

Journal of Organometallic Chemistry, 233 (1982) 205–213
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON BIS(CYCLOPENTADIENYL)OXALATOTITAN(IV) UND BIS(CYCLOPENTADIENYL)-BIS(HYDROGENMALEINATO)TITAN(IV)

KARL DÖPPERT*, ROBERTO SANCHEZ-DELGADO

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) Centro de Química, Aptdo. 1827, Caracas 1010A (Venezuela)

HEINZ-PETER KLEIN und ULF THEWALT*

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

(Eingegangen den 29. Januar 1982)

Summary

The reaction of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ with oxalic acid or maleic acid in aqueous solution yields dicyclopentadienyloxalatotitanium(IV) or dicyclopentadienylobis(hydrogenmaleato)titanium(IV), respectively. X-ray analyses show that both compounds are monomeric. The oxalate group acts as bidentate chelating ligand and each of the hydrogenmaleate groups is bonded via one oxygen atom to the titanium atom.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Oxalsäure bzw. Maleinsäure in wässriger Lösung entstehen die Komplexe Bis(cyclopentadienyl)oxalatotitan(IV) bzw. Bis(cyclopentadienyl)bis(hydrogenmaleinato)titan(IV). Röntgenstrukturanalysen ergeben, dass beide Komplexe einen monomeren Bau besitzen. Die Oxalatgruppe fungiert als zweizähliger Chelatligand; jede der Hydrogenmaleinatgruppen ist über ein O-Atom an das T-Zentrum gebunden.

Einleitung

Wie bereits in einer Kurzmitteilung dargelegt, existieren erhebliche Bedenken gegen die von Carraher Jr. postulierte Bildung von Polyestern des Titanocens bei der Reaktion von Titanocendichlorid mit Dicarbonsäuren bzw. deren Alkalisalzen [1]. Die vorliegende Arbeit berichtet über die bei der Umsetzung von

Titanocendichlorid mit Oxalsäure und Maleinsäure in wässrigem Medium entstehenden Verbindungen und die an ihnen durchgeführten Röntgenstrukturanalysen.

Ergebnisse und Diskussion

Bildung der Komplexe

Die Reaktion zwischen Titanocendichlorid und Dicarbonsäure kann in wässrigem System nur über Aquokomplexe des Titanocens bzw. Anionen der Dicarbonsäuren erfolgen [1]. Die Bildung einer polymeren Verbindung mit dem Strukturelement $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti-OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}$ wäre demnach nur dann zu erwarten, wenn im Existenzbereich des $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ -Kations die zur Substitution der Aquoliganden ausreichende Konzentration an Dianionen $[\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}]^{2-}$ zur Verfügung steht. Aus statistischen Gründen ist es ausserdem notwendig, dass beide Reaktionspartner, Diaquokation und Dianion, in äquimolekularer Konzentration vorliegen. Da einerseits das Diaquokation nur bei $\text{pH} < 1$ existiert, andererseits die Dianionen der meist schwachen Dicarbonsäuren ($\text{p}K_{s1} > 4$, $\text{p}K_{s2} > 5$) nur bei $\text{pH} \gg 1$ in ausreichender Konzentration vorliegen, sind obige Bedingungen nicht erfüllt. Wenn überhaupt, dann sollte als einzige Dicarbonsäure Oxalsäure ($\text{p}K_{s1} = 1.46$, $\text{p}K_{s2} = 4.40$) zu einer Reaktion über ihr Dianion befähigt sein. Maleinsäure ($\text{p}K_{s1} = 1.9$, $\text{p}K_{s2} = 6.5$) hingegen liegt im Existenzbereich des Diaquokations praktisch nur als Monoanion vor und sollte demnach auch nur mit einer Carboxylgruppe zur Substitution zur Verfügung stehen.

