

Kationische Komplexe mit der Cp₂Ti^{IV}-Baugruppe: die Strukturen einiger Komplexe mit Nitrilliganden

Klaus Berhalter und Ulf Thewalt*

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)
 (Eingegangen den 11. März 1987)

Abstract

The reaction of Cp₂TiCl₂ with nitriles in the presence of suitable Lewis acids MCl_n yields ionic complexes, in which one or two nitrile ligands are bonded to titanium. The complexes [Cp₂Ti(C₈H₄N₂)₂][SbCl₆]₂ (C₈H₄N₂ = phthalonitrile) and [Cp₂Ti(Cl)(C₃H₂N₂)₂][SnCl₆] (C₃H₂N₂ = malonitrile) have been isolated. Hydrolysis of Cp₂Ti^{IV}-nitrile complexes can lead to dinuclear oxo-bridged species of which [(Cp₂Ti(C₉H₇N))₂O][FeCl₄]₂ · C₉H₇N · C₆H₆ (C₉H₇N = cinnamitrile) is an example. The structures of these complexes have been determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Cp₂TiCl₂ mit Nitrilen entstehen in Anwesenheit geeigneter Lewis-Säuren ionische Verbindungen, in denen ein oder zwei Nitrilliganden am Titanatom gebunden sind. Die Komplexe [Cp₂Ti(C₈H₄N₂)₂][SbCl₆]₂ (C₈H₄N₂ = Phthalsäuredinitril) und [Cp₂Ti(Cl)(C₃H₂N₂)₂][SnCl₆] (C₃H₂N₂ = Malonsäuredinitril) wurden isoliert. Hydrolyse von Cp₂Ti^{IV}-Nitril-komplexen kann zu zweikernigen oxo-verbrückten Spezies führen. [(Cp₂Ti(C₉H₇N))₂O][FeCl₄]₂ · C₉H₇N · C₆H₆ (C₉H₇N = Zimtsäurenitril) ist ein Beispiel. Die Strukturen der drei genannten Komplexe wurden mittels Röntgenbeugung bestimmt.

Einführung

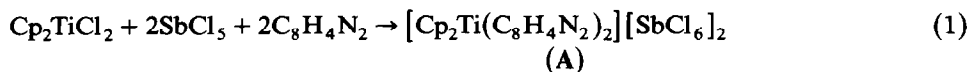
Das präparativ (in Form seiner Salze) leicht zugängliche [1,2] und auch in wässrigen Lösungen von Cp₂TiCl₂ [3] auftretende Kation [Cp₂Ti(H₂O)₂]²⁺ ist der bekannteste Vertreter von Komplexkationen, in denen das Ti^{IV}-Zentrum der Cp₂Ti^{IV}-Baugruppe sein Koordinationstetraeder durch Neutralliganden komplettiert. In der letzten Zeit sind auch Komplexe mit via N gebundenen Neutralliganden dargestellt worden, und zwar die Chelatkomplexe [Cp₂Ti(bipy)](CF₃SO₃)₂ und

$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{phen})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [4] sowie $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{NCCH}_3][\text{FeCl}_4]$ [5,6]. Der leicht erfolgenden Bildung des letztgenannten Komplexes liegt die Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit einer Lewis-Säure (FeCl_3) in Anwesenheit eines potentiellen Neutralliganden (Acetonitril) zugrunde. Auf diesem Reaktionsweg haben wir nun ausser Komplexen mit einem Nitrilliganden auch solche mit zwei Nitrilliganden erhalten. In einem Falle isolierten wir nach anschliessender Hydrolyse einen Zweikernkomplex mit Nitrilliganden. Im Folgenden berichten wir über die Bildung und Struktur der Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_2][\text{SbCl}_6]_2$ ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2 = \text{Phthalsäuredinitril}$) (**A**), $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2)]_2[\text{SnCl}_6]$ ($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2 = \text{Malonsäuredinitril}$) (**B**) und $[(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}))_2\text{O}][\text{FeCl}_4]_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N} = \text{Zimtsäurenitril}$) (**C**).

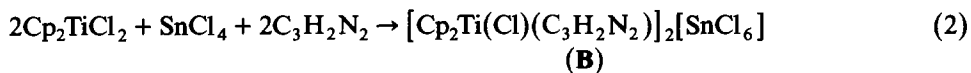
Ergebnisse und Diskussion

Chemische Aspekte

Die Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit Dinitrilen in Anwesenheit von Lewis-Säuren führt in beiden untersuchten Fällen (Gl. 1 und 2) zu Komplexen, in denen die Dinitrile mit nur einem N-Atom an Ti-Atomen gebunden sind. Denkbar wäre auch gewesen, dass mehrkernige Produkte mit verbrückenden Nitrilliganden entstehen. Ob beide Cl-Atome, wie in **A**, oder nur ein Cl-Atom, wie in **B**, durch Nitrilliganden ersetzt werden, hängt offenbar vom speziellen Nitril ab. Bei beiden Umsetzungen war das Molverhältnis Dinitril/ Cp_2TiCl_2 gleich 2/1. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass das oben genannte $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{NCCH}_3][\text{FeCl}_4]$ als einziges Produkt aus Cp_2TiCl_2 , Acetonitril und FeCl_3 isoliert wird, obwohl Acetonitril in grossem Überschuss (als Reaktionsmedium) eingesetzt wird [5].



($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2 = \text{Phthalsäuredinitril}$)



($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2 = \text{Malonsäuredinitril}$)

A fällt bei seiner Darstellung in Form eines dunkelvioletten Pulvers an, kann aber auch in Form gutausgebildeter Kristalle erhalten werden. An der Luft zersetzt sich das Produkt innerhalb weniger Minuten. Auch die roten Kristalle von **B** sind an der Luft nicht beständig.

