

**KATIONISCHE KOMPLEXE MIT DER
BIS(PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL)TITAN(IV)-BAUGRUPPE:
DARSTELLUNG UND STRUKTUR DER DIMETHYLFORMAMIDLIGANDEN
ENTHALTENDEN KOMPLEXE $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{DMF})\text{Cl}]\text{CF}_3\text{SO}_3$
UND $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{DMF})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$**

BRIGITTE HONOLD und ULF THEWALT*

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)
(Eingegangen den 19. Juni 1986)

Summary

Reaction of $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ with AgCF_3SO_3 in dimethylformamide (DMF) gives the ionic compounds $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{DMF})\text{Cl}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**A**) and $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{DMF})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**B**). The structure of the products was determined by X-ray diffraction. The Ti atoms in both compounds have the usual, approximately tetrahedral coordination geometry typical for $\text{Cp}^*_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ compounds. Crystal data for **A** (at 20°C): triclinic, $P\bar{1}$, a 14.944(2), b 11.616(2), c 8.820(1) Å, α 100.18(1), β 107.31(1), γ 101.78(2)°, $Z = 2$, and for **B** (at –100°C): monoclinic, $P2_1/c$, a 19.100(5), b 14.471(5), c 12.788(4) Å, β 98.84(3)°, $Z = 4$.

Zusammenfassung

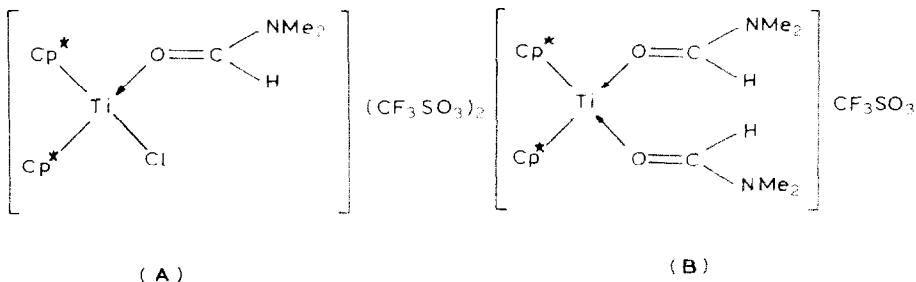
Bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ mit AgCF_3SO_3 in Dimethylformamid (DMF) entstehen die ionischen Komplexe $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{DMF})\text{Cl}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**A**) und $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{DMF})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**B**). Röntgenstrukturbestimmungen ergeben, dass die Ti-Atome in **A** und **B** die für $\text{Cp}^*_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindungen übliche annähernd tetraedrische Koordinationsgeometrie aufweisen. Kristalldaten für **A** (bei 20°C): triklin, $P\bar{1}$, a 14.944(2), b 11.616(2), c 8.820(1) Å, α 100.18(1), β 107.31(1), γ 101.78(2)°, $Z = 2$, und für **B** (bei –100°C): monoklin, $P2_1/c$, a 19.100(5), b 14.471(5), c 12.788(4) Å, β 98.84(3)°, $Z = 4$.

Einführung

Ein bequemer Weg zur Darstellung ionisch gebauter Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{D})_2]\text{X}_2^*$ besteht in der Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ [1] mit dem potentiellen Neutralliganden D. Die am Ti nur locker gebundenen Trifluormethan-

* Benutzte Abkürzungen: Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Cp^* = $\eta^5\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5$, DMF = Dimethylformamid, dpy = α , α' -Dipyridyl, THF = Tetrahydrofuran.

sulfonatgruppen werden dabei aus der inneren in die äussere Koordinationssphäre gedrängt. So haben wir beispielsweise $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{dpy})(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]$ dargestellt [2]. Uns interessierte die Frage, ob analoge Verdrängungsreaktionen auch bei den Komplexen mit permethylierten Cyclopentadienylliganden ablaufen. Die vergleichsweise hohe Raumbeanspruchung der C_5Me_5 -Liganden und ihre gegenüber C_5H_5 erhöhte Fähigkeit, Elektronendichte dem Ti-Zentrum zur Verfügung zu stellen, sorgen häufig dafür, dass die Verbindungen mit $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{M}$ -Gruppen deutlich andere Eigenschaften aufweisen als ihre $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ -Analoge [3].



