

## Darstellung und Kristallstrukturen von Salzen mit den Kationen $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5$ )

Ulf Thewalt\* und Brigitte Honold

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 25. Januar 1988)

### Abstract

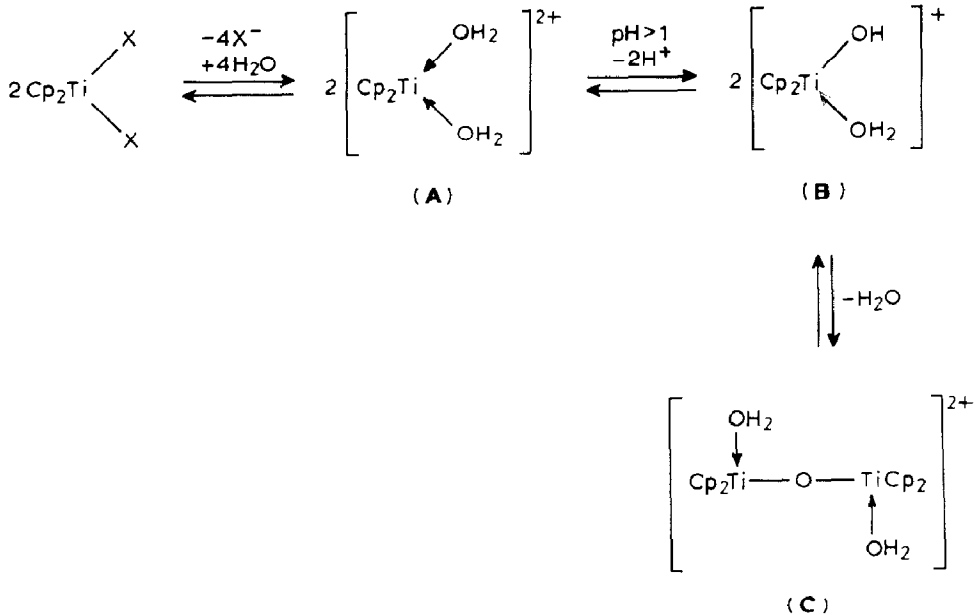
The reaction of  $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$  with  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  in tetrahydrofuran, in the presence of small amounts of water, yields the ionic complex  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**1**). The two salts,  $\alpha\text{-}[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) can be isolated from aqueous solutions of **1**. Crystallization from  $\text{CHCl}_3$  yields a salt (**3**) with the same composition as **2**, but having a different crystal structure ( $\beta$  modification). The  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  and the  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$  cations show the expected, nearly tetrahedral geometry. The Ti–OH<sub>2</sub> distances in the diaqua cation are 2.06(1) and 2.09(1) Å. The Ti–OH<sub>2</sub> and Ti–OH distances in the aqua-hydroxo cation are 2.11 and 1.87 Å, respectively (mean values from the three salts). The structures of **1** to **4** were determined by X-ray crystallography.

### Zusammenfassung

Der ionische Komplex  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**1**) entsteht bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$  mit  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  in Tetrahydrofuran, das geringe Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Aus einer wässrigen Lösung von **1** lassen sich die Aqua-hydroxo-Komplexe  $\alpha\text{-}[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) und  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) isolieren. Kristallisation aus  $\text{CHCl}_3$  liefert eine weitere Modifikation von  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) ( $\beta$ -Modifikation). Die  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ - und  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Kationen besitzen die erwartete annähernd tetraedrische Koordinationsgeometrie. Die Ti–OH<sub>2</sub>-Abstände im Diaquakation betragen 2.06(1) und 2.09(1) Å. Die Ti–OH<sub>2</sub>- und Ti–OH-Abstände im Aqua-hydroxo-Kation betragen 2.11 bzw. 1.87 Å (Mittelwerte für die drei Salze). An **1** bis **4** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

### Einführung

Bereits in den ersten, 1953 und 1954 erschienenen Arbeiten über Titanocendi-halogenide,  $\text{Cp}_2\text{TiX}_2$  (X = Cl, Br), wird über eine für übergangsmetallorganische



Schema 1

Verbindungen untypische Eigenschaft berichtet: Sie sind wasserlöslich und können durch Zusatz der Säure HX zur Lösung zurückgewonnen werden [1,2]. Spätere Untersuchungen, die im wesentlichen auf NMR-spektroskopischen Beobachtungen beruhen, legten nahe, dass in den wässrigen Lösungen von Titanocendichlorid, abhängig vom pH der Lösung, die kationischen Spezies **A**, **B** und **C** auftreten [3]; s. Schema 1. Bei Zunahme des pH über etwa 3.5 erfolgt eine irreversible Abspaltung von Cp-Gruppen und es entstehen unlösliche Produkte [3–5].

Dass die Kationen **A** und **C** tatsächlich existieren, konnte durch die Darstellung und Strukturanalyse ihrer Salze belegt werden [6–9]. Bei Versuchen, ein Salz mit dem Kation **B** zu isolieren, hatten wir keinen Erfolg. Dies entspricht auch der Beobachtung Döpperts, dass **B** nur in verdünnten Lösungen ( $c < 0.02 \text{ M}$ ) auftritt. Erfolgreich hingegen waren nun Versuche, Salze mit dem entsprechenden Kation darzustellen, das Pentamethylcyclopentadienylliganden enthält. Wir beschreiben hier die Komplexe  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (zwei Modifikationen, **2** und **3**) und  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**)<sup>\*</sup>. Dies sind unseres Wissens die ersten Titan(IV)-organischen Verbindungen, für die das Vorliegen von Hydroxoliganden gesichert ist.