Unsere Ergebnisse bestätigen diese Annahmen. Während bei $\text{pH} < 2$ die höheren Dicarbonsäuren mit $\text{p}K_s > 4$ nicht mit Titanocendichlorid reagieren, entsteht im Falle der Oxalsäure eine tiefrote, kristalline Verbindung der Zusammensetzung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)$. Elementaranalyse und IR-Spektrum ($\text{C}=\text{O}$ -

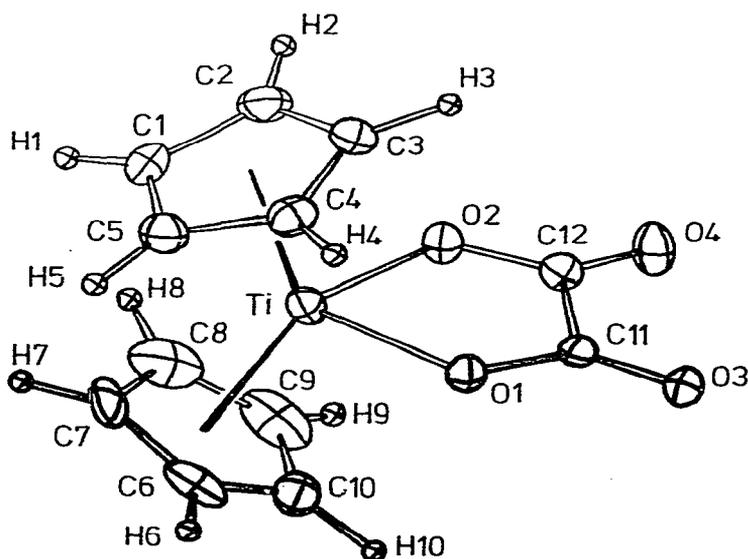


Fig. 1. Ein einzelnes Bis(cyclopentadienyl)oxalatotitan(IV)-Molekül mit Atomnumerierungsschema.

TABELLE 1
 BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)^a$

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Ti—C(1)	2.353(5)	C(1)—C(2)	1.389(8)
Ti—C(2)	2.382(5)	C(2)—C(3)	1.406(9)
Ti—C(3)	2.382(6)	C(3)—C(4)	1.394(9)
Ti—C(4)	2.375(5)	C(4)—C(5)	1.383(8)
Ti—C(5)	2.341(5)	C(5)—C(1)	1.418(8)
Ti—C(6)	2.345(6)	C(6)—C(7)	1.401(10)
Ti—C(7)	2.374(6)	C(7)—C(8)	1.383(11)
Ti—C(8)	2.352(6)	C(8)—C(9)	1.348(11)
Ti—C(9)	2.392(6)	C(9)—C(10)	1.336(10)
Ti—C(10)	2.382(6)	C(10)—C(6)	1.391(10)
Ti—Z(1)	2.046	O(1)—C(11)	1.294(6)
Ti—Z(2)	2.062	O(2)—C(12)	1.295(6)
Ti—O(1)	2.003(3)	O(3)—C(11)	1.205(6)
Ti—O(2)	1.995(4)	O(4)—C(12)	1.213(6)
		C(11)—C(12)	1.577(7)

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(1)—C(2)—C(3)	108.0(6)	Z(1)—Ti—Z(2)	133.3
C(2)—C(3)—C(4)	108.5(5)	Z(1)—Ti—O(1)	107.5
C(3)—C(4)—C(5)	107.6(5)	Z(1)—Ti—O(2)	107.0
C(4)—C(5)—C(1)	108.8(5)	O(1)—Ti—O(2)	79.4
C(5)—C(1)—C(2)	107.1(5)	Ti—O(1)—C(11)	118.2(3)
C(6)—C(7)—C(8)	106.3(6)	Ti—O(2)—C(12)	118.0(3)
C(7)—C(8)—C(9)	109.1(7)	O(1)—C(11)—O(3)	126.7(5)
C(8)—C(9)—C(10)	109.1(7)	O(1)—C(11)—C(12)	111.8(4)
C(9)—C(10)—C(6)	108.9(7)	O(3)—C(11)—C(12)	121.5(5)
C(10)—C(6)—C(7)	106.5(6)	O(2)—C(12)—O(4)	126.8(5)
		O(2)—C(12)—C(11)	112.5(4)
		O(4)—C(12)—C(11)	120.7(5)

^a Z(1) und Z(2) sind die Schwerpunkte der C(1) bzw. C(6) enthaltenden Ringe.

