

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON BIS(μ -FUMARATO)BIS[DI(π -CYCLOPENTADIENYL)TITAN(IV)]; STRUKTURUNTERSUCHUNGEN DER REINEN UND DER KRISTALL-CHLOROFORM ENTHALTENDEN PHASE

HEINZ-PETER KLEIN, KARL DÖPPERT und ULF THEWALT*

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

(Eingegangen den 1. August 1984)

Summary

The reaction of titanocene dichloride with disodium fumarate in the two-phase system $H_2O/CHCl_3$ yields bis(μ -fumarato)bis[di(π -cyclopentadienyl)titanium(IV)]. Crystal data for the pure compound (IIIa): monoclinic, $P2_1/n$, a 18.558(5), b 9.076(5), c 7.559(2) Å, β 101.69(2)°; $Z = 2$. Crystal data for a phase containing chloroform of crystallization ($CHCl_3/Ti = 1/1$) (IIIb): triclinic, $P\bar{1}$, a 20.439(11), b 10.269(5), c 8.858(3) Å, α 112.18(3), β 93.93(5), γ 91.63(7)°; $Z = 2 \times 1$. The three independent [$(\pi-C_5H_5)_2TiOCOCH=CHOCO$] $_2$ molecules differ in the puckering of their 14-membered rings and the geometry of their TiOC units.

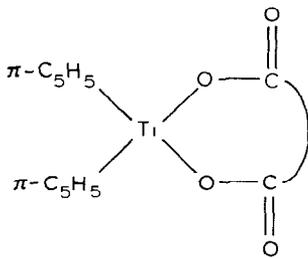
Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Titanocendichlorid mit Dinatriumfumarat im Zweiphasensystem $H_2O/CHCl_3$ entsteht Bis(μ -fumarato)bis[di(π -cyclopentadienyl)-titan(IV)]. Kristalldaten für die reine Phase (IIIa): monoklin, $P2_1/n$, a 18.558(5), b 9.076(5), c 7.559(2) Å, β 101.69(2)°; $Z = 2$. Daten für eine Kristall- $CHCl_3$ enthaltende Phase ($CHCl_3/Ti = 1/1$) (IIIb): triklin, $P\bar{1}$, a 20.439(11), b 10.269(5), c 8.858(3) Å, α 112.18(3), β 93.93(5), γ 91.63(7)°; $Z = 2 \times 1$. Die insgesamt drei unabhängigen [$(\pi-C_5H_5)_2TiOCOCH=CHOCO$] $_2$ -Moleküle unterscheiden sich bezüglich der Wellung ihrer 14-gliedrigen Ringe und der Geometrie der TiOC-Baueinheiten.

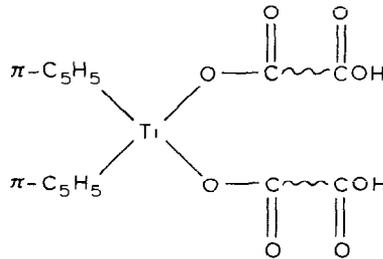
Einführung

In einer vorausgehenden Untersuchung haben wir gefunden, dass bei der Umsetzung von $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ mit Dicarbonsäuren in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der eingesetzten Dicarbonsäure Komplexe unterschiedlichen Typs entstehen

können: Mit Oxalsäure bildet sich $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)$, ein Chelatkomplex vom Typ I und mit Maleinsäure $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOCH}=\text{CHOCO})_2$ ein Komplex mit zwei Monohydrogendicarboxylatliganden vom Typ II [1].

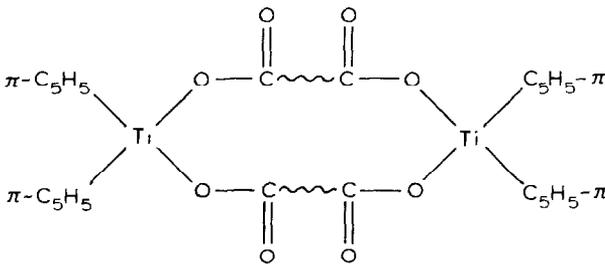


(I)



(II)

Beim Suchen nach weiteren Komplextypen sind wir nun bei der Umsetzung von Natriumfumarat mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ auf eine Verbindung vom Typ III (Zweikernkomplex mit zwei Dicarboxylatbrücken) gestossen.



(III)

Das kristalllösungsmittelfreie $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOCH}=\text{CHOCO})_2]$ ist im folgenden mit IIIa und die kristallchloroformhaltige Verbindung mit IIIb bezeichnet.

