

Cp₂Ti^{IV} und Cp₂Zr^{IV}-Komplexe mit Pyrazintetracarboxylat-Liganden

Thomas Güthner und Ulf Thewalt *

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11,
 D-7900 Ulm (B.R.D.)*

(Eingegangen den 6. Februar 1989)

Abstract

The reaction of titanocene dichloride with tetrasodium pyrazinetetracarboxylate in the two-phase system of water/CHCl₃ gives the tetranuclear complex [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)TiCp₂]₂ (**4'**) which can be isolated as the hydrate [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)TiCp₂]₂ · 12H₂O (**3**) or the crystalline solvate [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)TiCp₂]₂ · 2H₂O · 2CHCl₃ · 3CH₃NO₂ (**4**) from an appropriate mixture of solvents. Two of the titanium atoms in **4'** are penta-coordinate (Cp₂TiO₂N arrangement) and the other two are tetra-coordinate (Cp₂TiO₂ arrangement). The pyrazinetetracarboxylate (4 –) anions act as (3 + 1 + 1)-dentate ligands. The heterometallic complex [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)ZrCp₂]₂ (**10'**) which crystallizes as the solvate [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)ZrCp₂]₂ · CH₃NO₂ · 6CHCl₃ (**10**) is isostructural with **4'**. The reaction of equimolar amounts of Cp₂TiCl₂ and Cp₂ZrCl₂ with tetrasodium pyrazinetetracarboxylate gives **10**. The Zr atoms in **10'** occupy the penta-coordinate positions whereas the Ti atoms occupy the tetra-coordinate positions. **4** reacts with aqueous hydrochloric acid to give the penta-coordinate mononuclear complex Cp₂Ti(C₈H₂N₂O₈) (**11'**) which crystallizes as the solvate Cp₂Ti(C₈H₂N₂O₈) · 2H₂O · CH₃NO₂ (**11**). The crystal structures of **4**, **10**, and **11** have been determined by X-ray diffraction.

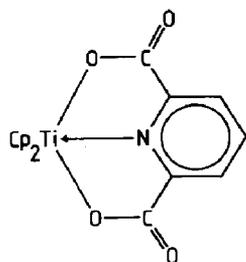
Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Titanocendichlorid mit Tetranatriumpyrazintetracarboxylat im Zweiphasensystem H₂O/CHCl₃ entsteht der Vierkernkomplex [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)TiCp₂]₂ (**4'**), der als Hydrat [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)TiCp₂]₂ · 12H₂O (**3**) und als kristallines Solvat [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)TiCp₂]₂ · 2H₂O · 2CHCl₃ · 3CH₃NO₂ (**4**) aus einem geeigneten Lösungsmittelgemisch isoliert werden kann. Zwei Titanatome in **4'** sind fünffach koordiniert (Cp₂TiO₂N-Anordnung). Die beiden anderen Ti-Atome sind vierfach koordiniert (Cp₂TiO₂-Anordnung). Die Pyrazintetracarboxylat (4 –) Anionen fungieren als (3 + 1 + 1)-zählige Liganden. Der heterometallische Komplex [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)ZrCp₂]₂ (**10'**), der als Solvat [Cp₂Ti(C₈N₂O₈)ZrCp₂]₂ ·

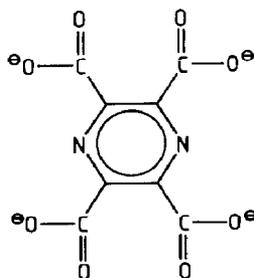
$\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot 6\text{CHCl}_3$ (**10**) kristallisiert, ist isostrukturell mit **4'**. **10** bildet sich bei der Reaktion von äquimolaren Anteilen von Cp_2TiCl_2 und Cp_2ZrCl_2 mit Tetranatriumpyrazintetracarboxylat. Die Zr-Atome in **10'** sind fünffach, die Ti-Atome vierfach koordiniert. **4** reagiert mit wässriger Salzsäure unter Bildung des fünffach koordinierten Einkernkomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8)$ (**11'**), der als Solvat $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**11**) kristallisiert. Die Strukturen von **4**, **10** und **11** wurden durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt.

Einführung

Das von Leik et al. vor kurzem dargestellte Titanocendipicolinat (**1**) [1] ist bisher der einzige bezüglich seiner Struktur gesicherte $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplex mit der Koordinationszahl fünf- und gekoppelt damit, mit einer 18-Elektronenkonfiguration. Der Dipicolinatligand ermöglicht diese Koordinationszahl offenbar durch seine "massgeschneiderte" Geometrie. Üblich ist für $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplexe eine Koordinationszahl von vier. Bei $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Komplexen andererseits ist die Koordinationszahl fünf nicht selten [2]. Das unterschiedliche Koordinationsverhalten von Ti und Zr in diesen Komplexen kann zwanglos mittels der unterschiedlich grossen Kovalenzradien gedeutet werden [3]. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen oligo- und polymerer Metallocen(dicarboxylate) interessierte uns die Frage nach der Darstellbarkeit und Strukturchemie von Ti- und Zr-Komplexen, welche Pyrazintetracarboxylatliganden (**2**) enthalten.



(1)



(2)

Ergebnisse und Diskussion



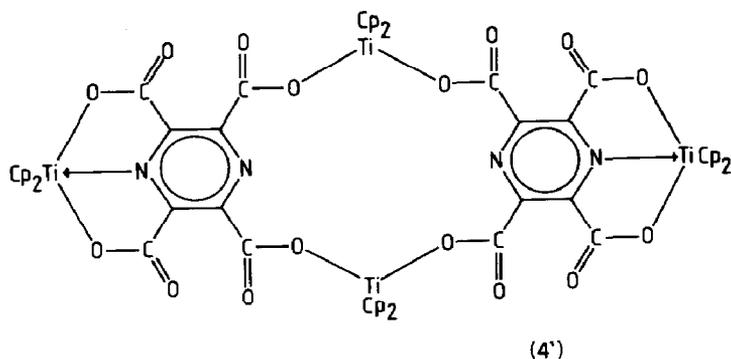
Bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit dem Tetranatriumsalz der Pyrazintetracarbonsäure entsteht ein orangegelbes, in den gängigen Lösungsmitteln unlösliches Produkt, dem in Übereinstimmung mit einer Elementaranalyse die Formel $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden kann (**3**). Für einen tetrameren Charakter sprechen die unten beschriebenen Befunde. Die Umsetzung wird so durchgeführt, dass unter heftigem Rühren eine Lösung von Cp_2TiCl_2 in CHCl_3 mit einer Lösung des organischen Salzes in Wasser zusammengegeben wird. Das Produkt ist luftstabil und nach Aussage seines Röntgen-Pulverspektrums *kristallin*. Die Ausbeute liegt bei 85%.