Die beim Zerfall von **A** und **B** auftretenden Hydrolyseprodukte haben wir nicht untersucht. Im Fall eines anderen Nitrilkomplexes, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})][\text{FeCl}_4]$ ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N} = \text{Zimtsäurenitril}$), gelang es allerdings, ein kristallines Hydrolyseprodukt zu isolieren und seine Struktur zu bestimmen. Die orangefarbenen Kristalle mit der Zusammensetzung $[(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}))_2\text{O}][\text{FeCl}_4]_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**C**) wachsen im Verlauf einiger Tage, wenn wasserhaltiges Benzol in eine Lösung des Ausgangskomplexes in Zimtsäurenitril (der, ohne isoliert zu werden, aus Cp_2TiCl_2 , FeCl_3 und Zimtsäurenitril in Ethanol dargestellt wird) hineindiffundiert. Die Hydrolyse führt hier zur Bildung eines O-verbrückten Zweikernkomplexkations. Ein analoges Zweikernkation mit H_2O als Neutralliganden, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})-\text{O}-(\text{H}_2\text{O})\text{TiCp}_2]^{2+}$, ist schon länger bekannt [7]. Die leicht erfolgende Bildung dieser Kationen sowie neutraler

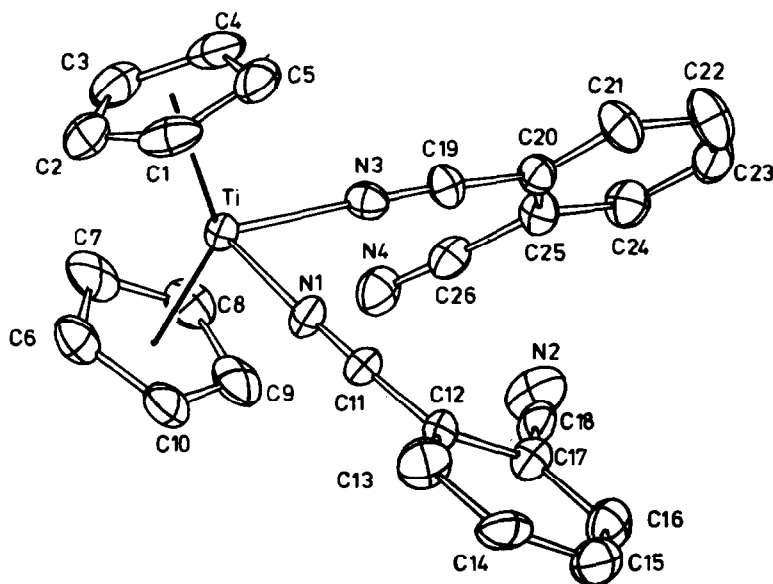


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_2]^{2+}$ -Kations aus A.

Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{X})-\text{O}-(\text{X})\text{TiCp}_2$ ($\text{X} = \text{uninegativer Ligand wie Cl}^-$ [8,9] oder NO_3^- [10,11]) deutet auf eine besondere Stabilität der $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{Cp}_2$ -Baugruppe.

Strukturelle Aspekte

Die Figuren 1, 2 und 3 zeigen ORTEP-Darstellungen der in A, B bzw. C enthaltenen Komplekationen. Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen

(Fortsetzung s.S. 128)

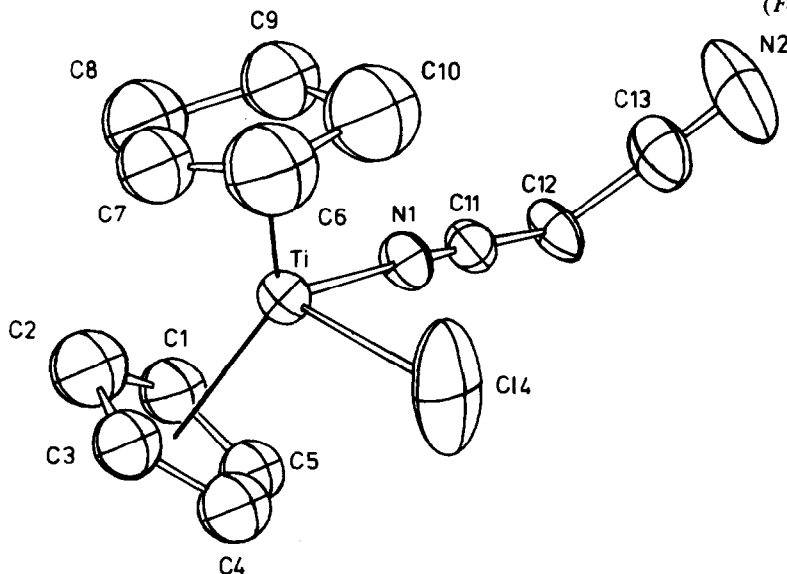


Fig. 2. ORTEP-Darstellung eines $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2)]^+$ -Kations aus B.

