Cp₂Ti^{IV}-Komplexe mit Oximatoliganden

Cp₂Ti^{IV} Complexes with Oximato Ligands

Ulf Thewalt* und Reinhard Friedrich

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, D-7900 Ulm (BRD)

Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 475–482 (1991); eingegangen am 9. Oktober 1990

Titanium Complexes, Organotitanium Compounds, Oximato Complexes

The reaction of Cp₂TiCl₂ with oximes in the two phase system (CHCl₃, Cp₂TiCl₂)/(H₂O, NaOH, oxime) leads to ionic complexes of the type [Cp₂Ti^{IV}(H₂O)(oximato)]⁺X⁻. Several complexes of this type were prepared. They are surprisingly stable against air and water. The following compounds are described in detail: [Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₁₀)]NO₃ (**8**) containing a cyclohexanoneoximato ligand, and two complexes with 1,4-cyclohexanedionedioximato ligands, namely the mononuclear complex [Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₈NOH)]Cl·H₂O (**9**) and the dinuclear complex [Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₈NO)(H₂O)TiCp₂](NO₃)₂·4H₂O (**10**). X-ray structure determinations show, that the ON fragment of the oximato ligand acts as side-on bonded three-electron donating ligand. The Ti atom thus has an 18-electron configuration.

Einführung

Die weitaus überwiegende Zahl der Ti^{IV}-Verbindungen mit einer Cp₂Ti^{IV}-Baugruppe gehört dem Verbindungstyp **1** an. Das Ti-Zentrum, an dem zwei zusätzliche anionische Liganden X gebunden sind, weist dabei eine 16-Elektronenkonfiguration auf.

Obwohl durch die Anlagerung eines zusätzlichen Neutralliganden – wie beispielsweise THF – die Edelgaskonfiguration erreicht würde und obwohl MO-Betrachtungen nahelegen [1], daß Komplexe des Typs **2** stabil sein sollten (D = Neutralligand), ist kein einziger entsprechender Ti-Kom-

plex bekannt. Offenbar ist der Radius des Ti-Zentrums so klein, daß drei einzähnige Liganden nicht „passen“. Dieser Interpretation entspricht der Befund, daß Komplexe des Typs **2** mit dem größeren Zr als Zentralatom existieren [2]. Mit „maßgeschneiderten“ Chelatliganden gelingt es jedoch, Ti-Komplexe des Typs **3** darzustellen (eine 2-Elektronendonator- plus zwei 1-Elektronendonatorfunktionen) [3–5]. Eine weitere Möglichkeit, „platzsparend“ ein 4-Elektronendonsystem an das Titanatom zu bringen, besteht darin, einen 1-Elektronendonator zusammen mit einem kompakten 3-Elektronendonator (2 aneinander gebundene Donoratome) zu verwenden. Ein Beispiel hierfür ist der Komplex **4** [6]. Am Anfang der vorliegenden Arbeit stand die Frage, ob auch mit anderen Ligandsystemen zu **4** analoge Cp₂Ti^{IV}-Komplexe erhältlich sind. Als potentieller 3-Elektronendonator mit unmittelbar benachbarten Donoratomen bot sich die Oximatogruppe an. Entsprechende, strukturell abgesicherte Komplexe mit „side-on“ gebundenen Oximatoliganden sind die Molybdänverbindungen **5** [7] und **6** [8]. Umsetzungen von Cp₂TiCl₂ mit Oximen wurden verschiedentlich durchgeführt [9–13]. In allen Fällen ist der Bau der Reaktionsprodukte unbekannt. Vorgeschlagen wurden jeweils Strukturen mit nur *via* N oder nur *via* O am Ti-Zentrum gebundenen Oximato-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Thewalt.

plexe mit „side-on“ gebundenen Oximatoliganden, insbesondere der Komplexe **8**, **9** und **10**.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Umsetzung der Oxime mit Cp₂TiCl₂ hat sich die Zweiphasentechnik bewährt: Die wäßrige, NaOH und das Oxim enthaltende Phase wird mit einer Lösung von Cp₂TiCl₂ in CHCl₃ einige Minuten lang heftig gerührt. Die in Tab. I aufgeführten

