

Journal of Organometallic Chemistry, 399 (1990) 83–92
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21169

Titanocen-Trifluoracetatokomplexe: Die Molekülstrukturen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)]_2\mu\text{-O}$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$

Georg S. Herrmann, Helmut G. Alt *

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, W-8580 Bayreuth (Deutschland)

und Ulf Thewalt *

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, W-7900 Ulm (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Juni 1990)

Abstract

The η^1 -alkenyl complexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}=\text{CHR})(\text{OCOCF}_3)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) react with water and trifluoroacetic acid to give the oxo-bridged dinuclear complex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)]_2\mu\text{-O}$ (**1**) and the bis-carboxylato complex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**2**). The crystal and molecular structures of **1** and **2** have been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die η^1 -Alkenyl-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}=\text{CHR})(\text{OCOCF}_3)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) reagieren mit Wasser und Trifluoressigsäure zum sauerstoffverbrückten Zweikernkomplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)]_2\mu\text{-O}$ (**1**) und zum Bis-Carboxylato-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**2**). Die Molekülstrukturen von **1** und **2** konnten röntgenographisch bestimmt werden.

Einleitung

Wir haben kürzlich über das große Synthesepotential der Acetylenkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$, die bei der 1:1-Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ mit dem entsprechenden Alkin entstehen [1,2], berichtet: Mit ungesättigten Verbindungen, wie Aceton, Acetaldehyd, Kohlendioxid oder Ethylen, bilden diese Alkin-Komplexe unter C,C-Verknüpfung fünfgliedrige Titanacyclen [2,3]; die Umsetzungen mit Alkoholen, Wasser und Säuren führen dagegen zu η^1 -Alkenyl-Koordinationsverbindungen [4,5].

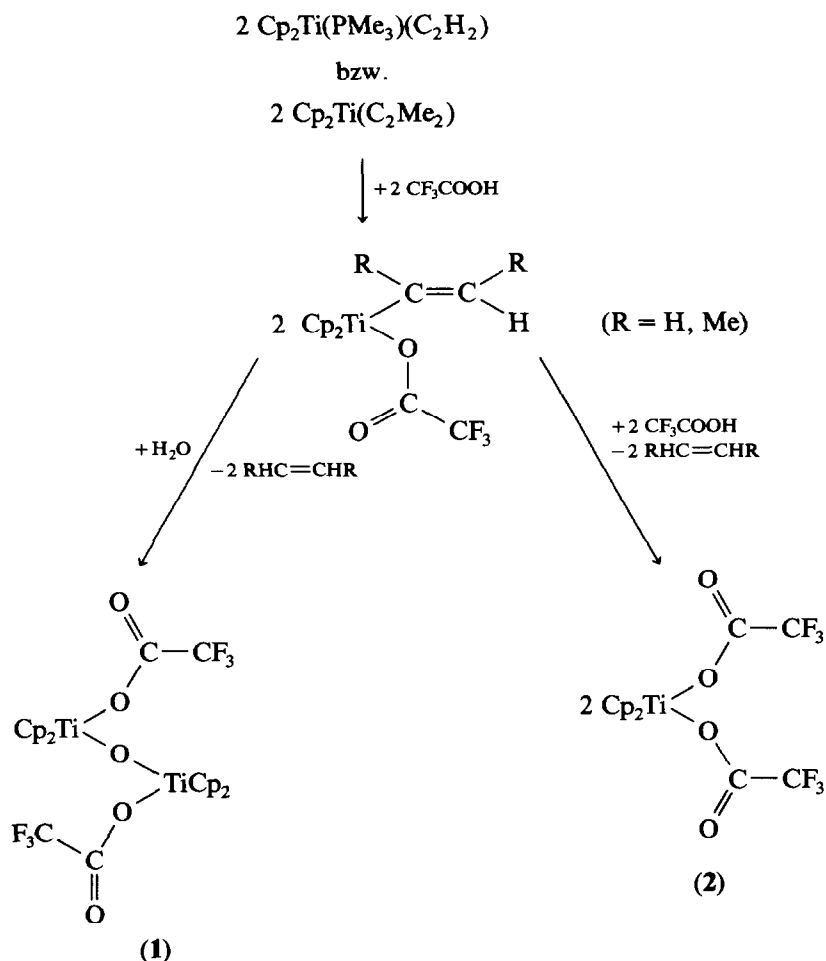
Im folgenden behandeln wir das Reaktionsverhalten der η^1 -Alkenyl-Trifluoracetato-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}=\text{CHR})(\text{OCOCF}_3)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) [5] gegenüber Wasser

