

Ringförmige Mehrkernverbindungen mit $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Baugruppen. Bildung und Struktur von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_2$ und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_4 \cdot 5\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$ oder $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)

Thomas Güthner und Ulf Thewalt *

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

(Eingegangen den 18. Februar 1988)

Abstract

Cp_2TiCl_2 and acetylene dicarboxylic acid react in the two-phase system of water/ CH_2Cl_2 to give the two- and four-nuclear compounds $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_2$ (**1**) and $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_4 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**). The cyclic molecules have a crystallographic symmetry of $\bar{1}$ in **1** and $\bar{4}$ in **2**. The 28-membered ring in **2** has a saddle-like conformation. The regions in the crystal structure occupied by the CH_2Cl_2 molecules in **2** can also be occupied by dioxane. $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_4 \cdot 5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**3**) is obtained by a procedure similar to that for **2**. The structures of **1**, **2** and **3** have been determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Titanocendichlorid mit Acetylendicarbonsäure im Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ entstehen nebeneinander die zwei- und vierkernigen Verbindungen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_2$ (**1**) und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_4 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**). Die zyklischen Moleküle besitzen $\bar{1}$ -Symmetrie in **1** und $\bar{4}$ -Symmetrie in **2**. Das 28-gliedrige Ringsystem in **2** weist eine sattelartige Konformation auf. In den Bereichen in der Kristallstruktur, in denen in **2** CH_2Cl_2 -Moleküle vorliegen, können auch Dioxanmoleküle eingebaut sein: $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_4 \cdot 5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**3**) ist auf einem ähnlichen Weg wie **2** darstellbar. An **1**, **2** und **3** wurden Röntgenstrukturbestimmungen durchgeführt.

Einführung

Vorausgehende Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit Dicarbonsäuren in wässriger Lösung Verbindungen unterschiedlichen Typs entstehen können. Mit Oxalsäure bildet sich das einkernige $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{O}_4\text{C}_2)$ [**1**]. Mit Fumarsäure entsteht die zweikernige Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOCH}=\text{CHCOO})]_2$

[2] und mit Terephthalsäure bildet sich der vierkernige makrozyklische Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}_6\text{H}_4\text{OCO})]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [3]. Uns interessierte die Frage, ob mit Acetylendicarbonsäure vergleichbare oligomere oder eventuell polymere Produkte entstehen.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit Acetylendicarbonsäure in Wasser entsteht mit hoher Ausbeute ein orangefarbenes pulverförmiges Produkt. Das Produkt ist nach Aussage von Röntgenpulverdiagrammen nicht kristallin.

Zu Röntgenstrukturbestimmungen geeignete kristalline Reaktionsprodukte kann man mit der Diffusionstechnik erhalten. Dazu wird eine Lösung von Cp_2TiCl_2 in CH_2Cl_2 vorsichtig mit einer wässrigen Lösung von Acetylendicarbonsäure überschichtet. Bei Raumtemperatur wachsen dann innerhalb einiger Tage orangefarbene Kristalle von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_2$ (**1**) von der Phasengrenzfläche aus in die wässrige Phase hinein. Führt man die Umsetzung bei tieferen Temperaturen und in Anwesenheit des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumbromid durch, so entstehen zunächst (innerhalb etwa eines Tages) ausschliesslich büschelige Aggregate tetragonaler Nadeln der Vierkernverbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_4 \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**). Anschliessend bilden sich zusätzlich Kristalle von **1**, deren Menge im Verlauf mehrerer Tage auf Kosten der langsam wieder verschwindenden Kristalle von **2** zunimmt. Diese Befunde legen zwar nahe, dass im festen Zustand **1** die stabilere Phase ist, sie sagen aber nichts darüber aus, welche Spezies in der Lösung bevorzugt ist.

Nachdem eine Röntgenstrukturanalyse ergeben hatte, dass ein Teil der Kristall-Dichlormethan-Moleküle in **2** Lagefehlordnung aufweist, ersetzten wir CH_2Cl_2 bei der Umsetzung der Edukte durch andere Lösungsmittel (CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, CHCl_3 , Toluol, THF, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$). In allen diesen Lösungsmitteln entsteht nur **1**. In Wasser/Dioxan allerdings entsteht, und zwar ausschliesslich, die mit **2** (bezüglich Gestalt und Packung der Vierkernmoleküle) isostrukturelle Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_4 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**3**).