Komplexe können anschließend aus der wäßrigen Phase isoliert werden; die Reaktion verläuft entsprechend der folgenden Gleichung:

Die Komplexe sind ihrem Salzcharakter entsprechend in Wasser, wenn auch nur mäßig, löslich. Auch in anderen polaren Lösungsmitteln (MeOH, EtOH, THF) lösen sie sich etwas. Mit Ausnahme von **10** und **11** sind die Kristalle luftbeständig. Kristalle von **10** und **11** verwittern unter Abgabe von Kristallwasser an der Luft. In allen Fällen ist die Farbe der wäßrigen Lösung gelb.

Die verschiedenen Oximatoliganden sind offenbar unterschiedlich fest am Ti-Atom gebunden. Bei der Umsetzung mit KSCN in Wasser entsteht im Falle des Acetonoximato-Komplexes **7** der bekannte Komplex Cp₂Ti(NCS)₂ (Identifizierung durch Vergleich der IR-Spektren des Reaktionsproduktes und einer authentischen Probe). Die Umsetzung von KSCN mit dem 1,4-Benzochinondioximatokomplex **11** führt dagegen zur Bildung des auch auf andere Weise darstellbaren Neutralkomplexes **14** (Identifizierung ebenfalls über die IR-Spektren [14]).

Tab. I. Kristalldaten der untersuchten Cp₂Ti^{IV}-Oximatokomplexe.

Nr.	Verbindung	Zugrundeliegendes Oxim	Farbe der Kristalle	Raumgruppe	a [Å] α [°]	b [Å] β [°]	c [Å] γ [°]	Z
7	[Cp ₂ Ti(H ₂ O)(ONC(CH ₃) ₂) ₂](ClO ₄)	Acetonoxim	gelb	I2/a	25,456(5)	13,209(2) 103,16(2)	19,231(3)	1
8	[Cp ₂ Ti(H ₂ O)(ONC ₆ H ₁₀)][NO ₃]	Cyclohexanonoxim	gelb	P $\bar{1}$	8,261(2) 93,80(4)	12,894(4) 102,00(3)	17,191(5) 104,44(4)	
9	[Cp ₂ Ti(H ₂ O)(ONC ₆ H ₈ NOH)][Cl] · H ₂ O	1,4-Cyclohexandiondioxim	gelb	P $\bar{1}$	14,195(3) 103,48(1)	9,401(1) 104,16(2)	7,557(1) 103,84(2)	
10	[Cp ₂ Ti(H ₂ O)(ONC ₆ H ₈ NO)(H ₂ O)TiCp ₂](NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	1,4-Cyclohexandiondioxim	gelb	P $\bar{1}$	7,550(2) 86,27(2)	9,914(2) 84,06(2)	11,451(2) 67,68(2)	
11	[Cp ₂ Ti(H ₂ O)(ONC ₆ H ₄ NO)(H ₂ O)TiCp ₂](Cl ₂) · 4 H ₂ O	1,4-Benzochinondioxim	gelb	P $\bar{1}$	12,805(3) 109,27(2)	9,191(3) 97,75(3)	7,264(1) 105,36(3)	
12	[Cp ₂ Ti(H ₂ O)(ONC ₆ H ₄ NO)(H ₂ O)TiCp ₂](Br ₂) · 4 H ₂ O	1,4-Benzochinondioxim	braun	P2 ₁ /n	16,849(6)	7,377(2) 108,64(4)	13,003(5)	
13	[Cp ₂ Ti(H ₂ O)(ONC ₆ H ₄ NO)(H ₂ O)TiCp ₂](NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	1,4-Benzochinondioxim	rot	P2 ₁ /c	11,348(2)	7,757(1) 94,79(3)	17,990(3)	