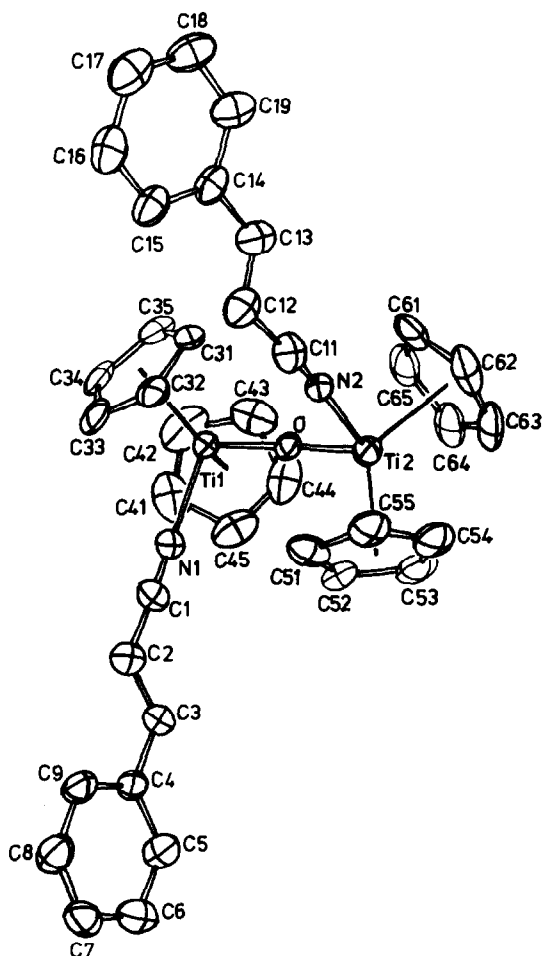


Fig. 3. ORTEP-Darstellung eines $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{O}]^{2+}$ -Kations aus C.

Tabelle 1

Die wichtigeren Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) für $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_2][\text{SbCl}_6]_2$ (A) ^a

Ti–C(1)	2.35(2)	C(11)–N(1)	1.13(2)	C(19)–N(3)	1.15(2)
Ti–C(2)	2.35(2)	C(18)–N(2)	1.12(2)	C(26)–N(4)	1.12(2)
Ti–C(3)	2.30(2)	C(11)–C(12)	1.42(2)	C(19)–C(20)	1.42(2)
Ti–C(4)	2.34(2)	C(17)–C(18)	1.44(2)	C(25)–C(26)	1.45(2)
Ti–C(5)	2.36(2)				
Ti–C(6)	2.35(2)	Sb(1)–Cl(1)	2.370(5)	Sb(2)–Cl(7)	2.355(4)
Ti–C(7)	2.35(2)	Sb(1)–Cl(2)	2.372(5)	Sb(2)–Cl(8)	2.382(4)
Ti–C(8)	2.38(2)	Sb(1)–Cl(3)	2.347(4)	Sb(2)–Cl(9)	2.366(4)
Ti–C(9)	2.36(2)	Sb(1)–Cl(4)	2.360(5)	Sb(2)–Cl(10)	2.369(4)
Ti–C(10)	2.36(2)	Sb(1)–Cl(5)	2.326(4)	Sb(2)–Cl(11)	2.332(4)
Ti–Z(1)	2.01	Sb(1)–Cl(6)	2.316(6)	Sb(2)–Cl(12)	2.369(4)
Ti–Z(6)	2.02				
Ti–N(1)	2.12(1)	Z(1)–Ti–Z(2)	133.8	N(1)–Ti–N(3)	88.2(4)
Ti–N(3)	2.14(1)	Ti–N(1)–C(11)	171.2(11)	Ti–N(3)–C(19)	176.9(9)
		N(1)–C(11)–C(12)	172.7(14)	N(3)–C(19)–C(20)	174.2(13)
		C(17)–C(18)–N(2)	176.5(16)	C(25)–C(26)–N(4)	177.9(14)

^a Z(1) und Z(6) sind die Zentren der C(1) bzw. C(6) enthaltenden C_5 -Ringe.

Tabelle 2

Die wichtigeren Abstände (Å) und Winkel (°) für $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2)]_2[\text{SnCl}_6]$ (B) ^a

Ti–C(1)	2.37(2)	Ti–N(1)	2.15(1)
Ti–C(2)	2.34(2)	Ti–Cl(4)	2.29(1)
Ti–C(3)	2.33(2)	N(1)–C(11)	1.12(2)
Ti–C(4)	2.35(2)	C(11)–C(12)	1.50(2)
Ti–C(5)	2.36(2)	C(12)–C(13)	1.47(2)
Ti–C(6)	2.34(3)	C(13)–N(2)	1.13(3)
Ti–C(7)	2.35(2)	Sn–Cl(1)	2.42(1)
Ti–C(8)	2.42(2)	Sn–Cl(2)	2.44(1)
Ti–C(9)	2.35(2)	Sn–Cl(3)	2.43(1)
Ti–C(10)	2.36(3)		
Ti–Z(1)	2.03(2)	Z(1)–Ti–Z(6)	132.9(9)
Ti–Z(6)	2.00(3)	N(1)–Ti–Cl(4)	89.6(3)
		Ti–N(1)–C(11)	177.6(11)
		N(1)–C(11)–C(12)	178.1(15)
		C(11)–C(12)–C(13)	111.4(13)
		C(12)–C(13)–N(2)	178.4(21)

^a Z(1) und Z(6) sind die Zentren der C(1) bzw. C(6) enthaltenden C₅-Ringe.

Tabelle 3

Die wichtigeren Abstände (Å) und Winkel (°) für $[(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}))_2\text{O}][\text{FeCl}_4]_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (C) ^a