Tabelle 1

Die wichtigeren Abstände (Å) und Winkel (°) in 4', 10' und 11' ^a

	4'	10'	11'
Ti(1)–O(1)	2.17(1)		2.156(3)
Ti(1)–O(7)	2.16(1)		2.146(3)
Ti(1)–N(1)	2.20(1)		2.244(4)
Ti(1)–Z(11)	2.07		2.066
Ti(1)–Z(15)	2.06		2.070
Zr(1)–O(1)		2.17(1)	
Zr(1)–O(7)		2.20(1)	
Zr(1)–N(1)		2.33(1)	
Zr(1)–Z(11)		2.20	
Zr(1)–Z(15)		2.21	
Ti(2)–O(3)	1.96(1)	1.97(1)	
Ti(2)–Z(21)	2.03	2.04	
Ti(2)–Z(25)	2.05	2.07	
Ti(3)–O(5)	1.96(1)	1.94(1)	
Ti(3)–Z(31)	2.04	2.05	
Ti(3)–Z(35)	2.02	2.00	
O(1)–C(1)	1.30(2)	1.27(2)	1.258(6)
O(2)–C(1)	1.23(2)	1.22(2)	1.246(6)
O(3)–C(2)	1.32(2)	1.26(2)	1.307(6)
O(4)–C(2)	1.20(2)	1.23(2)	1.200(6)
O(5)–C(3)	1.25(2)	1.28(2)	1.303(6)
O(6)–C(3)	1.21(2)	1.23(2)	1.192(6)
O(7)–C(4)	1.26(2)	1.29(2)	1.273(6)
O(8)–C(4)	1.25(2)	1.22(2)	1.228(6)
C(1)–C(5)	1.46(2)	1.51(2)	1.513(6)
C(2)–C(6)	1.50(2)	1.53(2)	1.519(7)
C(3)–C(7)	1.51(2)	1.53(2)	1.509(7)
C(4)–C(8)	1.51(2)	1.51(2)	1.492(6)
C(5)–C(6)	1.44(2)	1.36(2)	1.410(6)
C(7)–C(8)	1.40(2)	1.38(2)	1.389(6)
C(5)–N(1)	1.33(2)	1.34(2)	1.337(5)
C(8)–N(1)	1.33(2)	1.32(2)	1.328(6)
C(6)–N(2)	1.33(2)	1.33(2)	1.339(6)
C(7)–N(2)	1.33(2)	1.34(2)	1.330(6)
O(1)–Ti(1)–O(7)	139.2(4)		138.7(1)
O(1)–Ti(1)–N(1)	68.9(4)		68.5(1)
O(7)–Ti(1)–N(1)	70.4(4)		70.2(1)
Z(11)–Ti(1)–Z(15)	132.2		131.6
O(1)–Zr(1)–O(7)		134.6(4)	
O(1)–Zr(1)–N(1)		67.1(4)	
O(7)–Zr(1)–N(1)		67.5(4)	
Z(11)–Zr(1)–Z(15)		130.4	
O(3)–Ti(2)–O(3)	90.2(5)	90.2(4)	
Z(21)–Ti(2)–Z(25)	136.5	134.4	
O(5)–Ti(3)–O(5)	92.1(5)	94.4(4)	
Z(31)–Ti(3)–Z(35)	134.2	131.5	
Ti(1)–O(1)–C(1)	124(1)		126.1(3)
Ti(1)–O(7)–C(4)	123(1)		124.4(3)
Zr(1)–O(1)–C(1)		128.6(9)	
Zr(1)–O(7)–C(4)		126.3(9)	
Ti(2)–O(3)–C(2)	138(1)	142.1(9)	
Ti(3)–O(5)–C(3)	143(1)	142.9(9)	
O(1)–C(1)–O(2)	125(1)	126(1)	123.9(4)
O(3)–C(2)–O(4)	129(1)	127(1)	121.5(5)
O(5)–C(3)–O(6)	128(1)	127(1)	126.7(5)
O(7)–C(4)–O(8)	114(1)	125(1)	113.3(4)

^a Mit Z(n) ist das Zentrum des C₅H₅-Ringes bezeichnet, der C(n) enthält.

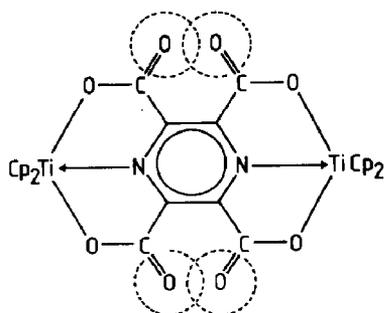


Überraschend war die Zufallsbeobachtung, dass sich in wasserhaltigem Chloroform suspendiertes **3** beim Zusatz von Nitromethan doch auflöst. Aus einer solchen Lösung konnten durch Übersichten mit Hexan/Ether Kristalle von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{TiCp}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{NO}_2$ (**4**) gewonnen werden.

