

EIN ORGANOTITANKOMPLEX MIT ZWEI KOORDINATIV GEBUNDENEN WASSERMOLEKÜLEN: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

ULF THEWALT * und HEINZ-PETER KLEIN

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm-Donau (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. Februar 1980)

Summary

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{ClO}_4)_2$ and H_2O react in tetrahydrofuran to form the diaquo complex $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. X-ray analysis shows the titanium atom to be nearly tetrahedrally coordinated. Mean values of distances: Ti—O 2.01 Å, Ti—Z 2.03 Å (Z = center of ring); angles: O—Ti—O 90.4°, Z—Ti—Z 133.3°. The complex crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $Z = 4$ and lattice parameters at -100°C a 15.324(5), b 10.848(5), c 18.325(5) Å, and β 110.75(3)°.

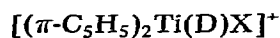
Zusammenfassung

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{ClO}_4)_2$ reagiert mit Wasser in Tetrahydrofuran unter Bildung des Diaquokomplexes $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Eine Röntgenstrukturanalyse ergibt, dass das Ti-Atom eine annähernd tetraedrische Koordination besitzt. Mittelwerte der Abstände: Ti—O 2.01 Å, Ti—Z 2.03 Å (Z = Ringzentrum); Winkel: O—Ti—O 90.4°, Z—Ti—Z 133.3°. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ und den Gitterkonstanten bei -100°C a 15.324(5), b 10.848(5), c 18.325(5) Å und β 110.75(3)°.

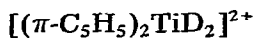
Einleitung

Das Ti-Atom in der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Baueinheit besitzt eine ausgeprägte Tendenz, durch Anlagerung von zwei weiteren Liganden Tetraederkonfiguration zu erreichen. Dementsprechend kennt man eine grosse Anzahl von Verbindungen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$, wobei X stellvertretend für einen einwertigen Substituent steht, vom stark elektronegativen Fluor bis hin zum σ -gebundenen organischen Rest [1,2]. Ein weiterer Verbindungstyp ist denkbar, in dem die Koordinationszahl vier realisiert ist: salzartige Verbindungen mit Komplex-

kationen, die Neutralliganden D enthalten: I und II.

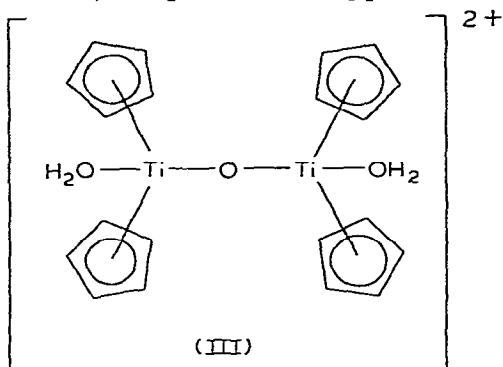


(I)



(II)

Das zweikernige Komplexkation III, dessen Struktur kürzlich aufgeklärt wurde, entspricht dem Typ I mit $\text{D} = \text{H}_2\text{O}$ [3,4].



Die leichte Darstellbarkeit und die hohe Stabilität von Salzen mit dem Kation III liess vermuten, dass es auch einkernige Kationen mit Wasserliganden gibt [3]. Eine kürzlich erschienene Notiz von Döppert [5], in der einige Angaben zu dem $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kation gemacht werden, veranlasst uns, über unsere diesbezüglichen strukturchemischen Untersuchungen zu berichten. In der vorliegenden Arbeit wird die aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{ClO}_4)_2$ und H_2O in Tetrahydrofuran darstellbare Verbindung $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ behandelt. Im folgenden wird sie mit A bezeichnet.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Darstellung. Darstellung der Kristalle von Diaquabis(π -cyclopentadienyl)-titan(IV)perchlorat/tetrahydrofuran(1/3), $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (A). Eine Lösung von 0.62 g (2.5 mmol) $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in 35 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Lösung von 1.14 g (5.5 mmol) AgClO_4 in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und anschliessend mit 25 bis 45 μl (1.4 bis 2.5 mmol) H_2O versetzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Produktgemisches (AgCl und Komplex B; zu B s. unten) wird das Filtrat mit wasserfreiem Hexan überschichtet. Innerhalb eines Tages wachsen dann an der Glaswand orangefelbe, isometrisch ausgebildete, bis zu 0.5 mm grosse, gutentwickelte, glänzende, durchsichtige Kristalle von A. Um den unkontrollierten Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Umsetzung und das Kristallwachstum auszuschalten, werden die genannten Operationen unter Inertgas durchgeführt. Die Ausbeute ist gering. Wegen des explosiven Zerfalls von A beim Erhitzen, haben wir keine Elementaranalyse durchgeführt. An der Luft werden die Kristalle innerhalb weniger Sekunden matt und undurchsichtig. Unter einer Schicht von Paraffinöl lassen sie sich jedoch aufbewahren und manipulieren. Zu den Röntgenmessungen wurden sie in Glaskapillaren eingeschlossen.