Während festes **1** an der Luft unbegrenzt haltbar ist, ist **2** unbeständig. Die Kristalle werden innerhalb weniger Sekunden durch Abgabe von CH_2Cl_2 trüb. Man

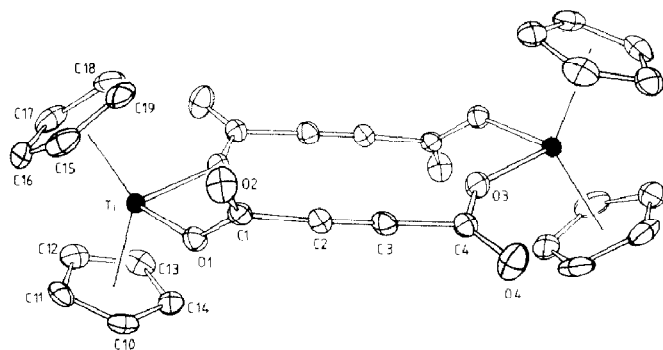


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_2$ -Moleküls in **1**.

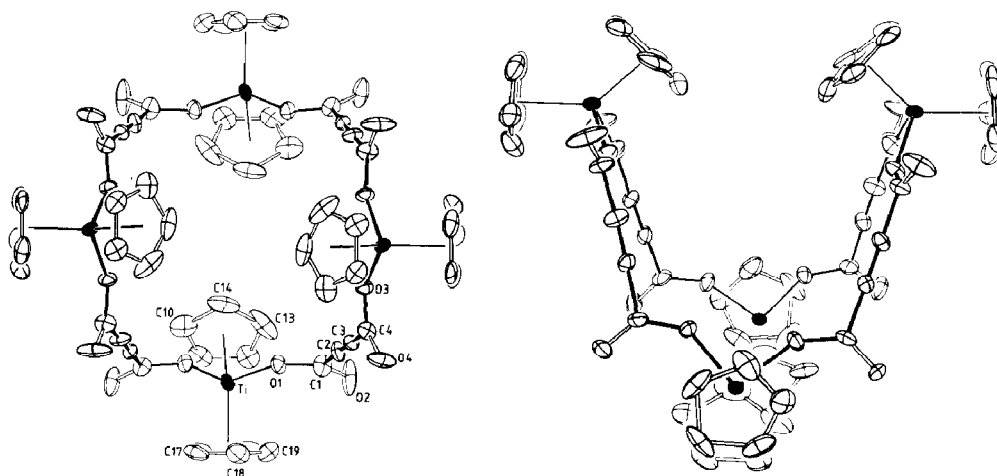


Fig. 2. Zwei Ansichten des $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}=\text{COCO})]_4$ -Moleküls in 2.

kann sie unter Paraffinöl/ CH_2Cl_2 aufbewahren. **3** dagegen ist einige Stunden lang an der Luft beständig.

Molekül- und Kristallstrukturen

Die zwei- bzw. vierkernigen Moleküle von **1** und **2** sind in den Figuren 1 und 2 dargestellt. Sie besitzen kristallographische $\bar{1}$ - bzw. $\bar{4}$ -Symmetrie. Die wichtigeren Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Ti–O-Bindungsabstände und die Ti–O–C-Bindungswinkel in **1** und **2** fallen in den Bereich von 1.95 bis 1.98 Å bzw. 138 bis 144°. Die Werte stimmen mit denen anderer Titanocencarboxylate überein (vergl. Zusammenstellung in [2]). Die Carboxylatgruppen der Acetylendicarbonsäure sind nicht coplanar. Die entsprechenden besten Ebenen schliessen einen Winkel von 64.6 (**1**) bzw. 72° (**2**) ein. Ähnliche Winkel (58 bis 66°) wurden auch an der Acetylendicarbonsäure selbst und einigen ihrer Alkalisalze gefunden [4,5,6].