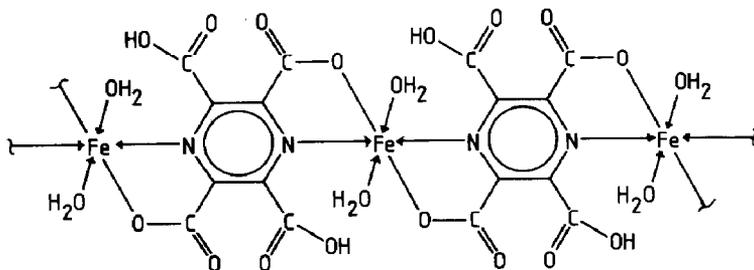
Eine Röntgenstrukturbestimmung ergab, dass das in **4** vorliegende $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{TiCp}_2]_2$ -Molekül (**4'**) sowohl vier- als auch fünffach koordinierte Ti-Atome enthält. Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Werte weisen relativ grosse Fehler auf. Dies hängt mit der Fehlordnung eines Teils der im Kristall eingebauten Lösungsmittelmoleküle zusammen. **4'** besitzt *mm*2-Symmetrie. Im Kristall "ausgenutzt" wird allerdings nur die durch Ti(2) und Ti(3) verlaufende Spiegelebene; s. Fig. 1. Die Koordinationsgeometrie der fünffach koordinierten Ti-Atome in **4'** gleicht derjenigen in **1**. Die fünffach koordinierten Ti-Atome weisen eine 18-Elektronenkonfiguration auf. Die übrigen Ti-Atome in **4'** besitzen die für $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Carboxylate übliche Koordinationsgeometrie mit einer 16-Elektronenkonfiguration. Warum fungiert eine Pyrazintetracarboxylatgruppe nur einem Ti-Atom gegenüber als dreizähliger Ligand? Eine Betrachtung am Modell zeigt, dass die engen Kontakte zwischen den nicht-koordinierenden O-Atomen in dem (hypothetischen) Komplex **5** zu beträchtlichen Spannungen führen würde – bedingt durch die erzwungene Coplanarität aller vier Carboxylatgruppen und des Pyrazinringes. Unter Benutzung der Strukturparameter von **1** [1] ergibt sich für den $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand in **5** ein Wert von ca. 2.3 Å.

In **4'** wird das sterische "overcrowding" dadurch vermieden, dass zwei der vier Carboxylatgruppen annähernd senkrecht zur Ebene des Pyrazinringes stehen (79° für die C(2) und 81° für die C(3) enthaltende Gruppe). Die sattelartige Konformation des Moleküls (s. Fig. 1) ist eine Folge hiervon.

Der bisher einzige weitere Metallkomplex mit Pyrazintetracarboxylatoliganden, dessen Struktur bekannt ist, ist der polymer gebaute Eisen(II)-Komplex **6** [4]. In **6** sind die beiden COOH-Gruppen um etwa 90° aus der C_4N_2 -Ringebene herausgedreht. Anders als in **4'** fungiert die Pyrazintetracarboxylatgruppe in **6** als bis(zweizähliger) Ligand. Dass sie nicht als dreizähliger Ligand gebunden ist, ist sicherlich dadurch bedingt, dass der mit einer solchen Koordination verknüpfte O-Metall-O-Winkel von ca. 139° (wie er in **4'** angetroffen wird) zu stark von dem 180° -Winkel abweichen würde, der zur vom Fe^{II} -Zentralkation angestrebten Oktaedergeometrie gehört.



(5)



(6)

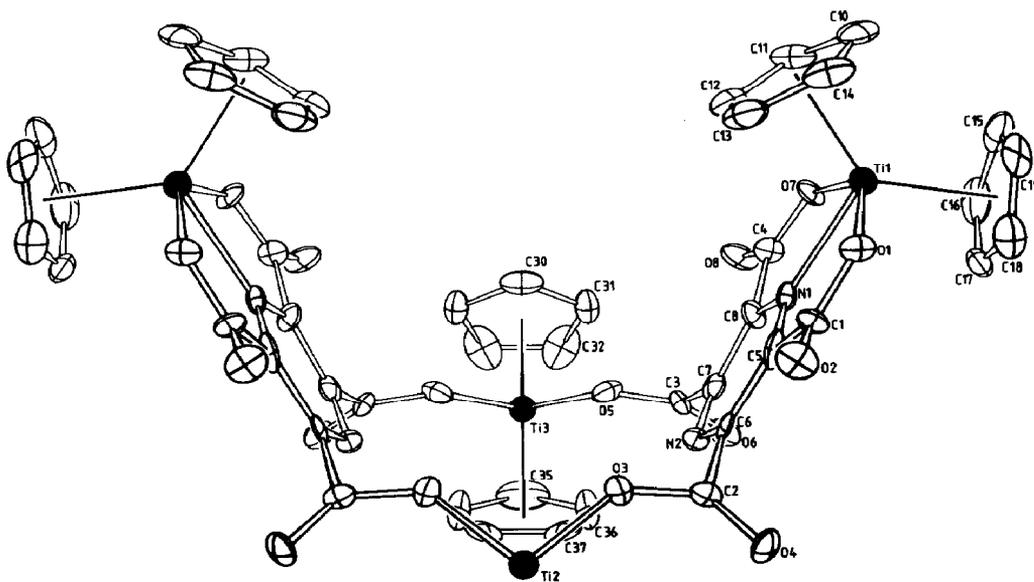
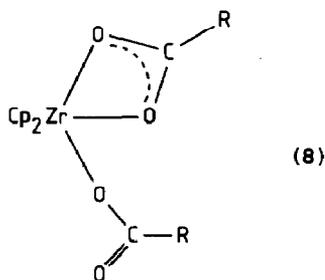


Fig. 1. Struktur des $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{TiCp}_2]_2$ -Moleküls ($4'$) in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{TiCp}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{NO}_2$ (Verbindung 4). Der Übersichtlichkeit halber sind die Cp-Gruppen an Ti(2) weggelassen.