Banden bei 1710, 1675 und 1330 cm^{-1}) sprechen für das Vorliegen eines zwei-zähnigen 5-Ring-Komplexes [2]. Mit Maleinsäure erhält man eine hellrote, kristalline Substanz der Zusammensetzung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_2$ mit C=O-Banden im IR-Spektrum bei 1715, 1640, 1530 und 1310 cm^{-1} . Das IR-Spektrum erlaubt hier zwar keine eindeutige Zuordnung, auf Grund der Elementaranalyse kommt als Struktur aber praktisch nur ein einzähniger Dimalleinatokomplex infrage. Die nachfolgenden röntgenanalytischen Untersuchungen bestätigen diese Strukturvorstellungen.

Molekül- und Kristallstruktur von Bis(cyclopentadienyl)oxalatotitan(IV)

Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie Fig. 1 zeigt, besitzt $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)$ einen kovalenten Bau mit einer zwei-zähnigen, über die O-Atome an das Ti-Atom gebundenen Oxalatgruppe. Das T-Zentrum ist annähernd tetraedrisch von den Liganden umgeben. Die Oxalatgruppe und das Ti-Atom liegen in einer gemeinsamen Ebene (Ebene I), welche nahezu den

TABELLE 2

VERGLEICH VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)$ MIT ANDEREN TI-KOMPLEXEN ^a

Nr.	Verbindung	Ti—Z	Z—Ti—Z	Ti—O (Oxo- anion)	Y—Ti—Y (Y = O, Cl)	Literatur
1	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)$	2.05	133.3	2.00	79.4	diese Arbeit
2	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	2.04	131.0	2.00	91.2	[3]
3	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p)_2$	2.05	132	1.99	92	[4]
4	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$	2.05	131.3	2.15	69.5	[5]
5	Cp_2TiCl_2	2.06	131.0	—	94.5	[6]
6	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{TiCp}_2$	2.06	135.4	2.16	75.8	[7]
7	$\text{Cs}[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	2.12	73.5	[8]

^a Abstände in Å, Winkel in Grad; Z = Zentrum eines C_5H_5 -Rings; es sind jeweils die Mittelwerte der Abstände und Winkel aufgeführt; Cp = $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$.

Winkel zwischen den beiden Fünfringebenen (Ebene III und IV) halbiert *. Ein Vergleich von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)$ mit anderen Ti-Komplexen (s. Tab. 2) ergibt folgendes:

1. Die $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Gruppen unterscheiden sich insbesondere bezüglich des Ti—Z-Abstandes nur unwesentlich; die Oxidationsstufe des Ti-Zentrums (IV in Nr. 1, III im μ -Oxalato-Komplex Nr. 6) scheint keinen (oder nur einen geringen) Einfluss auf die Geometrie der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Gruppe zu haben.

2. In den Oxalatgruppen enthaltenden Titan(III)-Komplexen (Nr. 6 und Nr. 7) sind die Ti—O-Abstände beträchtlich länger als in Nr. 1. Dabei ist allerdings nicht ersichtlich, inwieweit die Verlängerung auf das Konto der Tatsache geht, dass die Oxalatgruppe mit allen vier O-Atomen an Ti-Atome gebunden ist (Nr. 6) oder auf das Konto der erhöhten Koordinationszahl (Nr. 7). Dass selbst bei Titan(IV)-Komplexen relativ lange Ti—O-Abstände auftreten können, zeigt die Verbindung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ (Nr. 4); dort ist die Verlängerung des Ti—O-Abstandes sicherlich sterisch bedingt [5]. Die C—O-Bindungsabstände, die zu den metallgebundenen O-Atomen gehören, sind deutlich länger (1.29 und 1.30 Å) als die beiden anderen Abstände (beide 1.21 Å). Diese Asymmetrie der C—O-Bindungsabstände wird auch bei anderen Oxalato-Komplexen wie $\text{Cs}[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Nr. 7) [8] beobachtet.