Tabelle 1

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in **1**^a

| | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|
| Ti–O(1) | 1.980(2) | O(1)–Ti–O(3) | 91.5(2) |
| Ti–O(3) | 1.976(2) | Z(1)–Ti–Z(2) | 132.6 |
| Ti–Z(1) | 2.062 | Ti–O(1)–C(1) | 138.6(2) |
| Ti–Z(2) | 2.063 | Ti–O(3)–C(4) | 144.1(2) |
| O(1)–C(1) | 1.278(4) | O(1)–C(1)–O(2) | 126.1(3) |
| O(2)–C(1) | 1.227(4) | O(3)–C(4)–O(4) | 127.2(3) |
| O(3)–C(4) | 1.289(4) | O(1)–C(1)–C(2) | 114.2(3) |
| O(4)–C(4) | 1.195(5) | O(2)–C(1)–C(2) | 119.6(3) |
| C(1)–C(2) | 1.456(5) | O(3)–C(4)–C(3) | 112.2(3) |
| C(3)–C(4) | 1.470(5) | O(4)–C(4)–C(3) | 120.7(3) |
| C(2)–C(3) | 1.178(5) | C(1)–C(2)–C(3) | 176.9(4) |
| | | C(2)–C(3)–C(4) | 176.1(4) |

^a Z(1) und Z(2) sind die Schwerpunkte der C(10) und C(15) enthaltenden Cyclopentadienylringe.

Tabelle 2

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in **2**

| | | | |
|-----------|---------|----------------|---------|
| Ti–O(1) | 1.96(1) | O(1)–Ti–O(3) | 89.0(4) |
| Ti–O(3) | 1.95(1) | Z(1)–Ti–Z(2) | 134.8 |
| Ti–Z(1) | 2.03 | Ti–O(1)–C(1) | 143(1) |
| Ti–Z(2) | 2.04 | Ti–O(3)–C(4) | 138(1) |
| O(1)–C(1) | 1.29(2) | O(1)–C(1)–O(2) | 128(2) |
| O(2)–C(1) | 1.19(2) | O(3)–C(4)–O(4) | 129(1) |
| O(3)–C(4) | 1.29(2) | O(1)–C(1)–C(2) | 112(1) |
| O(4)–C(4) | 1.20(2) | O(2)–C(1)–C(2) | 120(2) |
| C(1)–C(2) | 1.46(2) | O(3)–C(4)–C(3) | 112(1) |
| C(4)–C(3) | 1.50(2) | O(4)–C(4)–C(3) | 119(1) |
| C(2)–C(3) | 1.18(2) | C(1)–C(2)–C(3) | 177(2) |
| | | C(4)–C(3)–C(2) | 179(2) |

Während der 14-gliedrige Zentralring von **1** in erster Näherung als eben angesehen werden kann (s. Fig. 1; grösster Abstand von der besten Ebene durch die Ringatome: C(1), 0.44 Å), ist der 28-gliedrige Ring in **2** gefaltet (s. Fig. 2). **2** besitzt die kristallographische Symmetrie $\bar{4}$ und in guter Näherung die Molekülgeometrie $4m2$. Die vier Ti-Atome liegen auf den Ecken eines in Richtung der $\bar{4}$ -Achse gestreckten Tetraeders. Der transannulare Ti–Ti-Abstand (8.56 Å) ist so klein, dass sich die C-Atome der inneren Cp-Ringe bis auf 4.0 Å annähern. Der Bereich um den Schwerpunkt des Moleküls (Symmetrie $\bar{4}$) stellt einen grösseren Hohlraum dar, in dem sich ein fehlgeordnetes CH₂Cl₂-Molekül befindet. Ein weiteres nicht fehlgeordnetes CH₂Cl₂-Molekül befindet sich in allgemeiner Lage zwischen benachbarten [Cp₂Ti(μ-OCOC≡COCO)]₄-Molekülen.