und überschüssiger Trifluoressigsäure. Die Molekülstrukturen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)]_2\mu\text{-O}$ (**1**) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**2**) werden mit denen ähnlicher oxo-verbrückter Zweikern- bzw. monomerer Bis-Carboxylato-Komplexe sowie verwandter Derivate verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)]_2\mu\text{-O}$ (**1**) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**2**)

Die Umsetzung der Alkylkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ mit Trifluoressigsäure führt zu den instabilen η^1 -Alkenylkomplexen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}=\text{CHR})\text{-}(\text{OCOCF}_3)$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) [5], die mit Wasser zum oxo-verbrückten Zweikernkomplex **1** und mit einem Überschuß an Trifluoressigsäure zur Bis-Carboxylatoverbindung **2**, jeweils unter Alkenabsaltung, weiterreagieren.



Die Komplexe **1** und **2** werden dabei in hohen Ausbeuten (ca. 85–90%) erhalten. Sauerstoffverbrückte Carboxylatoverbindungen vom Typ **1**, wie z.B. $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOR})]_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$), wurden erst vor kurzem beschrieben [6]. Sie entstehen in

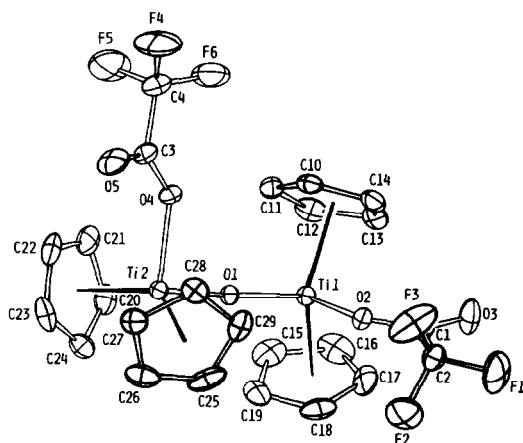


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2]_2\text{O}$ (**1**). Die Ellipsoide sind entsprechend 20%-iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

geringen Ausbeuten bei der Umsetzung von $\text{Cp}_2\overline{\text{TiCH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2}$ mit den Säureanhydriden $(\text{RCO})_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$).

Dagegen sind monomere Bis-Carboxylatkomplexe des Titanocens aufgrund ihrer einfachen Darstellungsmöglichkeit aus Titanocendichlorid und dem entsprechenden Carbonsäure-Anion schon seit langem bekannt (vgl. [7]). Auf diese Weise wurde auch **2** hergestellt [8–11]; eine alternative Route stellt die Umsetzung von Cp_2TiPh_2 mit Trifluoressigsäure dar [12].

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) in **1**^a

Ti(1)–O(1)	1.836(2)	Ti(2)–O(1)	1.836(2)
Ti(1)–O(2)	2.037(2)	Ti(2)–O(4)	2.038(3)
Ti(1)–Z(10)	2.08	Ti(2)–Z(20)	2.09
Ti(1)–Z(15)	2.09	Ti(2)–Z(25)	2.07
C(1)–O(2)	1.278(5)	C(3)–O(4)	1.281(5)
C(1)–O(3)	1.208(5)	C(3)–O(5)	1.206(6)
C(1)–C(2)	1.513(6)	C(3)–C(4)	1.525(7)
C(2)–F(1)	1.321(6)	C(4)–F(4)	1.315(7)
C(2)–F(2)	1.310(6)	C(4)–F(5)	1.265(8)
C(2)–F(3)	1.278(6)	C(4)–F(6)	1.288(7)