Wie ein Blick auf Fig. 1 zeigt, stellt das Molekül **4'** eine "Tasche" dar, die Raum für den Einschluss eines Gastmoleküls bietet. Die Molekülabbmessungen von Nitromethan sind offenbar gerade so, dass eine Einlagerung in die "Tasche" erfolgen kann. Differenz-Fouriersynthesen, gerechnet ohne Berücksichtigung des "Tascheninhalts", zeigen allerdings, dass das eingeschlossene CH_3NO_2 -Molekül fehlgeordnet ist. Auch mit überlagerten, partiell besetzten CH_3NO_2 -Molekülen liess sich keine vollständige Interpretation der Elektronendichte erreichen. Wir haben schliesslich zur groben Interpretation ein CH_3NO_2 -Molekül mit fixierten Koordinaten und Temperaturfaktoren bei den F_c -Rechnungen benutzt. Der hier realisierte Typ einer Wirt-Gast-Beziehung – ein organisches Molekül eingelagert in einem metallorganischen Molekül – ist nicht häufig. Weitere Beispiele stellen die Systeme $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2)]_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2)]_4/\text{Dioxan}$ dar [5]. Sicherlich hängt der oben erwähnte Einfluss von Nitromethan auf das Lösungsverhalten von **3** mit der Ausbildung des molekularen Wirt-Gast-Komplexes zusammen. Die übrigen in der asymmetrischen Einheit von **4** vorkommenden Solvatmoleküle ($2\text{H}_2\text{O}$, 2CHCl_3 , $2\text{CH}_3\text{NO}_2$) befinden sich *zwischen* benachbarten metallorganischen Molekülen. Auch diese Solvatmoleküle sind weitgehend fehlgeordnet.

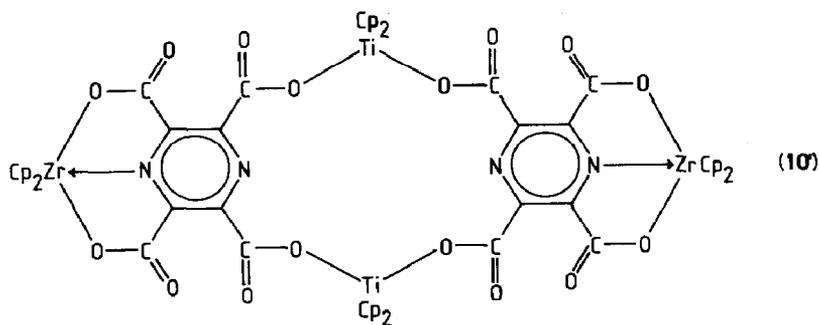
Zur Nicht-Existenz eines zu **4'** analogen $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8]_2$ -Moleküls

Bereits bei Versuchen, den zu **3** analogen Zirkoniumkomplex auf einem gleichartigen Weg wie oben darzustellen, erhielten wir unter Verlust von Cp-Gruppen (Geruch!) ein hellorangefarbenes, unlösliches Produkt (**7**). Das Produkt ist nicht kristallin, wie sich aus dem Röntgenpulverdiagramm ergibt. Warum entsteht kein zu **4'** analoger Vierkernkomplex? Die folgende Antwort erscheint uns plausibel: Ein Zr-Atom kann zwar das fünffach-koordinierte Ti-Atom mit der $\text{Cp}_2\text{TiO}_2\text{N}$ -Umgebung vertreten, nicht jedoch das vierfach-koordinierte Ti-Atom in der Cp_2TiO_2 -Umgebung; denn wie mehrfach belegt ist, bindet das Zr-Atom in $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Carboxylatkomplexen *drei* O-Atome an sich, entsprechend der Anordnung **8** [2]. Wenn diese Anordnung auch hier realisiert wäre, müsste der Zentralring des Komplexes zwangsläufig eine andere Struktur als der Zentralring in **4'** aufweisen – wenn überhaupt ein Zentralring existiert.



$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{ZrCp}_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot 6\text{CHCl}_3$ (**10**)

Wir erwarteten – und die Erwartung bestätigte sich – dass bei der Umsetzung von Tetranatrium-pyrazintetracarboxylat mit einem 1:1-Gemisch von Cp_2TiCl_2 und Cp_2ZrCl_2 ein mit **4'** isostrukturelles Molekül (**10'**) entsteht, bei dem Zr die fünffach koordinierten und Ti die vierfach koordinierten Positionen einnimmt.



Das im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{Wasser}$ zunächst erhaltene orangefarbene, pulverförmige Produkt (9) ist, wie sein Röntgenpulverdiagramm zeigt, kristallin, aber nicht isomorph mit 3. Das Produkt kann in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ gelöst werden. Aus der Lösung lassen sich nach Zusatz von Hexan/Ether Kristalle des Solvats $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{ZrCp}_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot 6\text{CHCl}_3$ (10) erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse an diesen Kristallen ergibt die in Fig. 2 dargestellte Struktur für das $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{ZrCp}_2]_2$ -Molekül (10'). Es stimmt innerhalb enger Grenzen bezüglich seiner Abmessungen mit 4' überein, besitzt kristallographische Spiegelsymmetrie (mit m durch die Ti-Atome verlaufend; s. Tabelle 1) und schliesst wie 4' ein Nitromethanmolekül ein. Das Nitromethanmolekül weist zwar Fehlordnung auf – aber in geringerem Masse als das Nitromethanmolekül in 4. Die Chloroformmoleküle sind zwischen den metallorganischen Molekülen eingelagert und weisen

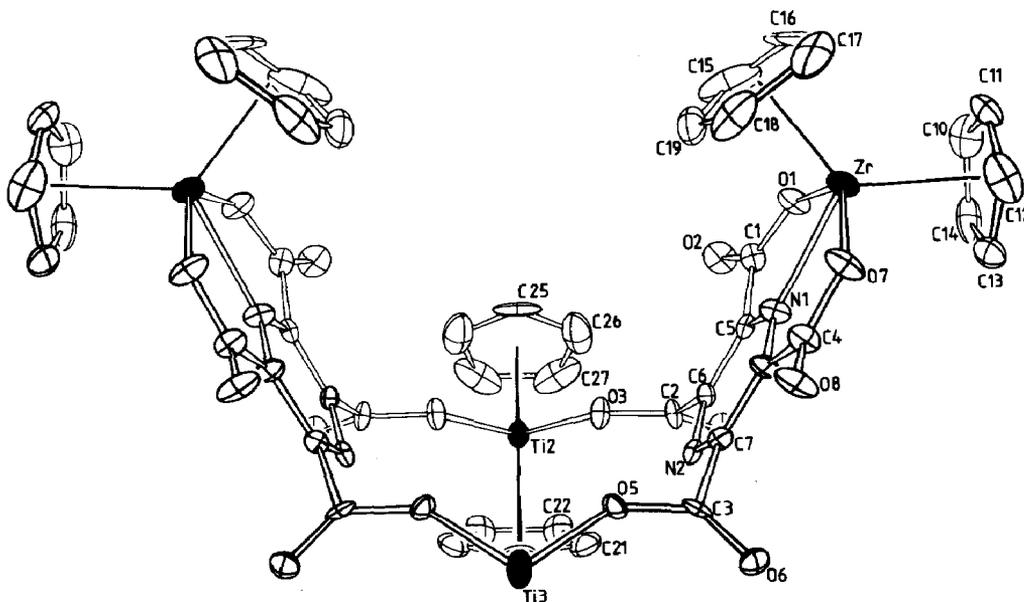
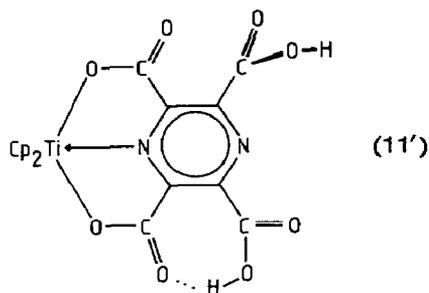