Die in **2** angetroffene Konformation und Packung der [Cp₂Ti(μ-OCOC≡COCO)]₄-Moleküle ist offenbar energetisch recht günstig; Voraussetzung für ihre Realisierung scheint die Anwesenheit zusätzlicher Lösungsmittelmoleküle zu sein, die in den zentralen Hohlraum des Makrozyklus "passen". Dioxan ist ein weiteres solches Molekül. [Cp₂Ti(μ-OCOC≡COCO)]₄ · 5 CH₂Cl₂ und [Cp₂Ti(μ-OCOC≡COCO)]₄ · 5 C₄H₈O₂ sind, lässt man die Kristalllösungsmittel ausser acht, isostrukturell. Da für beide Kristalllösungsmittelmoleküle die molekulare Symmetrie nicht mit der kristallographischen Symmetrie ihres Aufenthaltsortes übereinstimmt, lassen sich die Atomparameter nicht festlegen bzw. verfeinern. Bei **2** und besonders bei **3** ist die experimentelle Dichte deutlich kleiner als die berechnete. Dies deutet darauf hin, dass nicht alle Hohlräume von CH₂Cl₂- bzw. C₄H₈O₂-Molekülen besetzt sind. Das Ausserachtlassen der fehlgeordneten Atome bei den *F_c*-Berechnungen bedingt die relativ hohen *R*-Indizes für **2** und **3**.

Experimentelles und Strukturbestimmungen

Bis[bis(η⁵-cyclopentadienyl)(μ-acetylendicarboxylato)titan(IV)] (I)

Eine Lösung von 20 mg (0.08 mmol) (η⁵-C₅H₅)₂TiCl₂ (Ventron) in 5 ml Dichlormethan wird vorsichtig mit einer Lösung von 40 mg (0.35 mmol) Acetylendicarbonsäure in 5 ml Wasser überschichtet. Bei 20 °C wachsen innerhalb einiger Tage orangefarbene Kristalle von der Grenzfläche in die wässrige Phase hinein. Ausbeute 20 mg (85%). Gef.: C, 56.5; H, 3.5; Ti, 15.2. C₂₈H₂₀O₈Ti₂ (580.22) ber.: C,

58.0; H, 3.5; Ti, 16.5%. Die Analyse wurde mehrfach durchgeführt. Die Diskrepanz – möglicherweise bedingt durch die Bildung von Titancarbid – blieb bestehen.

Die luftstabilen Kristalle sind in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. In konzentrierter Salzsäure lösen sie sich unter Rückbildung der Ausgangsstoffe. IR-Spektrum: $\nu_{asym}(C=O)$ 1630 cm^{-1} .

Tetrakis[bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -acetylendicarboxylato)titan(IV)] · Dichlormethan-(1/5) (2)

Eine Lösung von 30 mg (0.12 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$ in 3 ml Dichlormethan wird bei 4°C vorsichtig mit einer Lösung von 60 mg (0.53 mmol) Acetylendicarbonsäure und 30 mg des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumbromid in 7 ml Wasser überschichtet. Innerhalb von 30–40 h wachsen bei 4°C in der Dichlormethanphase strahlige Aggregate aus orangegelben, tetragonalen Nadeln. Die meisten Kristalle sind hohl. Zusätzlich entstehen auch einige Kristalle von **1**. Nach weiteren 20–30 h, wesentlich schneller bei Raumtemperatur, hat sich **2** zugunsten von **1** zersetzt.

Die sehr empfindlichen Kristalle zerfallen an der Luft innerhalb einiger Sekunden unter Abgabe von Dichlormethan. Unter einem Dichlormethan/Paraffinöl-Gemisch sind sie jedoch tagelang haltbar. Das IR-Spektrum von **2** ist bis auf die Lösungsmittelbanden identisch mit dem von **1**.

Tetrakis[bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -acetylendicarboxylato)titan(IV)] · Dioxan(1/5) (3)

Eine Lösung von 30 mg $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$ in 4 ml Dioxan wird vorsichtig mit einer Lösung von 60 mg Acetylendicarbonsäure in 6 ml Wasser überschichtet. Bei 20°C wachsen innerhalb weniger Tage orangegelbe, sehr fein verfilzte Nadeln von **3** in nahezu quantitativer Ausbeute.