$\langle \text{C–C} \rangle$ in den Cp-Ringen: 1.39 ± 0.02

Ti(1)–O(1)–Ti(2)	173.3(1)	O(1)–Ti(2)–O(4)	94.2(1)
O(1)–Ti(1)–O(2)	93.2(1)	Z(20)–Ti(2)–Z(25)	131.7
Z(10)–Ti(1)–Z(15)	131.5	Ti(2)–O(4)–C(3)	136.0(3)
Ti(1)–O(2)–C(1)	136.5(2)	O(4)–C(3)–O(5)	130.0(4)
O(2)–C(1)–O(3)	129.5(4)	O(4)–C(3)–C(4)	111.9(4)
O(2)–C(1)–C(2)	111.7(3)	O(5)–C(3)–C(4)	118.1(4)
O(3)–C(1)–C(2)	118.8(4)		

^a Z(n) sind die Zentren der C(n) enthaltenden Cp-Ringe.

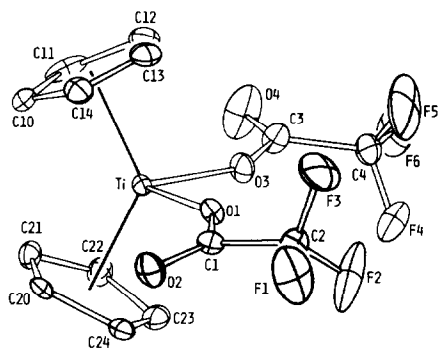


Fig. 2. ORTEP-Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**2**). Die Ellipsoide sind entsprechend 10%-iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Bildung von **2** sowie mehrere unlösliche Zersetzungsprodukte werden auch beim Stehenlassen einer Lösung der Alkenylverbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}=\text{CHR})(\text{OCOCF}_3)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) bei Raumtemperatur beobachtet.

Die direkte Umsetzung des Bisphosphankomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ [13] mit Trifluoressigsäure und Wasser bzw. überschüssiger Trifluoressigsäure führt nicht zu den Verbindungen **1** und **2**. Hierbei werden lediglich noch nicht identifizierte instabile Ti^{III} -Komplexe gebildet. Folglich gelingt die Darstellung von **1** und **2** mit CF_3COOH nur, wenn eine Protonenübertragung auf einen organischen Liganden (z.B. Alkin oder Alkenylgruppe) möglich ist.

Festkörperstrukturen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)]_2\mu\text{-O}$ (**1**) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**2**)

Die Molekülstruktur des oxo-verbrückten Zweikernkomplexes **1** wird in Fig. 1, die der Bis-Trifluoroacetato-Verbindung **2** in Fig. 2 gezeigt. Die wichtigeren Bindungsabstände und -winkel sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt.

In den beiden Verbindungen **1** und **2** weisen die Titanzentren eine für die meisten Titanocen-Derivate typische, in erster Näherung tetraedrische Koordinationssphäre auf. Im Gegensatz dazu zeigt der Titan(III)-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2\text{O}$ [14] eine trigonalplanare Struktur.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) in **2**^a

Ti–O(1)	1.979(5)	O(1)–Ti–O(3)	89.7(2)
Ti–O(3)	1.970(6)	Z(10)–Ti–Z(20)	133.3
Ti–Z(10)	2.06	Ti–O(1)–C(1)	142.8(5)
Ti–Z(20)	2.05	Ti–O(3)–C(3)	149.2(6)
C(1)–O(1)	1.265(8)	O(1)–C(1)–O(2)	127.9(7)
C(1)–O(2)	1.217(10)	O(1)–C(1)–C(2)	112.7(7)
C(1)–C(2)	1.506(11)	O(2)–C(1)–C(2)	119.4(7)
		O(3)–C(3)–O(4)	126.4(9)
$\langle \text{C–C} \rangle$ in den Cp-Ringen:		O(3)–C(3)–C(4)	113.6(8)
1.38 ± 0.05		O(4)–C(3)–C(4)	119.9(9)

^a Z(n) sind die Zentren der C(n) enthaltenden Cp-Ringe.