Experimentelles und Strukturanalyse

Darstellung

Die im Handel erhältlichen Reagenzien werden ohne weitere Reinigung verwendet (techn. rein). Das Chloroform sollte möglichst ethanol-, säure- und phosgenfrei sein. Dazu wird es mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit 20%iger Natronlauge geschüttelt und schliesslich mit Calciumsulfat getrocknet. Eine Lösung von 249 mg $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ (1 mmol) in ethanolfreiem Chloroform wird unter intensivem Rühren mit einer Lösung von 160 mg Dinatriumfumarat (1 mmol) in 2 ml Wasser versetzt. Man rührt noch etwa 25 min, bis das anfangs rote Reaktionsgemisch orangegelb geworden ist. Die Chloroformlösung des bei Raumtemperatur sich recht schnell zersetzenden Fumaratokomplexes wird möglichst rasch von der wässrigen Phase getrennt und auf 0°C gekühlt. Die CHCl_3 -Lösung wird mit CCl_4 unterschichtet. Innerhalb einiger Stunden wachsen dann bei 6°C (Kühlschrank) nebeneinander orangefarbene Kristalle von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOC}_2\text{H}_2\text{OCO})_2]$ (IIIa) und gelbe Kristalle von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOC}_2\text{-}$

$\text{H}_2\text{OCO}]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (IIIb). Ausbeute an Kristallgemisch 170 mg (48%, bezogen auf 1 : 1-Gemisch an IIIa und IIIb). Das Gleiche wird durch Übersichten der CHCl_3 -Lösung mit Hexan erreicht. Kristalle von IIIa sind bei Raumtemperatur an der Luft beständig. Kristalle von IIIb werden beim Versuch, sie abzufiltrieren, und selbst unter der Mutterlösung bei Raumtemperatur, trüb. Unter einer Schicht von Paraffinöl sind sie einige Tage bei Raumtemperatur beständig. Kristalle von IIIa zersetzen sich ab 230°C ohne zu schmelzen. IR-Spektrum (Gemisch IIIa/IIIb): $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$ 1628 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Gemisch IIIa/IIIb; in CDCl_3 ; δ in ppm): 6.56 (s, C_5H_5), 6.79 (s, $\text{CH}=\text{CH}$); Intensitätsverhältnis 5/1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Gemisch IIIa/IIIb; in CDCl_3 ; δ in ppm gegen TMS): 118.45 (C_5H_5), 135.79 ($\text{CH}=\text{CH}$), 172.17 ($\text{C}=\text{O}$).

Röntgenkristallographie von IIIa

Die Röntgenmessungen erfolgten bei 22°C auf einem Philips-PW 1100-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung eines Graphitmonochromators mit Mo-K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å). Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterkonstanten: a 18.558(5), b 9.076(5), c 7.559(2) Å, β 101.69(2)°; berechnete Dichte entsprechend der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{Ti}_2$ und $Z = 2$: 1.556 g cm^{-3} ; gemessene Dichte (22°C , $\text{CCl}_4/\text{Hexan}$, Schwebemethode) 1.55 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur (μ 6.3 cm^{-1}); 1733 unabhängige F_o -Werte. Die nachfolgenden Rechnungen basieren auf den 1449 Werten mit $F_o \geq 1.5\sigma(F_o)$. Die Struktur wurde mittels der Schweratomtechnik gelöst. Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Alle H-Atome konnten in ΔF -Synthesen lokalisiert werden. Bei den F_c -Berechnungen der abschliessenden Verfeinerungszyklen wurden alle H-Atome mit einem isotropen Temperaturparameter U 0.06 \AA^2 berücksichtigt, jedoch nicht

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOCOCH}=\text{CHOCO}]_2$ (IIIa)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	0.0989(0)	0.2575(1)	0.2417(1)	0.025(1)
O(1)	-0.0020(1)	0.3057(3)	0.2592(4)	0.031(3)
O(2)	-0.1007(2)	0.3074(4)	0.0332(4)	0.044(4)
O(3)	0.0898(2)	0.0601(4)	0.3400(4)	0.037(3)
O(4)	0.1922(2)	-0.0660(5)	0.4471(5)	0.063(5)
C(1)	0.0578(3)	0.3195(6)	-0.0678(6)	0.034(5)
C(2)	0.0468(2)	0.1664(6)	-0.0539(6)	0.035(5)
C(3)	0.1164(3)	0.1001(5)	-0.0005(6)	0.035(5)
C(4)	0.1696(2)	0.2110(5)	0.0209(6)	0.032(5)
C(5)	0.1335(3)	0.3454(5)	-0.0236(6)	0.032(5)
C(6)	0.2084(3)	0.2877(7)	0.4594(9)	0.064(7)
C(7)	0.1514(4)	0.2994(7)	0.5514(7)	0.061(7)
C(8)	0.1121(3)	0.4224(7)	0.4941(8)	0.053(6)
C(9)	0.1426(3)	0.4880(6)	0.3608(8)	0.054(6)
C(10)	0.2043(3)	0.4042(8)	0.3475(7)	0.060(7)
C(11)	-0.0710(2)	0.2759(5)	0.1864(6)	0.028(4)
C(12)	-0.1123(2)	0.2007(5)	0.3093(6)	0.030(4)
C(13)	0.1268(3)	-0.0430(5)	0.4351(6)	0.035(5)
C(14)	0.0827(2)	-0.1329(5)	0.5405(6)	0.029(4)