Im folgenden berichten wir über die beiden Verbindungen $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{DMF})\text{Cl}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**A**) und $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{DMF})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**B**).

Experimentelles und Strukturbestimmung

Eine Suspension von 0.39 g $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (1 mmol) in 40 ml DMF (wasserfrei) wurde mit einer Lösung von 0.51 g AgCF_3SO_3 (2 mmol) in 15 ml DMF (wasserfrei) versetzt. Nach 20 h intensiven Rührens wurde vom ausgefallenen AgCl abfiltriert. Die violette Lösung wurde bis zur Trockene eingengt. Die Trennung der beiden Produkte erfolgte über ihre unterschiedliche Löslichkeit in wasserfreiem THF: Während sich **A** in THF mit roter Farbe löst, bleibt **B** als violetter Feststoff zurück. Aus der filtrierten roten THF-Lösung (ca. 40 ml) kristallisierte **A** nach dem Überschichten mit ca. 20 ml wasserfreiem Pentans in Form weniger roter, durchsichtiger Nadeln aus. Der **B** enthaltende violette Rückstand wurde in 10 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 aufgenommen. Aus der filtrierten, mit 10 ml Pentan überschichteten Lösung kristallisierte **B** innerhalb eines Tages in Form violetter, harter Kristall aus. (Geschätzte) Ausbeuten: 2% für **A** und 28% für **B**. Die verfügbare Menge an **A**, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{NO}_4\text{STi}$, reichte nicht aus, um eine Elementaranalyse durchzuführen. **B**: Gef.: C, 42.8; H, 5.7; N, 2.9. $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Ti}$ (762.65) ber.: C, 44.10; H, 5.81; N, 3.67%.

IR-Spektren (KBr-Presslinge, Bandenangaben in cm^{-1}): **A**: 2990w, 2980w, 2900w, 1650s, 1495m, 1430m, 1398m, 1255s, 1242sh, 1155s, 1030s, 755w, 695w, 640s, 580w, 520w. **B**: 2995w, 2950w, 2910w, 1650s, 1490m, 1430m, 1380m, 1365m, 1270s, 1255sh, 1150s, 1050m, 1030s, 755w, 695w, 655m, 640s, 580w, 525w.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3 ; δ in ppm gegen TMS).

A: 1.97, 3.10, 3.35.

B: 2.00, 2.91, 3.00.

Röntgenkristallographie von A

Messanlage und Strahlung wie bei **B**. Die Röntgenmessungen erfolgten bei 20°C , wobei das Kristallfragment (0.2, 0.3, 0.4 mm) in einer Lindemann-Glaskapillare

eingeschlossen war. Kristalldaten: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten: a 14.944(2), b 11.616(2), c 8.820(1) Å, α 100.18(1), β 107.31(1), γ 101.78(2)°, berechnete Dichte für $Z = 2$: 1.382 g cm⁻³. Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur (μ 4.8 cm⁻¹); 2752 unabhängige Reflexe; die 2740 Reflexe mit $I_0 \geq 1\sigma(I_0)$ wurden für die weiteren Rechnungen benutzt. Die Lokalisierung der schwereren Atome Ti, Cl, S erfolgte mit Hilfe direkter Methoden. Die übrigen Nichtwasserstoffatome liessen sich in ΔF -Synthesen lokalisieren. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren. H-Atome nicht berücksichtigt. Abschliessende R -Werte: $R = 0.080$, $R_w(F) = 0.087$. Max.