Die Ti–O-Bindungsabstände in der Oxo-Brücke der Neutralkomplexe des Typs **1**, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{X})]_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{CMe}=\text{CHMe}$ [5], $\text{CCF}_3=\text{CHCF}_3$ [15], $\text{CPh}=\text{CHPh}$ [16], Et [17], Cl [18], ONO_2 [19]), wie auch der kationischen Verbindungen $\{[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{O}\}^{2+}$ [20,21] und $\{[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCCH}=\text{CHPh})]_2\text{O}\}^{2+}$ [22] bewegen sich in einem relativ engen Bereich von 1.83 bis 1.86 Å. Jedoch ist die Tendenz erkennbar, dass eine kürzere Ti–O-Bindung eine Vergrößerung des Ti–O–Ti-Winkels hervorruft, und damit eine Annäherung an die Linearität der Ti–O–Ti-Gruppe erfolgt. So besitzt beispielsweise der Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CPh}=\text{CHPh})]_2\text{O}$ [16] mit Ti–O-Abständen von 1.85 und 1.86 Å einen kleineren Ti–O–Ti-Winkel (168.8°) als die Verbindung **1** (173.3°), die kürzere Ti–O-Bindungsabstände (1.836 Å) aufweist. Die Linearität der Ti–O–Ti-Gruppe ist im Monocyclopentadienyl-Komplex $[\text{CpTiCl}_2]_2\text{O}$ [23,24] mit einem extrem verkürzten Ti–O-Abstand (1.777 Å) verwirklicht. $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2\text{O}$ [14] läßt sich vermutlich aufgrund seiner trigonal-planaren Struktur nicht in diese Reihe einordnen.

Der Ti–O-Abstand in der Oxo-Brücke (1.836 Å) von **1** ist wesentlich kürzer als die Ti–O-Bindung zum Trifluoracetato-Liganden (2.037 Å). Im einkernigen Bis-Trifluoracetato-Komplex **2** ist die Aufweitung dieser Bindung ebenfalls wie auch in anderen Bis-Carboxylatverbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOR})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$ [25,26], $\text{CH}=\text{CHCOOH}$ [27], $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ [28]) zu beobachten. Sie dürfte durch die benachbarte Carbonylgruppe hervorgerufen werden. Während sich jedoch die beiden Ti–O-Bindungsabstände in den Komplexen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOPh})_2$ [26] und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2$ [28] deutlich unterscheiden, sind die Ti–O-Abstände in **2** sowie der zweiten Modifikation von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOPh})_2$ [25] und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOH})_2$ [27] annähernd gleich lang. Dies kann auf die Möglichkeit einer zusätzlichen π -Bindung des Sauerstoffatoms zum Titan zurückgeführt werden, wobei die formalen 16-Elektronen-Komplexe eine 18-Elektronenkonfiguration erhalten. Bei gleicher Bin-

Tabelle 3

Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen

	$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)]_2\text{O}$ (1)	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ (2)
Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_5\text{Ti}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_4\text{Ti}$
Molmasse, g/mol	598.17	404.10
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$
a , Å	29.020(10)	10.329(3)
b , Å	10.579(2)	10.824(2)
c , Å	16.460(3)	15.052(5)
β , °	102.68(3)	102.21(3)
Z	8	4
D_{ber} , g/cm ³	1.612	1.632
μ , cm ⁻¹	6.6	5.4
θ_{max} , °	23	25
unabh. Refl.	3415	2881
benutzte Refl.	3212	2117
Kriterium	$F_o \geq 1\sigma(F_o)$	$F_o \geq 2\sigma(F_o)$
R	0.049	0.092
$R_w(F)$	0.054	0.103
max. Restelektr.- dichte, e/Å ³	0.56	0.77

bindungslänge sollte demnach jedes Sauerstoffatom partiellen Doppelbindungscharakter besitzen und somit jeweils ein Elektron zur Verfügung stellen, während bei deutlich unterschiedlichen Ti–O-Abständen ein Sauerstoffatom vermutlich als Dreielektronendonator fungiert und die zweite Ti–O-Bindung als Einfachbindung angesehen werden kann.