Darstellung einer weiteren Verbindung (B). $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und AgClO_4 werden in wasserfreiem Tetrahydrofuran miteinander umgesetzt (Mengen wie oben). Nach dem Abfiltrieren des AgCl werden $90\ \mu\text{l}$ ($5\ \text{mmol}$) H_2O in die dunkelorange-farbene Lösung eingespritzt. Bis zu diesem Schritt wird unter einer Inertgasatmosphäre gearbeitet. Innerhalb weniger Sekunden fällt dann

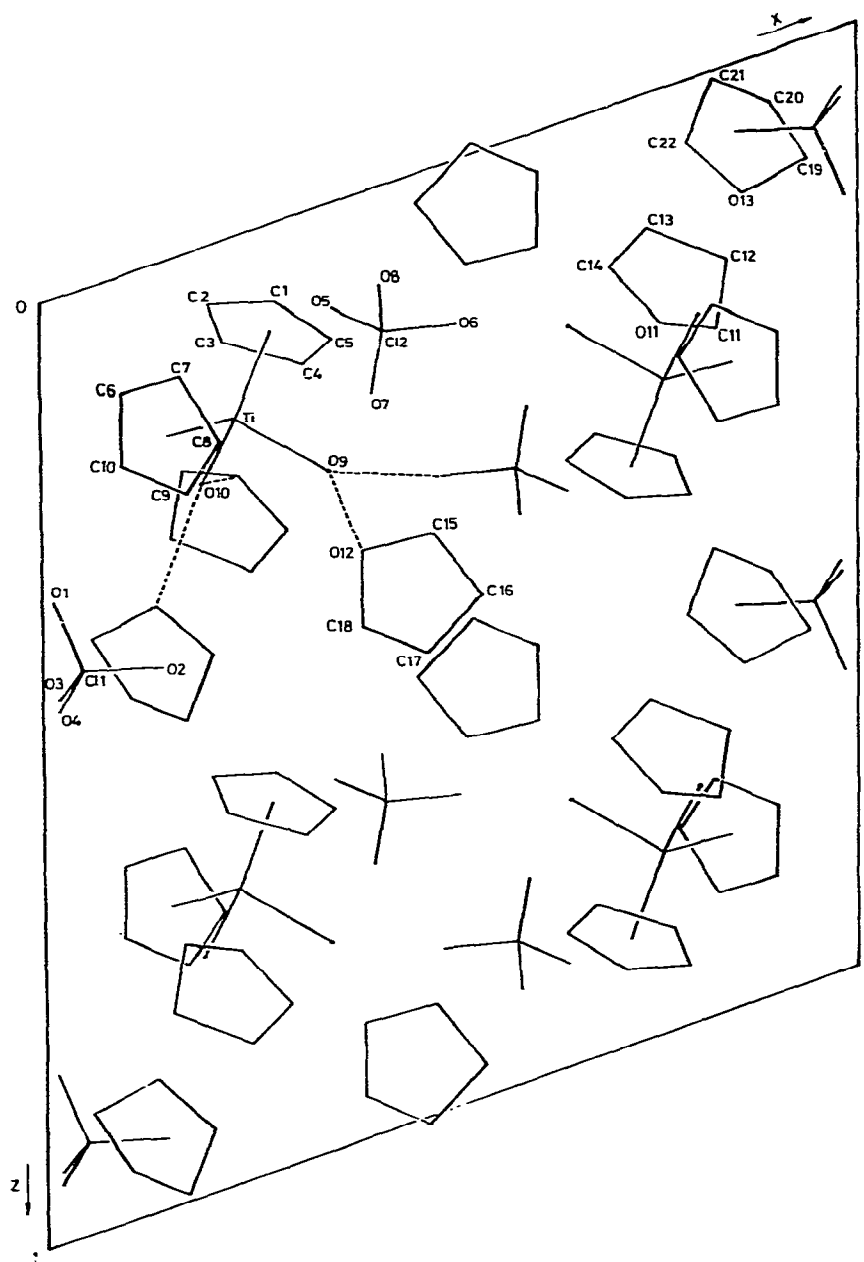


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur entlang der y-Achse. Die gestrichelten Linien entsprechen Wasserstoffbrücken zwischen den Wasser-O-Atomen und benachbarten Akzeptoratomen.

(Fortsetzung S. 302)

TABELLE 1
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER SCHWEREREN ATOME ^a

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Kationen									
Tl	0.2362(1)	0.0416(1)	0.1898(1)	0.018(1)	0.021(1)	0.022(1)	0.001(1)	0.007(1)	0.002(1)
C(1)	0.2848(6)	0.0489(6)	0.0824(4)	0.054(4)	0.034(4)	0.032(4)	-0.001(3)	0.032(3)	0.010(4)
C(2)	0.2048(6)	-0.0259(6)	0.0605(4)	0.037(4)	0.036(4)	0.020(3)	-0.015(3)	0.007(3)	0.008(3)
C(3)	0.2264(6)	-0.1323(7)	0.1076(4)	0.033(4)	0.031(4)	0.030(4)	-0.001(3)	0.010(3)	0.008(3)
C(4)	0.3195(6)	-0.1215(7)	0.1582(4)	0.037(4)	0.032(4)	0.029(4)	0.004(3)	0.017(3)	0.020(3)
C(5)	0.3561(6)	-0.0109(7)	0.1417(6)	0.033(4)	0.034(4)	0.037(4)	-0.007(3)	0.023(3)	0.006(3)
C(6)	0.0975(6)	0.1490(7)	0.1234(4)	0.018(3)	0.022(4)	0.037(4)	0.002(3)	0.005(3)	0.006(3)