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON [Cp₂*Ti(DMF)Cl]CF₃SO₃ (A)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Komplexkation</i>				
Ti	0.7525(1)	0.2953(1)	0.5953(2)	0.029(1)
Cl	0.8104(2)	0.3602(2)	0.8835(2)	0.056(1)
O(11)	0.8272(4)	0.1722(5)	0.5981(7)	0.045(3)
C(111)	0.8584(6)	0.0787(8)	0.5720(13)	0.056(5)
N(11)	0.9061(5)	0.0405(6)	0.6935(12)	0.063(5)
C(112)	0.9347(9)	-0.0739(10)	0.6519(22)	0.123(11)
C(113)	0.9288(10)	0.1018(13)	0.8692(16)	0.100(9)
C(11)	0.8441(6)	0.3554(7)	0.4279(9)	0.041(4)
C(12)	0.7657(6)	0.4104(7)	0.3946(9)	0.037(4)
C(13)	0.7773(6)	0.4952(7)	0.5423(10)	0.043(4)
C(14)	0.8664(6)	0.4995(7)	0.6603(10)	0.043(4)
C(15)	0.9060(5)	0.4121(7)	0.5933(10)	0.040(4)
C(11')	0.8623(7)	0.2674(8)	0.3014(12)	0.058(5)
C(12')	0.6996(7)	0.4067(9)	0.2238(11)	0.059(5)
C(13')	0.7199(7)	0.5877(8)	0.5646(13)	0.062(6)
C(14')	0.9167(7)	0.5923(8)	0.8240(11)	0.054(5)
C(15')	1.0032(6)	0.3872(9)	0.6735(13)	0.063(6)
C(21)	0.5791(5)	0.2642(7)	0.4620(10)	0.042(4)
C(22)	0.6046(5)	0.1622(7)	0.3916(9)	0.041(4)
C(23)	0.6295(5)	0.0967(7)	0.5106(11)	0.047(4)
C(24)	0.6267(6)	0.1636(8)	0.6590(10)	0.044(4)
C(25)	0.5964(5)	0.2667(8)	0.6280(10)	0.045(4)
C(21')	0.5168(7)	0.3372(10)	0.3690(13)	0.066(6)
C(22')	0.5864(7)	0.1138(9)	0.2076(11)	0.063(5)
C(23')	0.6464(7)	-0.0280(8)	0.4822(17)	0.081(7)
C(24')	0.6409(8)	0.1189(11)	0.8132(14)	0.077(6)
C(25')	0.5706(7)	0.3566(10)	0.7466(12)	0.072(6)
<i>Trifluoromethansulfonat-Anion</i>				
S	0.7590(3)	0.8664(3)	0.0549(4)	0.092(2)
O(1)	0.6452(15)	0.8643(26)	0.0197(26)	0.379(25)
O(2)	0.7817(13)	0.8401(10)	-0.0766(16)	0.206(14)
O(3)	0.8069(11)	0.9551(11)	0.1858(15)	0.188(10)
C(1)	0.7182(17)	0.7288(13)	0.1007(21)	0.142(14)
F(1)	0.7020(9)	0.7368(10)	0.2374(14)	0.172(10)
F(2)	0.6696(10)	0.6428(8)	-0.0074(14)	0.192(10)
F(3)	0.8162(17)	0.7110(28)	0.1469(31)	0.400(30)