Eine Verlängerung der Ti–O-Bindung bewirkt gleichzeitig — wie im Falle der Ti–O–Ti-Gruppe — eine Verkleinerung des Ti–O–C-Bindungswinkels. Die Zweikernverbindung **1** besitzt relativ lange Ti–O-Bindungen (2.037 und 2.038 Å) zum Trifluoracetato-Liganden und dementsprechend kleine Bindungswinkel (136.5 und 136.0°). Die beiden Extreme sind in der einen Modifikation von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOPh})_2$ [26] zu beobachten: Ein Ligand mit langer Bindung (1.995 Å) und kleinem Winkel

Tabelle 4

Atomparameter von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)]_2\text{O}$ (**1**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	0.15778(2)	− 0.05597(5)	0.05720(4)	0.036(1)
O(1)	0.1270(1)	0.0801(2)	0.0899(1)	0.037(1)
O(2)	0.2208(1)	0.0365(2)	0.0763(2)	0.046(1)
O(3)	0.2763(1)	− 0.0752(3)	0.0316(3)	0.091(2)
C(1)	0.2625(1)	0.0119(4)	0.0674(3)	0.053(2)
C(2)	0.2977(1)	0.1108(5)	0.1084(3)	0.066(3)
F(1)	0.3414(1)	0.0804(4)	0.1054(3)	0.139(3)
F(2)	0.2993(1)	0.1182(4)	0.1884(2)	0.116(3)
F(3)	0.2887(1)	0.2224(3)	0.0793(3)	0.154(3)
C(10)	0.1339(2)	0.0394(4)	− 0.0790(2)	0.057(2)
C(11)	0.0972(1)	− 0.0331(4)	− 0.0669(3)	0.060(3)
C(12)	0.1116(2)	− 0.1594(4)	− 0.0604(3)	0.071(3)
C(13)	0.1589(2)	− 0.1628(5)	− 0.0699(3)	0.075(3)
C(14)	0.1719(2)	− 0.0377(5)	− 0.0817(3)	0.064(3)
C(15)	0.1281(2)	− 0.2150(5)	0.1319(4)	0.088(4)
C(16)	0.1634(3)	− 0.2710(5)	0.1013(4)	0.104(5)
C(17)	0.2042(2)	− 0.2186(7)	0.1364(5)	0.097(5)
C(18)	0.1970(2)	− 0.1309(5)	0.1930(3)	0.083(4)
C(19)	0.1495(2)	− 0.1269(4)	0.1926(3)	0.077(3)
Ti(2)	0.10038(2)	0.22776(6)	0.11616(4)	0.036(1)
O(4)	0.0830(1)	0.2897(2)	− 0.0039(2)	0.050(1)
O(5)	0.0652(1)	0.4974(3)	− 0.0130(2)	0.094(2)
C(3)	0.0670(2)	0.3925(4)	− 0.0408(3)	0.061(3)
C(4)	0.0454(2)	0.3711(6)	− 0.1329(3)	0.082(3)
F(4)	0.0477(2)	0.4726(4)	− 0.1779(2)	0.154(3)
F(5)	0.0018(1)	0.3464(6)	− 0.1445(3)	0.196(5)
F(6)	0.0649(2)	0.2840(4)	− 0.1686(2)	0.133(3)
C(20)	0.0416(2)	0.0749(4)	0.1344(3)	0.070(3)
C(21)	0.0201(1)	0.1536(5)	0.0703(3)	0.074(3)
C(22)	0.0177(2)	0.2739(5)	0.1020(4)	0.078(4)
C(23)	0.0381(2)	0.2720(5)	0.1864(4)	0.087(4)
C(24)	0.0547(2)	0.1459(5)	0.2069(3)	0.077(3)
C(25)	0.1718(2)	0.2524(4)	0.2170(4)	0.086(3)
C(26)	0.1392(2)	0.3340(4)	0.2396(3)	0.079(3)
C(27)	0.1278(2)	0.4259(4)	0.1782(3)	0.065(3)
C(28)	0.1544(2)	0.4017(4)	0.1177(3)	0.060(3)
C(29)	0.1813(1)	0.2929(4)	0.1418(4)	0.071(3)