Ti(1)–O	1.835(6)	Ti(2)–O	1.834(6)	Fe(1)–Cl(1)	2.166(3)
Ti(1)–N(1)	2.154(11)	Ti(2)–N(2)	2.121(8)	Fe(1)–Cl(2)	2.167(5)
Ti(1)–C(31)	2.39(1)	Ti(2)–C(51)	2.40(2)	Fe(1)–Cl(3)	2.089(5)
Ti(1)–C(32)	2.39(1)	Ti(2)–C(52)	2.39(1)	Fe(1)–Cl(4)	2.185(6)
Ti(1)–C(33)	2.42(1)	Ti(2)–C(53)	2.37(2)	Fe(2)–Cl(5)	2.181(3)
Ti(1)–C(34)	2.39(1)	Ti(2)–C(54)	2.40(2)	Fe(2)–Cl(6)	2.175(4)
Ti(1)–C(35)	2.37(1)	Ti(2)–C(55)	2.44(1)	Fe(2)–Cl(7)	2.181(5)
Ti(1)–C(41)	2.37(2)	Ti(2)–C(61)	2.40(2)	Fe(2)–Cl(8)	2.156(4)
Ti(1)–C(42)	2.40(2)	Ti(2)–C(62)	2.40(2)		
Ti(1)–C(43)	2.34(2)	Ti(2)–C(63)	2.39(2)		
Ti(1)–C(44)	2.39(2)	Ti(2)–C(64)	2.37(1)		
Ti(1)–C(45)	2.38(2)	Ti(2)–C(65)	2.42(2)		
Ti(1)–Z(3)	2.06	Ti(2)–Z(5)	2.06		
Ti(1)–Z(4)	2.06	Ti(2)–Z(6)	2.07		
				<i>Kristall-Zimtsäurenitril:</i>	
N(1)–C(1)	1.14(2)	N(2)–C(11)	1.10(1)	N(3)–C(21)	1.06(3)
C(1)–C(2)	1.45(2)	C(11)–C(12)	1.51(2)	C(21)–C(22)	1.58(4)
C(2)–C(3)	1.28(2)	C(12)–C(13)	1.29(2)	C(22)–C(23)	1.15(3)
C(3)–C(4)	1.47(2)	C(13)–C(14)	1.48(2)	C(23)–C(24)	1.53(3)
O–Ti(1)–N(1)	92.1(3)	O–Ti(2)–N(2)	93.3(3)		
Z(3)–Ti(1)–Z(4)	131.8(6)	Z(5)–Ti(2)–Z(6)	131.9(7)		
Ti(1)–N(1)–C(1)	175.0(8)	Ti(2)–N(2)–C(11)	173.3(9)		
N(1)–C(1)–C(2)	176.6(10)	N(2)–C(11)–C(12)	176.4(15)		
C(1)–C(2)–C(3)	121.6(11)	C(11)–C(12)–C(13)	117.3(13)		
C(2)–C(3)–C(4)	121.9(11)	C(12)–C(13)–C(14)	123.3(13)		
Ti(1)–O–Ti(2)	174.6(3)	<i>Kristall-Zimtsäurenitril:</i>			
		N(3)–C(21)–C(22)	172.2(21)		
		C(21)–C(22)–C(23)	123.2(22)		
		C(22)–C(23)–C(24)	125.0(20)		

^a Z(3), Z(4), Z(5) und Z(6) sind die Zentren der C(31), C(41), C(51) bzw. C(61) enthaltenden C₅-Ringe.

1 bis 3 zusammengestellt. In allen drei Komplexkationen weisen die Ti-Zentren die für "Titanocen"-Derivate charakteristische, in erster Näherung tetraedrische Ligandendisposition auf. Die Z-Ti-Abstände und die Z-Ti-Z-Winkel (Z = Zentrum eines Cp-Ringes) fallen in den üblichen Bereich, so dass sich eine weitergehende Diskussion erübrigt.

Die Ti-N-Abstände liegen im Intervall 2.12(1) bis 2.15(1) Å. Sie stimmen mit den Ti-N-Abständen anderer Cp₂Ti^{IV}-Komplexe mit N-gebundenen Neutralliganden überein (2.14(1) Å in [Cp₂(bipy)]²⁺; 2.16(1) Å in [Cp₂Ti(phen)]²⁺ [4]) und sind, wie zu erwarten, beträchtlich grösser als in Komplexen mit uninegativen Liganden, beispielsweise 2.02(1) Å in Cp₂Ti(NCO)₂ [12].

Bezüglich der "Fast-Linearität" der Ti-O-Ti-Baugruppe (Bindungswinkel an O: 174.6(3)° und der relativ kurzen Ti-O-Abstände (1.83(1) Å) stimmt C mit anderen μ-Oxo-bis(dicyclopentadienyltitan(IV))-Komplexen überein, und wie in den anderen derartigen Komplexen sind beide Komplexhälften gegeneinander um ca. 90° verdreht (Diederwinkel N(1)-Ti(1)-Ti(2)-N(2): -92.9(3)°). Zum Vergleich: Die entsprechenden Winkel- und Abstandswerte für das Komplexkation [Cp₂Ti(H₂O)-O-(H₂O)TiCp₂]²⁺ im Dithionatsalz betragen 1.834(5) Å, 177.0(3)° und 74.1° [7]. Diese Geometrie lässt sich zwanglos deuten, wenn man annimmt, dass sich den Ti-O-σ-Bindungen π-Bindungsanteile überlagern. Solche π-Bindungsanteile scheinen in dem Ti^{III}-Komplex Cp₂Ti-O-TiCp₂ eine noch grössere Rolle zu spielen [13] als in dem hier besprochenen Ti^{IV}-Komplex.