C(7)	0.1724(6)	0.2301(6)	0.1292(4)	0.023(3)	0.012(3)	0.029(4)	-0.002(3)	0.004(3)	0.006(3)
C(8)	0.2197(6)	0.2530(7)	0.2094(4)	0.020(3)	0.013(3)	0.041(4)	-0.004(3)	0.008(3)	0.005(3)
C(9)	0.1748(6)	0.1899(6)	0.2523(4)	0.033(4)	0.032(4)	0.025(3)	0.005(3)	0.013(3)	0.018(3)
C(10)	0.0983(6)	0.1262(7)	0.1996(6)	0.017(3)	0.035(4)	0.040(4)	0.013(3)	0.017(3)	0.014(3)
O(9)	0.3529(3)	0.0719(6)	0.2841(3)	0.021(2)	0.035(3)	0.029(3)	-0.004(2)	0.004(2)	-0.003(2)
O(10)	0.1959(3)	-0.0500(6)	0.2471(3)	0.032(3)	0.028(3)	0.027(3)	0.003(2)	0.013(2)	-0.001(2)
Anionen									
Cl(1)	0.0503(1)	0.2955(2)	0.3999(1)	0.023(1)	0.039(1)	0.022(1)	-0.005(1)	0.005(1)	0.002(1)
O(1)	0.0142(4)	0.2856(6)	0.3175(3)	0.039(3)	0.070(4)	0.022(3)	-0.007(3)	0.005(2)	-0.005(3)
O(2)	0.1501(3)	0.2939(6)	0.4281(3)	0.021(3)	0.061(4)	0.044(3)	-0.012(3)	0.003(2)	0.003(2)
O(3)	0.0195(4)	0.4052(6)	0.4244(4)	0.053(3)	0.067(4)	0.062(4)	-0.038(3)	-0.017(3)	0.034(3)
O(4)	0.0180(6)	0.1937(7)	0.4329(4)	0.068(4)	0.093(4)	0.045(3)	0.010(3)	0.013(3)	-0.036(4)
Cl(2)	0.4202(1)	0.4348(3)	0.1593(1)	0.028(1)	0.098(2)	0.035(1)	-0.013(1)	0.007(1)	-0.021(1)
O(5)	0.3534(5)	0.3575(8)	0.1099(6)	0.053(3)	0.123(5)	0.107(4)	-0.071(4)	0.039(3)	-0.059(4)
O(6)	0.5110(5)	0.4039(8)	0.1724(6)	0.039(4)	0.100(6)	0.191(5)	-0.078(4)	0.008(4)	-0.005(4)
O(7)	0.4028(6)	0.4862(9)	0.2162(6)	0.092(4)	0.135(5)	0.071(4)	-0.049(4)	0.026(4)	0.001(4)
O(8)	0.4139(8)	0.5352(12)	0.0994(7)	0.155(5)	0.168(5)	0.159(5)	0.078(5)	0.011(5)	-0.042(5)