(135.2°), der zweite mit kurzem Abstand (1.894 Å) und großem Ti–O–C-Winkel (168.7°). Dagegen nimmt der Bis-Trifluoracetatokomplex **2** mit Ti–O-Abständen von 1.979 und 1.970 Å und den Ti–O–C-Winkeln von 142.8 und 149.2° eine Mittelstellung ein. Auch die zweikernigen Carboxylatverbindungen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}-\text{OCH}=\text{CHOCO})_2]$ [29] und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOC}\equiv\text{COCO})_2]$ [30] lassen sich in diese Reihe einordnen; dagegen sind bei den fünfgliedrigen Metallacyklen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)$ [27], $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$ [31], $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CPh}=\text{CHCO}_2)$ [32] und $[(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{CCO}_2)]_2$ [33] aufgrund der Ringspannung wesentlich kleinere Ti–O–C-Winkel ($\approx 120^\circ$) zu beobachten.

Im Komplex **2** wird mit 89.7° der bisher kleinste O–Ti–O-Winkel für Titanocen-bis-Carboxylatkomplexe gefunden. Er liegt jedoch zusammen mit den vorher aufgeführten monomeren Carboxylatverbindungen in einem relativ engen Bereich (bis 92°). In weiteren vergleichbaren monomeren Komplexen des Typs Cp_2TiX_2 bewegen sich die X–Ti–X-Bindungswinkel — unabhängig vom gebundenen Heteroatom — im allgemeinen zwischen 91 und 95°, so wie dies zum Beispiel in den Komplexen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (91.2° [34]), $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCS})_2$ (93.9° [35]), $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})_2$ (94.7° [36]), $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2$ (94.1° [37]) und Cp_2TiCl_2 (94.5 [38]) gefunden wurde. Auch Kationkomplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (90.4° [39], 92.7° [40]) zeigen ähnliche Bindungswinkel. Lediglich in den Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{FAsF}_5)_2$ (86.3° [41]) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{ONO}_2)_2$ (69.5° [42]) liegen kleinere Winkel vor. Vermutlich entscheiden allein sterische und elektronische Gründe der jeweiligen Liganden über den