Carraher *et al.* haben bei der Umsetzung von Cp₂TiCl₂ mit den Oximen Cyclohexanonoxim, 1,4-Cyclohexandiondioxim bzw. 1,4-Benzochinondioxim Produkte erhalten, die sich in ihren beschriebenen Eigenschaften von unseren Produkten erheblich unterscheiden, unter anderem durch ihre Unlöslichkeit in Wasser [9–11]. Carraher leitet für die mit den Dioximen entstehenden Produkte eine hochpolymere Struktur mit zwei O-gebundenen Oximatogruppen pro Ti-Atom ab (siehe Formel **15** für die 1,4-Cyclohexandiondioximato-Verbindung als Beispiel). Die unten beschriebenen Röntgenstrukturbestimmungen ergeben jedoch, daß in allen untersuchten Verbindungen die Oximato-*gruppen* als *via N und O* „side-on“ gebundene Liganden vorliegen, daß an den Ti-Atomen nur je eine Oximato-*gruppe* gebunden ist und daß die Produkte nicht polymer gebaut sind.

Die Tatsache, daß die Komplexe in Anwesenheit von Halogenid und Wasser entstehen, belegt, daß die Bindung zwischen dem Ti^{IV}-Zentrum und dem Oximatoliganden recht fest ist. Zusätzlich ist an jedem Ti-Zentrum ein H₂O-Molekül gebunden. **7** bis **13** stellen somit weitere durch Röntgenstrukturbestimmungen abgesicherte Beispiele für Cp₂Ti-Komplexe mit der 18-Elektronen-Konfiguration dar. Die entscheidende Voraussetzung und von den Ti-Zentren offenbar „gern genutzte“ Möglichkeit zur Bildung von Komplexen mit Edelgaskonfiguration ist hier der geringe Platzbedarf der „side-on“ gebundenen N–O-Einheit (verglichen mit dem Platzbedarf zweier einzähliger Liganden).

Im folgenden wird auf die Strukturen von drei Komplexen näher eingegangen: auf die einkernige, sich von einem monofunktionellen Oxim (Cyclohexanonoxim) ableitende Verbindung **8** und auf die ein- bzw. zweikernigen Komplexe **9** und **10**, die sich beide von einem Dioxim (1,4-Cyclohexandiondioxim) ableiten. Die drei Komplexkationen sind in den Abb. 1 bis 3 dargestellt. Die wesentlichen Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. II

Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des einen der beiden kristallographisch unabhängigen [Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₁₀)]⁺-Kationen von **8**.

Abb. 2. ORTEP-Zeichnung des [Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₈NOH)]⁺-Kations von **9**.

Abb. 3. ORTEP-Zeichnung des [Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₈NO)(H₂O)TiCp₂]²⁺-Kations von **10**.

	8a	8b	9	10
Ti–C (min)	2,334(5)	2,372(4)	2,347(5)	2,363(5)
Ti–C (max)	2,421(4)	2,419(4)	2,402(6)	2,408(5)
Ti–Z(1)	2,094	2,092	2,070	2,058
Ti–Z(2)	2,077	2,084	2,087	2,077
Ti–N(1)	2,058(3)	2,062(3)	2,060(3)	2,067(4)
Ti–O(1)	2,067(3)	2,060(2)	2,050(3)	2,057(3)
Ti–O(2)	2,141(3)	2,159(3)	2,137(3)	2,161(3)
N(1)–O(1)	1,366(4)	1,361(4)	1,361(4)	1,361(4)
N(1)–C(11)	1,280(5)	1,296(5)	1,271(5)	1,295(5)
C(11)–C(12)	1,501(6)	1,501(5)	1,488(6)	1,483(6)
C(12)–C(13)	1,519(6)	1,510(6)	1,536(6)	1,539(6)
C(13)–C(11)*				1,493(7)
C(13)–C(14)	1,533(8)	1,535(6)	1,500(6)	
C(14)–C(15)	1,524(8)	1,521(6)	1,498(6)	
C(15)–C(16)	1,524(7)	1,523(6)	1,529(6)	
C(16)–C(11)	1,501(6)	1,509(5)	1,506(6)	
C(14)–N(2)			1,274(6)	
N(2)–O(3)			1,411(5)	
Z(1)–Ti–Z(2)	129,7	130,7	129,0	130,4
N(1)–Ti–O(1)	38,7(1)	38,6(1)	38,7(1)	38,5(1)
N(1)–Ti–O(2)	116,2(1)	116,3(1)	117,8(1)	116,3(1)
O(1)–N(1)–C(11)	123,3(3)	123,1(3)	121,6(3)	122,2(4)
Ti–N(1)–C(11)	165,1(3)	166,2(3)	168,0(3)	167,1(3)
Ti–N(1)–O(1)	71,0(2)	70,7(2)	70,2(2)	70,4(2)
Ti–O(1)–N(1)	70,3(2)	70,8(2)	71,1(2)	71,1(2)
N(1)–C(11)–C(12)	117,9(4)	117,6(4)	123,2(4)	124,6(4)
N(1)–C(11)–C(16)	125,0(4)	123,3(4)	118,6(4)	
N(1)–C(11)–C(13)*				117,8(4)
C(14)–N(2)–O(3)			112,1(4)	