TABELLE 2
 ATOMPARAMETER VON $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{DMF})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (B)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Komplexkation</i>				
Ti	0.2279(1)	0.4637(1)	0.2598(1)	0.018(1)
O(11)	0.1559(2)	0.5406(3)	0.3172(3)	0.027(2)
N(11)	0.0872(2)	0.6335(3)	0.3974(4)	0.025(2)
C(111)	0.0960(3)	0.5659(4)	0.3351(5)	0.031(3)
C(112)	0.1466(3)	0.6841(5)	0.4578(6)	0.043(4)
C(113)	0.0160(3)	0.6651(5)	0.4121(7)	0.050(4)
O(22)	0.3051(2)	0.5446(3)	0.3346(3)	0.028(2)
N(22)	0.3930(2)	0.6436(3)	0.3939(4)	0.027(2)
C(221)	0.3706(3)	0.5661(4)	0.3503(4)	0.024(3)
C(222)	0.3471(3)	0.7124(5)	0.4313(6)	0.043(4)
C(223)	0.4699(3)	0.6641(5)	0.4122(6)	0.044(4)
C(11')	0.2293(3)	0.3911(4)	0.4284(5)	0.027(3)
C(12)	0.2926(3)	0.3628(4)	0.3942(5)	0.025(3)
C(13)	0.2755(3)	0.3107(4)	0.3010(4)	0.026(3)
C(14)	0.2008(3)	0.3022(4)	0.2785(6)	0.034(3)
C(15)	0.1721(3)	0.3523(4)	0.3585(6)	0.039(4)
C(11')	0.2250(5)	0.4492(5)	0.5252(6)	0.052(5)
C(12')	0.3648(3)	0.3762(5)	0.4549(5)	0.040(4)
C(13')	0.3302(4)	0.2536(5)	0.2531(6)	0.048(4)
C(14')	0.1582(4)	0.2344(5)	0.2057(8)	0.070(5)
C(15')	0.0944(4)	0.3537(5)	0.3676(8)	0.064(5)
C(21)	0.1627(3)	0.5422(4)	0.1064(4)	0.023(3)
C(22)	0.2312(3)	0.5821(4)	0.1289(4)	0.026(3)
C(23)	0.2807(3)	0.5120(5)	0.1101(5)	0.032(3)
C(24)	0.2420(4)	0.4306(5)	0.0789(5)	0.038(4)
C(25)	0.1688(3)	0.4486(4)	0.0780(4)	0.029(3)
C(21')	0.0939(3)	0.5932(5)	0.0988(5)	0.034(3)
C(22')	0.2482(4)	0.6789(4)	0.1565(6)	0.039(3)
C(23')	0.3592(4)	0.5268(7)	0.1110(6)	0.066(6)
C(24')	0.2727(6)	0.3507(6)	0.0267(6)	0.076(6)
C(25')	0.1056(5)	0.3926(5)	0.0283(7)	0.062(5)
<i>Trifluoromethansulfonat-Anionen</i>				
S(1)	0.0896(1)	0.9083(1)	0.2382(1)	0.032(1)
O(1)	0.0527(3)	0.9443(4)	0.3187(4)	0.059(3)
O(2)	0.0877(3)	0.8096(3)	0.2287(4)	0.049(3)
O(3)	0.0788(3)	0.9586(4)	0.1398(4)	0.053(3)
C(1)	0.1824(3)	0.9314(4)	0.2876(5)	0.032(3)
F(1)	0.2044(2)	0.8887(3)	0.3790(3)	0.052(2)
F(2)	0.1955(2)	1.0202(3)	0.3043(4)	0.062(3)
F(3)	0.2238(2)	0.9029(3)	0.2191(3)	0.051(2)
S(2)	0.5536(1)	0.4004(1)	0.2916(1)	0.041(1)
O(4)	0.4808(3)	0.3927(6)	0.2748(8)	0.110(6)
O(5)	0.5919(3)	0.3191(4)	0.2820(5)	0.069(4)
O(6)	0.5829(7)	0.4514(6)	0.3829(5)	0.139(9)
C(2)	0.5725(4)	0.4756(7)	0.1879(8)	0.067(6)
F(4)	0.5399(3)	0.5550(4)	0.1843(6)	0.091(4)
F(5)	0.5441(4)	0.4374(6)	0.0917(5)	0.116(6)
F(6)	0.6366(3)	0.4868(6)	0.1786(7)	0.146(7)

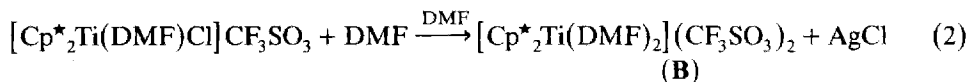
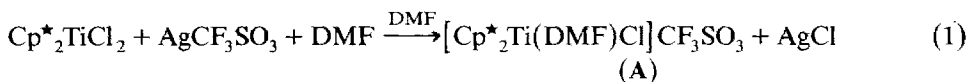
Restelektronendichte $0.79 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Formfaktoren für Neutralatome wie bei **B**; benutzte Programmsysteme: MULTAN 84 [4] und SHELX-System [5]; Atomparameter siehe Tabelle 1 [6].