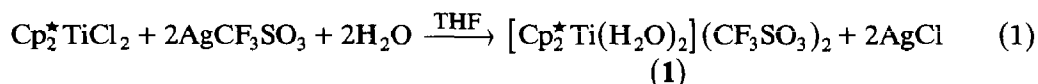
## Ergebnisse und Diskussion

### Chemische Aspekte

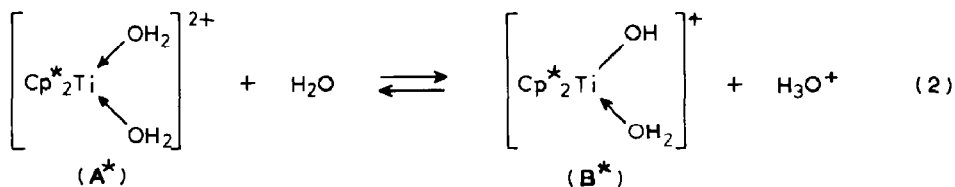
Die Darstellung des Diaquakomplexes  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**1**) erfolgt entsprechend Gl. 1. Gleichartige Umsetzungen liegen der Darstellung von

<sup>\*</sup>  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5$ , DMF = Dimethylformamid, THF = Tetrahydrofuran.

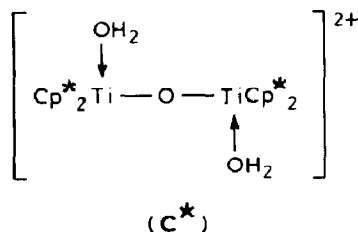
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{THF}$  [6] und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{THF}$  [10] zugrunde.



**1** bildet dunkelviolette, monokline, an der Luft beständige Kristalle. Die Verbindung ist in heissem Wasser löslich. Die Lösung reagiert stark sauer. Dies entspricht einer Dissoziation von **A**\* entsprechend Gl. 2.



**B**\* ist im Gegensatz zum weiter oben aufgeführten Kation **B** stabil. Wir haben keine Hinweise für die Bildung von Salzen mit dem denkbaren Zweikernkation **C**\*. Dieser Befund lässt sich zwanglos auf die vergleichsweise hohe Raumbanspruchung der  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$ -Liganden zurückführen, die eine Kondensation aus sterischen Gründen nicht zulässt. Die gleiche Ursache liegt sicherlich auch der Tatsache zugrunde, dass die einkernigen  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Komplexe  $\text{Cp}_2^* \text{Zr}(\text{OH})\text{Cl}$  und  $\text{Cp}_2^* \text{Zr}(\text{OH})_2$  beständig sind [11].



Beim Abkühlen einer in der Hitze bereiteten wässrigen Lösung von **1** kristallisiert der Aqua-hydroxo-Komplex  $\alpha$ - $[\text{Cp}_2^* \text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) in Form orangeroter Kristallnadeln aus. Wenn die Lösung, nachdem **2** abfiltriert worden ist, noch einige Zeit bei 4°C steht, scheiden sich (wenige) plättchenförmige Kristalle eines Salzes mit der Zusammensetzung  $[\text{Cp}_2^* \text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) ab. Ein weiteres Salz,  $\beta$ - $[\text{Cp}_2^* \text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**), das die gleiche Zusammensetzung wie **2**, aber eine andere Kristallstruktur besitzt, kristallisiert aus, wenn eine wässrige Lösung von **1** mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung anschliessend mit Pentan überschichtet wird.

### Strukturelle Aspekte

In allen vier Verbindungen führen die F-Atome und zum Teil auch die O-Atome der  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ -Anionen starke thermische Schwingungen aus (oder sind mehr oder weniger fehlgeordnet). Dies bedingt, dass die Fehler der Atomkoordinaten und die *R*-Indices relativ hoch sind. Die gute Übereinstimmung der Abstands- und Winkelwerte für die vier unabhängigen  $[\text{Cp}_2^* \text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Kationen bestätigt jedoch, dass die einzelnen Strukturbestimmungen zuverlässig sind.

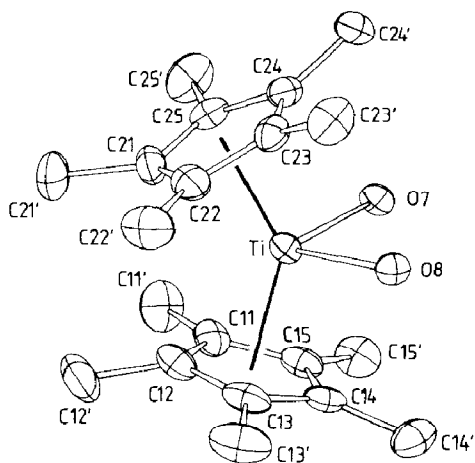


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des Kations von  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (1).

*Die Struktur von 1.* Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Kations. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bezüglich seiner Koordinationsgeometrie stimmt das  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kation in engen Grenzen mit dem  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{DMF})_2]^{2+}$ -Kation überein, das ebenfalls zwei über Sauerstoff am Titanzentrum gebundene Neutralliganden enthält [12], allerdings sind dort die Ti–O-Abstände deutlich kürzer als im Diaquakomplex. Die relevanten Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Ein Vergleich mit dem  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kation ergibt folgendes: Im Cp\*-Komplex ist der Z–Ti–Z-Winkel ca.  $5^\circ$  grösser als im Cp-Komplex. Diese Winkelaufweitung hängt offenbar mit den engen Kontakten zwischen den Ringmethylgruppen zusammen (s. linke Seite der Fig. 1; engster Kontakt:  $\text{C}(12') \cdots \text{C}(21')$ , 3.13 Å; zum Vergleich "üblicher" Van der Waals-Abstand zwischen Methylgruppen: 4.0 Å [13]). Als weiterer Unterschied fällt auf, dass alle Liganden im Cp\*-Komplex um ca. 0.06 Å weiter vom Ti-Zentrum entfernt sind als im Cp-Komplex.