Tabelle 5

Atomparameter von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**2**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti	0.2499(1)	0.1812(1)	0.1848(1)	0.047(1)
O(1)	0.2233(5)	0.3549(4)	0.1440(3)	0.065(2)
O(2)	0.0575(6)	0.4584(7)	0.1836(5)	0.103(3)
C(1)	0.1511(7)	0.4487(7)	0.1467(5)	0.064(3)
C(2)	0.1930(9)	0.5585(8)	0.0981(6)	0.079(3)
F(1)	0.1287(13)	0.6528(8)	0.1034(9)	0.255(3)
F(2)	0.3061(9)	0.5907(10)	0.1204(9)	0.263(3)
F(3)	0.1767(15)	0.5436(9)	0.0148(5)	0.254(3)
C(10)	0.0622(9)	0.0538(9)	0.1385(6)	0.092(3)
C(11)	0.1765(12)	–0.0102(9)	0.1220(8)	0.125(3)
C(12)	0.2109(12)	0.0630(13)	0.0491(8)	0.129(3)
C(13)	0.1289(10)	0.1563(11)	0.0315(6)	0.100(3)
C(14)	0.0419(9)	0.1554(10)	0.0825(6)	0.087(3)
O(3)	0.4266(5)	0.1830(5)	0.1549(4)	0.077(2)
O(4)	0.5418(9)	0.0189(7)	0.1487(9)	0.190(3)
C(3)	0.5233(8)	0.1254(8)	0.1399(7)	0.081(3)
C(4)	0.6254(10)	0.2058(10)	0.1133(8)	0.100(3)
F(4)	0.6743(11)	0.2854(8)	0.1694(7)	0.209(3)
F(5)	0.5911(13)	0.2595(16)	0.0455(9)	0.373(3)
F(6)	0.7300(9)	0.1459(11)	0.1085(11)	0.280(3)
C(20)	0.1665(9)	0.1945(8)	0.3169(5)	0.079(3)
C(21)	0.2344(9)	0.0809(8)	0.3212(5)	0.081(3)
C(22)	0.3643(9)	0.1032(8)	0.3266(6)	0.081(3)
C(23)	0.3832(9)	0.2326(9)	0.3285(5)	0.082(3)
C(24)	0.2650(9)	0.2886(8)	0.3246(4)	0.076(3)

X–Ti–X-Bindungswinkel, da kein unmittelbarer Zusammenhang zum Cp_2Ti -Fragment und dessen Z–Ti–Z-Winkel (Z = Zentrum des Cp-Rings) zu erkennen ist. Bei allen genannten monomeren Verbindungen wurden Z–Ti–Z-Winkel zwischen 131 und 134° gefunden.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden routinemäßig unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und frisch destilliert. Der Bisphosphan-Komplex $Cp_2Ti(PMe_3)_2$ wurde nach Literaturangaben dargestellt [13]. Die spektroskopische Charakterisierung von **1** und **2** und die Elementaranalyse von **1** wurden bereits beschrieben [5].

*Darstellung von $[Cp_2Ti(OCOCF_3)]_2\mu-O$ (**1**)*

0.33 g (1 mmol) $Cp_2Ti(PMe_3)_2$ werden in ca. 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge des Alkins (22.4 ml C_2H_2 bzw. 78.3 μ l C_2Me_2) umgesetzt. Es bildet sich eine dunkelblau-violette Lösung von $Cp_2Ti(PMe_3)(C_2H_2)$ bzw. eine gelbgrüne Lösung von $Cp_2Ti(C_2Me_2)$, die mit 1–1.5 mmol Trifluoressigsäure umgesetzt wird. Nach ca. 15-minütigem Rühren wird die Lösung mit einem Tropfen destilliertem Wasser versetzt und weitere 30 Minuten gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit einem Pentan/Toluol-Gemisch extrahiert und das Lösungsmittel stark eingeengt. Bei $-78^\circ C$ fällt **1** aus. Nach dem Dekantieren der Mutterlauge wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Feinkristallisation von **1** erfolgt aus $CHCl_3$. Ausbeute: ca. 90%.

*Darstellung von $Cp_2Ti(OCOCF_3)_2$ (**2**)*

Eine Tetrahydrofuran-Lösung der Alkin Komplexe $Cp_2Ti(PMe_3)(C_2H_2)$ bzw. $Cp_2Ti(C_2Me_2)$, die wie oben beschrieben hergestellt wurde, wird innerhalb einer halben Stunde zweimal mit je 2.5 mmol Trifluoressigsäure versetzt und anschließend ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen, in wenig Toluol aufgenommen und die Lösung in kaltes Pentan getropft. Dabei fällt **2** aus. Das Produkt wird nach dem Dekantieren der überstehenden Lösung im Hochvakuum getrocknet. Die Feinkristallisation von **2** erfolgt aus $CHCl_3$. Ausbeute: ca. 85%.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten mit Graphit-monochromatisierter $Mo-K_\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) auf einem Philips PW1100-Einkristalldiffraktometer. Die Kristalle von **1** und **2** waren auf Glasfäden aufgeklebt. Die Kristalldaten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Intensitätsdaten wurden im $\theta/2\theta$ -Modus gemessen. Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht. Die Metallatome wurden mittels der Pattersonmethode lokalisiert. Die übrigen Nicht-H-Atome konnten in ΔF -Synthesen lokalisiert werden. Die H-Atome wurden an ihren berechneten Positionen bei den abschließenden F_c -Berechnungen berücksichtigt. Die F-Atome und O(4) in **2** weisen nach der Verfeinerung besonders hohe Temperaturfaktoren auf. Dies deutet auf eine Lagefehlordnung dieser Atome hin. Die abschließenden Atomparameter sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Die Rechnungen wurden mit dem