Röntgenkristallographie von **B**

Die Röntgenmessungen erfolgten bei -100°C auf einem Philips-PW1100-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å)). Der Kristall (0.3, 0.3, 0.4 mm) war sicherheitshalber zum Schutz gegen Feuchtigkeit in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterkonstanten: a 19.100(5), b 14.471(5), c 12.788(4) Å, β 98.84(3)°; berechnete Dichte für $Z = 4$: 1.450 g cm^{-3} ; gemessene Dichte ($\text{CCl}_4/\text{n-Hexan}$, Schwebemethode): 1.42 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur (μ 3.9 cm^{-1}); 6104 unabhängige Reflexe; die nachfolgenden Rechnungen basieren auf den 4775 Reflexen mit $F_0 \geq 1\sigma(F_0)$. Die Struktur wurde mittels der Schweratommethode gelöst. Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren; H-Atome wurden nicht lokalisiert. Ein Teil der Atome der CF_3SO_3 -Gruppe weist sehr hohe Schwingungsparameter auf. Dies deutet auf Fehlordnung in diesem Bereich der Struktur. Abschliessende R -Werte: $R = 0.087$ und $R_w(F) = 0.107$. Max. Restelektronendichte $1.45 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (in unmittelbarer Umgebung der fehlgeordneten CF_3SO_3^- -Anionen). Benutztes Programmsystem: SHELX-System [5]; benutzte Formfaktorwerte für Neutralatome aus [7], Korrekturwerte aus [8]. Die Atomparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt [6].

Ergebnisse und Diskussion

Während bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit AgCF_3SO_3 (in THF) praktisch sofort AgCl ausfällt, reagiert $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ vergleichsweise langsam in DMF mit AgCF_3SO_3 : Erst nach einigen Minuten trübt sich die Reaktionslösung durch abgeschiedenes AgCl . Werden die Ausgangsverbindungen im Molverhältnis 1/2 zur Reaktion gebracht, so entstehen entsprechend Gl. 1 und 2 nebeneinander unter Austausch eines bzw. zweier Cl^- -Liganden gegen DMF die Komplexe **A** und **B**.



Während die roten Kristallnadeln von **A** an der Luft unbeständig sind, können die violetten Kristalle von **B** einige Stunden an der Luft aufbewahrt werden. Beim Kontakt mit Wasser färben sie sich gelb.

In beiden Komplexen sind an den Ti-Zentren der Cp^*_2Ti -Baugruppen zwei weitere Liganden gebunden. Dabei wird eine näherungsweise tetraedrische Koordinationsgeometrie realisiert (Details s. unten). A priori denkbar wäre auch, dass ionische Verbindungen mit Kationen entstehen, in denen die Ti-Zentren Koordinationszahlen < 4 aufweisen. Entsprechende Kationen sind $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]^{2+}$ und $[\text{Cp}^*_2\text{TiCl}]^+$. Diese $\text{Cp}^*_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Spezies sollten, verglichen mit den (nicht existenten)

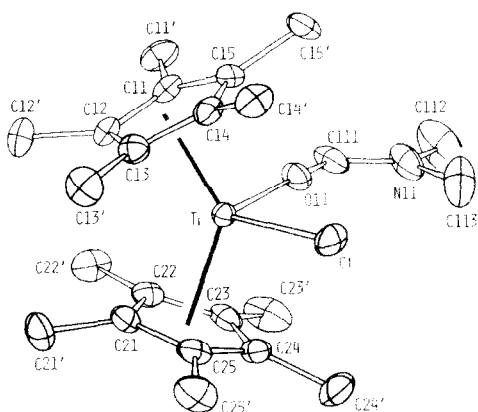


Fig. 1. Ein $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{DMF})\text{Cl}]^+$ -Kation.

$\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Analoga, wegen der grossen Raumbeanspruchung der Cp^* -Gruppen eine erhöhte "Daseinschance" haben. Offenbar ist aber das Bestreben des Ti-Zentrums, ein Koordinationstetraeder zu realisieren, so stark, dass auch im Falle des $\text{Cp}_2^*\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Fragments schwach koordinierende Neutralliganden wie DMF als Liganden akzeptiert werden.

Die Figuren 1 und 2 zeigen ORTEP-Darstellungen der beiden Komplexkationen. Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt. In Tabelle 5 sind zum Vergleich die wesentlichen Strukturdaten von **A** und **B** und einigen verwandten Verbindungen zusammengestellt.