Die Anionen [SbCl₆]⁻, [SnCl₆]²⁻ und [FeCl₄]⁻ in A, B bzw. C weisen die erwartete oktaedrische bzw. tetraedrische Struktur auf. Die relativ grosse Streuung der (unkorrigierten) Sb-Cl-Abstandswerte in A entspricht einer (auch durch die relativ hohen Temperaturfaktoren angedeuteten) gewissen Lagefehlordnung des [SbCl₆]⁻-Anions. Bei C ist einer der Fe-Cl-Abstände (Fe(1)-Cl(3)) deutlich kürzer als die übrigen Fe-Cl-Abstände. Auch hier deutet der besonders hohe Temperaturfaktor für Cl(3) darauf hin, dass eine Fehlordnung vorliegt. Der engste Kation-Anion-Kontakt in A beträgt 3.36(1) (C(11) ··· Cl(3); 1 + x, y, z)). Der engste Kontakt in B, 3.44(1) Å, tritt zwischen C(11) und Cl(12; x, y, z - 1) auf. Bei C ist ungewöhnlich, dass die Struktur neben den Anionen und Kationen zwei verschiedene Arten von Kristalllösungsmitteln enthält. Offenbar resultiert erst durch den Einbau von Benzol- und Zimtsäurenitrilmolekülen eine "vernünftig" dichte Kristallpackung (wie sie durch die Anionen und die sperrigen Kationen allein nicht erreicht werden kann). Die engsten Kation-Anion- und Kation-Molekül-Kontakte sind: C(13) ··· Cl(8; x, y, z + 1) bzw. C(61) ··· N(3; x, y, z + 1) mit 3.45 bzw. 3.28 Å.

Experimentelles

Alle Umsetzungen und das Aufarbeiten erfolgten unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon).

[Cp₂Ti(C₈H₄N₂)₂][SbCl₆]₂ (A)

Eine Lösung von 0.384 g Phthalsäuredinitril (3 mmol) in 40 ml Chloroform wurde unter Rühren erst mit 0.5 ml SbCl₅ (3.9 mmol) und dann mit einer Lösung von 0.373 g Cp₂TiCl₂ (1.5 mmol) in CH₂Cl₂ versetzt. A fiel dabei als violetter, feinkristalliner Niederschlag aus. Ausbeute 1.34 g (81%). Gef.: C, 27.1; H, 1.5; Cl,

39.1; N, 5.1. $C_{26}Cl_{12}H_{18}N_4Sb_2Ti$ (1103.3) ber.: C, 28.3; H, 1.6; Cl, 38.6; N, 5.1%.
Darstellung grösserer Kristalle von A: Die Chloroform-Phase wurde vorsichtig mit $SbCl_5$ unter- und mit der $Cp_2TiCl_2/Phthalsäuredinitril/CH_2Cl_2$ -Phase überschich-

Tabelle 4

Atomparameter von $[Cp_2Ti(C_8H_4N_2)_2][SbCl_6]_2$ (A)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Komplex-Kation</i>				
Ti	0.8009(3)	0.1165(1)	0.5776(1)	0.038(1)
C(1)	1.0674(15)	0.1435(4)	0.6049(13)	0.068(10)
C(2)	1.0502(16)	0.1132(7)	0.5350(10)	0.074(11)
C(3)	1.0184(18)	0.0737(6)	0.5725(12)	0.075(10)
C(4)	1.0256(17)	0.0792(6)	0.6650(12)	0.075(10)
C(5)	1.0524(16)	0.1235(5)	0.6867(10)	0.064(9)
C(6)	0.7089(20)	0.1168(5)	0.4167(9)	0.067(9)
C(7)	0.7045(20)	0.0732(5)	0.4477(9)	0.073(10)
C(8)	0.5848(19)	0.0711(5)	0.5014(10)	0.071(9)
C(9)	0.5208(17)	0.1137(6)	0.5045(9)	0.070(10)
C(10)	0.5982(18)	0.1410(5)	0.4507(9)	0.068(9)
N(1)	0.7610(12)	0.1810(3)	0.6106(7)	0.047(6)
N(2)	0.4369(16)	0.1707(5)	0.7267(10)	0.083(10)
C(11)	0.7238(15)	0.2135(4)	0.6326(8)	0.047(7)
C(12)	0.6591(15)	0.2515(4)	0.6618(8)	0.047(7)
C(13)	0.7190(20)	0.2914(4)	0.6441(11)	0.072(10)
C(14)	0.6484(19)	0.3281(4)	0.6752(10)	0.066(9)
C(15)	0.5234(18)	0.3240(5)	0.7191(10)	0.067(9)
C(16)	0.4664(17)	0.2840(5)	0.7369(10)	0.064(9)
C(17)	0.5367(14)	0.2471(4)	0.7089(8)	0.045(7)
C(18)	0.4766(16)	0.2046(5)	0.7193(9)	0.056(8)
N(3)	0.7095(12)	0.0974(3)	0.6925(7)	0.046(6)
N(4)	0.3496(14)	0.0243(4)	0.6320(8)	0.066(8)
C(19)	0.6574(16)	0.0889(4)	0.7545(8)	0.047(7)
C(20)	0.5803(16)	0.0762(4)	0.8242(8)	0.048(7)
C(21)	0.6388(19)	0.0898(5)	0.9121(9)	0.067(9)
C(22)	0.5558(21)	0.0771(5)	0.9800(9)	0.074(10)
C(23)	0.4174(17)	0.0526(5)	0.9563(10)	0.064(9)
C(24)	0.3609(16)	0.0375(5)	0.8664(10)	0.063(9)
C(25)	0.4426(17)	0.0502(4)	0.7995(9)	0.053(8)
C(26)	0.3874(15)	0.0356(4)	0.7053(10)	0.050(7)
<i>Hexachloroantimonat-Anionen</i>				
Sb(1)	0.0953(1)	0.2270(0)	0.9248(1)	0.040(1)
Cl(1)	-0.1066(6)	0.2806(2)	0.9142(3)	0.106(3)
Cl(2)	0.2988(6)	0.2804(2)	0.9678(3)	0.093(3)
Cl(3)	0.0891(4)	0.2389(1)	0.7693(2)	0.068(2)
Cl(4)	-0.1173(6)	0.1769(2)	0.8782(3)	0.096(3)
Cl(5)	0.0988(5)	0.2163(2)	1.0788(2)	0.093(3)
Cl(6)	0.2912(7)	0.1744(2)	0.9328(3)	0.110(4)
Sb(2)	0.1212(1)	0.0616(0)	0.2243(1)	0.041(1)
Cl(7)	0.1578(5)	0.1281(1)	0.3005(3)	0.077(2)
Cl(8)	-0.1541(5)	0.0602(1)	0.2365(3)	0.078(3)
Cl(9)	0.1972(6)	0.0270(1)	0.3689(3)	0.086(3)
Cl(10)	0.3967(5)	0.0610(1)	0.2152(3)	0.076(2)
Cl(11)	0.0449(6)	0.0953(2)	0.0815(3)	0.091(3)
Cl(12)	0.0805(5)	-0.0061(1)	0.1506(3)	0.071(2)

tet. Innerhalb einiger Tage wuchsen an den Gefässwänden bis zu ca. 1 mm grosse Kristalle von A.