Die Packung der Moleküle im Kristall wird nur durch Van der Waals-Wechselwirkungen bestimmt. Bemerkenswert enge Kontakte treten nicht auf.

* I, beste Ebene definiert durch die Atome der Oxalatgruppe: $-7.85x + 5.84y + 4.50z - 0.72 = 0$; Abweichungen: Ti 0.08, C(11) -0.01 , C(12) -0.02 , O(1) 0.03, O(2) -0.01 , O(3) -0.01 , O(4) 0.03. II, Ebene durch Ti, O(1) und O(2): $-8.37x + 5.82y + 4.27z - 0.51 = 0$. III, beste Ebene durch den C(1) enthaltenden Ring: $12.34x - 3.92y - 2.46z - 4.19 = 0$; alle Abweichungen < 0.01 Å. IV, beste Ebene durch den C(6) enthaltenden Ring: $-2.66x + 6.81y + 5.33z - 5.25 = 0$; Abweichungen: C(6) -0.02 , C(7) 0.02, C(8) -0.02 , C(9) 0.01, C(10) 0.01. Winkel: I/II 2.8, I/III 26.5, I/IV 22.5, III/IV 131.0°. x, y, z in den Ebenengleichungen beziehen sich auf das Koordinatensystem der Elementarzelle.

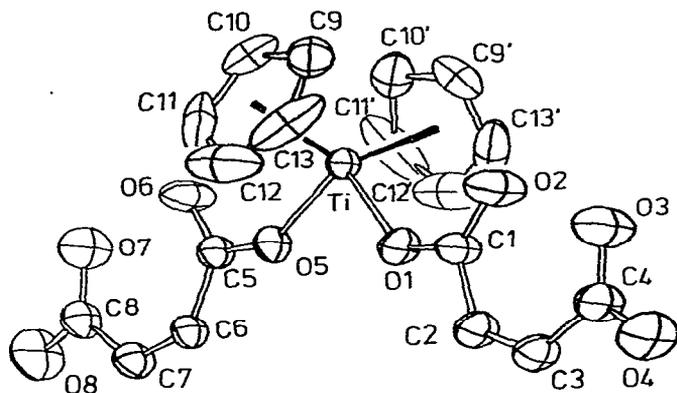


Fig. 2. Ein einzelnes Bis(cyclopentadienyl)di(hydrogenmaleinato)titan(IV)-Molekül mit Atomnumerierungsschema.

Molekül- und Kristallstruktur von Bis(cyclopentadienyl)bis(hydrogenmaleinato)titan(IV)

Ein einzelnes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2$ -Molekül ist in Fig. 2 dargestellt. Seine Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Das Titanatom und alle Atome der beiden Maleinatgruppen liegen in der kristallographischen Spiegelebene $x = 1/2$. Die beiden C_5 -Ringe liegen ausserhalb dieser Spiegelebene und sind der Spiegelsymmetrie wegen exakt auf Deckung angeordnet*. In $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ wird eine zur hier realisierten Anordnung inverse Anordnung angetroffen: Dort verläuft eine raumgruppenbedingte Spiegelebene durch das Ti-Atom und die Zentren der beiden kristallographisch unabhängigen exakt auf Lücke stehenden C_5 -Ringe, und die ausserhalb der Symmetrieebene liegenden Nitratgruppen sind kristallographisch äquivalent [5].