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOCOCH=CHOCO}]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (IIIb)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Molekül A</i>				
Ti(1a)	0.1451(1)	0.2490(1)	0.0901(1)	0.046(1)
O(1a)	0.0630(2)	0.3300(4)	0.1356(6)	0.081(5)
O(2a)	0.0099(2)	0.5192(4)	0.2038(9)	0.119(8)
O(3a)	0.1046(2)	0.0567(3)	0.0202(5)	0.053(3)
O(4a)	0.1674(2)	-0.1250(4)	-0.0805(6)	0.069(4)
C(1a)	0.1308(4)	0.3476(9)	-0.1129(11)	0.101(10)
C(2a)	0.1259(4)	0.2015(11)	-0.1946(10)	0.097(10)
C(3a)	0.1866(4)	0.1541(8)	-0.1706(9)	0.085(8)
C(4a)	0.2275(3)	0.2639(7)	-0.0799(8)	0.074(7)
C(5a)	0.1945(4)	0.3854(7)	-0.0386(9)	0.076(7)
C(6a)	0.2422(3)	0.2386(7)	0.2438(8)	0.074(7)
C(7a)	0.1947(4)	0.1692(7)	0.2888(10)	0.081(8)
C(8a)	0.1494(4)	0.2608(9)	0.3647(9)	0.088(8)
C(9a)	0.1715(4)	0.3970(7)	0.3701(9)	0.087(8)
C(10a)	0.2284(3)	0.3794(7)	0.2941(8)	0.073(7)
C(11a)	0.0105(2)	0.3943(5)	0.1593(7)	0.054(5)
C(12a)	-0.0511(2)	0.3048(5)	0.1323(7)	0.054(5)
C(13a)	0.1142(2)	-0.0760(5)	-0.0444(7)	0.047(5)
C(14a)	0.0529(2)	-0.1675(5)	-0.0751(7)	0.053(5)
<i>Molekül B</i>				
Ti(1b)	0.6188(1)	0.2827(1)	0.1227(1)	0.034(1)
O(1b)	0.5304(1)	0.2701(3)	0.1824(4)	0.046(3)
O(2b)	0.4799(2)	0.2749(4)	0.3981(5)	0.062(4)
O(3b)	0.5932(2)	0.4042(3)	0.0038(4)	0.045(3)
O(4b)	0.6649(2)	0.4484(4)	-0.1509(5)	0.060(4)
C(1b)	0.6411(3)	0.3779(5)	0.4131(6)	0.058(5)
C(2b)	0.6348(3)	0.4915(5)	0.3629(6)	0.050(5)
C(3b)	0.6867(3)	0.4923(5)	0.2681(7)	0.055(5)
C(4b)	0.7236(3)	0.3760(6)	0.2542(8)	0.069(6)
C(5b)	0.6950(3)	0.3069(6)	0.3452(7)	0.068(6)
C(6b)	0.5960(4)	0.0344(6)	0.0016(9)	0.074(7)
C(7b)	0.5813(3)	0.0841(6)	-0.1171(7)	0.064(5)
C(8b)	0.6406(4)	0.1374(6)	-0.1470(7)	0.072(7)
C(9b)	0.6878(3)	0.1167(7)	-0.0405(9)	0.075(6)
C(10b)	0.6598(4)	0.0575(7)	0.0492(9)	0.084(8)
C(11b)	0.4832(2)	0.3063(4)	0.2792(6)	0.038(4)
C(12b)	0.4313(2)	0.3862(5)	0.2337(6)	0.038(4)
C(13b)	0.6119(2)	0.4597(5)	-0.0972(6)	0.037(4)
C(14b)	0.5599(2)	0.5429(5)	-0.1402(6)	0.039(4)
<i>Kristall-Chloroform</i>				
Cl(1)	0.4291(1)	-0.0603(1)	0.5652(2)	0.058(1)
Cl(2)	0.3152(1)	0.0915(2)	0.5385(2)	0.099(2)
Cl(3)	0.4248(1)	0.2317(2)	0.7657(2)	0.090(2)
C(15)	0.4008(3)	0.1018(5)	0.5741(6)	0.053(5)
Cl(4)	0.9362(1)	0.0712(2)	0.6536(3)	0.118(3)
Cl(5)	0.8203(2)	0.2297(3)	0.7186(5)	0.176(5)
Cl(6)	0.8917(3)	0.2242(3)	0.4538(4)	0.248(8)
C(16)	0.8964(5)	0.2229(7)	0.6482(9)	0.115(11)

verfeinert. Abschliessende R -Werte: $R = 0.049$ und $R_w(F) = 0.047$; verwendete Gewichtsfunktion: $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0004F_o^2]^{-1}$; max. Restelektronendichte $0.30 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Benutztes Programmsystem: SHELX-System [2]. Benutzte komplexe Formfaktortwerte für Neutralatome aus [3,4]. Atomparameter siehe Tabelle 1. Die angegebenen äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind aus den anisotropen Temperaturfaktoren mittels $U = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ berechnet [5].