Fig. 2. Struktur des $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{ZrCp}_2]_2$ -Moleküle (10') in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{ZrCp}_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot 6\text{CHCl}_3$ (Verbindung 10). Der Übersichtlichkeit halber sind die Cp-Gruppen an Ti(3) weggelassen.

ebenfalls Fehlordnung auf. Unseres Wissens ist **10'** die erste Verbindung, deren Moleküle sowohl Cp_2Ti - als auch Cp_2Zr -Baugruppen an definierten Plätzen enthalten. Dass Ti- und Zr-Atome nicht etwa statistisch auf die verschiedenen Positionen verteilt sind, ergibt sich daraus, dass bei den anderen denkbaren Interpretationen der Metallatomverteilung unsinnige Temperaturfaktoren bei den Strukturverfeinerungsrechnungen und beträchtlich erhöhte *R*-Indizes resultieren.

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**11**)

Der fünffach koordinierte Komplex **1** wird als recht stabil gegen einen Ligandenaustausch beschrieben [1]. Es überrascht daher nicht, dass bei der Umsetzung von **3**, gelöst in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$, mit verdünnter Salzsäure der **1** entsprechende Teil der Verbindung erhalten bleibt, während die Ti-O-Bindungen der vierfach koordinierten Ti-Atome gespalten werden. Die Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**11**) kann mit hoher Ausbeute isoliert werden. Das $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8)$ -Molekül (**11'**) wird von verdünnter Natronlauge nur langsam zersetzt, wobei C_5H_6 freigesetzt wird (Geruch).



Sich aus einer Röntgenstrukturanalyse ergebende Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Figur 3 zeigt die Molekülstruktur. Die im Kristall eingebauten Lösungsmittelmoleküle sind erfreulicherweise nicht fehlgeordnet.

Die eine nicht-komplexierte COOH-Gruppe steht annähernd senkrecht zur Sechsringebene, die andere liegt annähernd in ihr. Stabilisierend für die gefundene

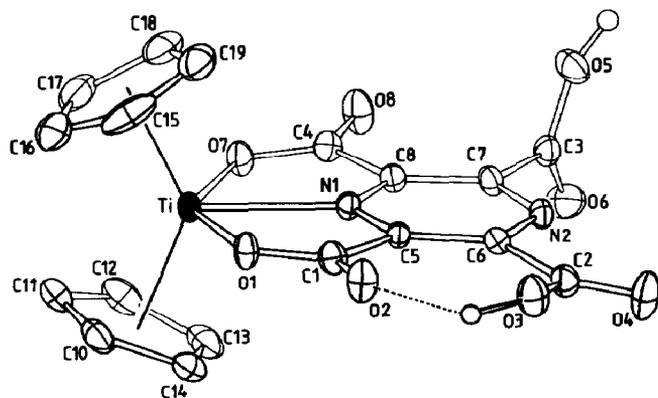
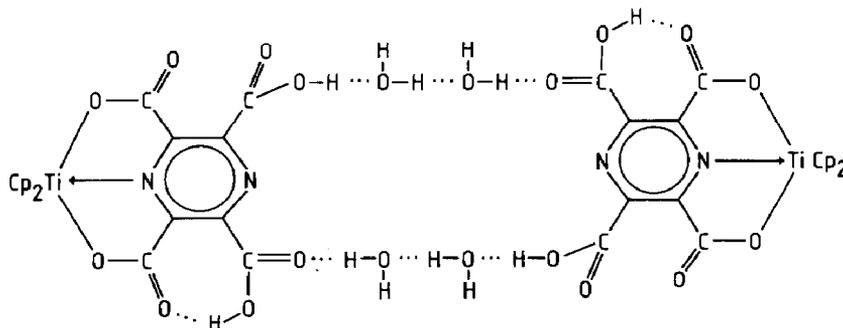


Fig. 3. Struktur des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8)$ -Moleküls (**11'**) in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ (Verbindung **11**).

Anordnung ist offenbar die Ausbildung einer H-Brücke zwischen O(2) und O(3). Das Brücken-H-Atom konnte an der erwarteten Stelle lokalisiert werden. Je zwei Moleküle **11'** und vier Kristallwassermoleküle sind durch H-Brücken zu zentrosymmetrischen Struktureinheiten entsprechend der nachfolgenden Skizze zusammengebunden. Das Nitromethanmolekül weist keine bemerkenswert engen Kontakte zu umgebenden anderen Moleküle auf.



