

**EIN BEITRAG ZUR HYDROLYSE VON TITANOCENDICHLORID:  
 DARSTELLUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN DES DREIKERNIGEN,  
 SAUERSTOFF-ZENTRIERTEN, BASISCHEN CARBOXYLATOKOMPLEXES  
 $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-HCOO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+ \text{HCOO}^- \cdot 2\text{HCOOH}$**

KARL DÖPPERT und ULF THEWALT\*

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

(Eingegangen den 20. August 1985)

**Summary**

On hydrolysis of dicyclopentadienyltitanium dichloride in water at  $\text{pH} > 5$  one cyclopentadienyl group is removed. Reaction of the product with formic acid gives the ionic crystalline trinuclear complex  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-HCOO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+ \text{HCOO}^- \cdot 2\text{HCOOH}$  whose structure was determined by X-ray analysis. The complex cation is oxygen centered. The Ti–O–Ti angles ( $106.9(2)$  to  $107.6(2)^\circ$ ) at the central oxygen atom are close to the tetrahedral angle. Each pair of Ti atoms is bridged by a formiato and an hydroxo ligand. The coordination octahedra around each Ti atom are completed by an  $\eta^5$ -bonded  $\text{C}_5\text{H}_5$  group.

**Zusammenfassung**

Dicyclopentadienyltitan(IV)dichlorid erleidet in wässriger Lösung Hydrolyse, die bei  $\text{pH} > 5$  unter Abspaltung von Cyclopentadien zu einem Monocyclopentadienyl-derivat führt. Durch Umsetzung mit Ameisensäure erhält man daraus den ionisch gebauten kristallinen dreikernigen Komplex  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-HCOO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+ \text{HCOO}^- \cdot 2\text{HCOOH}$ , dessen Bau durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Das Komplexkation ist Sauerstoff-zentriert. Die Ti–O–Ti-Winkel am zentralen Oxoniumatom kommen mit  $106.9(2)$  bis  $107.6(2)^\circ$  dem idealen Tetraederwinkel nahe. Die Ti-Atome sind paarweise durch eine Formiato- und eine Hydroxo-Brücke verknüpft. Die Koordinationsoktaeder werden durch je eine  $\eta^5$ -gebundene Cyclopentadienylgruppe vervollständigt.

**Einleitung**

In vorausgegangenen Arbeiten haben wir die Hydrolyse des Titanocendichlorids im pH-Bereich 0 bis 4 untersucht [1]. Während bei  $\text{pH} < 3.5$  die Titanocengruppe intakt bleibt, entsteht bei  $\text{pH} 3.5$  bis 4 infolge teilweiser Abspaltung von Cyclopentadien der aus Mono- und Dicyclopentadienyltitan-Einheiten aufgebaute, lineare

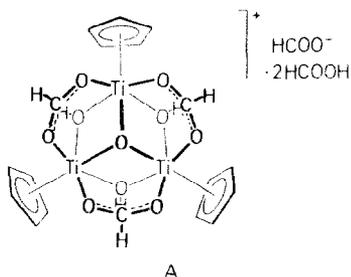
Komplex  $\text{Cp}_2\text{TiCl-O-CpTiCl-O-TiClCp}_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) [2]. Wegen der zunehmenden Tendenz zur Cyclopentadienabspaltung mit steigendem pH war bei  $\text{pH} > 5$  ein Hydrolyseprodukt zu erwarten, das nur noch Monocyclopentadienyltitan-Einheiten enthält.

## Ergebnisse und Diskussion

### Präparative Ergebnisse \*

Neutralisiert man die infolge der Hydrolyse saure, wässrige Lösung von Titanocendichlorid mit verdünnter Natronlauge, so fällt bei  $\text{pH}$  5 bis 6 ein schmutzig-gelber, äusserst fein-disperser und nur schwer filtrierbarer Niederschlag aus. In feuchtem Zustand ist er teilweise in Mineralsäuren, Essigsäure, Ameisensäure oder Phenol löslich; nach dem Trocknen bleibt jedoch nur ein grauer, unlöslicher Rückstand. Führt man die Fällung in Gegenwart von Phenol durch, so lässt sich der Titan-komplex quantitativ als leicht filtrierbarer, gelber Niederschlag ausfällen, der sich beim Trocknen nicht verändert und in den genannten Lösungsmitteln sowie in Chloroform und Benzol löslich ist. Das IR-Spektrum des unter Phenolzusatz gefällten Hydrolyseproduktes unterscheidet sich von dem ohne Phenol dargestellten lediglich durch die zusätzlichen Phenolbanden. Auch lässt sich das Phenol leicht abtrennen, indem man das Hydrolyseprodukt aus Essigsäure durch Etherzusatz umfällt. Das so gereinigte Produkt enthält  $\text{CpTi}$ -, jedoch keine  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Einheiten: Mit konzentrierter Salzsäure entsteht, wie sich NMR-spektroskopisch nachweisen lässt, ausschliesslich  $\text{CpTiCl}_3$  und nicht  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .

Als einziges Lösungsmittel bzw. Agens, aus dem eine Kristallisation möglich ist, erwies sich Ameisensäure. Durch Übersichten der Lösung mit wenig Ether erhält man leuchtend gelbe, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der neuartigen Organotitanverbindung  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-HCOO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+ \text{HCOO}^- \cdot 2\text{HCOOH}$  (A). Wie im Falle des Phenolderivates kann man auch hier durch Umfällen aus Essigsäure/Ether das Ausgangsprodukt zurückgewinnen.



### Strukturelle Aspekte

Die asymmetrische Einheit der Struktur besteht aus dem dreikernigen Komplexkation mit der Ladung +1, zwei Kristall-Ameisensäuremolekülen und einem Formiatanion. Eine andere a priori denkbare Ladungsverteilung (Neutralkomplex und drei Ameisensäuremoleküle) war aufgrund der Röntgendaten allein nicht auszu-

\* Eine ausführliche Diskussion dieser und der in den vorangegangenen Arbeiten beschriebenen Hydrolysereaktionen erfolgt in einer unabhängig erscheinenden zusammenfassenden Arbeit über das Verhalten von Titanocenkomplexen in wässrigem Medium.

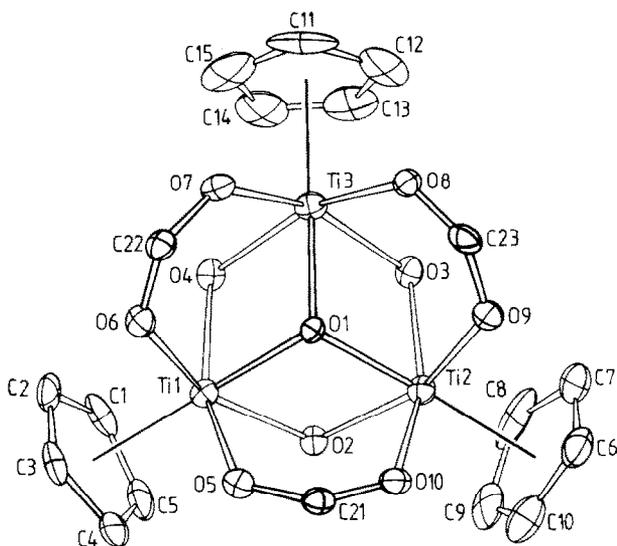
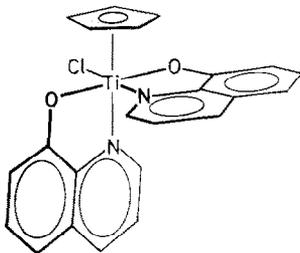


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-HCOO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+$ -Kations.

schliessen, denn es war keine eindeutige Entscheidung der Frage möglich, ob Oxo- oder Hydroxobrücken vorliegen und es war auch nicht möglich, zwischen Ameisensäuremolekülen und Formiatanionen zu unterscheiden (s. unten). Die Richtigkeit des Wertes +1 für die Kationladung wird jedoch dadurch bestätigt, dass es ein Zirkoniumanalogon zum Kation von A gibt, das eindeutig die Ladung +1 besitzt\*. Das Komplexkation ist in Fig. 1 dargestellt.

Es besitzt (nichtkristallographische)  $C_{3h}$ -Symmetrie. Die entsprechenden Bindungsabstände und -winkel stimmen ausgezeichnet miteinander überein; vergl. Tabelle 1. Die drei Titanzentren sind verzerrt oktaedrisch von je fünf Sauerstoffatomen und einer Cyclopentadienylgruppe umgeben. Eine oktaedrische Liganddisposition ist bei  $\text{CpTi}^{\text{IV}}$ -Komplexen bereits mehrfach angetroffen worden [3]. Sie ist offenbar an das Vorhandensein geeigneter Chelatliganden geknüpft. Als entsprechendes, bezüglich der Struktur gesichertes Beispiel lässt sich der Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{Cl}$  nennen (**B**) ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$  = 8-Hydroxychinolinatogruppe) [4].