Die Ionen sind im Kristall so gepackt, dass beide  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden im Kation je zwei O-Atomen von  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Anionen benachbart sind. Diese engen Kontakte von etwa 2.7 Å sind als Wasserstoffbrücken zu deuten (s. Fig. 3).

Tabelle 1

Bindungsabstände (Å) und -Winkel ( $^\circ$ ) für das Komplexkation in  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (1)<sup>a</sup>

Ti–O(7)	2.089(6)	Ti–C(11)	2.416(11)
Ti–O(8)	2.062(6)	Ti–C(12)	2.445(11)
Ti–Z(1)	2.097(11)	Ti–C(13)	2.397(11)
Ti–Z(2)	2.086(9)	Ti–C(14)	2.425(10)
		Ti–C(15)	2.446(11)
O(7)–Ti–O(8)	85.7(3)	Ti–C(21)	2.418(10)
Z(1)–Ti–Z(2)	138.7(5)	Ti–C(22)	2.365(10)
		Ti–C(23)	2.417(9)
		Ti–C(24)	2.445(9)
		Ti–C(25)	2.400(9)

<sup>a</sup> Z(1), Z(2) sind die Schwerpunkte der C(11) bzw. C(21) enthaltenden  $\text{C}_5$ -Ringe.

Tabelle 2

Koordinationsgeometrie der untersuchten und einiger verwandter Komplexe <sup>a</sup>

	Ti-Z Mittel- wert	Ti-O (Neutral- ligand)	Ti-O (OH- Gruppe)	Z-Ti-Z	O-Ti-O	Lite- ratur
[Cp <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	2.09	2.09 2.06	–	138.7	85.7	diese Arbeit
α-[Cp <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ti(OH)(H <sub>2</sub> O)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (2)	2.11	2.12	1.88	140.1	88.5	diese Arbeit
β-[Cp <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ti(OH)(H <sub>2</sub> O)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (3)	2.11	2.11	1.86	138.3	90.7	diese Arbeit
[Cp <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ti(OH)(H <sub>2</sub> O)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (4)	2.11	2.09	1.86	139.3	90.2	diese Arbeit
[Cp <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ti(DMF) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.09	1.99 2.01	–	139.7	89.9	[12]
[Cp <sub>2</sub> Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3THF	2.03	2.02 1.99	–	133.3	90.4	[6]
[Cp <sub>2</sub> Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.03	2.01	–	133.6	92.7	[7]

<sup>a</sup> Z bedeutet Zentrum eines C<sub>5</sub>-Ringes: Abstände in Å, Winkel in °

Die Strukturen von 2, 3 und 4. Die Abstands- und Winkelwerte für das [Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>Ti(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>-Kation, die sich aus den Strukturbestimmungen an 2, 3 und 4 ergeben, stimmen innerhalb enger Grenzen miteinander überein. Da 2 zwei unabhängige Komplexkationen in der Fundamenteinheit der Kristallstruktur enthält, liegen insgesamt vier unabhängige Bestimmungen der Komplexstruktur vor. Bedingt durch die vergleichsweise schlechte Qualität der Röntgendaten für 3, sind die zugehörigen Ergebnisse mit grösseren Fehlern als für 2 und 4 behaftet. Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3 bis 5 aufgeführt. Figur 2 zeigt das in 4 vorkommende Kation. Der Ti–OH<sub>2</sub>-Bindungsabstand von (durchschnittlich) 2.11 Å hat eine ähnliche Länge wie der Ti–OH<sub>2</sub>-Abstand im [Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Kation. Der Ti–OH-Abstand ist mit durchschnittlich 1.87 Å um fast 1/4 Å kürzer.

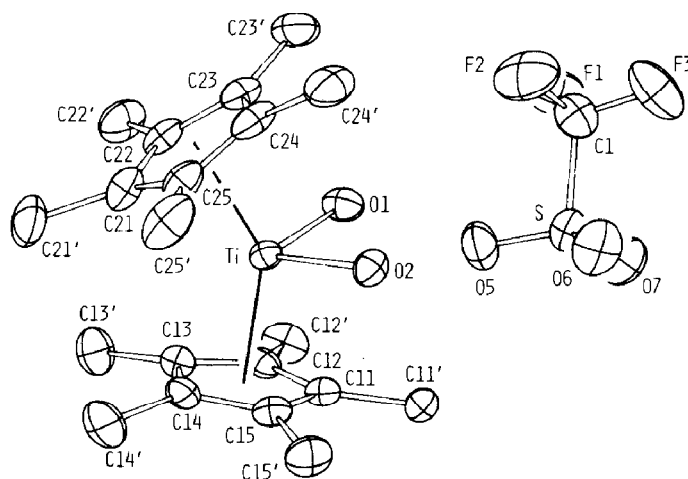
Fig. 2. ORTEP-Darstellung des Kations und Anions von [Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>Ti(OH)(H<sub>2</sub>O)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (4).