Röntgenkristallographie von IIIb

Messanlage, Strahlung und Messtemperatur wie bei Verbindung IIIa. Kristalldaten: Kristallsystem: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten: a 20.439(11), b 10.269(5), c 8.858(3) Å, α 112.18(3), β 93.93(5), γ 91.63(7)°; berechnete Dichte entsprechend der Formel $\text{C}_{30}\text{Cl}_6\text{H}_{26}\text{O}_8\text{Ti}_2$ und $Z = 2$: 1.594 g cm^{-3} ; gemessene Dichte (22°C, Hexan/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, Schwebemethode) 1.58 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur (μ 9.0 cm^{-1}); 6038 unabhängige F_o -Werte. Die abschliessenden Rechnungen basieren auf den 5059 Reflexen mit $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$. Die Struktur wurde mittels Schweratommethode bestimmt. Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Die Mehrzahl der H-Atome konnte in ΔF -Synthesen lokalisiert werden. Bei den F_c -Berechnungen der abschliessenden Verfeinerungszyklen wurden die H-Atome berücksichtigt (die 20 gefundenen mit U 0.08 Å^2 und die 6 konstruierten, an den C_5 -Ringen gebundenen, mit $d(\text{C-H})$ 0.95 Å , U 0.08 Å^2), jedoch nicht verfeinert. Abschliessende R -Werte: $R = 0.069$ und $R_w(F) = 0.072$; verwendete Gewichtsfunktion: $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0006F_o^2]^{-1}$; max. Restelektronendichte $1.2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ (in unmittelbarer Umgebung des fehlgeordneten C(16)-Chloroformmoleküls). Formfaktoren und benutzte Programme wie bei vorausgehender Verbindung. Atomparameter siehe Tabelle 2 [5].

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Setzt man eine Lösung von Titanocendichlorid in Chloroform unter heftigem Rühren mit einer wässrigen Lösung von Natriumfumarat um, so bildet sich innerhalb weniger Minuten in der Chloroformphase ein Reaktionsprodukt, das sich in Lösung schon bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten zu zersetzen beginnt, im Kühlschrank jedoch tagelang stabil bleibt und das sich als Gemisch zweier kristalliner Phasen, einer Kristallchloroform-freien (IIIa) und einer CHCl_3 -enthaltenden Phase (IIIb), isolieren lässt. Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten handelt es sich um einen Titanocen-fumarato(1:1)komplex, dessen Carboxylatgruppen laut IR- und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beide am Metall koordiniert sind. Damit ist eine dem Bis(hydrogenmaleinato)komplex [1] analoge Struktur ausgeschlossen. Eine dem zweizähligen Oxalatokomplex [1] vergleichbare Struktur ist schon aus sterischen Gründen nicht zu erwarten. Die Reaktionsbedingungen erlauben auch nicht die Bildung von Polymeren [6]. Die bei der Untersuchung von Carboxylatokomplexen schwacher Monocarbonsäuren gemachten Beobachtungen sprechen vielmehr für das Vorliegen eines zweikernigen Komplexes mit verbrückenden Fumaratogruppen, was durch die Röntgenstrukturanalysen bestätigt wurde.

Molekül- und Kristallstruktur

In beiden Verbindungen, IIIa und IIIb, nehmen die zweikernigen Moleküle "spezielle Lagen" in den Elementarzellen ein, indem ihre Symmetriezentren mit

raumgruppen-bedingten Symmetriezentren zusammenfallen (vergl. Fig. 1). Während die Fundamenteinheit von IIIa aus nur einem halben Zweikernkomplex besteht, besteht die Fundamenteinheit von IIIb aus zwei (unabhängigen) halben Zweikernkomplexen (Molekül A von Molekül B) und zusätzlich zwei CHCl_3 -Molekülen. Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Von den drei energetisch günstigen Konformationen, die man für das Dianion der