B

\* Der Zr-Komplex,  $[\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ , enthält Benzoat- statt Formiatgruppen; die drei  $\mu\text{-OH}$ -Protonen liessen sich lokalisieren. Das Komplexkation ist isostrukturell mit dem von A. Darstellung und Struktur werden in einer folgenden Veröffentlichung behandelt.

TABELLE 1  
 ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°)<sup>a</sup>

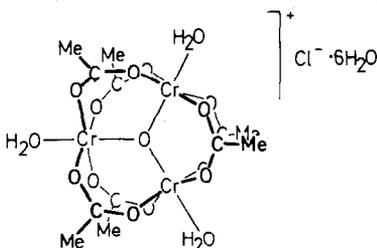
<i>Komplexkation</i>					
Ti(1)···Ti(2)	3.175(2)	Ti(1)-C(1)	2.398(9)	O(1)-Ti(1)-O(2)	73.0(2)
Ti(1)···Ti(3)	3.176(2)	Ti(1)-C(2)	2.397(12)	O(1)-Ti(1)-O(4)	73.9(2)
Ti(2)···Ti(3)	3.171(2)	Ti(1)-C(3)	2.421(11)	O(1)-Ti(1)-O(5)	80.5(2)
		Ti(1)-C(4)	2.433(11)	O(1)-Ti(1)-O(6)	80.8(2)
Ti(1)-O(1)	1.964(5)	Ti(1)-C(5)	2.442(9)	O(1)-Ti(1)-Z(1)	178.2
Ti(2)-O(1)	1.970(6)	Ti(2)-C(6)	2.429(13)	O(1)-Ti(2)-O(2)	73.5(2)
Ti(3)-O(1)	1.976(5)	Ti(2)-C(7)	2.416(16)	O(1)-Ti(2)-O(3)	74.0(2)
		Ti(2)-C(8)	2.413(12)	O(1)-Ti(2)-O(9)	81.2(2)
Ti(1)-O(2)	2.022(5)	Ti(2)-C(9)	2.436(9)	O(1)-Ti(2)-O(10)	80.9(2)
Ti(1)-O(4)	2.023(5)	Ti(2)-C(10)	2.454(13)	O(1)-Ti(2)-Z(2)	179.3
Ti(2)-O(2)	1.994(6)	Ti(3)-C(11)	2.407(12)	O(1)-Ti(3)-O(3)	74.1(2)
Ti(2)-O(3)	2.022(5)	Ti(3)-C(12)	2.403(14)	O(1)-Ti(3)-O(4)	73.9(2)
Ti(3)-O(3)	2.011(6)	Ti(3)-C(13)	2.437(9)	O(1)-Ti(3)-O(7)	80.5(2)
Ti(3)-O(4)	2.014(5)	Ti(3)-C(14)	2.437(13)	O(1)-Ti(3)-O(8)	81.5(2)
		Ti(3)-C(15)	2.415(20)	O(1)-Ti(3)-Z(3)	176.7
Ti(1)-O(5)	2.095(5)				
Ti(1)-O(6)	2.093(5)	C(21)-O(5)	1.260(11)	Ti(1)-O(1)-Ti(2)	107.6(2)
Ti(2)-O(9)	2.099(5)	C(21)-O(10)	1.248(11)	Ti(1)-O(1)-Ti(3)	107.4(2)
Ti(2)-O(10)	2.092(5)	C(22)-O(6)	1.244(9)	Ti(2)-O(1)-Ti(3)	106.9(2)
Ti(3)-O(7)	2.089(5)	C(22)-O(7)	1.268(10)		
Ti(3)-O(8)	2.086(6)	C(23)-O(8)	1.265(11)	Ti(1)-O(2)-Ti(2)	104.5(2)
		C(23)-O(9)	1.259(9)	Ti(2)-O(3)-Ti(3)	103.7(2)
Ti(1)-Z(1)	2.104			Ti(3)-O(4)-Ti(3)	103.8(2)
Ti(2)-Z(2)	2.122				
Ti(3)-Z(3)	2.112			Ti(1)-O(6)-C(22)	129.3(5)
				Ti(1)-O(5)-C(21)	128.3(5)
				Ti(2)-O(9)-C(23)	128.5(6)
				Ti(2)-O(10)-C(21)	128.1(5)
				Ti(3)-O(7)-C(22)	128.8(4)
				Ti(3)-O(8)-C(23)	128.4(5)
				O(5)-C(21)-O(10)	127.8(6)
				O(6)-C(22)-O(7)	126.7(6)
				O(8)-C(23)-O(9)	126.8(7)
<i>Ameisensäuremoleküle und Formiatanion</i>					
C(30)-O(31)	1.31(2)				
C(30)-O(32)	1.20(2)			O(31)-C(30)-O(32)	122(1)
C(40)-O(41)	1.17(3)			O(41)-C(40)-O(42)	122(1)
C(40)-O(42)	1.24(3)			O(51)-C(50)-O(52)	123(1)
C(50)-O(51)	1.22(2)				
C(50)-O(52)	1.25(1)				