Tabelle 3

Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für die Komplexkationen in  $\alpha$ -[Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>Ti(OH)(H<sub>2</sub>O)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (2)<sup>a</sup>

Ti(1)–O(1)	1.879(5)	Ti(2)–O(3)	1.880(4)
Ti(1)–O(2)	2.123(4)	Ti(2)–O(4)	2.096(4)
Ti(1)–Z(1)	2.103(7)	Ti(2)–Z(3)	2.112(6)
Ti(1)–Z(2)	2.119(10)	Ti(2)–Z(4)	2.106(7)
Ti(1)–C(11)	2.441(6)	Ti(2)–C(31)	2.415(6)
Ti(1)–C(12)	2.420(7)	Ti(2)–C(32)	2.421(6)
Ti(1)–C(13)	2.407(8)	Ti(2)–C(33)	2.445(6)
Ti(1)–C(14)	2.407(7)	Ti(2)–C(34)	2.441(6)
Ti(1)–C(15)	2.415(6)	Ti(2)–C(35)	2.418(6)
Ti(1)–C(21)	2.410(11)	Ti(2)–C(41)	2.458(6)
Ti(1)–C(22)	2.418(10)	Ti(2)–C(42)	2.400(6)
Ti(1)–C(23)	2.486(9)	Ti(2)–C(43)	2.421(7)
Ti(1)–C(24)	2.408(9)	Ti(2)–C(44)	2.416(7)
Ti(1)–C(25)	2.393(8)	Ti(2)–C(45)	2.414(5)
O(1)–Ti(1)–O(2)	88.5(2)	O(3)–Ti(2)–O(4)	88.7(2)
Z(1)–Ti(1)–Z(2)	140.1(3)	Z(3)–Ti(2)–Z(4)	138.3(2)

<sup>a</sup> Z(1), Z(2), Z(3), Z(4) sind die Zentren der C(11), C(21), C(31) bzw. C(41) enthaltenden Cp<sup>\*</sup>-Ringe.

Tabelle 4

Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für das Komplexkation in  $\beta$ -[Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>Ti(OH)(H<sub>2</sub>O)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (3)<sup>a</sup>

Ti–O(1)	1.862(7)	Ti–C(11)	2.437(13)
Ti–O(2)	2.108(8)	Ti–C(12)	2.408(11)
Ti–Z(1)	2.092(12)	Ti–C(13)	2.387(11)
Ti–Z(2)	2.126(11)	Ti–C(14)	2.413(11)
		Ti–C(15)	2.400(11)
O(1)–Ti–O(2)	90.7(3)	Ti–C(21)	2.416(10)
Z(1)–Ti–Z(2)	138.3(5)	Ti–C(22)	2.424(10)
		Ti–C(23)	2.405(11)
		Ti–C(24)	2.461(12)
		Ti–C(25)	2.483(11)

<sup>a</sup> Z(1), Z(2) sind die Zentren der C(11), bzw. C(21) enthaltenden Cp<sup>\*</sup>-Ringe.

Tabelle 5

Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für das Komplexkation in [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>Ti(OH)(H<sub>2</sub>O)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (4)<sup>a</sup>

Ti–O(1)	1.855(5)	Ti–C(11)	2.388(7)
Ti–O(2)	2.094(4)	Ti–C(12)	2.402(7)
Ti–Z(1)	2.107(8)	Ti–C(13)	2.435(8)
Ti–Z(2)	2.115(7)	Ti–C(14)	2.461(8)
		Ti–C(15)	2.436(8)
O(1)–Ti–O(2)	90.2(2)	Ti–C(21)	2.424(7)
Z(1)–Ti–Z(2)	139.3(3)	Ti–C(22)	2.398(6)
		Ti–C(23)	2.474(9)
		Ti–C(24)	2.467(9)
		Ti–C(25)	2.409(7)

<sup>a</sup> Z(1), Z(2) sind die Zentren der C(11), bzw. C(21) enthaltenden Cp<sup>\*</sup>-Ringe.

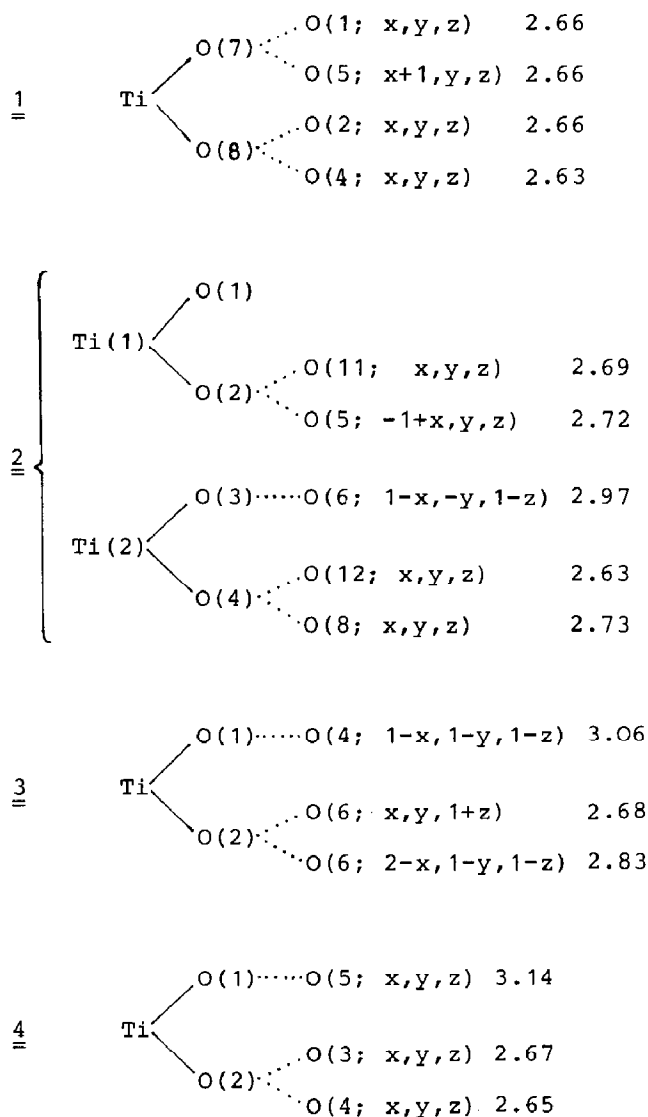


Fig. 3. Enge, als H-Brücken gedeutete Kontakte zwischen den O-Atomen der Komplekationen und benachbarten Akzeptoratomen in 1 bis 4; Werte in Å.