Das Ti-Zentrum besitzt wie in anderen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ -Verbindungen eine annähernd tetraedrische Umgebung. Die Ti—O- und die Ti—Z-Abstände sowie der O—Ti—O- und der Z—Ti—Z-Winkel (Z = Zentrum eines Cp-Ringes) stimmen mit den entsprechenden Bestimmungsstücken vergleichbarer Komplexe (Nr. 2 und 3 in Tabelle 2) in engen Grenzen überein. Wie in anderen kristallinen Metallhydrogenmaleinaten (beispielsweise $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [9]) nehmen beide Maleinatgruppen auch in der vorliegenden Verbindung eine solche Konformation ein, dass sich in beiden Gruppen kurze H-Brücken ausbilden können. Die relevanten $\text{O}\cdots\text{O}$ -Kontakte sind: $\text{O}(2)\cdots\text{O}(3)$ und $\text{O}(6)\cdots\text{O}(7)$ mit 2.46 bzw. 2.48 Å. Der kürzeste zwischen benachbarten Molekülen auftretende Abstand ist der $\text{O}(6; x, y, z)\cdots\text{O}(7; 1-x, -y, -z)$ -Abstand (3.28 Å).

Experimentelles und Strukturbestimmungen

Bis(cyclopentadienyl)oxalatotitan(IV)

Darstellung. 0.5 g Titanocendichlorid (2 mmol) werden in 30 ml siedendem Wasser gelöst und anschliessend unter Rühren mit 1.3 g Oxalsäuredihydrat (10

* Beste Ebene durch den C_5 -Ring, dessen Atomkoordinaten in Tabelle 4 aufgeführt sind: $7.23x + 4.90y + 2.37z - 1.95 = 0$; Abweichungen der C-Atome < 0.03 Å.

TABELLE 3

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOH})_2^a$

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Ti—C(9)	2.349(6)	Z—Ti—Z'	133.4
Ti—C(10)	2.339(6)	Z—Ti—O(1)	106.4
Ti—C(11)	2.322(8)	Z—Ti—O(5)	105.9
Ti—C(12)	2.330(11)	O(1)—Ti—O(5)	90.5(2)
Ti—C(13)	2.374(9)		
Ti—Z	2.048	Ti—O(1)—C(1)	135.6(5)
Ti—O(1)	2.000(5)	Ti—O(5)—C(5)	142.1(5)
Ti—O(5)	1.974(5)	O(1)—C(1)—O(2)	123.2(7)
O(1)—C(1)	1.283(8)	O(1)—C(1)—C(2)	112.9(7)
O(2)—C(1)	1.232(10)	O(2)—C(1)—C(2)	123.8(7)
O(3)—C(4)	1.251(11)	C(1)—C(2)—C(3)	127.7(8)
O(4)—C(4)	1.192(10)	C(2)—C(3)—C(4)	129.4(8)
C(1)—C(2)	1.495(11)	C(3)—C(4)—O(3)	122.0(8)
C(2)—C(3)	1.376(11)	C(3)—C(4)—O(4)	117.7(9)
C(3)—C(4)	1.514(12)	O(3)—C(4)—O(4)	120.3(9)
O(5)—C(5)	1.280(8)	O(5)—C(5)—O(6)	122.4(7)
O(6)—C(5)	1.250(9)	O(5)—C(5)—C(6)	114.0(7)
O(7)—C(8)	1.288(11)	O(6)—C(5)—C(6)	123.5(7)
O(8)—C(8)	1.188(10)	C(5)—C(6)—C(7)	130.0(7)
C(5)—C(6)	1.477(10)	C(6)—C(7)—C(8)	130.0(8)
C(6)—C(7)	1.348(10)	C(7)—C(8)—O(7)	120.6(7)
C(7)—C(8)	1.504(12)	C(7)—C(8)—O(8)	119.4(9)
		O(7)—C(8)—O(8)	120.0(9)
C(9)—C(10)	1.395(11)		
C(10)—C(11)	1.396(14)		
C(11)—C(12)	1.257(18)		
C(12)—C(13)	1.301(18)		
C(13)—C(9)	1.346(13)		

^a Z ist der Schwerpunkt des C₅-Ringes.

mmol) versetzt. Dabei färbt sich die ursprünglich orangegelbe Lösung weinrot und nach wenigen Minuten kristallisiert der dunkelweinrote Oxalatokomplex. Die so erhaltenen Kristalle werden ohne weitere Reinigung über P₂O₅ bei 50°C i.V. zur Analyse getrocknet. Durch Einengen der Mutterlösung auf 1/3 des ursprünglichen Volumens lässt sich die Ausbeute erhöhen.