<sup>a</sup> Z(1), Z(2), Z(3) sind die Zentren der C(1), C(6) bzw. C(11) enthaltenden C<sub>5</sub>-Ringe

Eine Abweichung von idealer Oktaedergeometrie besteht bei dem Kation von **A** und bei **B** von allem darin, dass die Cyclopentadienylgruppen die vier *cis*-ständigen Ligandatome von sich "wegdrücken". Die entsprechenden Abstände Ti- (beste Ebene durch die vier Ligandatome) sind bei **A** 0.47, 0.45 und 0.45 Å und bei **B** 0.51 Å. Wie zu erwarten, ist der Abstand Ti-C<sub>5</sub>-Ringzentrum bei den Komplexen mit oktaedrischer Koordination deutlich grösser als bei den tetraedrisch gebauten

Komplexen; 2.12, 2.11 und 2.10 Å bei **A** und 2.10 Å bei **B**, gegenüber 2.02 und 2.04 Å in  $[\text{CpTi}(\text{O})\text{Cl}]_4$  [5] und 2.01 Å in  $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$  [6,7].

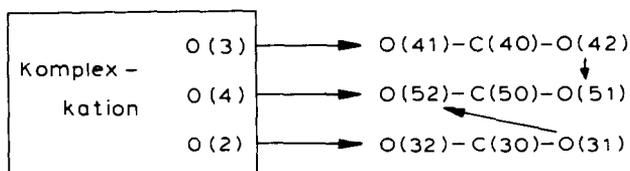
Das Kation von **A** ist strukturell mit den dreikernigen basischen Übergangsmetall-Carboxylaten des Typs  $[\text{M}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-RCOO})_6\text{L}_3]^+ \text{X}^-$  [8,9] verwandt, für die stellvertretend der Komplex  $[\text{Cr}(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{Cl}^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**C**) [10] genannt sei. Während in den letzteren Verbindungen allerdings ein trigonal-ebenen koordiniertes zentrales O-Atom vorliegt, weist das O-Atom in **A** Tetraederanordnung auf (Bindungswinkel an O(1): 106.9(2) bis 107.6(2)°).



C

Das Vorliegen bindender Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren ist für das Kation von **A** auszuschließen, da die Ti-Zentren relativ weit voneinander entfernt sind ( $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$ : 3.171(2) bis 3.176(2) Å) und da an den Ti-Zentren keine Elektronen zur Ausbildung von Ti-Ti-Bindungen zur Verfügung stehen.

Wegen der starken thermischen Schwingungen der Atome der Kristallameisensäuremoleküle und des Formiatanions lässt sich zunächst nicht entscheiden, welche Baugruppe Anion und welche Säuremolekül ist. Eine Betrachtung der Packung der  $\text{CO}_2$ -Einheiten und das Komplexkations im Kristall und der engen Kontakte (s. Tabelle 2) führt jedoch zu dem folgenden plausiblen H-Brückenbindungsschema (Pfeile bedeuten H-Brücken):



Nur dann, wenn die O(51)–C(50)–O(52)-Gruppe als Formiatanion gedeutet wird, können die beiden anderen Gruppen als H-Donatoren (d.h. Ameisensäuremoleküle) gedeutet werden.