In allen drei Kristallstrukturen treten mehrere enge als H-Brücken zu deutende Kontakte zwischen den OH- und H<sub>2</sub>O-Liganden einerseits und den umgebenden Kristallwassermolekülen und CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen andererseits auf. Diese Kontakte sind schematisch in Fig. 3 dargestellt. Alle H<sub>2</sub>O-Liganden sind an jeweils zwei H-Brücken als Donatoren beteiligt und alle OH-Liganden (mit einer Ausnahme) an je einer vergleichsweise langen H-Brücke (ebenfalls als H-Donatoren). Die Kristallwassermoleküle sind in allen drei Salzen so gelagert, dass sie je zwei O-Atomen von CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen gegenüber als H-Donatoren fungieren und einem (bzw. in 3 zwei) OH- oder H<sub>2</sub>O-Liganden gegenüber als H-Akzeptoren.

Die Trifluormethansulfonatanionen weisen in den drei Salzen die erwartete Geometrie auf; wie in 1 sind die Abstandswerte allerdings teilweise, bedingt durch hohe thermische Schwingungen der Atome, zu kurz. Auf eine Wiedergabe der Werte verzichten wir.

## Experimentelles und Strukturbestimmung

$[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**1**). Eine Lösung von 0.39 g  $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$  (1.0 mmol) in 40 ml wasserhaltigem THF wurde mit einer Lösung von 0.51 g  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  (2.0 mmol) in 10 ml THF versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur im Dunkeln wurde das ausgefallene  $\text{AgCl}$  von der dunkelvioletten Lösung abfiltriert. Die i.V. auf ca. 20 ml eingeeengte Lösung wurde dann mit 20 ml Pentan überschichtet. Innerhalb von 2 Tagen kristallisierte **1** in Form dunkelvioletter kompakter Kristalle aus. Ausbeute: 0.56 g (86%). Gef.: C, 40.43; H, 5.25; S, 9.85.  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Ti}$  (652.51) ber.: C, 40.50; H, 5.25; S, 9.83%. Das Kristallisat enthielt zusätzlich einige nadelförmige violette Kristalle, die unter dem Mikroskop entfernt werden konnten. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass sie eine zweite Modifikation von  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  darstellen. Ihre Kristalldaten sind: trigonal,  $R3c$ ,  $Z = 18$ ,  $a$  29.501(5),  $c$  17.842(3) Å; vorläufiger  $R$ -Index: 0.148.

### $\alpha$ - $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) und $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**)

Beim Abkühlen einer siedenden Lösung von 0.33 g **1** in ca. 20 ml Wasser kristallisiert **3** in Form orangeroter Nadeln aus. Ausbeute: 0.16 g (61%). Lässt man die Lösung nach dem Abtrennen von **2** noch einige Stunden bei 4 °C stehen, so kristallisiert **4** in Form weniger, gut ausgebildeter, orangeroter Plättchen. Geschätzte Ausbeute: < 5%. **2**: Gef.: C, 49.29; H, 6.71.  $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{O}_6\text{STi}$  (520.44) ber.: C, 48.46; H, 6.78%. Von **4**,  $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{O}_7\text{STi}$  haben wir der geringen Substanzmenge wegen

Tabelle 6

Kristalldaten

	$[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ( <b>1</b> )	$\alpha$ - $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>2</b> )	$\beta$ - $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>3</b> )	$[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>4</b> )
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	10.232(1)	10.638(4)	8.672(2)	13.483(4)
$b$ (Å)	18.094(3)	13.057(6)	12.024(2)	10.562(2)
$c$ (Å)	16.143(2)	19.647(3)	12.274(2)	9.626(2)
$\alpha$ (°)	90	111.75(3)	93.96(2)	97.61(2)
$\beta$ (°)	91.03(1)	92.19(2)	98.03(2)	102.57(2)
$\gamma$ (°)	90	90.56(4)	96.00(2)	91.65(2)
$Z$	4	4	2	2
Vol (Å <sup>3</sup> )	2988.2	2532.0	1255.8	1323.8
$D_{\text{gem}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.44	1.36	–	–
$D_{\text{ber}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.450	1.365	1.376	1.351
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	4.5	4.2	4.3	4.0
$\theta_{\text{max}}$ (°)	23	25	22	23
unabh. Refl.	4149	5371	4416	3685
benutzte Refl.	2730	5349	3128	3090
Kriterium	$F_0 > 3\sigma(F_0)$	$F_0 > 2\sigma(F_0)$	$F_0 > 3\sigma(F_0)$	$F_0 > 2\sigma(F_0)$
$R$	0.096	0.073	0.140	0.086
$R_w$ ( $F$ )	0.106	0.084	0.150	0.091
max. Rest- El. Dichte $e/\text{Å}^3$	0.72	0.50	1.27	0.57



keine Elementaranalyse durchgeführt. Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Röntgenanalyse.

$\beta$ -[Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Ti(OH)(H<sub>2</sub>O)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (3)

Eine Lösung von 0.25 g [Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in ca. 30 ml Wasser von 25 °C wurde mit ca. 20 ml CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die CHCl<sub>3</sub>-Phase wurde über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und mit ca. 20 ml Pentan überschichtet. Innerhalb von mehreren Tagen wuchsen dann ein paar Kristalle von 3. (Die geschätzte) Ausbeute liegt unter 5%.