Zur Messung geeignete Kristalle konnten bei 4°C durch Überschichten einer Lösung von 30 mg $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$, 60 mg Acetylendicarbonsäure, 30 mg Tetrabutylammoniumbromid und 1 ml Dioxan in 3 ml Dichlormethan mit 6 ml Wasser erhalten werden. Die orangegelben Kristalle sind mehrere Stunden an der Luft stabil.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å) auf einem Philips PW1100-Einkristalldiffraktometer. Der Kristall von **1** (0.15, 0.6, 0.8 mm) wurde ohne Schutzvorkehrung vermessen. Die Kristalle von **2** (0.2, 0.2, 0.8 mm) und **3** (0.15, 0.15, 0.8 mm) waren in Glaskapillaren eingeschlossen. Die Kristalldaten sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Intensitätsdaten wurden im $\theta/2\theta$ -Modus gemessen. Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht. Die Struktur von **1** wurde mit der Pattersonmethode gelöst, die Struktur von **2** mittels direkter Methoden (in der kristallographischen Untergruppe *Ia*, einer Nichtstandardaufstellung von *Cc*). Bei **1** liessen sich die H-Atome in ΔF -Synthesen lokalisieren. Sie wurden bei den abschliessenden F_c -Rechnungen berücksichtigt, aber nicht verfeinert. Das fehlgeordnete "zentrale" CH_2Cl_2 -Molekül in der Struktur von **2**, dessen Existenz sich durch eine Anhäufung von Maxima in ΔF -Synthesen (bis ca. 2 $e/\text{Å}^3$) zeigte, wurde bei den F_c -Rechnungen nicht berücksichtigt. Die übrigen Nicht-H-Atome von **2** wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Bei der Verfeinerung der Struktur von **3** wurde von den Atomparametern

Tabelle 3

Kristalldaten

| | [Cp ₂ Ti(μ-OCOC- ≡COCO)] ₂ | [Cp ₂ Ti(μ-OCOC- ≡COCO) ₄ - ·5 CH ₂ Cl ₂ | [Cp ₂ Ti(μ-OCOC- ≡COCO)] ₄ - ·5 C ₄ H ₈ O ₂ |
|---|---|--|--|
| | (1) | (2) | (3) |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> | <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> |
| <i>a</i> , Å | 8.613(2) ^a | 24.211(3) ^b , 24.518(6) ^a | 24.712(2) ^a |
| <i>b</i> , Å | 9.299(1) | | |
| <i>c</i> , Å | 14.861(4) | 11.953(3), 11.894(3) | 11.806(2) |
| β, ° | 93.88(4) | | |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 |
| <i>D</i> _{gem} , g/cm ³ | 1.62 | 1.45 | 1.43 |
| <i>D</i> _{ber} , g/cm ³ | 1.623 | 1.472 | 1.475 |
| μ, cm ⁻¹ | 6.6 | 7.4 | 4.5 |
| θ _{max} , ° | 27 | 25 | 27 |
| Messtemp., °C | 20 | -90 | 20 |
| unabh. Refl. | 2586 | 2903 | 3647 |
| benutzte Refl. | 2408 | 1793 | 1988 |
| Kriterium | <i>F</i> ₀ > σ(<i>F</i> ₀) | <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀) | <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀) |
| <i>R</i> | 0.049 | 0.145 | 0.19 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i>) | 0.053 | 0.155 | 0.19 |
| max. Rest-El. Dichte e/Å ³ | 0.47 | 2.0 | 1.6 |

^a Gitterkonstanten bei Raumtemp. ^b Gitterkonstanten bei -90 °C.

des Vierkernkomplexes aus **2** ausgegangen. Wegen der Isomorphie von **3** und **2** werden die Atomparameter von **3** hier nicht aufgeführt. Die Atomparameter sind in den Tab. 4 und 5 aufgeführt. Benutztes Programmsystem und Formfaktorwerte für