TABELLE 2

ENGE, ALS H-BRÜCKEN GEDEUTETE KONTAKTE

Donor	Akzeptor mit der Position				Abstand (Å)
O(2)	O(32)	$x$	$y$	$z$	2.89
O(3)	O(41)	$-x+2$	$-y$	$-z+1$	2.75
O(4)	O(52)	$x$	$y$	$z$	2.78
O(31)	O(52)	$x$	$y+1$	$z$	2.48
O(42)	O(51)	$-x+2$	$-y+1$	$-z+2$	2.67

## Experimentelles und Strukturbestimmung

### Darstellung

500 mg Titanocendichlorid (2 mmol) werden in 30 ml heißem Wasser gelöst, filtriert und unter Rühren mit einer Lösung von 160 mg Natriumhydroxid (4 mmol)

TABELLE 3

ATOMPARAMETER

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
<i>Komplexation</i>				
Ti(1)	0.6203(1)	0.2482(1)	0.4238(1)	0.041(3)
Ti(2)	0.6868(1)	0.3618(1)	0.2144(1)	0.045(3)
Ti(3)	0.7706(1)	0.1069(1)	0.2666(1)	0.046(3)
O(1)	0.6500(3)	0.1885(4)	0.2365(5)	0.033(6)
O(2)	0.6801(3)	0.4279(4)	0.4213(5)	0.037(6)
O(3)	0.8163(3)	0.2983(5)	0.2776(6)	0.049(6)
O(4)	0.7546(3)	0.1922(5)	0.4701(5)	0.038(7)
O(5)	0.4830(3)	0.2499(5)	0.2758(6)	0.049(7)
O(6)	0.5561(3)	0.0296(5)	0.3225(6)	0.050(7)
O(7)	0.6613(3)	-0.0699(5)	0.2090(6)	0.054(7)
O(8)	0.7205(3)	0.0275(5)	0.0304(6)	0.063(7)
O(9)	0.6607(4)	0.2085(5)	-0.0077(6)	0.058(7)
O(10)	0.5302(3)	0.3311(5)	0.1276(5)	0.054(7)
C(1)	0.6808(6)	0.3423(11)	0.6958(9)	0.081(13)
C(2)	0.6157(7)	0.2125(9)	0.6383(10)	0.093(13)
C(3)	0.5184(6)	0.2249(9)	0.5662(9)	0.077(13)
C(4)	0.5252(7)	0.3656(11)	0.5794(10)	0.107(15)
C(5)	0.6250(8)	0.4389(9)	0.6618(10)	0.092(15)
C(6)	0.6829(9)	0.4910(9)	0.0628(11)	0.103(16)
C(7)	0.7821(9)	0.4934(10)	0.1320(15)	0.149(20)
C(8)	0.8065(9)	0.5784(12)	0.2962(15)	0.117(20)
C(9)	0.7120(10)	0.6197(9)	0.3047(14)	0.120(19)
C(10)	0.6455(8)	0.5671(10)	0.1680(15)	0.108(17)
C(11)	0.8572(8)	-0.0852(11)	0.2065(19)	0.103(20)
C(12)	0.9119(8)	0.0337(18)	0.2011(14)	0.171(23)
C(13)	0.9528(6)	0.1378(12)	0.3509(17)	0.113(19)
C(14)	0.9251(8)	0.0973(16)	0.4434(14)	0.144(21)
C(15)	0.8667(8)	-0.0407(17)	0.3579(23)	0.205(29)
C(21)	0.4673(5)	0.2761(7)	0.1624(8)	0.049(11)
C(22)	0.5806(5)	-0.0727(7)	0.2359(9)	0.051(11)
C(23)	0.6720(5)	0.0818(8)	-0.0517(10)	0.071(11)
<i>Ameisensäuremoleküle und Formiatanion</i>				
C(30)	0.7891(7)	0.8315(10)	0.7226(11)	0.085(14)
O(31)	0.7564(5)	0.9015(7)	0.6437(8)	0.095(12)
O(32)	0.7538(6)	0.7078(8)	0.6771(9)	0.117(12)
C(40)	0.9274(9)	0.5273(13)	0.7007(19)	0.138(24)
O(41)	0.9942(7)	0.5784(14)	0.6819(19)	0.362(33)
O(42)	0.9228(7)	0.5656(14)	0.8290(14)	0.169(22)
C(50)	0.9147(9)	0.2284(15)	0.8483(14)	0.148(22)
O(51)	0.9324(7)	0.2066(11)	0.9604(11)	0.168(18)
O(52)	0.8478(5)	0.1459(7)	0.7227(8)	0.098(11)