Experimentelles und Strukturbestimmungen

Die Ausgangsverbindung Pyrazintetracarbonsäure wurde durch Oxidation von Tetramethylpyrazin (Fluka) mit KMnO_4 dargestellt. Cp_2TiCl_2 (Ventron) und Cp_2ZrCl_2 (Fluka) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{TiCp}_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Eine Lösung von 498 mg (2 mmol) Cp_2TiCl_2 in 100 ml Chloroform wurde mit einer Lösung von 344 mg (1 mmol) Tetranatriumpyrazintetracarboxylat in 50 ml Wasser 15 min heftig gerührt. Ausgefallenes **3** wurde abgetrennt, mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und im Exsiccator über CaCl_2 getrocknet. Orange-farbenes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 600 mg (85%). Gef.: C, 46.4; H, 3.9; N, 3.9. $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Ti}_4$ (1432.2) ber.: C, 46.9; H, 4.5; N, 3.9%. IR-Spektrum (KBr, cm^{-1}): 3120s, 1655vs, 1440sh, 1420s, 1400sh, 1350sh, 1315s, 1290sh, 1210m, 1165s, 1130w, 1015m, 835vs, 640w, 575w.

Darstellung von Kristallen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{TiCp}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{NO}_2$ (**4**)

Eine Lösung von 20 mg **3** in 10 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ (1/1 v/v) wurde vorsichtig mit Hexan/Ether (1/1 v/v) überschichtet. Beim Ineinanderdiffundieren der Lösungsmittelgemische bei 4°C kristallisierte **4** mit einer geschätzten Ausbeute von 40%. Daneben schieden sich flockige Hydrolyseprodukte ab. Kristalle von **4** liessen sich unter dem Mikroskop aus dem Gemisch trennen. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse. An der Luft verwittern die Kristalle rasch unter Abgabe ihres Kristalllösungsmittels.

Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8)\text{ZrCp}_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**9**)

Eine Lösung von 249 mg (1 mmol) Cp_2TiCl_2 und 292 mg (1 mmol) Cp_2ZrCl_2 in 100 ml Chloroform wurde mit einer Lösung von 344 mg (1 mmol) Tetranatriumpyrazintetracarboxylat in 50 ml Wasser gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abgetrennt, mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute: 450 mg (60%). Orangegelbes, luftstabiles Pulver. Gef.: C, 44.8; H, 3.5; N, 3.7. $C_{56}H_{64}N_4O_{28}Ti_2Zr_2$ (1520.8) ber.: C, 44.3; H, 4.2; N, 3.7%. IR-Spektrum (KBr, cm^{-1}): 3110s, 1665vs, 1435sh, 1410s, 1380sh, 1340sh, 1305s, 1275sh, 1200m, 1155s, 1125w, 1015m, 870sh, 820vs, 750w, 640m, 565w.

Darstellung von Kristallen von $[Cp_2Ti(C_8N_2O_8)ZrCp_2]_2 \cdot CH_3NO_2 \cdot 6CHCl_3$ (10)

Die Darstellung erfolgte aus 9, analog zur Darstellung von 4 aus 3. Orangerote Rhomben, die an der Luft innerhalb weniger Sekunden unter Angabe von Chloroform zerfallen.

Darstellung von $[Cp_2Ti(C_8H_2N_2O_8)] \cdot 2H_2O \cdot CH_3NO_2$ (11)

Eine Lösung von 20 mg 3 in 10 ml $CHCl_3/CH_3NO_2$ wurde mit 1 ml 0.5 molarer Salzsäure überschichtet. Bei 4°C wuchsen innerhalb einiger Tage an der Phasengrenzfläche feine, blassgelbe Blättchen von 11, die an der Luft einige Stunden haltbar sind. Ausbeute: 14 mg (90%). Die Elementaranalyse wurde mit getrocknetem Produkt durchgeführt, dem die Formel $[Cp_2Ti(C_8H_2N_2O_8)] \cdot H_2O$ zukommt. Gef.: C, 48.3; H, 2.9; N, 6.0. $C_{18}H_{14}N_2O_9Ti$ (450.1) ber.: C, 48.0; H, 3.1; N, 6.2%. IR-Spektrum (KBr, cm^{-1}): 3115w, 1740s, 1680s, 1600s, 1490m, 1440m, 1400m, 1340m, 1245s, 1150s, 1010m, 845s, 820sh, 740w, 670w.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten mit Graphit-monochromatisierter $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung (λ 0.71069 Å) auf einem Philips PW1100-Einkristalldiffraktometer. Die

Tabelle 2

Kristalldaten

	$[Cp_2Ti(C_8N_2O_8)Cp_2Ti]_2 \cdot 2H_2O \cdot 2CHCl_3 \cdot 3CH_3NO_2$ (4)	$[Cp_2Ti(C_8N_2O_8)ZrCp_2]_2 \cdot CH_3NO_2 \cdot 6CHCl_3$ (10)	$[Cp_2Ti(C_8N_2O_8H_2)] \cdot 2H_2O \cdot CH_3NO_2$ (11)
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	18.773(3)	14.403(2)	9.877(1)
<i>b</i> , Å	23.514(4)	22.790(3)	10.103(2)
<i>c</i> , Å	15.038(2)	12.157(2)	11.263(1)
α , °	90	90	100.47(2)
β , °	90	82.41(2)	93.79(2)
γ , °	90	90	98.93(1)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>D</i> _{gem} , g/cm ³	1.54	1.69	1.61
<i>D</i> _{ber} , g/cm ³	1.544	1.700	1.617
μ , cm ⁻¹	5.5	10.3	3.8
θ _{max} , °	23	24	25
Messtemp, °C	-100	-100	20
unabh. Refl.	4748	6369	3827
benutzte Refl.	3658	4938	3030
Kriterium	$F_0 \geq 2\sigma(F_0)$	$F_0 \geq 2\sigma(F_0)$	$F_0 \geq 2\sigma(F_0)$
<i>R</i>	0.169	0.123	0.069
<i>R</i> _w (<i>F</i>)		0.133	0.065
max. Rest-El. Dichte, e/Å ³	2.5	2.4	0.4

Tabelle 3

Atomparameter für 4'