Ausb. 0.4 g (75% d. Th. bezogen auf Titanocendichlorid) Fp. 207°C (Zers.). Analyse (C₁₂H₁₀TiO₄): C, 54.18(54.16); H, 3.86(3.79); Ti, 18.1(18.0)%.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. In polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen, Dimethylsulfoxid löst sie sich in der Wärme nur bei Anwesenheit freier Oxalsäure ohne Reaktion mit dem Lösungsmittel. In verd. Mineralsäuren löst sie sich leicht unter Bildung der entsprechenden Aquokomplexe [1].

Die Röntgenmessungen. Die Röntgenmessungen erfolgten bei 22°C auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung eines Graphit-Monochromators with Mo-K_α-Strahlung (λ 0.71069 Å). Kristalldaten: Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: P2₁2₁2₁ mit Z = 4; Gitterkonstanten: a 14.326(5), b 10.305(3), c 7.318(2) Å; berechnete Dichte: 1.636 g cm⁻³;

gemessene Dichte (22°C, in $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$): 1.64 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur ($\mu 7.2 \text{ cm}^{-1}$); 1377 unabhängige F_o -Werte. Die anschliessenden Rechnungen basierten auf 1258 Werten mit $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$.

Die Strukturbestimmung. Die Strukturbestimmung erfolgte mittels der Schweratommethode. Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren. H-Atome konnten teilweise in ΔF -Synthesen lokalisiert werden. Bei den F_c -Berechnungen in den abschliessenden Verfeinerungszyklen wurden 10 konstruierte H-Atome ($d(\text{C-H}) 1.0 \text{ \AA}$; $U 0.06 \text{ \AA}^2$) berücksichtigt, jedoch nicht verfeinert. Abschliessender R -Index: 0.046; Einheitsgewichte; maximale Restelektronendichte 0.40 e/\AA^3 . Benutzte komplexe Formfaktorkoeffizienten für Neutralatome aus [10,11]. Benutzte Programme: INITIA zur Datenreduktion; OTTO für Rechnungen zur Molekülsymmetrie, beide aus Ulm; ORTEP zur Anfertigung von Fig. 1 [12]; SHELX-System [13] für Verfeinerungs- und Fourier-Rechnungen. Atomparameter siehe Tabelle 4. Die in der U-Spalte angegebenen äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind aus den bei den Verfeinerungen benutzten anisotropen Temperaturfaktoren mittels $U = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ berechnet.

Bis(cyclopentadienyl)bis(hydrogenmaleinato)titan(IV)

Darstellung. 0.5 g Titanocendichlorid (2 mmol) werden in 30 ml siedendem Wasser gelöst und so lange mit gesättigter Maleinsäurelösung versetzt bis Trübung eintritt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert der hellrote Maleinato-komplex, der aus n-Butanol, gesättigt mit Maleinsäure, umkristallisiert und bei 50°C über P_2O_5 i.V. zur Analyse getrocknet wird.

Ausb. 0.5 g (60% d. Th. bezogen auf Titanocendichlorid) Fp. 170°C (n-Butanol, gesättigt mit Maleinsäure). Analyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{TiO}_8$): C, 53.01(52.95); H,