und 188 mg Phenol (2 mmol) in 25 ml Wasser versetzt. Die anfänglich rote Lösung wird bei pH 5 bis 6 leuchtend orange-gelb und trüb. Bei pH 6 bis 7 fällt ein hellgelber, schwer löslicher Niederschlag aus, der sich auch bei NaOH-Überschuss bis pH 14 nicht verändert. Er wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet oder noch feucht in konzentrierter Ameisensäure bei Raumtemperatur gelöst. Die orangerote, filtrierte Lösung wird mit Ether überschichtet, worauf innerhalb von 2 bis 3 Tagen leuchtend gelbe Kristalle wachsen. Da beim Trocknen (wohl durch teilweisen Verlust von Kristall-Ameisensäure) die Kristalle zerstört werden, wurden die zu den Röntgenmessungen ausgewählten Exemplare nach Abgiessen der Mutterlauge noch feucht in Lindemann-Glaskapillaren eingeschmolzen. Ausb.: ca. 250 mg (ca. 50% d.Th.). Eine Elementaranalyse wurde wegen des erwähnten Zerfalls der Kristalle nicht durchgeführt. Ab 180°C erfolgt Zersetzung ohne Schmelzen.

<sup>1</sup>H-NMR (in Essigsäure, TMS)  $\delta$  6.70 ppm ( $\pi$ -Cp). IR-Spektrum (KBr): Neben den charakteristischen Cyclopentadienyl- und Formiat- bzw. Ameisensäure-Banden Absorptionsbanden bei 825, 759(Sch.), 770(Sch.), 610, 540 und 350  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenmessungen erfolgten bei 20°C mit graphit-monochromatisierter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda$  0.71069 Å) auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer. Kristallabmessungen: 0.3, 0.3, 0.4 mm. Kristalldaten: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Gitterkonstanten (aus den  $\theta$ -Werten von 34 Reflexen)  $a$  14.313(5),  $b$  10.466(2),  $c$  10.282(3) Å,  $\alpha$  113.48(3),  $\beta$  107.67(4),  $\gamma$  94.13(3)°. Für  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{16}\text{Ti}_3$ ,  $M = 678.07$  und  $Z = 2$  berechnete Dichte: 1.715  $\text{g cm}^{-3}$ . Intensitätsdaten:  $\theta/2\theta$ -Betrieb;  $2\theta(\text{max})$  40°; 2958 Reflexe erfasst. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur angebracht ( $\mu$  8.9  $\text{cm}^{-1}$ ). Ausser 9 Reflexen, deren Intensität vom Primärstrahlfänger beeinträchtigt war, sämtliche Reflexe für die weiteren Rechnungen benutzt. Strukturbestimmung mittels der Patterson-Methode und anschließender  $\Delta F$ -Synthesen. Ein Teil der H-Atome konnte dabei lokalisiert werden (insbesondere alle bis auf eines im  $\text{Ti}_3(\text{O})(\text{OH})_3(\text{HCOO})_3$ -Bereich des Komplexkations). Bei den weiteren Rechnungen wurden die H-Atome nicht berücksichtigt. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern. Die Temperaturparameter der Atome des Formiatanions und der Kristallameisensäuremoleküle sind so hoch, dass eine Zuordnung der einzelnen OCO-Gerüste zu dem Anion bzw. den Säuremolekülen nicht möglich ist. In der Nachbarschaft einer dieser Gruppen liegt auch das Maximum der Restelektronendichte (0.90  $\text{e Å}^{-3}$ ) in einer abschliessenden  $\Delta F$ -Synthese. Abschliessende  $R$ -Indizes:  $R = 0.085$ ,  $R_w(F) = 0.095$ . Atomparameter s. Tabelle 3. Benutzte Formfaktorwerte für Neutralatome aus [11]; Korrekturwerte aus [12]. Benutztes Programmsystem: SHELX-System [13]. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51620 angefordert werden.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Literatur**

- 1 K. Döppert, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) C3.
- 2 H.-P. Klein, U. Thewalt, K. Döppert und R. Sánchez-Delgado, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 189.
- 3 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 40 (Titan-organische Verbindungen, Teil 1), Springer-Verlag, Berlin, 1977, S. 191-196.
- 4 J.D. Matthews, N. Singer und A.G. Swallow, *J. Chem. Soc. A.* (1970) 2845.
- 5 A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *Acta Cryst. B*, 26 (1970) 716.
- 6 G. Allegra und P. Ganis, *Atti Acad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, 33 (1982) 438.
- 7 U. Thewalt und D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 169.
- 8 J. Catterick und P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20 (1977) S. 291-362.
- 9 F.A. Cotton, G.E. Lewis und G.N. Mott, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3316.
- 10 S.C. Chang und G.A. Jeffrey, *Acta Cryst. B*, 26 (1970) 673.
- 11 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 12 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 13 SHELX-76 Programmsystem: G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.