Tabelle 7

Atomparameter von [Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
<i>Komplexkation</i>				
Ti	0.6945(2)	0.5993(1)	0.2803(1)	0.036(1)
O(7)	0.8311(6)	0.6711(3)	0.3345(4)	0.043(4)
O(8)	0.5577(6)	0.6783(3)	0.3097(4)	0.043(4)
C(11)	0.773(1)	0.4897(6)	0.3507(7)	0.054(7)
C(12)	0.652(1)	0.4693(6)	0.3110(7)	0.057(7)
C(13)	0.553(1)	0.5127(6)	0.3460(7)	0.057(7)
C(14)	0.609(1)	0.5581(6)	0.4115(6)	0.050(6)
C(15)	0.746(1)	0.5426(6)	0.4144(7)	0.055(7)
C(11')	0.905(1)	0.4538(7)	0.3398(9)	0.083(9)
C(12')	0.628(2)	0.3997(6)	0.2634(9)	0.09(1)
C(13')	0.403(1)	0.5064(8)	0.3292(9)	0.09(1)
C(14')	0.540(1)	0.6067(7)	0.4718(7)	0.071(8)
C(15')	0.842(1)	0.5719(7)	0.4772(7)	0.068(8)
C(21)	0.744(1)	0.5459(5)	0.1471(6)	0.056(6)
C(22)	0.618(1)	0.5800(6)	0.1429(6)	0.059(7)
C(23)	0.638(1)	0.6572(5)	0.1496(5)	0.048(6)
C(24)	0.770(1)	0.6716(5)	0.1626(5)	0.049(6)
C(25)	0.837(1)	0.6010(6)	0.1637(6)	0.055(6)
C(21')	0.777(2)	0.4687(6)	0.1142(9)	0.10(1)
C(22')	0.489(1)	0.5459(7)	0.1176(7)	0.086(9)
C(23')	0.533(1)	0.7158(7)	0.1344(7)	0.073(8)
C(24')	0.836(1)	0.7451(6)	0.1656(6)	0.073(7)
C(25')	0.982(1)	0.5873(7)	0.1667(8)	0.086(9)
<i>Trifluormethansulfonat-Anionen</i>				
S(1)	0.6891(3)	0.8328(2)	0.4050(2)	0.051(2)
O(1)	0.7465(8)	0.7683(4)	0.4444(4)	0.059(5)
O(2)	0.6403(8)	0.8176(8)	0.3222(5)	0.054(5)
O(3)	0.6064(9)	0.8772(5)	0.4544(6)	0.081(6)
C(1)	0.829(1)	0.8922(7)	0.388(1)	0.08(1)
F(1)	0.9134(8)	0.8608(5)	0.3388(6)	0.105(7)
F(2)	0.7919(9)	0.9537(4)	0.3497(7)	0.12(4)
F(3)	0.889(1)	0.9110(5)	0.4565(6)	0.122(8)
S(2)	0.1821(4)	0.6875(3)	0.3702(3)	0.099(3)
O(4)	0.3077(8)	0.6941(6)	0.3399(7)	0.109(8)
O(5)	0.081(1)	0.7109(8)	0.3258(7)	0.15(1)
O(6)	0.156(1)	0.6084(7)	0.403(1)	0.19(1)
C(2)	0.180(2)	0.736(1)	0.466(1)	0.10(1)
F(4)	0.064(1)	0.7346(7)	0.4992(7)	0.16(1)
F(5)	0.260(1)	0.7095(8)	0.5194(8)	0.18(1)
F(6)	0.209(2)	0.8033(7)	0.4556(9)	0.20(1)

Tabelle 8. Atomparameter von  $\alpha$ -[Cp<sub>2</sub>\*Ti(OH)(H<sub>2</sub>O)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (2)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
<i>Komplekkation 1</i>				
Ti(1)	0.1811(1)	0.2646(1)	0.4559(1)	0.046(1)
O(1)	0.0655(4)	0.3791(4)	0.4788(3)	0.073(3)
O(2)	0.0943(4)	0.1974(3)	0.3489(2)	0.058(2)
C(11)	0.4087(5)	0.2550(6)	0.4440(4)	0.066(4)
C(12)	0.3570(5)	0.2591(5)	0.3801(4)	0.059(4)
C(13)	0.3001(6)	0.3615(6)	0.3957(4)	0.067(4)
C(14)	0.3170(6)	0.4209(5)	0.4717(4)	0.066(4)
C(15)	0.3826(6)	0.3550(6)	0.5028(3)	0.064(4)
C(11')	0.5050(7)	0.1756(8)	0.4525(6)	0.113(7)
C(12')	0.3704(8)	0.1721(8)	0.3031(5)	0.085(5)
C(13')	0.2378(9)	0.4036(9)	0.3404(6)	0.123(7)
C(14')	0.282(1)	0.5412(7)	0.5125(7)	0.123(8)
C(15')	0.438(1)	0.399(1)	0.5816(5)	0.128(8)
C(21)	0.1975(7)	0.1902(8)	0.5512(5)	0.094(5)
C(22)	0.1891(8)	0.0985(7)	0.4829(6)	0.102(6)
C(23)	0.0706(8)	0.0938(6)	0.4251(4)	0.078(5)
C(24)	0.0098(6)	0.1832(8)	0.4967(5)	0.097(6)
C(25)	0.0842(8)	0.2423(6)	0.5576(4)	0.073(4)
C(21')	0.296(1)	0.204(1)	0.6122(8)	0.22(1)
C(22')	0.284(1)	0.001(1)	0.457(1)	0.23(1)
C(23')	0.015(2)	0.003(1)	0.3842(6)	0.16(1)
C(24')	-0.1273(8)	0.207(1)	0.4804(8)	0.19(1)
C(25')	0.048(2)	0.342(1)	0.6227(6)	0.17(1)
<i>Trifluormethansulfonat-Anion 1</i>				
S(1)	0.8090(2)	0.2347(2)	0.2630(1)	0.076(1)
O(5)	0.8865(6)	0.2987(5)	0.3222(3)	0.106(5)
O(6)	0.8629(9)	0.1475(6)	0.2056(4)	0.133(6)
O(7)	0.6983(9)	0.201(1)	0.2858(8)	0.24(1)
C(1)	0.748(1)	0.328(1)	0.2272(6)	0.108(8)
F(1)	0.7000(9)	0.4116(6)	0.2663(4)	0.165(6)
F(2)	0.663(1)	0.2817(9)	0.1746(5)	0.24(1)
F(3)	0.830(2)	0.353(1)	0.191(1)	0.39(2)
<i>Komplekkation 2</i>				
Ti(2)	0.2264(1)	0.2099(1)	0.9430(1)	0.039(0)
O(3)	0.1212(3)	0.0920(3)	0.8830(2)	0.053(2)
O(4)	0.3420(4)	0.1815(3)	0.8541(2)	0.055(2)
C(31)	0.0310(5)	0.3028(5)	0.9437(3)	0.055(3)
C(32)	0.0932(5)	0.3022(5)	0.8822(3)	0.054(3)
C(33)	0.2038(5)	0.3704(5)	0.9082(3)	0.055(3)
C(34)	0.2096(6)	0.4099(5)	0.9848(4)	0.055(3)
C(35)	0.1021(6)	0.3681(5)	1.0068(3)	0.056(3)
C(31')	-0.0941(6)	0.2456(6)	0.9411(5)	0.072(4)
C(32')	0.0526(6)	0.2477(6)	0.8028(4)	0.073(4)
C(33')	0.2913(7)	0.4035(6)	0.8610(5)	0.090(5)
C(34')	0.3025(8)	0.5016(6)	1.0346(5)	0.083(5)
C(35')	0.0513(7)	0.4122(6)	1.0847(4)	0.074(5)
C(41)	0.3383(5)	0.2481(5)	1.0620(3)	0.050(3)
C(42)	0.2430(5)	0.1681(5)	1.0521(3)	0.058(3)
C(43)	0.2770(6)	0.0723(5)	0.9944(3)	0.060(4)
C(44)	0.3865(6)	0.0943(5)	0.9649(3)	0.054(3)
C(45)	0.4238(5)	0.2069(5)	1.0070(3)	0.048(3)
C(41')	0.3582(8)	0.3518(7)	1.1322(4)	0.078(5)
C(42')	0.1379(8)	0.1718(9)	1.1042(5)	0.105(6)
C(43')	0.2134(8)	-0.0416(6)	0.9719(5)	0.095(6)
C(44')	0.4575(8)	0.0130(6)	0.9036(4)	0.078(5)

