	2.336(5)
O(1)—Ti(1)	1.938(8)		
Co(1)—C(2)	1.82	C(2)—O(2)	1.11
Co(1)—C(3)	1.73	C(3)—O(3)	1.17
Co(1)—C(4)	1.80	C(4)—O(4)	1.15
Co(2)—C(5)	1.80	C(5)—O(5)	1.08
Co(2)—C(6)	1.82	C(6)—O(6)	1.14
Co(2)—C(7)	1.76	C(7)—O(7)	1.18
Co(3)—C(8)	1.76	C(8)—O(8)	1.09
Co(3)—C(9)	1.76	C(9)—O(9)	1.12
Co(3)—C(10)	1.76	C(10)—O(10)	1.22
	1.78		1.14
Ti(1)—C(11)	2.41	C(11)—C(12)	1.51
Ti(1)—C(12)	2.39	C(12)—C(13)	1.40
Ti(1)—C(13)	2.37	C(13)—C(14)	1.42
Ti(1)—C(14)	2.38	C(14)—C(15)	1.36
Ti(1)—C(15)	2.36	C(15)—C(11)	1.40
Ti(1)—C(16)	2.40	C(16)—C(17)	1.28
Ti(1)—C(17)	2.39	C(17)—C(18)	1.39
Ti(1)—C(18)	2.39	C(18)—C(19)	1.53
Ti(1)—C(19)	2.44	C(19)—C(20)	1.38
Ti(1)—C(20)	2.38	C(20)—C(16)	1.44
	2.39		1.41

^a Nicht besonders angegebene Standardabweichungen betragen 0.02 Å bis 0.04 Å.

TABELLE 4

WICHTIGE BINDUNGSWINKEL (°)

Co(1)—C(1)—O(1)	130.6
Co(2)—C(1)—O(1)	134.1
Co(3)—C(1)—O(1)	134.4
C(1)—O(1)—Ti(1)	164.7
O(1)—Ti(1)—Cl(1)	92.0
O(1)—Ti(1)—Cp(1) ^a	107.3
O(1)—Ti(1)—Cp(2) ^a	104.9
Cl(1)—Ti(1)—Cp(1) ^a	106.1
Cl(1)—Ti(1)—Cp(2) ^a	107.5
Cp(1) ^a —Ti(1)—Cp(2) ^a	132.0

^a Cp = C₅H₅.

Diskussion

Das Molekül $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (s. Fig. 1) besitzt eine Pseudospiegelebene, die durch die Atome $\text{O}(7)\text{—C}(7)\text{—Co}(2)\text{—C}(1)\text{—O}(1)\text{—Ti}(1)\text{—Cl}(1)$ verläuft und die $\text{Co}(1)\text{—Co}(3)$ -Bindung halbiert. Es setzt sich aus dem Methylidin-trikobaltnonacarbonyl-Cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$, und der Chloro-bis(η -cyclopentadienyl)-titanoxy-Gruppe, $\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}$, zusammen.

Die Abstände (Tab. 3) und Bindungswinkel (Tab. 4) in der $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ -Gruppe gleichen weitgehend denjenigen in anderen strukturell untersuchten Methylidin-trikobaltnonacarbonyl-Clustern [4,5,12,13,14] und seien deshalb an dieser Stelle nicht mehr im einzelnen diskutiert.

Der Molekülteil $\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}$ enthält zwei äquivalente, zur erwähnten Spie-