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	0.3498(2)	0.0294(1)	0.1936(2)	0.031(2)
Ti(2)	0.0497(2)	0.25	-0.0050(3)	0.028(2)
Ti(3)	0.1233(2)	0.25	0.4976(3)	0.032(2)
O(1)	0.2985(6)	0.0442(5)	0.0659(7)	0.034(7)
O(2)	0.2145(7)	0.0873(6)	-0.0165(7)	0.046(8)
O(3)	0.1013(6)	0.1911(5)	0.0603(8)	0.036(7)
O(4)	0.0556(7)	0.1020(5)	0.0471(8)	0.047(8)
O(5)	0.1483(6)	0.1898(5)	0.4125(8)	0.039(7)
O(6)	0.1059(6)	0.1040(5)	0.4388(8)	0.040(7)
O(7)	0.3362(6)	0.0521(5)	0.3319(7)	0.035(6)
O(8)	0.2728(6)	0.0942(6)	0.4391(8)	0.048(8)
C(1)	0.2397(8)	0.0725(7)	0.055(1)	0.030(9)
C(2)	0.0945(9)	0.1365(8)	0.079(1)	0.030(9)
C(3)	0.1390(9)	0.1385(7)	0.396(1)	0.028(9)
C(4)	0.2829(9)	0.0786(8)	0.361(1)	0.04(1)
C(5)	0.210(1)	0.0901(6)	0.141(1)	0.04(1)
C(6)	0.1435(9)	0.1203(6)	0.154(1)	0.027(9)
C(7)	0.1630(9)	0.1195(6)	0.304(1)	0.031(9)
C(8)	0.2287(9)	0.0934(7)	0.290(1)	0.03(1)
N(1)	0.2501(7)	0.0773(5)	0.2101(8)	0.026(7)
N(2)	0.1232(7)	0.1353(5)	0.2353(9)	0.029(7)
C(10)	0.476(1)	0.035(1)	0.171(2)	0.06(1)
C(11)	0.4577(9)	0.071(1)	0.244(1)	0.05(1)
C(12)	0.418(1)	0.1151(9)	0.213(2)	0.06(1)
C(13)	0.407(1)	0.109(1)	0.122(2)	0.06(2)
C(14)	0.441(1)	0.060(1)	0.097(1)	0.06(1)
C(15)	0.391(1)	-0.0623(8)	0.233(2)	0.06(1)
C(16)	0.329(2)	-0.0540(9)	0.282(1)	0.06(1)
C(17)	0.277(1)	-0.0491(8)	0.222(3)	0.08(2)
C(18)	0.304(2)	-0.0576(9)	0.139(2)	0.06(2)
C(19)	0.371(1)	-0.0620(9)	0.142(1)	0.06(1)
C(20)	0.151(2)	0.25	-0.094(2)	0.11(4)
C(21)	0.116(1)	0.204(1)	-0.117(1)	0.07(2)
C(22)	0.054(2)	0.216(1)	-0.149(1)	0.09(2)
C(25)	-0.074(2)	0.25	-0.025(2)	0.12(2)
C(26)	-0.058(1)	0.202(1)	0.021(3)	0.11(3)
C(27)	-0.038(1)	0.216(1)	0.093(2)	0.11(2)
C(30)	0.244(2)	0.25	0.532(2)	0.07(2)
C(31)	0.217(1)	0.2011(8)	0.571(1)	0.05(1)
C(32)	0.171(1)	0.220(1)	0.635(1)	0.07(2)
C(35)	0.024(2)	0.25	0.589(3)	0.09(3)
C(36)	0.018(1)	0.2022(9)	0.529(2)	0.08(2)
C(37)	0.0092(9)	0.2214(9)	0.443(2)	0.06(1)

Kristalle waren in Glaskapillaren eingeschlossen. Die Kristalldaten sind in Tab. 2 aufgeführt. Die Intensitätsdaten wurden im $\theta/2\theta$ -Modus gemessen. Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht. Alle Strukturen wurden mit Pattersonmethoden gelöst. Bei 11 liessen sich die H-Atome in ΔF -Synthesen lokalisieren, bei 4 und 10 wurden ihre Positionen berechnet. H-Atome wurden bei den F_c -Berechnungen berücksichtigt, aber nicht verfeinert. Die relativ hohen R -Indices und

Tabelle 4

Atomparameter von 10'

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr(1)	0.2120(1)	0.0292(1)	0.5264(1)	0.032(1)
Ti(1)	0.6025(2)	0.25	0.1782(3)	0.029(2)
Ti(2)	0.1107(3)	0.25	0.0294(4)	0.047(2)
O(1)	0.3596(6)	0.0514(5)	0.5156(8)	0.038(6)
O(2)	0.4885(6)	0.0985(5)	0.4435(9)	0.045(6)
O(3)	0.5069(6)	0.1889(4)	0.2136(8)	0.031(5)
O(4)	0.5553(7)	0.0966(4)	0.1857(9)	0.042(6)
O(5)	0.1698(6)	0.1876(4)	0.1035(7)	0.030(5)
O(6)	0.1660(7)	0.0978(4)	0.0300(8)	0.040(6)
O(7)	0.1045(6)	0.0391(5)	0.4147(9)	0.043(6)
O(8)	0.0519(6)	0.0757(5)	0.2647(8)	0.044(6)
C(1)	0.4107(9)	0.0788(6)	0.439(1)	0.031(8)
C(2)	0.4953(9)	0.1343(5)	0.212(1)	0.029(7)
C(3)	0.1885(8)	0.1328(6)	0.098(1)	0.026(7)
C(4)	0.1146(9)	0.0657(7)	0.320(1)	0.035(8)
C(5)	0.3609(8)	0.0881(5)	0.339(1)	0.023(7)
C(6)	0.3931(8)	0.1152(5)	0.242(1)	0.022(6)
C(7)	0.2482(8)	0.1137(6)	0.187(1)	0.024(7)
C(8)	0.2144(9)	0.0844(6)	0.283(1)	0.031(7)
N(1)	0.2704(7)	0.0732(5)	0.3582(9)	0.029(6)
N(2)	0.3389(7)	0.1282(5)	0.1643(9)	0.024(6)
C(10)	0.278(1)	-0.0631(8)	0.597(2)	0.06(1)
C(11)	0.186(1)	-0.0663(8)	0.622(2)	0.06(1)
C(12)	0.140(1)	-0.0701(9)	0.527(2)	0.07(1)
C(13)	0.217(2)	-0.0689(8)	0.434(2)	0.07(1)
C(14)	0.300(1)	-0.0656(7)	0.484(2)	0.06(1)
C(15)	0.230(2)	0.103(2)	0.668(2)	0.09(2)
C(16)	0.183(3)	0.063(1)	0.722(2)	0.11(2)
C(17)	0.095(2)	0.057(1)	0.685(3)	0.11(2)
C(18)	0.104(1)	0.108(1)	0.607(2)	0.08(1)
C(19)	0.186(2)	0.1318(8)	0.605(2)	0.07(1)
C(20)	0.561(1)	0.25	-0.004(2)	0.05(1)
C(21)	0.618(1)	0.1992(8)	0.006(1)	0.06(1)
C(22)	0.703(1)	0.2192(8)	0.021(1)	0.05(1)
C(25)	0.612(2)	0.25	0.371(2)	0.11(3)
C(26)	0.654(2)	0.203(1)	0.334(3)	0.10(2)
C(27)	0.729(2)	0.218(1)	0.266(2)	0.14(2)
C(30)	0.001(2)	0.25	0.198(3)	0.08(2)
C(31)	-0.017(1)	0.2064(9)	0.139(2)	0.07(1)
C(32)	-0.043(1)	0.2156(9)	0.040(2)	0.09(2)
C(35)	0.074(5)	0.25	-0.152(5)	0.28(7)
C(36)	0.138(2)	0.203(1)	-0.142(2)	0.10(2)
C(37)	0.224(2)	0.2141(9)	-0.112(2)	0.07(1)