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
<i>Komplexkation 2</i>				
C(45')	0.5425(6)	0.2661(7)	0.9999(4)	0.075(4)
<i>Trifluormethansulfonat-Anion 2</i>				
S(2)	0.6220(1)	0.1917(1)	0.7570(1)	0.057(1)
O(8)	0.5746(5)	0.2461(5)	0.8293(3)	0.086(4)
O(9)	0.7393(5)	0.1416(5)	0.7549(3)	0.095(4)
O(10)	0.5302(5)	0.1284(5)	0.7020(3)	0.078(3)
C(1)	0.6583(7)	0.3056(6)	0.7286(4)	0.072(5)
F(1)	0.7531(5)	0.3696(4)	0.7717(3)	0.106(4)
F(2)	0.6906(7)	0.2725(5)	0.6613(3)	0.122(4)
F(3)	0.5613(6)	0.3707(5)	0.7358(3)	0.126(4)
<i>Kristallwasser</i>				
O(11)	0.1073(5)	0.0223(4)	0.2229(3)	0.073(3)
O(12)	0.3028(5)	0.0265(5)	0.7234(3)	0.081(3)

Tabelle 9. Atomparameter von  $\beta$ -[Cp<sub>2</sub>\*Ti(OH)(H<sub>2</sub>O)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (3)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
<i>Komplexkation</i>				
Ti	0.9132(2)	0.7112(1)	0.7598(2)	0.030(1)
O(1)	0.7098(8)	0.6446(6)	0.7609(7)	0.052(5)
O(2)	0.9979(9)	0.6201(6)	0.8917(7)	0.049(5)
C(11)	1.091(1)	0.7194(9)	0.623(1)	0.045(6)
C(12)	1.119(1)	0.6288(9)	0.6815(9)	0.036(6)
C(13)	0.980(1)	0.5494(9)	0.661(1)	0.043(6)
C(14)	0.871(1)	0.594(1)	0.5883(9)	0.042(6)
C(15)	0.932(1)	0.7000(9)	0.5662(9)	0.040(6)
C(11')	1.224(2)	0.808(1)	0.598(1)	0.067(9)
C(12')	1.277(1)	0.614(1)	0.751(1)	0.058(8)
C(13')	0.960(2)	0.432(1)	0.701(1)	0.059(8)
C(14')	0.711(1)	0.532(1)	0.535(1)	0.065(9)
C(15')	0.856(2)	0.769(1)	0.476(1)	0.065(9)
C(21)	1.047(1)	0.8862(9)	0.851(1)	0.041(6)
C(22)	0.954(1)	0.9137(9)	0.760(1)	0.043(6)
C(23)	0.796(1)	0.8832(9)	0.774(1)	0.046(7)
C(24)	0.794(1)	0.8431(9)	0.876(1)	0.044(6)
C(25)	0.953(1)	0.8443(8)	0.928(1)	0.039(6)
C(21')	1.228(2)	0.913(1)	0.883(1)	0.070(9)
C(22')	1.002(2)	0.993(1)	0.673(1)	0.08(1)
C(23')	0.649(2)	0.899(1)	0.689(1)	0.07(1)
C(24')	0.645(2)	0.806(1)	0.926(1)	0.08(1)
C(25')	1.004(2)	0.820(1)	1.044(1)	0.066(9)
<i>Trifluormethansulfonat-Anion</i>				
S	0.4970(4)	0.6570(3)	0.1895(3)	0.054(2)
O(3)	0.661(1)	0.6723(8)	0.174(1)	0.084(7)
O(4)	0.462(1)	0.5931(9)	0.278(1)	0.095(8)
O(5)	0.395(1)	0.635(1)	0.089(1)	0.090(8)
C(1)	0.460(1)	0.798(1)	0.229(1)	0.056(8)
F(1)	0.314(1)	0.7979(8)	0.255(1)	0.104(7)
F(2)	0.550(1)	0.8413(9)	0.320(1)	0.114(8)
F(3)	0.474(1)	0.8671(8)	0.156(1)	0.111(8)
<i>Kristallwasser</i>				
O(6)	0.8059(9)	0.5383(7)	0.0272(7)	0.054(5)