Die Cp^* -Liganden sind nahezu symmetrisch an den Ti-Atomen gebunden. (Dies ergibt sich aus dem Vergleich des Winkels, den die Ringebennormalen einschliessen, mit dem Z-Ti-Z-Winkel (Z = C_5 -Ringzentrum); Werte für **A**: 136,9 bzw. 138,7°; für **B**: 140,4 bzw. 139,7°). Ein Blick auf Fig. 1 und 2 zeigt, dass einige der Methylgruppen (im jeweils linken Teil der Abbildungen) sich relativ nahe kommen und sich dabei gegenseitig deutlich aus der zugehörigen C_5 -Ringebene nach der

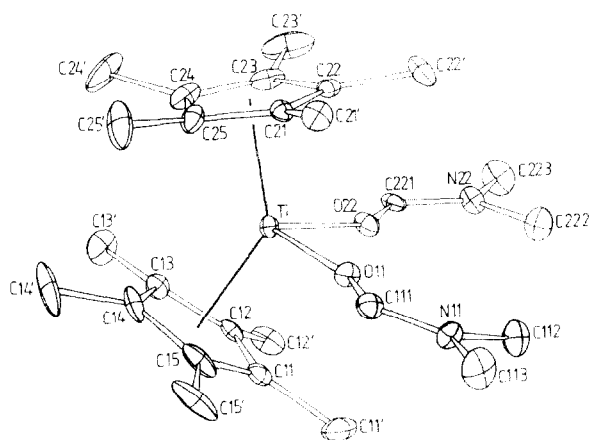


Fig. 2. Ein $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{DMF})_2]^+$ -Kation.

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) VON $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{DMF})\text{Cl}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**A**)^a

Ti-Cl	2.351(2)	C(11)-C(12)	1.426(13)
Ti-O(11)	1.984(6)	C(12)-C(13)	1.428(11)
		C(13)-C(14)	1.410(11)
O(11)-C(111)	1.278(11)	C(14)-C(15)	1.404(13)
C(111)-N(11)	1.303(14)	C(15)-C(11)	1.423(10)
N(11)-C(112)	1.495(16)		
N(11)-C(113)	1.491(16)	C(21)-C(22)	1.414(12)
		C(22)-C(23)	1.408(13)
Ti-C(11)	2.391(10)	C(23)-C(24)	1.416(13)
Ti-C(12)	2.492(9)	C(24)-C(25)	1.406(13)
Ti-C(13)	2.425(9)	C(25)-C(21)	1.402(12)
Ti-C(14)	2.478(7)		
Ti-C(15)	2.429(9)		
Ti-C(21)	2.425(7)		
Ti-C(22)	2.400(6)		
Ti-C(23)	2.469(7)		
Ti-C(24)	2.438(9)		
Ti-C(25)	2.399(9)		
Ti-Z(1)	2.109(9)		
Ti-Z(2)	2.111(7)		
S-O(1)	1.630(24)		
S-O(2)	1.305(18)		
S-O(3)	1.301(11)		
S-C(1)	1.751(18)		
Cl-Ti-O(11)	92.2(2)	Ti-O(11)-C(111)	167.0(5)
Z(1)-Ti-Z(2)	138.7(3)	O(11)-C(111)-N(11)	120.9(9)
		C(111)-N(11)-C(112)	117.5(10)
		C(111)-N(11)-C(113)	123.2(10)
		C(112)-N(11)-C(113)	119.3(11)

^a Z(1), Z(2) sind die Schwerpunkte der C(11) bzw. C(21) enthaltenden Cp*-Ringe.