Kristall-Tetrahydrofuran

O(11)	0.7573(4)	0.1830(6)	0.2478(3)	0.038(3)	0.023(3)	0.043(3)	-0.009(2)	0.003(2)	-0.000(2)
C(11)	0.8260(6)	0.0870(6)	0.2751(5)	0.031(4)	0.040(4)	0.044(4)	-0.004(4)	-0.006(3)	-0.001(4)
C(12)	0.8418(6)	0.0393(9)	0.2049(6)	0.036(4)	0.048(4)	0.075(4)	-0.007(4)	0.019(4)	0.007(4)
C(13)	0.7484(6)	0.0412(9)	0.1448(5)	0.058(4)	0.037(4)	0.049(4)	0.002(4)	0.013(4)	0.000(4)
C(14)	0.6956(6)	0.1469(8)	0.1696(5)	0.043(4)	0.028(4)	0.042(4)	0.005(3)	-0.001(3)	0.004(3)
O(12)	0.3919(3)	0.2499(5)	0.3797(3)	0.025(3)	0.038(3)	0.029(3)	-0.003(2)	0.010(2)	-0.006(2)
C(15)	0.4795(6)	0.3086(8)	0.3853(5)	0.033(4)	0.051(4)	0.039(4)	-0.000(4)	0.015(3)	-0.016(4)
C(16)	0.5400(6)	0.3013(9)	0.4700(5)	0.030(4)	0.058(5)	0.046(4)	-0.012(4)	0.005(3)	-0.017(4)
C(17)	0.4702(6)	0.3064(10)	0.5101(5)	0.045(4)	0.081(5)	0.038(4)	-0.005(4)	0.007(4)	-0.018(4)
C(18)	0.3917(6)	0.2264(9)	0.4575(5)	0.034(4)	0.061(4)	0.038(4)	-0.012(4)	0.016(3)	-0.019(4)
O(13)	0.8609(4)	0.4542(6)	0.1406(3)	0.043(3)	0.051(3)	0.031(3)	0.003(3)	0.017(2)	0.018(3)
C(19)	0.9378(6)	0.3943(10)	0.1297(5)	0.036(4)	0.081(5)	0.030(4)	0.001(4)	0.010(3)	0.015(4)
C(20)	0.8927(8)	0.3227(12)	0.0534(6)	0.081(5)	0.103(5)	0.054(4)	-0.033(4)	0.003(4)	0.048(5)
C(21)	0.8237(7)	0.4206(11)	0.0075(6)	0.059(4)	0.088(5)	0.044(4)	-0.010(4)	-0.007(4)	0.042(4)
C(22)	0.7901(6)	0.4753(10)	0.0653(5)	0.033(4)	0.076(5)	0.035(4)	0.007(4)	0.008(3)	0.022(4)

^a Der Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp \{ -2\pi^2 (U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + \dots + 2U_{23}klb \cdot c^*) \}$.