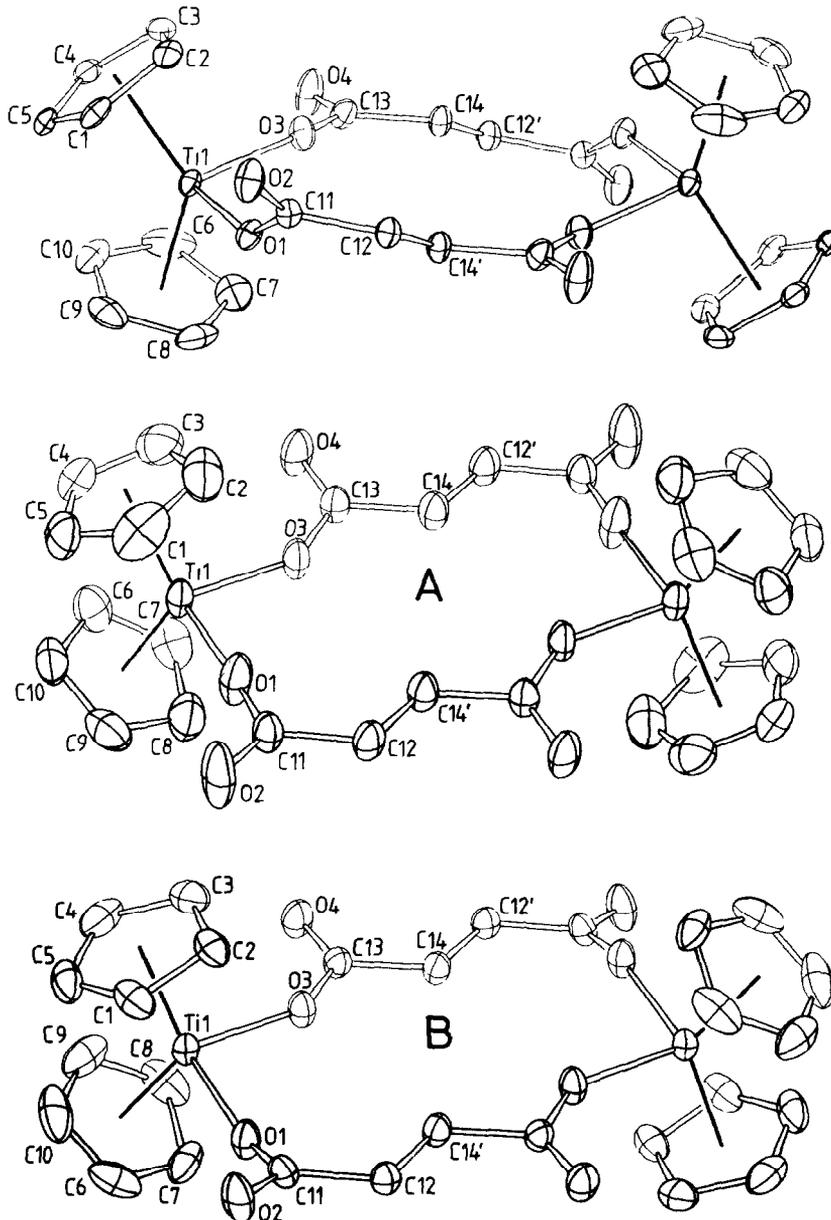


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der zentrosymmetrischen $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}(\text{COCH}=\text{CHOCO})_2]$ -Moleküle in IIIa (oben) und in IIIb (Molekül A und B).

TABELLE 3

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN IIIa ^{a,b}

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Ti(1)–C(1)	2.377(4)	Z(1)–Ti(1)–Z(2)	130.6(2)
Ti(1)–C(2)	2.395(4)	Z(1)–Ti(1)–O(1)	109.7(2)
Ti(1)–C(3)	2.395(4)	Z(1)–Ti(1)–O(3)	106.3(1)
Ti(1)–C(4)	2.361(4)	O(1)–Ti(1)–O(3)	91.2(1)
Ti(1)–C(5)	2.365(4)		
Ti(1)–C(6)	2.357(5)	Ti(1)–O(1)–C(11)	142.3(3)
Ti(1)–C(7)	2.377(5)	Ti(1)–O(3)–C(13)	142.8(3)
Ti(1)–C(8)	2.398(5)		
Ti(1)–C(9)	2.356(5)	O(1)–C(11)–O(2)	124.5(4)
Ti(1)–C(10)	2.367(5)	O(1)–C(11)–C(12)	114.5(4)
		O(2)–C(11)–C(12)	121.0(4)
Ti(1)–O(1)	1.953(3)		
Ti(1)–O(3)	1.960(3)	C(11)–C(12)–C(14')	125.4(4)
Ti(1)–Z(1)	2.058(5)	C(11)–C(12)–H(12)	116
Ti(1)–Z(2)	2.064(6)		
		O(3)–C(13)–O(4)	125.3(4)
O(1)–C(11)	1.315(5)	O(3)–C(13)–C(14)	113.9(4)
O(2)–C(11)	1.211(5)	O(4)–C(13)–C(14)	120.8(4)
O(3)–C(13)	1.290(5)		
O(4)–C(13)	1.216(5)	C(13)–C(14)–C(12')	122.7(4)
		C(13)–C(14)–H(14)	119
C(1)–C(2)	1.411(7)		
C(2)–C(3)	1.406(6)	C(1)–C(2)–C(3)	107.7(4)
C(3)–C(4)	1.396(6)	C(2)–C(3)–C(4)	108.2(4)
C(4)–C(5)	1.400(6)	C(3)–C(4)–C(5)	107.9(4)
C(5)–C(1)	1.396(6)	C(4)–C(5)–C(1)	108.7(4)
C(6)–C(7)	1.381(8)	C(5)–C(1)–C(2)	107.6(4)
C(7)–C(8)	1.356(8)	C(6)–C(7)–C(8)	108.6(5)
C(8)–C(9)	1.386(8)	C(7)–C(8)–C(9)	108.2(5)
C(9)–C(10)	1.394(8)	C(8)–C(9)–C(10)	106.3(5)
C(10)–C(6)	1.346(9)	C(9)–C(10)–C(6)	109.0(5)
		C(10)–C(6)–C(7)	107.7(5)
C(11)–C(12)	1.485(6)		
C(13)–C(14)	1.495(6)		
C(12)–C(14')	1.310(6)		
C(12)–H(12)	0.95		
C(14)–H(14)	0.92		

^a Z(1), Z(2) sind die Schwerpunkte der π -C₅H₅-Ringe. ^b Koordinaten der H-Atome: H(12) (–0.163, 0.182, 0.262), H(14) (0.033, –0.124, 0.517).