TABELLE 4

ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)$

Atom	x	y	z	U
Ti	0.3417(1)	0.2383(1)	0.4642(1)	0.029(1)
C(1)	0.5015(4)	0.2619(7)	0.3975(8)	0.048(4)
C(2)	0.4588(4)	0.2289(7)	0.2335(8)	0.047(4)
C(3)	0.4219(4)	0.1031(6)	0.2520(8)	0.046(4)
C(4)	0.4428(4)	0.0576(6)	0.4266(9)	0.043(4)
C(5)	0.4912(4)	0.1544(6)	0.5167(8)	0.043(4)
C(6)	0.3235(6)	0.2888(6)	0.7747(8)	0.056(4)
C(7)	0.3922(5)	0.3731(7)	0.7080(10)	0.062(4)
C(8)	0.3488(7)	0.4511(6)	0.5799(10)	0.073(4)
C(9)	0.2571(6)	0.4222(7)	0.5753(10)	0.074(4)
C(10)	0.2402(5)	0.3248(7)	0.6913(10)	0.060(4)
C(11)	0.1818(4)	0.0935(5)	0.3533(7)	0.030(3)
C(12)	0.1905(4)	0.2107(5)	0.2158(7)	0.034(3)
O(1)	0.2474(2)	0.0950(3)	0.4749(5)	0.033(3)
O(2)	0.2627(3)	0.2826(4)	0.2487(5)	0.036(3)
O(3)	0.1186(3)	0.0167(4)	0.3430(6)	0.041(3)
O(4)	0.1316(3)	0.2285(4)	0.0992(6)	0.051(3)

TABELLE 5
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOH})_2$ ^a

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ti	0.5	0.0192(1)	0.1229(1)	0.058(1)	0.049(1)	0.081(1)	0.001(1)	0.0	0.0
O(1)	0.5	0.1261(5)	0.1626(1)	0.086(4)	0.072(4)	0.039(3)	-0.010(3)	0.0	0.0
O(2)	0.5	0.0297(6)	0.2116(2)	0.256(12)	0.066(5)	0.044(4)	-0.005(4)	0.0	0.0
O(3)	0.5	0.0670(7)	0.2746(2)	0.257(12)	0.075(5)	0.051(4)	0.004(4)	0.0	0.0
O(4)	0.5	0.2068(8)	0.3079(2)	0.230(11)	0.113(7)	0.039(4)	-0.020(4)	0.0	0.0
C(1)	0.5	0.1186(7)	0.1960(2)	0.121(8)	0.051(5)	0.037(5)	0.001(4)	0.0	0.0
C(2)	0.5	0.2287(8)	0.2137(2)	0.101(8)	0.071(6)	0.051(5)	-0.010(5)	0.0	0.0
C(3)	0.5	0.2497(8)	0.2489(2)	0.114(8)	0.065(6)	0.051(5)	-0.014(5)	0.0	0.0
C(4)	0.5	0.1694(9)	0.2791(3)	0.135(10)	0.078(8)	0.046(6)	-0.004(5)	0.0	0.0
O(5)	0.5	0.1427(5)	0.0893(1)	0.079(4)	0.070(4)	0.033(3)	0.010(3)	0.0	0.0
O(6)	0.5	0.0889(5)	0.0340(2)	0.204(2)	0.049(4)	0.048(4)	-0.002(3)	0.0	0.0
O(7)	0.5	0.1804(7)	-0.0239(2)	0.194(8)	0.091(6)	0.038(4)	0.005(4)	0.0	0.0
O(8)	0.5	0.3464(7)	-0.0437(2)	0.194(10)	0.128(7)	0.055(5)	0.039(5)	0.0	0.0
C(5)	0.5	0.1635(7)	0.0566(2)	0.071(6)	0.057(5)	0.044(5)	0.005(4)	0.0	0.0
C(6)	0.5	0.2827(7)	0.0481(2)	0.065(6)	0.061(5)	0.047(5)	0.012(4)	0.0	0.0
C(7)	0.5	0.3338(8)	0.0169(3)	0.095(7)	0.065(6)	0.057(6)	0.014(5)	0.0	0.0
C(8)	0.5	0.2859(9)	-0.0193(3)	0.092(7)	0.083(8)	0.052(6)	0.023(5)	0.0	0.0
C(9)	0.3088(11)	-0.1211(7)	0.1382(3)	0.092(6)	0.085(6)	0.105(6)	0.038(5)	-0.020(5)	-0.033(5)
C(10)	0.3151(10)	-0.1161(8)	0.1019(2)	0.086(6)	0.101(6)	0.094(6)	-0.044(5)	0.015(5)	-0.039(5)
C(11)	0.2458(17)	-0.0127(14)	0.0945(4)	0.120(11)	0.200(14)	0.159(11)	0.123(10)	-0.096(9)	-0.099(10)
C(12)	0.2073(16)	0.0384(10)	0.1218(5)	0.055(6)	0.076(7)	0.450(37)	-0.029(13)	0.011(14)	-0.003(5)
C(13)	0.2357(16)	-0.0259(13)	0.1484(3)	0.113(9)	0.189(12)	0.114(8)	-0.091(8)	0.064(7)	-0.089(10)