Ti-Atom-abgewandten Ringseite "wegdrücken". Die relevanten engen Kontakte sind für **A**: C(12')...C(21'), 3.36; C(12')...C(22'), 3.43 und C(13')...C(21'), 3.49 Å und für **B**: C(13')...C(24'), 3.25; C(14')...C(24'), 3.79; C(14')...C(25'), 3.27 Å (zum Vergleich: Van der Waals-Abstand zwischen Methylgruppen: 4.0 Å [15]). Die Abstände der betroffenen Methyl-C-Atome von der zugehörigen besten Ringebene betragen 0.44, 0.16, 0.45 und 0.16 Å für C(12'), C(13'), C(21') bzw. C(22') in **A** und 0.27, 0.33, 0.36 und 0.29 Å für C(13'), C(14'), C(24') bzw. C(25') in **B**. Die Abstossung zwischen den Methylgruppen führt auch dazu, dass der Z-Ti-Z-Winkel in **A** und **B** (sowie anderen Cp₂*Ti-Komplexen) deutlich grösser als in Cp₂Ti-Komplexen ist (die entsprechenden Werte liegen bei 138 bzw. 132°; vergl. Tabelle 5). Die realisierte Geometrie stellt somit einen Kompromiss gegenläufiger Tendenzen dar: Einerseits sind die Cp*-Gruppen bestrebt, als symmetrisch gebundene h⁵-Liganden zu fungieren, wobei das entsprechende, offenbar relativ enge Energieminimum bei einem Z-Ti-Z-Winkel von etwa 130° liegt. Andererseits sind die Methylgruppen bestrebt, nur wenig aus der zugehörigen C₅-Ringebene herauszuragen und gleichzeitig engen Kontakten mit benachbarten Methylgruppen auszuweichen.

TABELLE 4

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) VON $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{DMF})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$
(**B**)^a

Ti–O(11)	1.994(4)	C(11)–C(12)	1.409(8)
Ti–O(22)	2.007(4)	C(12)–C(13)	1.406(8)
		C(13)–C(14)	1.416(8)
O(11)–C(111)	1.257(7)	C(14)–C(15)	1.431(10)
C(111)–N(11)	1.289(8)	C(15)–C(11)	1.417(8)
N(11)–C(112)	1.467(8)		
N(11)–C(113)	1.473(8)	C(21)–C(22)	1.419(8)
O(22)–C(221)	1.274(7)	C(22)–C(23)	1.431(9)
C(221)–N(22)	1.297(7)	C(23)–C(24)	1.416(9)
N(22)–C(222)	1.454(9)	C(24)–C(25)	1.421(9)
		C(25)–C(21)	1.411(8)
Ti–C(11)	2.394(6)		
Ti–C(12)	2.441(5)	S(2)–O(4)	1.379(7)
Ti–C(13)	2.420(6)	S(2)–O(5)	1.400(6)
Ti–C(14)	2.413(6)	S(2)–O(6)	1.421(8)
Ti–C(15)	2.396(7)	S(2)–C(2)	1.795(10)
		C(2)–F(4)	1.304(12)
Ti–C(21)	2.438(5)	C(2)–F(5)	1.381(11)
Ti–C(22)	2.404(6)	C(2)–F(6)	1.258(11)
Ti–C(23)	2.402(6)		
Ti–C(24)	2.419(7)		
Ti–C(25)	2.433(5)		
Ti–Z(1)	2.091(6)		
Ti–Z(2)	2.096(6)		
S(1)–O(1)	1.432(6)		
S(1)–O(2)	1.435(5)		
S(1)–O(3)	1.441(6)		
S(1)–C(1)	1.818(6)		
C(1)–F(1)	1.333(7)		
C(1)–F(2)	1.320(7)		
C(1)–F(3)	1.332(8)		
O(11)–Ti–O(22)	89.8(2)	Z(1)–Ti–Z(2)	139.7(2)
Ti–O(11)–C(111)	158.2(4)	Ti–O(22)–C(221)	148.1(4)
O(11)–C(111)–N(11)	122.9(5)	O(22)–C(221)–N(22)	122.1(5)
C(111)–N(11)–C(112)	122.7(5)	C(221)–N(22)–C(222)	123.8(5)
C(112)–N(11)–C(113)	121.7(5)	C(221)–N(22)–C(223)	119.7(5)
C(112)–N(11)–C(113)	115.6(5)	C(222)–N(22)–C(223)	116.4(5)

^a Z(1), Z(2) sind die Zentren der C(11) bzw. C(21) enthaltenden Cp*–Ringe.