Fumarsäure erwarten kann (s. Skizze), ist in allen drei Molekülen die am wenigsten symmetrische (diejenige mit *m* Symmetrie) realisiert; bei IIIa allerdings nur näherungsweise.

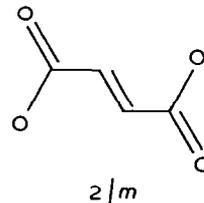
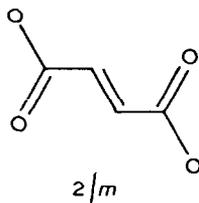
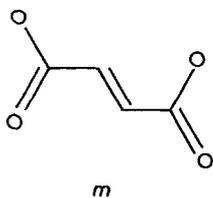


TABELLE 4

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN IIIb

Atome	Abstände (Å)		Atome	Winkel (°)	
	Molekül A	Molekül B		Molekül A	Molekül B
Ti(1)–C(1)	2.380(11)	2.387(5)	Z(1)–Ti(1)–Z(2)	130.8(3)	131.1(2)
Ti(1)–C(2)	2.383(8)	2.378(4)	Z(1)–Ti(1)–O(1)	107.9(3)	108.2(2)
Ti(1)–C(3)	2.370(8)	2.389(5)	Z(1)–Ti(1)–O(3)	106.2(2)	106.3(2)
Ti(1)–C(4)	2.375(7)	2.358(5)	O(1)–Ti(2)–O(3)	92.0(1)	91.8(2)
Ti(1)–C(5)	2.359(8)	2.358(6)			
Ti(1)–C(6)	2.356(7)	2.381(5)	Ti(1)–O(1)–C(11)	173.4(5)	154.6(3)
Ti(1)–C(7)	2.385(9)	2.383(5)	Ti(1)–O(3)–C(13)	145.4(3)	144.6(3)
Ti(1)–C(8)	2.384(9)	2.371(5)			
Ti(1)–C(9)	2.382(7)	2.353(6)	O(1)–C(11)–O(2)	122.6(5)	123.2(5)
Ti(1)–C(10)	2.361(6)	2.349(7)	O(1)–C(11)–C(12)	115.9(4)	115.9(5)
			O(2)–C(11)–C(12)	121.4(5)	120.8(4)
Ti(1)–O(1)	1.895(4)	1.932(3)			
Ti(1)–O(3)	1.970(3)	1.973(4)	C(11)–C(12)–C(14')	123.3(4)	123.4(4)
Ti(1)–Z(1)	2.066(9)	2.055(5)	C(11)–C(12)–H(12)	120	120
Ti(1)–Z(2)	2.062(7)	2.068(5)			
			O(3)–C(13)–O(4)	124.9(4)	125.0(5)
O(1)–C(11)	1.264(6)	1.303(6)	O(3)–C(13)–C(14)	113.2(4)	112.5(4)
O(2)–C(11)	1.192(6)	1.218(7)	O(4)–C(13)–C(14)	121.9(4)	122.5(5)
O(3)–C(13)	1.291(6)	1.300(7)			
O(4)–C(13)	1.222(6)	1.205(6)	C(13)–C(14)–C(12')	124.0(4)	123.4(4)
			C(13)–C(14)–H(14)	115	120
C(11)–C(12)	1.488(7)	1.484(7)			
C(13)–C(14)	1.491(7)	1.498(7)			
C(12)–C(14')	1.304(7)	1.311(8)			
C(12)–H(12)	0.96	1.01			
C(14)–H(14)	0.89	0.94			

^a Z(1), Z(2) sind die Schwerpunkte der π -C₅H₅-Ringe. ^b Koordinaten der H-Atome: A: H(12) (–0.089, 0.345, 0.185), H(14) (0.017, –0.121, –0.043); B: H(12) (0.385, 0.382, 0.267), H(14) (0.519, 0.546, –0.100).

Selbst bei dieser Konformation kommen die transannularen H-Atome auf etwa 2.5 Å aneinander heran (s. Fig. 2). Beim Versuch, Molekülmodelle mit den beiden anderen Fumarat-Konformeren zu bauen, ergeben sich unrealistisch enge Kontakte zwischen Atomen der beiden Fumaratbrücken.

TABELLE 5

ABSOLUTWERTE VON WINKELN (°) ZWISCHEN EBENEN

Die einzelnen Ebenen und ihre definierenden Atome sind: E(1): O(1), Ti, O(3); E(2): O(3), O(4), C(14); E(3) (beste Ebene): C(13), C(14), C(12'), C(11'); E(4): C(12'), O(1'), O(2'); E(5): O(1'), Ti', O(3')^a

	Winkel E(1)/E(2)	Winkel E(2)/E(3)	Winkel E(3)/E(4)	Winkel E(4)/E(5)
IIIa	19.2	24.4	14.4	56.6
IIIb, A	4.4	3.5	4.4	3.8
IIIb, B	9.5	3.4	20.7	26.2

^a Ein Apostroph bedeutet, dass das betreffende Atom symmetrisch bezüglich des molekularen Inversionszentrums zum Atom ohne Apostroph liegt.