B in kleinen orangegelben Nadelchen aus. Der Menge des Niederschlags nach zu urteilen, ist die Ausbeute an **B** hoch. Bis zu 2 mm lange Kristallnadeln von **B**, allerdings mit schlecht ausgebildeten Flächen, erhält man, wenn man die filtrierte Tetrahydrofuranlösung einfach an der Luft stehen lässt. Kristalle von **A** und **B** liefern unterschiedliche Röntgenbeugungsdiagramme. Beim Erhitzen einer kleinen Menge von **B** erfolgt, ohne dass sich ein Schmelzen beobachten lässt, eine heftige Explosion. Wegen der potentiellen Explosionsgefahr haben wir auf eine Bestimmung der Ausbeute und eine chemische Analyse verzichtet.

Röntgenstrukturmessungen. Die Röntgenmessungen an einem Kristall von **A** erfolgten bei -100°C auf einem Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung eines Graphitmonochromators mit Mo-K_{α} -Strahlung (λ 0.71069 Å). Die kristallographischen Daten von **A** sind nachfolgend zusammengestellt: Formel: $\text{C}_{22}\text{Cl}_2\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Ti}$; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$ mit $Z = 4$; Gitterkonstanten bei -100°C : a 15.324(5), b 10.848(5), c 18.325(5) Å; β 110.75(3) $^{\circ}$; berechnete Dichte (-100°C): 1.467 g cm^{-3} ; $F(000)$: 1320.

Intensitätsdaten. $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^{\circ} < 2\theta < 44^{\circ}$; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur (μ 4.9 cm^{-1}); 3487 unabhängige F_0 -Werte. Die anschließenden Rechnungen basierten auf den 2482 Werten mit $F_0 > 1.5\sigma$ (F_0).

Strukturbestimmung mittels der Pattersonmethode. Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren. H-Atompositionen aus ΔF -Synthese entnommen. Bei den abschliessenden Verfeinerungszyklen wurden die H-Atome berücksichtigt (bei der F_c -Berechnung), aber nicht verfeinert. Abschliessender R -Index: 0.063. Einheitsgewichte. Benutzte komplexe

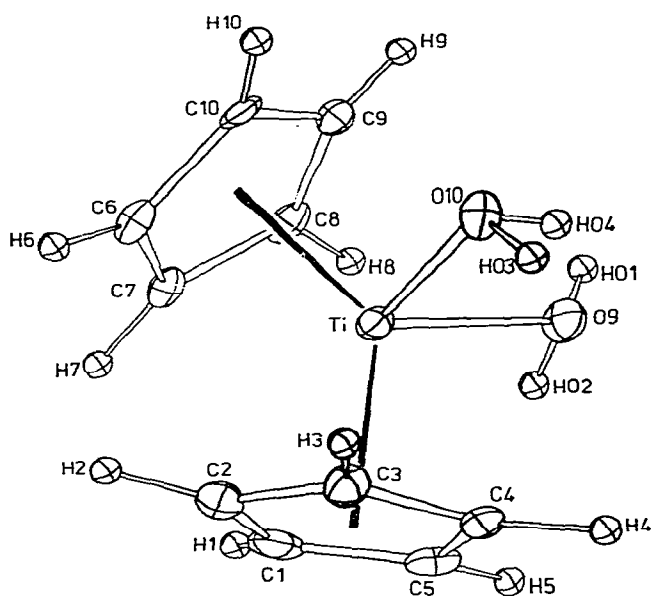


Fig. 2. Ein $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kation. Die thermischen Ellipsoide sind entsprechend 30-prozentiger Wahrscheinlichkeit mit Hilfe des ORTEP-Programmes [11] gezeichnet.

TABELLE 2
WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNGSSCHEMA ^{a, b}

D	H	A	D-H (Å)	D-A (Å)	D-H-A (°)
O(9)	H(01)	O(12) bei x, y, z	1.04	2.53	173
O(9)	H(02)	O(6) bei $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$	0.89	2.66	72
O(10)	H(03)	O(11) bei $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$	0.97	2.55	166
O(10)	H(04)	O(13) bei $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$	0.87	2.56	168

^a D = Donor, A = Akzeptor. ^b Koordinaten (x, y, z) der H-Atome: H(01), (0.371, 0.148, 0.321), H(02) (0.382, 0.110, 0.256), H(03) (0.204, -0.179, 0.247), H(04) (0.181, -0.084, 0.288).