Tab. II. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] in den Komplexkationen von **8** bis **10**. Die Verbindung **8** enthält zwei unabhängige Formeleinheiten.

aufgeführt. Da die übrigen Komplexe vom gleichen Typ wie **8**, **9** oder **10** sind und insbesondere am Ti-Atom eine gleichartige Umgebung aufweisen, werden sie nicht weiter besprochen.

Die Ligandatome N(1), O(1) und O(2) und das Ti-Atom liegen in allen untersuchten Verbindungen in guter Näherung in einer Ebene. Der relativ lange Ti–O(Wasser)-Abstand in **7** bis **13** (2,141(3) bis 2,161(3) Å) läßt sich auf das relativ geringe „Platzangebot“ am Ti^{IV}-Zentrum zurückführen. Zum Vergleich: Im [Cp₂Ti(H₂O)₂]²⁺-Kation liegt der Ti–O(Wasser)-Abstand bei 2,01 Å [15, 16]. Wie in den vergleichbaren Molybdän-Oximato-komplexen **5** und **6** liegen auch in den Ti-Komplexen nahezu gleichschenklige Metall -Dreiecke vor. Sowohl in den Molybdän- als auch in den Titan-Komplexen ist der N–O-Abstand in der Oximatogruppe mit 1,36 bis 1,37 Å deutlich kürzer als in einer unkomplexierten Oximgruppe – beispielsweise in der freien Oximgruppe von **9** (1,411(5) Å).

Ein Blick auf Abb. 2 und 3 zeigt, daß das C₆-Gerüst des 1,4-Cyclohexandiondioxims in **9** die Wannen- und in **10** die Sesselkonformation aufweist.

Wie in den früher untersuchten Cp₂Ti^{IV}-Aqua-Komplexen liegen auch in **7** bis **13** enge Kontakte zwischen den H₂O-Liganden und umgebenden Protonenakzeptoren vor. Für die Verbindungen **8**, **9** und **10** sind diese Kontakte in Tab. III zusammengefaßt.

Experimentelles

Zur Darstellung der Oximato-Komplexe wird jeweils eine filtrierte Lösung von Cp₂TiCl₂ in CHCl₃ (Lösung A) mit einer filtrierten Lösung des Oxims in verdünnter Natronlauge (Lösung B) zusammengegeben. Dann wird ca. 30 min heftig gerührt, so daß eine intensive Durchmischung der Phasen erfolgt. Man trennt die Phasen im Scheidetrichter. Die organische Phase samt unlöslichen Nebenprodukten wird verworfen. Die wäßrige Phase wird durch Zentrifugieren von suspendier-

Verbindung	Donator	Akzeptor	bei	Abstand [Å]
8	O(2)	O(1)'	$x-1, y, z$	2,733(4)
	O(2)	O(3)	x, y, z	2,804(5)
	O(2)'	O(1)	$x+1, y, z$	2,788(4)
	O(2)'	O(8)	x, y, z	2,837(8)
9	O(2)	Cl	$x+1, y+1, z$	2,960(3)
	O(2)	O(1)	$-x+2, -y+1, -z$	2,699(4)
10	O(2)	O(3)	x, y, z	2,672(5)
	O(2)	O(1)	$-x, -y, -z$	2,710(4)

Tab. III. Enge, als H-Brücken gedeutete Kontakte der Aqualiganden in **8** bis **10**.

ten Produkten gereinigt. Die resultierende klare, gelbe Lösung wird im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingengt. Mit ihr überschichtet man die gesättigte wäßrige Lösung eines anorganischen Salzes (Lösung C), das das gewünschte Anion enthält. Die Komplexsalze kristallisieren im Verlauf einiger Tage aus.