Ein Blick auf Fig. 2 zeigt, dass für den 14-gliedrigen Zentralring durchaus eine Konformation realisierbar ist, bei der alle Ringatome nahezu in einer gemeinsamen Ebene liegen (Molekül **A** in IIIb), dass andererseits die Zentralringe aber auch deutlich gewellt sein können (wie bei Molekül **B** in IIIb und in IIIa). Die Wellung eines Ringes lässt sich durch die Menge der Winkel messen, die jeweils von Paaren

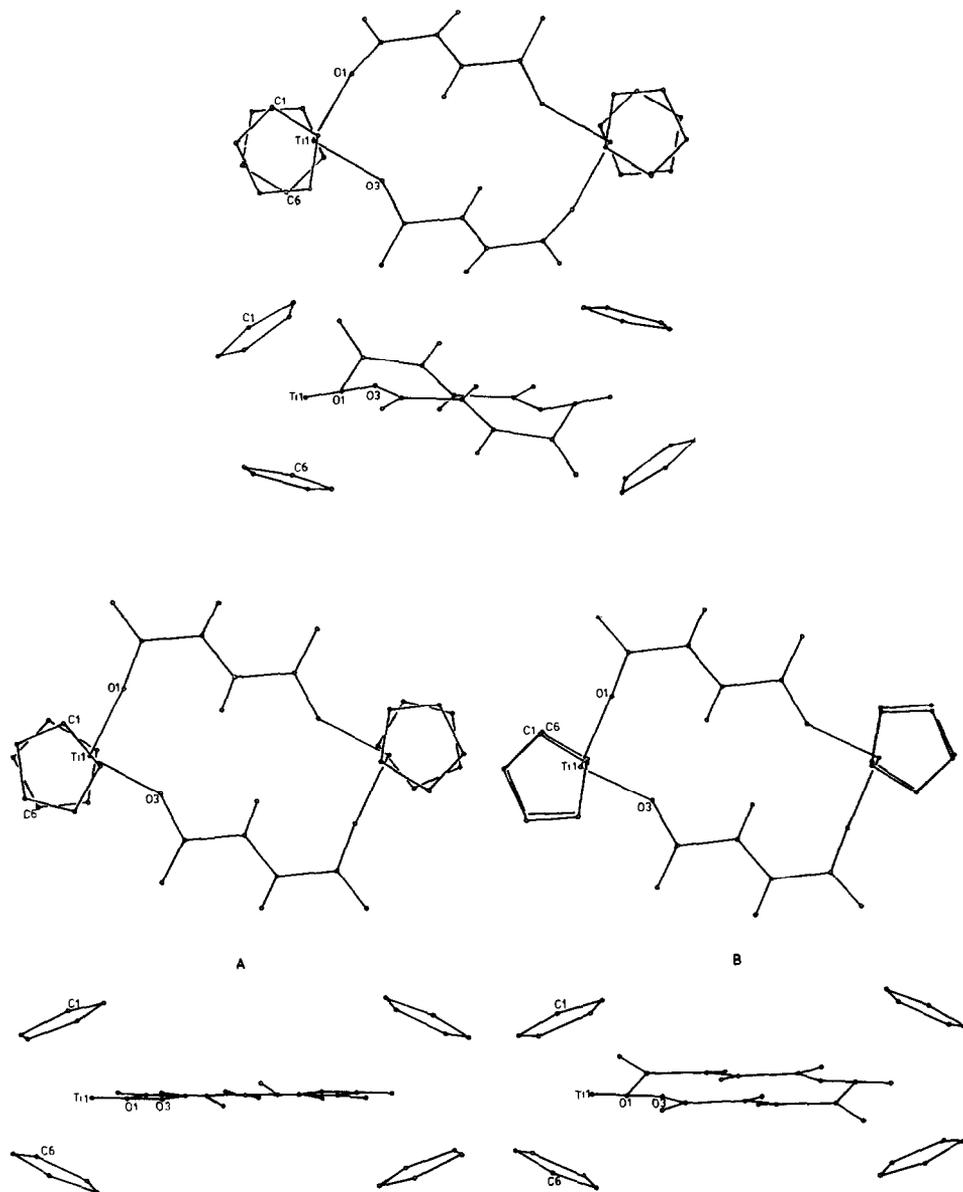


Fig. 2. Projektionen der $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOCOCH=CHOCO}]_2$ -Moleküle in IIIa (oben) und in IIIb (Molekül **A** und **B**). Bei der jeweils oberen Zeichnung ist senkrecht auf die O(1)-Ti-O(3)-Ebene projiziert. Die jeweils untere Zeichnung entspricht dem um 90° gedrehten Molekül. Die H-Atome sind mit Ausnahme der Fumarat-H-Atome weg gelassen.