Tabelle 4

Atomparameter von **1**

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U</i> _{eq} |
|-------|-----------|------------|------------|------------------------|
| Ti | 0.2903(1) | 0.2125(1) | 0.1493(1) | 0.024(1) |
| C(10) | 0.2818(4) | -0.0002(4) | 0.0582(3) | 0.046(2) |
| C(11) | 0.1775(5) | -0.0176(4) | 0.1231(3) | 0.046(2) |
| C(12) | 0.0589(4) | 0.0876(5) | 0.1068(3) | 0.051(2) |
| C(13) | 0.0945(5) | 0.1661(5) | 0.0325(3) | 0.048(2) |
| C(14) | 0.2330(5) | 0.1125(5) | 0.0033(2) | 0.049(2) |
| C(15) | 0.3870(6) | 0.1812(6) | 0.3026(3) | 0.057(3) |
| C(16) | 0.2324(6) | 0.1425(5) | 0.2977(3) | 0.056(3) |
| C(17) | 0.1433(5) | 0.2635(6) | 0.2735(3) | 0.058(3) |
| C(18) | 0.2466(6) | 0.3781(4) | 0.2666(3) | 0.058(3) |
| C(19) | 0.3973(5) | 0.3274(6) | 0.2829(3) | 0.057(3) |
| O(1) | 0.5095(3) | 0.1814(3) | 0.1218(2) | 0.036(1) |
| O(2) | 0.7263(3) | 0.2332(3) | 0.2065(2) | 0.050(2) |
| O(3) | 0.7176(3) | 0.6030(3) | -0.0831(2) | 0.042(1) |
| O(4) | 0.9174(3) | 0.4558(3) | -0.0991(2) | 0.061(2) |
| C(1) | 0.6417(4) | 0.2423(3) | 0.1370(2) | 0.032(2) |
| C(2) | 0.6921(4) | 0.3261(4) | 0.0615(2) | 0.036(2) |
| C(3) | 0.8002(4) | 0.4894(4) | -0.0660(2) | 0.035(2) |
| C(4) | 0.7355(4) | 0.3988(4) | 0.0033(3) | 0.037(2) |

Tabelle 5

Atomparameter von **2**

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|-------------------------------|------------|-----------|------------|----------|
| Ti | 0.0891(1) | 0.0973(1) | 0.4048(2) | 0.029(1) |
| C(10) | 0.007(1) | 0.125(1) | 0.499(2) | 0.08(1) |
| C(11) | 0.0444(9) | 0.1053(8) | 0.577(2) | 0.07(1) |
| C(12) | 0.0925(9) | 0.1372(9) | 0.582(1) | 0.07(1) |
| C(13) | 0.086(2) | 0.1802(9) | 0.511(2) | 0.10(2) |
| C(14) | 0.032(1) | 0.1735(9) | 0.452(2) | 0.09(2) |
| C(15) | 0.156(1) | 0.0432(8) | 0.489(2) | 0.08(1) |
| C(16) | 0.1066(9) | 0.0100(7) | 0.481(2) | 0.08(1) |
| C(17) | 0.105(1) | 0.0049(7) | 0.357(2) | 0.08(1) |
| C(18) | 0.147(1) | 0.0319(9) | 0.315(2) | 0.08(2) |
| C(19) | 0.1769(8) | 0.0537(9) | 0.390(2) | 0.07(1) |
| O(1) | 0.1288(4) | 0.1489(4) | 0.3080(9) | 0.046(6) |
| O(2) | 0.2087(6) | 0.1837(7) | 0.369(1) | 0.09(1) |
| O(3) | 0.1625(4) | 0.2844(4) | -0.0364(8) | 0.042(6) |
| O(4) | 0.2291(6) | 0.2228(5) | -0.075(1) | 0.077(9) |
| C(1) | 0.1740(7) | 0.1765(8) | 0.300(1) | 0.05(1) |
| C(2) | 0.1800(7) | 0.2021(7) | 0.190(1) | 0.048(9) |
| C(3) | 0.1864(6) | 0.2205(6) | 0.100(1) | 0.040(8) |
| C(4) | 0.1946(7) | 0.2431(7) | -0.016(1) | 0.045(9) |
| <i>Kristall-Dichlormethan</i> | | | | |
| Cl(1) | -0.1204(4) | 0.1778(4) | 0.3501(9) | 0.146(3) |
| Cl(2) | -0.1851(5) | 0.0853(6) | 0.261(1) | 0.185(5) |
| C(20) | -0.164(2) | 0.155(2) | 0.245(3) | 0.14(1) |

Neutralatome und ihre Korrekturwerte wie in [2]. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52805, angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 K. Döppert, R. Sanchez-Delgado, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 205.
- 2 H.-P. Klein, K. Döppert und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 203.
- 3 U. Thewalt, K. Döppert, T. Debaerdemaeker, G. Germain und V. Nastopoulos, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) C37.
- 4 V. Benghiat, L. Leiserowitz und G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1972) 1769.
- 5 I. Leban, L. Golic und J.C. Speakman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1973) 703.
- 6 J. Blain, J.C. Speakman, L.A. Stamp, L. Golic und I. Leban, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1973) 706.