SHELX-76-Programmsystem [43] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54374, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3717; idem, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 61.
- 2 H.G. Alt und G.S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 159.
- 3 H.G. Alt, G.S. Herrmann, M.D. Rausch und D.T. Mallin, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C53.
- 4 H.G. Alt, G.S. Herrmann und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C50.
- 5 G.S. Herrmann, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) 83.
- 6 L.F. Cannizzo und R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 2316.
- 7 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 3 (1982) 377.
- 8 G.V. Drozdov, A.L. Klebanskii und V.A. Bartashov, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 2360; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 32 (1962) 2359.
- 9 H.C. Beachell und S.A. Butter, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1133.
- 10 R.B. King und R.N. Kapoor, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 457.
- 11 L. Saunders und L. Spirer, *Polymer*, 6 (1985) 635.
- 12 S.K. Shakshooki, *Libyan J. Sci. B*, 4 (1975) 41.
- 13 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 425; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 394.
- 14 B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H.G. Alt, L.B. Kool und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 105.
- 15 M.D. Rausch, D.J. Sikora, D.C. Hrcir, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3817.
- 16 V.B. Shur, S.Z. Bernadyuk, V.V. Burlakov, V.G. Andrianov, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 157.
- 17 H.G. Alt, K.-H. Schwind, M.D. Rausch und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C7.
- 18 Y. Le Page, J.D. McCowan, B.K. Hunter und R.D. Heyding, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 201.
- 19 U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 479 (1981) 113.
- 20 U. Thewalt und G. Schleussner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 559; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 531.
- 21 U. Thewalt und B. Kebbel, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 59.
- 22 K. Berhalter und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 123.
- 23 U. Thewalt und D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 169.
- 24 P. Corradini und G. Allegra, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5510.
- 25 D.M. Hoffman, N.D. Chester und R.C. Fay, *Organometallics*, 2 (1983) 48.
- 26 K. Döppert, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 205.
- 27 K. Döppert, R. Sanchez-Delgado, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 205.
- 28 T.S. Kuntsevich, E.A. Gladkikh, V.A. Lebedev, A.N. Lineva und N.V. Belov, *Kristallografiya*, 21 (1976) 80; *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)*, 21 (1976) 40.
- 29 H.-P. Klein, K. Döppert und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 203.
- 30 T. Gütthner und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 235.
- 31 I.S. Kolomnikov, T.S. Lobeeva, V.V. Gorbachevskaya, G.G. Aleksandrov, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 972.
- 32 E. Samuel, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 325.
- 33 D.R. Corbin, J.L. Atwood und G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 98.
- 34 U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Krist.*, 153 (1980) 307.

- 35 A.C. Villa, A.G. Manfredotti und C. Guastini, *Acta Cryst. B*, 32 (1976) 909.
- 36 S.J. Anderson, D.S. Brown und A.H. Norbury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 996.
- 37 E.R. de Gil, M. de Burguera und A.V. Rivera, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 578.
- 38 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1622.
- 39 U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 297.
- 40 H.-P. Klein und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 476 (1981) 62.
- 41 T. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 173.
- 42 H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 69.
- 43 *SHELX-76-Programmsystem*; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.