TABELLE 6
CHARAKTERISTISCHE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) IN TITANOCENDICARBOXYLATEN ^a

X in $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$	Abstand Ti-Z	Winkel Z(1)-Ti-Z(2)	Winkel zwischen den C ₅ -Ebenen	Abstand Ti-O	Winkel O-Ti-O	Winkel Ti-O-C	Literatur
OCOCH=CHOCO- <i>trans</i> (Verb. IIIa)	2.06 2.06	130.6	128.7	1.95 1.96	91.2	142.3 142.8	diese Arbeit
OCOCH=CHOCO- <i>trans</i> (A in Verb. IIIb)	2.07 2.06	130.8	129.8	1.90 1.97	92.0	173.4 145.4	diese Arbeit
OCOCH=CHOCO- <i>trans</i> (B in Verb. IIIb)	2.06 2.07	131.1	129.6	1.93 1.97	91.8	154.6 144.6	diese Arbeit
OCOCH=CHOCO- <i>cis</i>	2.05	133.4	131.7	1.97	90.5	135.6	[1]
OCOC ₆ H ₅	2.06 2.07	131.7	129.4	2.00 1.92	91.4	142.1 148.6	[7]
OCOC ₆ H ₄ NO ₂ -4	2.04 2.06	132	131.5	1.93 1.94	92	147.9 157	[8]
Oxalat als Chelatligand	2.05 2.06	133.3	131.0	2.04 2.00	79.4	136 118.0	[1]
				2.00		118.2	

^a Z, Z(1), Z(2) sind die Schwerpunkte der C₅-Ringe

benachbarter ebener Ringfragmente eingeschlossen werden. Die relevanten Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt; ein Winkel von 0° entspricht dabei der Parallelität der beiden beteiligten Ebenen. Besonders gross (bis zu 56.6° für IIIa) sind die Winkel zwischen der O–Ti–O-Ebene und der benachbarten Carboxylatebene.

Die Geometrie der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Baugruppe (charakterisiert durch die Abstände Ti–C₅-Ringzentrum und den Winkel Ringzentrum–Ti–Ringzentrum) in den hier untersuchten Titanocenfumarat-Molekülen und den anderen ihrer Struktur nach bekannten Titanocendicarboxylaten variiert, wie ein Blick auf Tabelle 6 zeigt, nur in sehr engen Grenzen. Die Ti–O–C-Einheiten dagegen zeigen eine beträchtliche Variation: Die Ti–O-Abstände fallen in den Bereich von 1.90 (Molekül A in IIIb) bis 2.04 Å [8] und die Ti–O–C-Winkel variieren von 136 [8] bis 173° (Molekül A in IIIb). Der Winkel von 118° im Titanocenoalat [1] ist durch die Chelatringstruktur fest vorgegeben. Aus Tabelle 6 lässt sich der Trend ablesen, dass relativ grosse Ti–O-Abstände mit relativ kleinen Ti–O–C-Winkeln gekoppelt sind, und umgekehrt. Wie Hoffman u.a. [7] kürzlich dargelegt haben, ist es sinnvoll, für die Ti–O-Bindungen einen partiellen Doppelbindungscharakter anzunehmen, wodurch beide Carboxylatliganden zusammen 4 Elektronen zur Bindung beisteuern und das Ti-Atom zu einer 18-Elektronenkonfiguration kommt. In dem von Hoffman diskutierten Titanocendibenzoat sind beide Carboxylatgruppen gleichartig am Titanzentrum gebunden (vergl. Tabelle 6). Dementsprechend besitzen beide Ti–O-Bindungen in gleichem Ausmass π -Charakter. Das Gleiche gilt auch für das hier untersuchte Molekül in IIIa.

Offenbar können sich die π -Bindungsanteile aber auch verschieden stark auf die Ti–O-Bindungen verteilen, so dass im Extremfall das eine O-Atom nur über eine σ -Bindung- und das andere O-Atom über eine σ - und eine volle π -Bindung am Ti-Atom gebunden ist. Eine entsprechende Situation ist weitgehend im Molekül A von IIIb realisiert: Der relevante Abstand und Winkel für O(1) ist 1.895(4) Å bzw. $173.4(5)^\circ$ und für O(3): 1.970(3) Å bzw. $145.4(3)^\circ$. Diese Bindungsparameter entsprechen der Erwartung, indem erhöhter π -Bindungsanteil eine Verkürzung der Ti–O-Bindung und eine Aufweitung des Ti–O–C-Winkels nach sich zieht.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch Sachmittel.

Literatur

- 1 K. Döppert, R. Sanchez-Delgado, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 205.
- 2 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 3 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst.*, A, 24 (1968) 321.
- 4 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 5 Listen der anisotropen Temperaturfaktoren und der F_o/F_c -Werte können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50996, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 K. Döppert, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1 (1980) 519.
- 7 D.M. Hoffman, N.D. Chester und R.C. Fay, *Organometallics*, 2 (1983) 48.
- 8 T.S. Kuntsevich, E.A. Gladkikh, V.A. Lebedev, A.N. Lineva und N.V. Belov, *Kristallografiya*, 21 (1976) 80.