$[Cp_2Ti(Cl)(C_3H_2N_2)]_2[SnCl_6]$ (B)

Eine Lösung von 0.264 g Malonsäuredinitril (4 mmol) in 40 ml CCl_4 wurde mit 0.25 ml $SnCl_4$ (2.1 mmol) unter- und mit einer Lösung von 1 g Cp_2TiCl_2 (4 mmol) in CH_2Cl_2 überschichtet. Innerhalb von zwei Tagen wuchsen an den Gefässwänden rote Kristalle von B (Nadeln bis ca. 1 cm lang und 0.5 mm dick). Ausbeute: 1.28 g (72%). Gef.: C, 34.10; H, 2.67; N, 5.50. $C_{26}Cl_{18}H_{24}N_4SnTi_2$ (890.6) ber.: C, 35.07; H, 2.72; N, 6.29%. IR (KBr, cm^{-1}): 350s, 390s, 410s, 815s, 865sh, 890sh, 925w, 950sh, 1010s, 1090sw, 1255s, 1380s, 1440s, 1620m, 1680w, 2270s, 3100w.

$[(Cp_2Ti(C_9H_7N))_2O][FeCl_4]_2 \cdot C_9H_7N \cdot C_6H_6$ (C)

Eine Lösung von 0.623 g Cp_2TiCl_2 (2.5 mmol) in 25 ml frisch dest. warmem Zimtsäurenitril wurde mit einer Lösung von 2 g $FeCl_3$ (12.3 mmol) in 3 ml Ethanol versetzt. Dabei erfolgte ein Farbwechsel von dunkelrot nach dunkelbraun. Nach 5 min Erwärmen auf 70 °C wurde das Ethanol in schwachem Vak. abgezogen. Die warm filtrierte Lösung wurde sodann vorsichtig mit feuchtem Benzol überschichtet. Beim Ineinanderdiffundieren der Flüssigkeiten wuchsen innerhalb von drei Tagen orangerote, nadelförmige Kristalle von C. Ausbeute: 0.420 g (27.2%). Gef.: C, 50.4; H, 3.6; N, 3.9; Fe, 9.5. $C_{53}Cl_8Fe_2H_{47}N_3OTi_2$ (1233.1) ber.: C, 51.6; H, 3.8; N, 3.4; Fe, 9.1%. IR (KBr, cm^{-1}): 379, 750s, 820s, 874sh, 960s, 1030m, 1131w, 1370w, 1440s, 1480m, 1490m, 1570sh, 1600s, 1800vw, 2240s, 3060w, 3100w.

Tabelle 5

Atomparameter von $[Cp_2Ti(Cl)(C_3H_2N_2)]_2[SnCl_6]$ (B)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Komplex-Kation</i>				
Ti	0.7034(2)	0.2138(1)	0.0116(3)	0.051(1)
Cl(4)	0.5633(5)	0.1927(3)	-0.1958(14)	0.205(7)
C(1)	0.8731(12)	0.2330(8)	-0.0544(22)	0.086(4)
C(2)	0.8366(17)	0.2929(10)	0.0165(29)	0.121(6)
C(3)	0.7570(13)	0.3175(8)	-0.0947(23)	0.090(4)
C(4)	0.7387(14)	0.2744(10)	-0.2364(26)	0.108(5)
C(5)	0.8160(13)	0.2256(8)	-0.2031(23)	0.090(4)
C(6)	0.5702(22)	0.2396(15)	0.1732(39)	0.168(10)
C(7)	0.6582(17)	0.2747(11)	0.2532(30)	0.122(6)
C(8)	0.7571(19)	0.2390(12)	0.3269(36)	0.148(8)
C(9)	0.6963(17)	0.1695(11)	0.3004(29)	0.122(6)
C(10)	0.5940(20)	0.1686(14)	0.2050(36)	0.158(9)
N(1)	0.7531(7)	0.1096(5)	-0.0120(13)	0.055(5)
N(2)	0.6734(17)	-0.1006(9)	0.0108(34)	0.187(21)
C(11)	0.7760(9)	0.0571(6)	-0.0309(15)	0.053(6)
C(12)	0.8084(11)	-0.0145(5)	-0.0586(20)	0.068(8)
C(13)	0.7334(13)	-0.0634(7)	-0.0148(23)	0.089(11)
<i>Komplex-Anion</i>				
Sn	1.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.042(1)
Cl(1)	0.9984(3)	0.0927(1)	0.2899(4)	0.065(2)
Cl(2)	0.9856(3)	0.0796(2)	0.7423(4)	0.066(2)
Cl(3)	1.1868(2)	0.0072(2)	0.5569(5)	0.068(2)