die hohe Restelektronendichte bei **4** und **10** sind die Folge der Fehlordnung der Kristalllösungsmittelmoleküle. In beiden Strukturen konnte trotz Tieftemperaturmessung nur ein Teil des Kristalllösungsmittels lokalisiert werden. In **4** wurde das "zentrale" Nitromethanmolekül für die letzten Zyklen mit einem isotropen Temperaturfaktor von 0.3 festgehalten. Ein Chloroform-Molekül konnte nicht lokalisiert

Tabelle 5

Atomparameter für **11**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	0.2036(1)	0.0963(1)	0.3142(1)	0.028(1)
O(1)	0.0882(3)	0.1772(3)	0.4581(3)	0.035(2)
O(2)	0.0284(3)	0.3434(3)	0.5896(3)	0.045(2)
O(3)	0.1152(4)	0.5866(3)	0.6658(3)	0.049(2)
O(4)	0.2900(4)	0.7402(3)	0.6456(3)	0.057(2)
O(5)	0.4513(4)	0.6607(3)	0.2026(3)	0.049(2)
O(6)	0.6285(4)	0.6230(4)	0.3176(3)	0.052(2)
O(7)	0.3555(3)	0.1699(3)	0.2033(3)	0.037(2)
O(8)	0.4836(4)	0.3417(3)	0.1417(3)	0.050(2)
C(1)	0.1005(5)	0.3005(5)	0.5093(4)	0.034(3)
C(2)	0.2221(5)	0.6287(5)	0.6115(4)	0.037(3)
C(3)	0.5085(5)	0.6086(4)	0.2867(4)	0.033(3)
C(4)	0.4052(5)	0.2954(5)	0.2101(4)	0.033(3)
C(5)	0.2095(4)	0.3946(4)	0.4620(4)	0.025(2)
C(6)	0.2591(5)	0.5354(4)	0.5012(4)	0.030(2)
C(7)	0.4018(5)	0.5278(4)	0.3475(4)	0.031(2)
C(8)	0.3577(5)	0.3878(4)	0.3119(4)	0.028(2)
N(1)	0.2626(4)	0.3240(3)	0.3695(3)	0.026(2)
N(2)	0.3557(4)	0.5988(3)	0.4431(3)	0.031(2)
C(10)	0.2210(5)	-0.0555(5)	0.4483(5)	0.046(3)
C(11)	0.2754(6)	-0.1112(5)	0.3442(5)	0.053(3)
C(12)	0.3937(6)	-0.0225(6)	0.3286(6)	0.061(4)
C(13)	0.4141(5)	0.0882(5)	0.4276(6)	0.051(3)
C(14)	0.3094(6)	0.0651(5)	0.5016(5)	0.045(3)
C(15)	-0.0383(6)	0.0351(9)	0.2520(6)	0.066(4)
C(16)	0.0224(7)	-0.0783(7)	0.2123(7)	0.067(4)
C(17)	0.1120(7)	-0.0432(6)	0.1284(6)	0.058(4)
C(18)	0.1014(6)	0.0854(6)	0.1133(5)	0.053(4)
C(19)	0.0137(6)	0.1368(6)	0.1904(6)	0.058(4)
<i>Kristallwasser</i>				
O(20)	0.3522(5)	-0.0869(4)	-0.1178(4)	0.075(3)
O(30)	0.3927(5)	0.1933(4)	-0.0898(4)	0.082(3)
<i>Kristall-Nitromethan</i>				
C(40)	0.7712(9)	0.5034(9)	0.0569(7)	0.103(7)
N(40)	0.8326(5)	0.4826(6)	-0.0543(6)	0.064(4)
O(41)	0.8746(7)	0.3809(7)	-0.0847(7)	0.141(6)
O(42)	0.8374(6)	0.5686(7)	-0.1134(6)	0.139(6)

werden. In **10** liessen sich zwei Chloroform-Moleküle im Bereich der Spiegelebene nicht verfeinern. Sie wurden in den F_c -Rechnungen nicht berücksichtigt. Die übrigen Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert. Atomparameter (ohne Parameter für die Lösungsmittelmoleküle in **4** und **10**) siehe Tab. 3–5. Benutztes Programmsystem und Fomfaktorwerte für Neutralatome sowie deren Korrekturwerte wie in [2]. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53384, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 R. Leik, L. Zsolnai, G. Huttner, E.W. Neuse und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 117.
- 2 U. Thewalt, S. Klima und K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 303.
- 3 U. Thewalt und W. Lasser, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1501.
- 4 P.-A. Marioni, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, H.-U. Güdel und A.F. Williams, *Helv. Chim. Acta*, 69 (1986) 1004.
- 5 T. Güthner und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 235.