Formfaktorwerte für Neutralatome aus [6,7]. Benutzte Programme: DATARED zur Datenreduktion [8], SHELX-System [9] für Verfeinerungs- und Fourier-Rechnungen, Otto [10] für Rechnungen zur Molekülgeometrie, ORTEP [11] zur Anfertigung von Fig. 2. Die Parameter der schwereren Atome sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Da alle C-gebundenen H-Atome an den erwarteten Stellen (innerhalb der bei H-Atomen üblichen Fehlergrenzen) auftreten, wird auf ihre Tabellierung verzichtet. Lageparameter der O-gebundenen H-Atome s. Fussnote von Tabelle 2.

Ergebnisse und Diskussion

Nachdem die Strukturbestimmung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, die auf Raumtemperaturmesswerten basierte, gezeigt hatte, dass eine ClO_4^- -Gruppe und zwei Tetrahydrofuranmoleküle starke thermische Schwingungen ausführen, die an Fehlordnung grenzen, haben wir die Röntgenmessungen bei -100°C wiederholt. Basierend auf der Tieftemperaturmessung liess sich die Struktur ohne Schwierigkeiten verfeinern, ergaben sich sinnvolle Temperaturparameter für die Nichtwasserstoffatome und konnten alle H-Atome in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Im folgenden werden erst die strukturellen und dann die chemischen Aspekte der Verbindung besprochen.

Die Kristallstruktur. Ein Blick auf Fig. 1, eine Projektion der Kristallstruktur und eine Auswertung der interatomaren Abstände zeigen, dass A einen ionischen Bau mit $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kationen und ClO_4^- -Anionen besitzt. Die Tetrahydrofuranmoleküle sind nicht an das Ti-Zentrum gebunden. Alle drei kristallographisch unabhängigen Tetrahydrofuranmoleküle sind über je eine starke Wasserstoffbrücke mit den H_2O -Liganden des Komplexkations verbunden. Die näheren Angaben zu den Wasserstoffbrücken sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Da die gefundenen Koordinaten der H-Atome der Wassermoleküle mit relativ grossen Ungenauigkeiten behaftet sind (dies zeigt sich u.a. darin, dass die berechneten H—O—H-Winkel mit 86° und 98° beträchtlich vom Tetraederwinkel abweichen), sind die Werte der Abstände und Winkel, an denen H-Atome beteiligt sind, nur als Näherungswerte anzusehen. Weitere bemerkenswerte enge Kontakte zwischen Nichtwasserstoffatomen kommen nicht vor.

Das Komplexkation. Ein einzelnes Kation ist in Fig. 2 dargestellt. Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Bezüglich der Anordnung

TABELLE 3
 BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL DES $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -KATIONENS σ

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Ti-C(1)	2.340(10)	C(1)-C(2)	1.405(12)	C(1)-C(2)-C(3)	108,3(6)
Ti-C(2)	2.361(8)	C(2)-C(3)	1.408(11)	C(2)-C(3)-C(4)	107,2(7)
Ti-C(3)	2.384(8)	C(3)-C(4)	1.422(10)	C(3)-C(4)-C(5)	108,0(6)
Ti-C(4)	2.363(9)	C(4)-C(5)	1.410(12)	C(4)-C(5)-C(1)	107,9(7)
Ti-C(5)	2.372(9)	C(1)-C(5)	1.397(10)	C(5)-C(1)-C(2)	108,5(7)
Ti-C(6)	2.350(7)	C(6)-C(7)	1.419(11)	C(6)-C(7)-C(8)	106,9(7)
Ti-C(7)	2.367(7)	C(7)-C(8)	1.412(10)	C(7)-C(8)-C(9)	109,1(6)
Ti-C(8)	2.349(7)	C(8)-C(9)	1.394(12)	C(8)-C(9)-C(10)	108,2(7)
Ti-C(9)	2.355(9)	C(9)-C(10)	1.408(10)	C(9)-C(10)-C(6)	107,7(7)
Ti-C(10)	2.369(8)	C(6)-C(10)	1.416(12)	C(10)-C(6)-C(7)	108,1(6)
Ti-Z(1)	2.038				
Ti-Z(2)	2.030	O(9)-H(01)	1.04	Z(1)-Ti-Z(2)	133,3
Ti-O(9)	2.025(4)	O(9)-H(02)	0.89	Z(1)-Ti-O(9)	106,3
Ti-O(10)	1.987(6)	O(10)-H(03)	0.97	Z(1)-Ti-O(10)	105,4
		O(10)-H(04)	0.87	Z(2)-Ti-O(9)	105,8
				Z(2)-Ti-O(10)	107,4
				O(9)-Ti-O(10)	90,4(2)
				H(01)-O(9)-H(02)	86
				H(03)-O(10)-H(04)	98