Tabelle 6. Atomparameter von $[(Cp_2Ti(C_9H_7N))_2O][FeCl_4]_2 \cdot C_9H_7N \cdot C_6H_6$ (C)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Komplex-Kationen</i>				
Ti(1)	0.2395(1)	0.4947(1)	0.9132(2)	0.046(1)
Ti(2)	0.2331(1)	0.7470(1)	0.9018(2)	0.051(1)
O	0.2312(3)	0.6186(4)	0.9054(5)	0.045(3)
N(1)	0.3233(5)	0.5240(6)	0.8317(8)	0.061(5)
C(1)	0.3702(7)	0.5464(8)	0.7936(10)	0.066(7)
C(2)	0.4333(7)	0.5761(10)	0.7527(12)	0.086(9)
C(3)	0.4202(6)	0.5923(8)	0.6428(11)	0.068(7)
C(4)	0.4832(6)	0.6188(7)	0.5993(10)	0.057(6)
C(5)	0.4583(7)	0.6150(8)	0.4692(11)	0.077(7)
C(6)	0.5139(9)	0.6345(9)	0.4210(12)	0.087(8)
C(7)	0.5939(9)	0.6575(9)	0.4984(14)	0.084(9)
C(8)	0.6169(7)	0.6614(10)	0.6230(14)	0.091(9)
C(9)	0.5625(7)	0.6431(8)	0.6737(11)	0.076(7)
N(2)	0.3233(5)	0.8037(6)	1.0855(8)	0.040(5)
C(11)	0.3692(7)	0.8239(7)	1.1809(12)	0.067(7)
C(12)	0.4346(7)	0.8471(8)	1.3102(12)	0.079(7)
C(13)	0.4171(7)	0.8620(7)	1.4028(11)	0.075(7)
C(14)	0.4740(7)	0.8813(7)	1.5340(10)	0.067(7)
C(15)	0.5522(8)	0.8871(8)	1.5710(10)	0.077(7)
C(16)	0.6017(8)	0.9034(9)	1.6987(14)	0.093(9)
C(17)	0.5708(10)	0.9128(9)	1.7887(13)	0.101(10)
C(18)	0.4923(9)	0.9054(9)	1.7498(12)	0.094(9)
C(19)	0.4426(7)	0.8905(8)	1.6211(12)	0.084(8)
C(31)	0.2868(6)	0.5588(8)	1.1300(8)	0.061(7)
C(32)	0.3542(6)	0.5769(9)	1.1039(9)	0.070(7)
C(33)	0.3587(7)	0.4821(10)	1.0671(10)	0.075(7)
C(34)	0.2912(8)	0.4058(9)	1.0679(10)	0.074(7)
C(35)	0.2472(7)	0.4539(9)	1.1061(9)	0.073(7)
C(41)	0.1773(8)	0.3406(11)	0.7685(17)	0.104(9)
C(42)	0.1403(11)	0.3313(12)	0.8466(15)	0.112(10)
C(43)	0.1040(7)	0.4020(14)	0.8333(15)	0.096(10)
C(44)	0.1133(8)	0.4491(9)	0.7395(16)	0.093(8)
C(45)	0.1602(9)	0.4156(12)	0.7004(11)	0.094(9)
C(51)	0.3415(7)	0.7702(8)	0.8444(12)	0.076(7)
C(52)	0.2696(8)	0.7196(9)	0.7355(11)	0.075(7)
C(53)	0.2238(9)	0.7844(10)	0.7067(12)	0.096(9)
C(54)	0.2698(10)	0.8773(9)	0.7969(14)	0.092(10)
C(55)	0.3418(8)	0.8720(9)	0.8816(13)	0.086(9)
C(61)	0.1622(8)	0.7544(14)	1.0266(13)	0.094(10)
C(62)	0.1718(9)	0.8441(10)	0.9754(19)	0.105(11)
C(63)	0.1287(8)	0.8141(13)	0.8461(17)	0.103(11)
C(64)	0.0941(7)	0.7064(12)	0.8149(14)	0.096(10)
C(65)	0.1131(8)	0.6727(11)	0.9283(18)	0.093(10)
<i>Komplex-Anionen</i>				
Fe(1)	0.3730(1)	0.1995(1)	0.8366(2)	0.079(1)
Fe(2)	0.1536(1)	0.5514(1)	0.3555(1)	0.063(1)
Cl(1)	0.4440(2)	0.3569(2)	0.8987(4)	0.112(2)
Cl(2)	0.2911(2)	0.1529(3)	0.9214(3)	0.104(2)
Cl(3)	0.3099(4)	0.1649(7)	0.6433(5)	0.389(8)
Cl(4)	0.4594(3)	0.1242(3)	0.8956(7)	0.201(6)
Cl(5)	0.0825(2)	0.5103(3)	0.1548(3)	0.097(2)
Cl(6)	0.0802(2)	0.5652(3)	0.4506(3)	0.105(2)
Cl(7)	0.2068(2)	0.4400(3)	0.4205(3)	0.112(2)
Cl(8)	0.2498(2)	0.6905(3)	0.4016(4)	0.136(3)

fortgesetzt

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Kristall-Zimtsäurenitril</i>				
N(3)	0.2361(10)	0.9239(14)	0.2823(16)	0.130(13)
C(21)	0.2037(11)	0.9246(15)	0.3365(16)	0.139(14)
C(22)	0.1612(13)	0.9414(17)	0.4216(18)	0.156(17)
C(23)	0.1143(9)	0.8779(13)	0.4342(16)	0.119(12)
C(24)	0.0709(7)	0.8910(11)	0.5144(12)	0.083(8)
C(25)	0.0055(8)	0.8075(10)	0.4991(12)	0.096(9)
C(26)	-0.0378(8)	0.8165(12)	0.5676(14)	0.106(10)
C(27)	-0.0144(9)	0.9053(13)	0.6533(13)	0.097(10)
C(28)	0.0496(9)	0.9856(11)	0.6657(13)	0.096(9)
C(29)	0.0939(7)	0.9811(9)	0.6007(13)	0.091(8)
<i>Kristall-Benzol</i>				
C(71)	0.0334(11)	0.1105(13)	-0.0606(17)	0.134(13)
C(72)	0.1018(13)	0.0880(12)	-0.0014(23)	0.137(16)
C(73)	0.1591(11)	0.1375(16)	0.1211(22)	0.144(15)
C(74)	0.1421(13)	0.2130(15)	0.1849(19)	0.148(15)
C(75)	0.0754(14)	0.2320(13)	0.1196(25)	0.130(15)
C(76)	0.0225(12)	0.1857(16)	0.0055(23)	0.129(15)