Die in **A** und **B** vorkommenden DMF-Liganden gleichen sich bezüglich ihrer Bindungsabstände und -winkel in engen Grenzen: Die C-, N- und O-Atome sind jeweils nahezu koplanar (Abweichungen von der Ebene, die durch die drei C-Atome der DMF-Gruppe verläuft, bei **A**: N(11), 0.02; O(11), –0.05 Å; bei **B**: N(11), 0.00; O(11), 0.07; N(22), –0.02; O(22), 0.01 Å). Die Figuren 1 und 2 zeigen, dass die Atome aller drei DMF-Gruppen annähernd in der Ebene liegen, welche den Winkel zwischen den Cp*–Ringebenen halbiert. Die Ti–O–C(DMF)-Bindungswinkel streuen über einen relativ grossen Bereich: von 148° (an O(22) in **B**) bis 167° (an O(11) in **A**). In den anderen strukturell untersuchten Metallkomplexen mit DMF-Liganden ist dieser Winkel kleiner. In einer Zusammenstellung entsprechender Verbindungen

TABELLE 5

KOORDINATIONSGEOMETRIE DES Ti-ATOMS IN **A** UND **B** UND VERWANDTEN KOMPLEXEN ^a

	Ti-Z Mittel- wert	Ti-O	Ti-Cl	Z-Ti-Z	X-Ti-Y	Lite- ratur
Cp [*] ₂ TiCl ₂	2.13	–	2.35	137.4	92.4	9
[Cp [*] ₂ Ti(DMF)Cl]CF ₃ SO ₃ (A)	2.11	1.98	2.35	138.7	92.2	diese Arbeit
[Cp [*] ₂ Ti(DMF) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ (B)	2.09	1.99 2.01	–	139.7	89.9	diese Arbeit
[Cp [*] ₂ Ti(H ₂ O) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	2.09	2.06 2.09	–	138.6	85.7	10
Cp ₂ TiCl ₂	2.06	–	2.36	131.0	94.5	11
[Cp ₂ Ti(NCCH ₃)Cl]FeCl ₄	2.03	–	2.38	133.2	91.7	12
[Cp ₂ Ti(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ · 3THF	2.03	1.99 2.03	–	133.3	90.4	13
[Cp ₂ Ti(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	2.03	2.01	–	133.6	92.7	14

^a Z bedeutet Zentrum eines C₅-Ringes.

[16] werden Winkel von 120 bis 135° aufgeführt. Der grosse Winkelbereich deutet darauf hin, dass das entsprechende Potentialminimum flach ist und dass der realisierte Winkel durch die Packung der Komplexe im Kristall stark mitbeeinflusst wird.

Die in Tabelle 5 aufgeführten Werte zeigen, dass der Ti-Z-Abstand für Cp₂^{*}Ti-Komplexe um ca. 0.06 Å grösser als für einen entsprechenden (neutralen bzw. ionischen) Cp₂Ti-Komplex ist und dass er, wenn auch geringfügig, mit zunehmendem Ersatz von Cl⁻ durch einen Neutralligand, abnimmt. Bezüglich ihrer X-Ti-Y-Winkel (X, Y = DMF oder Cl) fallen **A** und **B** in den üblichen Rahmen (Vergl. Tabelle 5).

Die hohen Temperaturparameter und die teilweise unrealistischen Atomabstände für das Trifluormethansulfonatanion in **A** deuten auf eine Fehlordnung dieser Gruppe hin. Auch in **B** besitzen die Atome der einen CF₃SO₃⁻-Gruppe relativ hohe Schwingungsparameter.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung.

Literatur

- 1 U. Thewalt und H.-P. Klein, Z. Kristallogr., 153 (1980) 307.
- 2 U. Thewalt und K. Berhalter, J. Organomet. Chem., 302 (1986) 193.
- 3 R.B. King, Coord. Chem. Rev., 20 (1976) 155.
- 4 MULTAN-84, P. Main, G. Germain, und M.M. Woolfson.
- 5 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 6 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51973, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- 7 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst., A*, 24 (1968) 321.
- 8 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 9 T.C. McKenzie, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 457.
- 10 U. Thewalt und B. Honold, unveröffentlicht.
- 11 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Canad. J. Chem.*, 53 (1975) 1622.
- 12 U. Thewalt, K. Berhalter, und E.W. Neuse, *Trans. Met. Chem.*, 10 (1985) 393.
- 13 U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 297.
- 14 H.-P. Klein und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 476 (1981) 62.
- 15 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 249.
- 16 F. Calderazzo, G. Pampaloni, D. Vitali, G. Pelizzi, I. Collamati, S. Frediani und A.M. Serra, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 217.