σ Z(1) und Z(2) sind die Schwerpunkte der C(1) bzw. C(6) enthaltenden C_5H_5 -Ringe.

TABELLE 4

KOORDINATION DER LIGANDEN UM DAS TITANATOM IN EINIGEN KOMPLEXEN MIT DER $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -GRUPPE ^a

Verbindung	Abstand (Å) Ti—Z (Mittelwert)	Winkel (°) Z(1)—Ti—Z(2)	Winkel (°) A(1)—Ti—A(2)	Literatur
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	2.03	133.3	90.4	Diese Arbeit
$[\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}-(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}]$	2.08	134.9	94.3	3
$[\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}\}-\text{S}_2\text{O}_6]$	2.07	131.3	95.1	4
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	2.06	131.0	94.5	12
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NCS})_2$	2.04	133.7	93.9	13
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2$	2.05	132.2	94.1	14
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4})_2$	2.05	132	92	15
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	2.04	131.0	91.2	16

^a Die Schwerpunkte der Fünfringe sind mit Z bzw. Z(1) und Z(2) und die am Ti-Atom gebundenen Atome der Liganden sind mit A(1) und A(2) bezeichnet.

der Liganden um das Titanatom stimmt das Kation innerhalb enger Grenzen mit den bisher untersuchten Neutralkomplexen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ und mit dem Komplexkation III überein.

Die entsprechenden Angaben sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Ti—O-Abstände in A sind mit 2.02 und 1.99 Å deutlich kürzer als die Ti—O(Wasser)-Abstände von 2.09 bzw. 2.13 Å in den beiden untersuchten Salzen mit dem Kation III [3,4], stimmen jedoch gut mit dem Ti—O(H₂O)-Abstand von 2.02 Å in dem klassischen Komplex Diaquaperoxodipicolinatotitan(IV) [17] überein. Die besten Ebenen durch die Cyclopentadienylringe schliessen einen Winkel von 132.7° ein. Wie Fig. 3 zeigt, weisen die Ringe eine nahezu verdeckte Konformation auf.

Chemische Aspekte. Bei der Einwirkung von Wasser auf $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{ClO}_4)_2$ in Tetrahydrofuran bildet sich das Kation $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Bei geeignetem Vorgehen (s. experimenteller Teil) kann man das Salz $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (A) in Form gutentwickelter, orangegelber Kristalle erhalten. Aus der Kenntnis der Zusammensetzung von A ergibt sich somit als

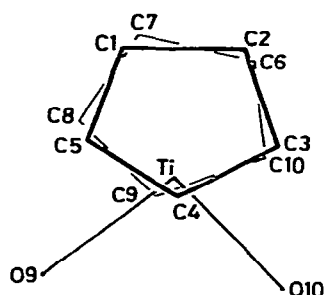
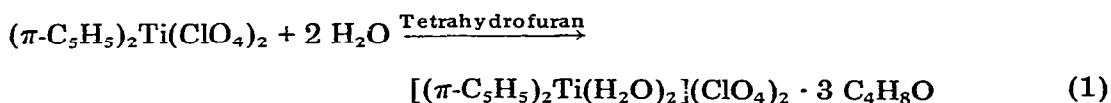


Fig. 3. Projektion des Komplexkations auf die O(9), Ti, O(10)-Ebene.

Bildungsgleichung:



Das benötigte $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{ClO}_4)_2$ lässt sich in Tetrahydrofuran aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und AgClO_4 darstellen [18]. Die Bildung von A beruht offenbar auf der vergleichsweise geringen Neigung des $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]^{2+}$ -Kations, mit ClO_4^- -Anionen einen stabilen Komplex auszubilden. In Abwesenheit von Wasser kann $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{ClO}_4)_2$ aus der Tetrahydrofuranlösung allerdings bei -80°C in kristalliner Form erhalten werden [18].