Röntgenkristallographie

Gemeinsam für A, B und C: Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur auf einem Philips-PW 1100 Einkristalldiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- K_{α} -Strahlung (λ 0.71069 Å)). Die Kristalle waren in Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Intensitätsdaten; $\theta/2\theta$ -Betrieb; Lp-Korrektur angebracht [14]. Formfaktorwerte für Neutralatome aus [15]; Korrekturwerte aus [16].

Verbindung A

Kristalle monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterkonstanten a 8.467(1), b 31.231(3), c 14.983(1) Å, β 104.05(1)°; $D(\text{gem.})$ in $\text{CHCl}_3/\text{CHBr}_3$: 1.88 g cm $^{-3}$, $D(\text{ber.})$ für $Z = 4$: 1.907 g cm $^{-3}$. Abmessungen des benutzten Kristalls: 0.3, 0.2, 0.7 mm. 6221 unabhängige Reflexe ($\theta(\text{max})$ 25°) vermessen; im weiteren die 5017 Reflexe mit $F_0 \geq 1.6\sigma(F_0)$ benutzt. Strukturbestimmung mit XMY [14]. H-Atome nicht lokalisiert. Nach Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren Absorptionskorrektur angebracht [14] (μ 23.0 cm $^{-1}$). $R = 0.072$ nach anschließender Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren; maximale Restelektronendichte in ΔF -Synthese: 1.1 eÅ $^{-3}$. Atomparameter s. Tabelle 4 [17].

Verbindung B

Kristalle monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterkonstanten: a 13.086(1), b 19.737(3), c 7.562(1) Å, β 97.19(1)°; $D(\text{gem.})$ in $\text{CCl}_4/\text{Hexan}$: 1.56 g cm $^{-3}$; $D(\text{ber.})$ für $Z = 4$: 1.526 g cm $^{-3}$. Abmessungen des benutzten Kristalls: 0.5, 0.5, 0.7 mm. 2344 unabhängige Reflexe ($\theta(\text{max})$ 26°); im folgenden die 2327 mit $F_0 \geq 1\sigma(F_0)$ benutzt. Strukturbestimmung mittels XMY [14]. H-Atome nicht berücksichtigt. Absorptionskorrektur angebracht [14] (μ 15.0 cm $^{-1}$). Verfeinerung der C-Atome der Cp-Ringe mit isotropen und der übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren. $R = 0.071$; maximale Restelektronendichte in ΔF -Synthese: 1.3 eÅ $^{-3}$.

Verbindung C

Kristalle triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten: a 19.497(1), b 14.335(3), c 11.880(1) Å, α 93.98(2), β 112.40(1), γ 107.18(3)°. $D(\text{gem.})$ in $\text{CCl}_4/\text{Hexan}$; 1.49 g cm^{-3} ; $D(\text{ber.})$ für $Z=2$: 1.427 g cm^{-3} . Kristallabmessungen: 0.05, 0.1, 0.6 mm. 7039 unabhängige Reflexe ($\theta(\text{max})$ 22°) vermessen; davon die 5540 Reflexe mit $F_0 \geq 1\sigma(F_0)$ benutzt. Strukturbestimmung mit MULTAN80 [14]. H-Atome ignoriert. Keine Absorptionskorrektur angebracht (μ 11.0 cm^{-1}). Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren; $w = 1.0/(\sigma^2(F_0) + 0.0013F_0^2)$; R und $R_w(F)$ 0.10; maximale Restelektronendichte in ΔF -Synthese: 1.28 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$. Atomparameter s. Tabelle 6 [17].

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogramms Strukturforchung sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Hierfür danken wir.

Literatur

- 1 H.-P. Klein und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 476 (1981) 62.
- 2 U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 297.
- 3 K. Döppert, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) C3.
- 4 U. Thewalt und K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 193.
- 5 M.G. Meirim und E.W. Neuse, *Trans. Met. Chem.*, 9 (1984) 337.
- 6 U. Thewalt, K. Berhalter und E.W. Neuse, *Trans. Met. Chem.*, 10 (1985) 393.
- 7 U. Thewalt und G. Schleussner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 531.
- 8 S.A. Giddings, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 684.
- 9 Y. Le Page, J.D. McCowan, B.K. Hunter und R.D. Heyding, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 201.
- 10 E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 3548.
- 11 U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 479 (1981) 113.
- 12 S.J. Anderson, D.S. Brown und A.H. Norbury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 996.
- 13 B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H.G. Alt, L.B. Kool und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 105.
- 14 Benutzte Rechenprogramme: XMY (direkte Methode), T. Debaerdemaeker, Univ. Ulm, unveröffentlicht; MULTAN80, J.P. Declercq, G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, 29 (1973) 231; SHELX-76 Programmsystem, G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht; DIFABS (Absorptionskorrektur), N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst. A*, 39 (1983) 158; INITIA (Datenreduktion) und OTTO1 (Molekül- und Kristallgeometrie), U. Thewalt, Univ. Ulm, unveröffentlicht.
- 15 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 16 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 17 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52350, angefordert werden.