*Röntgenkristallographie.* Alle Röntgenmessungen erfolgten bei  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  mit Graphit-monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  0.71069 Å) auf einem Philips PW1100-Einkristalldiffraktometer. Der Kristall von **1** konnte ohne Schutzvorkehrungen vermessen werden. Der Kristall von **2** war sicherheitshalber mit Klarlack überzogen worden. Die Kristalle von **3** und **4** waren in Glaskapillaren eingeschlossen. Die Kristalldaten sind in Tab. 6 aufgeführt. Die Intensitätsdaten wurden im  $\theta/2\theta$ -Modus gemessen. Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht. Die Strukturen liessen sich mittels der Pattersonmethode lösen. In **2** und **4** war die Mehrzahl der H-Atome in  $\Delta F$ -Synthesen lokalisierbar; bei den Rechnungen wurden sie jedoch ausser acht gelassen. In **1** und **3** liessen sich die H-Atome nicht

Tabelle 10

Atomparameter von  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
<i>Komplexkation</i>				
Ti	0.2409(1)	0.2815(1)	0.0671(1)	0.039(1)
O(1)	0.2110(4)	0.4258(4)	0.1794(6)	0.059(3)
O(2)	0.3467(3)	0.2346(4)	0.2438(5)	0.050(3)
C(11)	0.3857(5)	0.4052(6)	0.0429(7)	0.047(4)
C(12)	0.3005(5)	0.4448(6)	-0.0517(7)	0.047(4)
C(13)	0.2610(5)	0.3429(7)	-0.1608(8)	0.053(4)
C(14)	0.3245(5)	0.2398(7)	-0.1362(8)	0.053(4)
C(15)	0.4007(5)	0.2775(7)	-0.0120(8)	0.051(4)
C(11')	0.4532(6)	0.4868(8)	0.1732(8)	0.059(5)
C(12')	0.2608(6)	0.5802(7)	-0.0455(9)	0.068(5)
C(13')	0.1825(7)	0.356(1)	-0.2973(9)	0.081(6)
C(14')	0.3278(8)	0.1212(9)	-0.0243(1)	0.090(7)
C(15')	0.4914(6)	0.2014(8)	0.046(1)	0.071(5)
C(21)	0.1141(6)	0.1213(7)	-0.0761(9)	0.057(5)
C(22)	0.0624(5)	0.2236(7)	-0.0162(9)	0.054(5)
C(23)	0.0806(5)	0.2252(7)	0.1361(9)	0.057(5)
C(24)	0.1454(5)	0.1291(7)	0.170(1)	0.062(5)
C(25)	0.1693(6)	0.0658(7)	0.041(1)	0.059(5)
C(21')	0.0891(7)	0.0591(9)	-0.231(1)	0.082(6)
C(22')	-0.0109(6)	0.3077(9)	-0.102(1)	0.078(6)
C(23')	0.0336(6)	0.3130(9)	0.237(1)	0.082(6)
C(24')	0.1807(7)	0.094(1)	0.321(1)	0.092(7)
C(25')	0.2309(7)	-0.0525(7)	0.033(1)	0.086(7)
<i>Trifluormethansulfonat-Anion</i>				
S(1)	0.3254(2)	0.7433(2)	0.4493(2)	0.059(1)
O(5)	0.2799(5)	0.7132(6)	0.3013(6)	0.084(4)
O(6)	0.3891(5)	0.6504(6)	0.5101(8)	0.095(5)
O(7)	0.3671(5)	0.8722(5)	0.4912(7)	0.084(4)
C(1)	0.2182(8)	0.7416(8)	0.532(1)	0.077(6)
F(1)	0.1539(4)	0.8256(6)	0.4900(7)	0.117(5)
F(2)	0.1698(6)	0.6276(6)	0.5028(9)	0.142(6)
F(3)	0.2475(6)	0.7676(7)	0.6732(7)	0.144(6)
<i>Kristallwasser</i>				
O(3)	0.4461(4)	0.0293(6)	0.3150(7)	0.084(4)
O(4)	0.3886(5)	0.3774(6)	0.5002(7)	0.085(4)

lokalisieren. Benutztes Programmsystem und benutzte Formfaktoren für Neutralatome wie in [12]. Die Atomparameter werden in den Tabellen 7 bis 10 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52804, angefordert werden.

## Dank

Diese Untersuchung wurde durch das Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogrammes "Strukturforschung" sowie den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Hierfür danken wir.

## Literatur

- 1 G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1011.
- 2 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281.
- 3 K. Döppert, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) C3.
- 4 J.H. Toney und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 947.
- 5 K. Döppert, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 351.
- 6 U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 297.
- 7 H.-P. Klein und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 476 (1981) 62.
- 8 U. Thewalt und B. Keibel, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 59.
- 9 U. Thewalt und G. Schleussner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 559.
- 10 U. Thewalt und W. Lasser, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 341.
- 11 R. Bortolin, V. Patel, I. Munday, N.J. Taylor und A.J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 456.
- 12 B. Honold und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 291.
- 13 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 249.