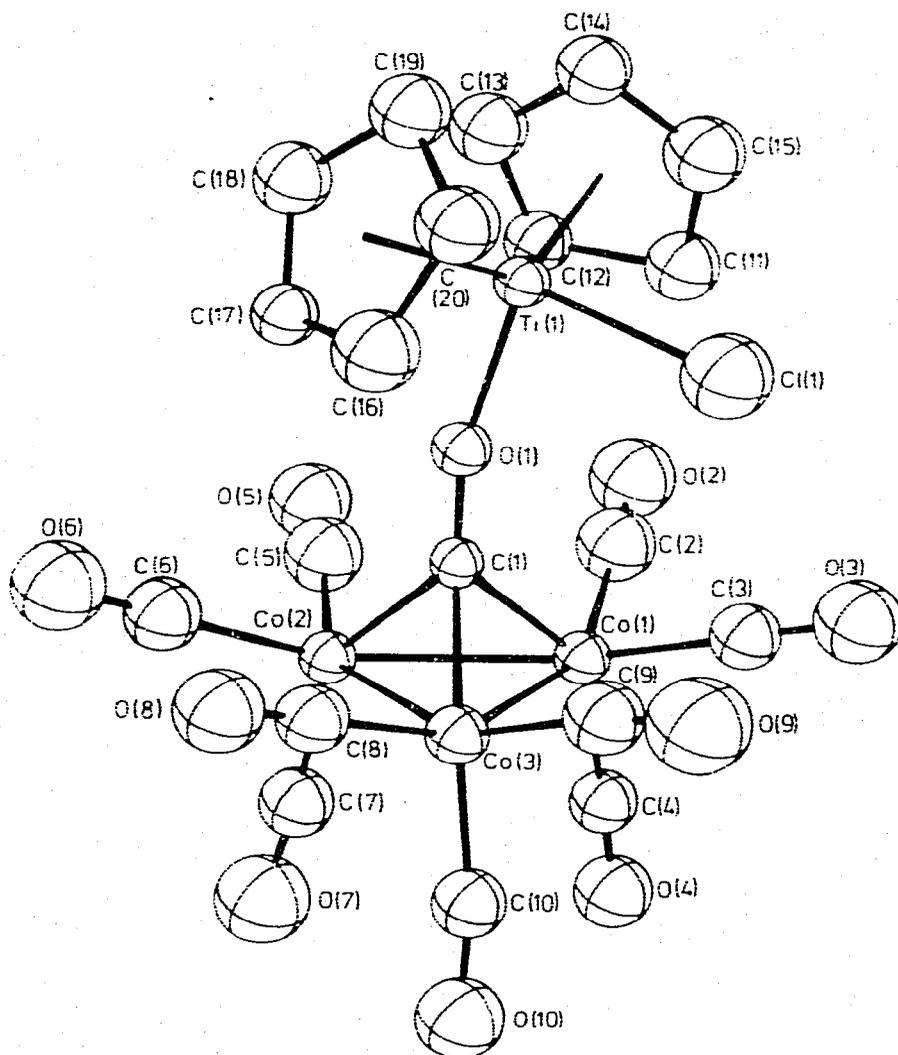


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

gelebene symmetrische, planare Cyclopentadienylringe. Die innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Abstände aller 10 Ring-Kohlenstoffatome zum Titanatom, die im Mittel 2.39 Å betragen, beweisen, dass die beiden Ringe π -gebunden sind.

Die Struktur der $\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}$ -Gruppe ist ferner durch die verzerrt-tetraedrische Umgebung des Titanatoms charakterisiert, wobei die beiden C_5H_5 -Ringe, das Cl-Atom und der $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ -Rest die vier Liganden darstellen. Die Winkel am Titan, von denen derjenige zwischen den Ringmitten und dem Metallatom mit 132.0° die grösste Abweichung vom idealen Tetraederwinkel aufweist, sind in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Winkeln im $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ [15] (s. Tab. 5).

Auch die ebenfalls in Tab. 5 aufgeführten entsprechenden mittleren Ti—C-, Ti—Cp(Mittelpunkt)- und Ti—Cl-Abstände sind nahezu identisch. Der Ersatz eines Chloratoms im $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ durch die $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ -Gruppe bringt somit keine nennenswerte Veränderung für das Titan und seine übrigen Liganden mit sich.

Ein Unterschied zwischen den beiden Verbindungen im kristallinen Zustand liegt allerdings in der Stellung der Cyclopentadienylringe zueinander. Durch Angabe des mittleren Verdrillungswinkels ("twist angle") und des Winkels, den die Ringebenen bilden, kann die Stellung von zwei gleichen Ringen zueinander quantitativ beschrieben werden [16]. Wir berechneten den mittleren Verdrillungswinkel (dieser kann bei Dicyclopentadienyl-Verbindungen zwischen 0° und 36° liegen) für das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nach der von Dymock und Palenik [16] angegebenen Methode. Während die Winkel, die die Cyclopentadienylringebenen bilden, mit 49.0° im $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und 48.8° in der Clusterverbindung einander gleichen, unterscheiden sich die Verdrillungswinkel: im $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ besteht mit einem Verdrillungswinkel von 35° [17] eine ideale "staggered"-Orientierung der Cyclopentadienylringe zueinander, im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit einem entsprechenden Winkel von 3° sind die Ringe zueinander fast ideal "eclipsed" orientiert. Weitere Beispiele von Bis(cyclopentadienyl)titanverbindungen mit "eclipsed"-Orientierung sind bekannt so z.B. $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_4]\text{TiCl}_2$ [18,19] und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ [20]. Die Ti—O-Bindungslänge im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ -

TABELLE 5

WICHTIGE ATOMABSTÄNDE (Å) UND BINDUNGSWINKEL ($^\circ$) IN $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ UND $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$		$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ [15]	
Bindung ^a		Bindung ^a	
Ti—C	2.39 ^c	Ti—C	2.37 ^c
Ti—Cp ^b	2.07 ^c	Ti—Cp ^b	2.06 ^c
Ti—Cl	2.336	Ti—Cl	2.364 ^c
Winkel ^a		Winkel ^a	
Cl—Ti—O	92.0	Cl—Ti—Cl	94.5 ^c
Cl—Ti—Cp	106.8 ^c	Cl—Ti—Cp	106.4 ^c
Cp—Ti—Cp	132.0	Cl—Ti—Cp	131.0 ^c

^a Cp = C_5H_5 . ^b Mittelpunkt. ^c Mittelwert.

$\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ beträgt 1.938 Å. Je nach Bindungsart des Sauerstoffatoms wurden in anderen Titanium(IV)-Verbindungen, wie $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ [21], $[(\text{CH}_3)_2\text{TiO}_2\text{-C}_6\text{H}_{12}]_2$ [22] und $[\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{HOC}_6\text{H}_5]_2$ [23], Ti—O-Abstände von 1.75 bis 2.20 Å gefunden.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

5.13 g (15.0 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 1.49 g (6.0 mMol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ werden mit 180 ml Benzol versetzt und bei 50°C 12 Tage lang in einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach dem Erkalten wird von Ungelöstem abgefrittet und die dunkelrote Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, wobei geringe Mengen an nicht umgesetztem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ absublimentieren. Der schwarz-braune Rückstand wird zur Entfernung von entsandenerem $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ dreimal gründlich mit Pentan gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus 120 ml Toluol erhält man 2.05 g $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (51% d. Th.), das noch geringfügig mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ verunreinigt ist. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol ergibt analysenreines Produkt. (Gef.: C, 36.50; H, 1.53; Cl, 5.07; Co, 24.37; Ti, 6.67. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{ClCo}_3\text{O}_{10}\text{Ti}$ ber.: C, 35.83; H, 1.50; Cl, 5.29; Co, 26.37; Ti, 7.15%.)

Dank

Wir danken dem "Fonds der Chemischen Industrie" für die finanzielle Unterstützung sowie dem Fachbereich Geowissenschaften der Philipps-Universität Marburg für die Bereitstellung des Diffraktometers und der Rechenanlage (IBM 370/145).

Literatur

- 1 G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organometal. Chem.*, **46** (1972) 149.
- 2 G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organometal. Chem.*, **81** (1974) 321.
- 3 G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt und R. Pfeil, *J. Organometal. Chem.*, **86** (1975) 257.
- 4 V. Bätzel, U. Müller und R. Allmann, *J. Organometal. Chem.*, **102** (1975) 109.
- 5 V. Bätzel, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 6 S.A. Fieldhouse, A.J. Cleland, B.H. Freeland, C.D.M. Mann und R.J. O'Brien, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2536.
- 7 B.K. Nicholson, B.H. Robinson und J. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, **66** (1974) C3.
- 8 A. Glivicky und J.D. McCowan, *Can. J. Chem.*, **51** (1973) 2609.
- 9 G. Germain, M. Main und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A*, **27** (1971) 368.
- 10 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, **24** (1968) 321.
- 11 F.R. Ahmed, R.S. Hall, M.E. Pippy und C.P. Huber, *BLOCDIAG, World List of Crystallographic Programs, Second Edition, 1962, App. 52.*
- 12 F. Klanberg, W.B. Askew und L.J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2265.
- 13 P.W. Sutton und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 261.
- 14 B.R. Penfold und B.H. Robinson, *Acc. Chem. Res.*, **6** (1973) 73.
- 15 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 1622.
- 16 K.R. Dymock und G.J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1220.
- 17 V.V. Thachev und L.O. Atormyan, *J. Struct. Chem.*, **13** (1972) 263.
- 18 B.R. Davis und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, **30** (1971) 75.
- 19 E.F. Epstein und I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta*, **7** (1973) 211.
- 20 J.L. Atwood, K.E. Stone, H.G. Alt, D.C. Hrncir und M.D. Rausch, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) C4.
- 21 D.A. Wright und D.A. Williams, *Acta Crystallogr. B*, **24** (1968) 1107.
- 22 A. Yoshino, Y. Shuto und Y. Iitaka, *Acta Crystallogr. B*, **26** (1970) 744.
- 23 G.W. Svetich und A.A. Voge, *Acta Crystallogr. B*, **28** (1972) 1760.