Beim Versetzen einer Lösung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{ClO}_4)_2$ in Tetrahydrofuran mit Wasser ($\text{Ti}/\text{H}_2\text{O} = 1/2$) oder beim Einwirken der Luftfeuchtigkeit fällt ein kristallines Produkt (B) aus, das sich zwar kristallographisch von A unterscheidet, jedoch die gleichen Reaktionen zeigt. A und B sind in hohem Masse in Wasser löslich. Die Lösungen reagieren mit wässrigen Lösungen von KF, KOCN oder KSCN augenblicklich unter Bildung der charakteristisch gefärbten Niederschläge von gelbem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$, orangerotem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NCO})_2$ bzw. schokoladenbraunem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NCS})_2$. Es liegt nahe, anzunehmen, dass sich B nur im Gehalt an Kristall-Tetrahydrofuran von A unterscheidet. Eine quantitative Analyse von B haben wir der Explosivität wegen nicht durchgeführt. An die Luft gebracht, werden Kristalle von A und B matt und undurchsichtig. Die $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Baueinheit bleibt jedoch intakt; die wässrigen Lösungen der Zerfallsreste beider Komplexe zeigen die genannten Reaktionen mit KF, KNCO, KNCS.

Die Existenz von Ti^{IV} -Komplexen mit H_2O -Liganden überrascht, wenn man an die Instabilität der Mehrzahl der Ti^{IV} -Komplexe gegenüber Wasser denkt. Offenbar ist die Bindung zwischen Ti und den $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppen so fest, dass sie in Gegenwart von Wasser, sei es von Wasser als Lösungsmittel, sei es von koordinativ gebundenem Wasser, nicht gespalten wird.

Aus den aufgeführten Beobachtungen ergibt sich für die Bindungsfestigkeit der Ti-Ligand-Bindung in Komplexen mit der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Gruppe qualitativ die Reihe $\text{Ti}-\text{OClO}_3 < \text{Ti}-\text{OH}_2 < \{\text{Ti}-\text{F}, \text{Ti}-\text{NCS}, \text{Ti}-\text{NCO}\}$.

$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kationen können zu dem Kation III kondensieren. Auf die pH-Abhängigkeit dieser Kondensation wird bei [5] eingegangen. Das Fazit all dieser Beobachtungen ist, dass die $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Gruppe als ein zweiwertiges Kation aufgefasst werden kann, mit dem sich klassische Komplexchemie treiben lässt. Es hat eine grosse Tendenz, nicht "nackt" aufzutreten, sondern durch die Anlagerung von zwei zusätzlichen (neutralen oder geladenen) Liganden eine tetraedrische Koordination des Ti^{IV} -Zentrums zu erreichen.

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Beiden Institutionen gilt unser herzlicher Dank.

Literatur

- 1 P.C. Wailes, R.S.P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York, London 1974.
- 2 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Ti, Titan-Organische Verbindungen, Teil 2, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1980.
- 3 U. Thewalt und B. Kebbel, *J. Organometal. Chem.*, 150 (1978) 59.
- 4 U. Thewalt und G. Schleussner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 559.
- 5 K. Döppert, *J. Organometal. Chem.*, 178 (1979) C3.
- 6 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst.*, A, 24 (1968) 321.
- 7 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 8 T. Debaerdemaeker, Ulm, unveröffentlicht.
- 9 G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 10 U. Thewalt, Ulm, unveröffentlicht.
- 11 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1965.
- 12 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Canad. J. Chem.*, 53 (1975) 1622.
- 13 A.C. Villa, A.G. Manfredotti und C. Guastini, *Acta Cryst.*, B, 32 (1976) 909.
- 14 E.R. de Gil, M. de Burguera und A.V. Rivera, *Acta Cryst.*, B, 33 (1977) 578.
- 15 T.S. Kuntsevich, E.A. Gladkikh, V.A. Lebedev, A.N. Lineva und N.V. Belov, *Kristallografiya*, 21 (1976) 80.
- 16 U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Krist.*, im Druck.
- 17 H. Manohar und D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 1086.
- 18 G. Doyle und R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1111.