^a Der Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp\{-2\pi^2(U_1h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)\}$.

3.99(3.94); Ti, 11.8(11.7)%. Das Löslichkeitsverhalten entspricht völlig dem des Oxalatokomplexes.

Röntgenmessungen. Messanlage und Strahlung wie bei der vorausgehenden Verbindung; Temperatur 20°C; Kristallfragment: 0.41 × 0.25 × 0.06 mm. Kristalldaten: orthorhombisch; Raumgruppe *Cmca* mit $Z = 8$; Gitterkonstanten: a 7.921(3), b 12.095(4), c 38.383(8); berechnete Dichte 1.475 g cm⁻³; gemessene Dichte (Schwebemethode, 20°C, in CHCl₃/CCl₄): 1.46 g cm⁻³; Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur (μ 4.5 cm⁻¹); 1757 unabhängige F_o -Werte. Die Rechnungen basierten auf den 1444 Werten mit $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$.

Strukturbestimmung. Strukturbestimmung mittels der Schweratommethode. Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren. H-Atome in ΔF -Synthesen teilweise lokalisiert, jedoch bei den weiteren Rechnungen nicht berücksichtigt. Abschliessender *R*-Index: 0.088; verwendete Gewichtsfunktion $w = [\sigma^2(F_o) + 0.003 F_o^2]^{-1}$. Formfaktoren für Neutralatome und benutzte Programme wie bei vorausgehender Verbindung. Atomparameter siehe Tabelle 5.

Dank

H.-P. K und U. T. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Literatur

- 1 K. Döppert, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1 (1980) 519 (s. d. Literatur zu C.E. Carraher Jr.).
- 2 K. Nakamoto, Infrared and Ramanspektren of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley & Sons, New York, 3. Auflage, Seite 233.
- 3 U. Thewalt und H.-P. Klein, Z. Krist., 153 (1980) 307.
- 4 T.S. Kuntsevich, E.A. Gladkikh, V.A. Lebedev, A.N. Lineva und N.V. Belov, Kristallografiya, 21 (1976) 80.
- 5 H.-P. Klein und U. Thewalt, J. Organometal. Chem., 206 (1981) 69.
- 6 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, Canad. J. Chem., 53 (1975) 1622.
- 7 F. Bottomley, I.J.B. Lin und P.S. White, J. Organometal. Chem., 212 (1981) 341.
- 8 M.G.B. Drew und D.J. Eve, Acta Cryst. B, 33 (1977) 2919.
- 9 B. Hsu und E.O. Schlemper, Acta Cryst. B, 34 (1978) 930.
- 10 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Cryst. A, 24, (1968) 321.
- 11 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 12 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1965.
- 13 G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 14 R.S. Arora, S.C. Hari, M.S. Bhalla und R.K. Multani, Indian J. Chem., 20A (1981) 184.

Anmerkung bei der Korrektur: Von einem weiteren Oxalatokomplex der Zusammensetzung $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_2O_4)$ [14] erfuhren wir, nachdem unser Manuskript abgeschlossen war. Die unterschiedlichen Farben dieses Komplexes (grüngelb) und des von uns beschriebenen Komplexes (dunkelrot) deuten allerdings darauf hin, dass sich die beiden Verbindungen bezüglich Struktur und/oder Zusammensetzung unterscheiden.