[Cp₂Ti(H₂O)(ONC(CH₃)₂)]ClO₄ (7)

Lösung A: 249 mg Cp₂TiCl₂ (1 mmol) in 15 ml CHCl₃.

Lösung B: 74 mg Acetonoxim (1 mmol) in 10 ml 0,1 N NaOH (1 mmol).

Lösung C: NaClO₄-Lösung.

Ausbeute: 158 mg (43%).

C₁₃H₁₈ClNO₆Ti (367,62)

Ber. C 42,47 H 4,94 N 3,81,

Gef. C 40,82 H 4,92 N 3,75.

IR-Spektrum (KBr): 3077 s, 3019 s, 1655 m, 1450 m, 1439 m, 1377 m, 1271 m, 1145 vs, 1115 vs, 1087 vs, 1017 m, 998 m, 847 s, 728 m, 636 s, 629 s, 457 m. UV-Spektrum (H₂O): 242 s, 313 w nm.

[Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₁₀)]NO₃ (8)

Lösung A: 2,00 g Cp₂TiCl₂ (8 mmol) in 100 ml CHCl₃.

Lösung B: 0,90 g Cyclohexanonoxim (8 mmol) in 40 ml 0,2 N NaOH (8 mmol).

Lösung C: NaNO₃-Lösung.

Neben den durchsichtigen gelben Kristallen von **8** bilden sich einige leicht entfernbare, orangefarbene, lange Nadeln eines Ti–O–Ti-verbrückten Nebenproduktes (IR-Bande bei 713 cm⁻¹). Ausbeute: 1,34 g (45%).

C₁₆H₂₂N₂O₅Ti (370,24)

Ber. C 51,91 H 5,99 N 7,57,

Gef. C 51,09 H 5,99 N 7,59.

IR-Spektrum (KBr): 3100 m, 2940 m, 1657 w, 1450 m, 1409 m, 1384 vs, 1305 m, 1019 m, 839 m,

460 w cm⁻¹. UV-Spektrum (H₂O): 242 s, 314 w nm.

[Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₈NOH)]Cl·H₂O (9)

Lösung A: 2,00 g Cp₂TiCl₂ (8 mmol) in 100 ml CHCl₃.

Lösung B: 1,14 g 1,4-Cyclohexandiondioxim (8 mmol) in 40 ml 0,2 N NaOH (8 mmol).

Lösung C: NaCl-Lösung.

Es bilden sich gelborange Kristallhaufen von **9**. Ausbeute: 1,32 g (42%).

C₁₆H₂₃N₂O₄TiCl (390,7)

Ber. C 49,19 H 5,93 N 7,17,

Gef. C 48,74 H 6,14 N 7,01.

IR-Spektrum (KBr): 3307 vs, 3094 vs, 2891 vs, 1660 s, 1488 m, 1450 s, 1175 m, 1054 m, 1023 s, 983 m, 959 s, 929 m, 849 s, 826 s, 627 m, 449 s cm⁻¹. UV-Spektrum (H₂O): 242 s, 314 w nm.

[Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₈NO)(H₂O)TiCp₂](NO₃)₂·4H₂O (10)

Lösung A: 2,00 g Cp₂TiCl₂ (8 mmol) in 150 ml CHCl₃.

Lösung B: 0,57 g 1,4-Cyclohexandiondioxim (4 mmol) in 120 ml einer 0,067 N NaOH (8 mmol).

Lösung C: NaNO₃-Lösung.

Es bilden sich die durchsichtigen, gelblichen, plattenförmigen, miteinander verwachsenen Kristalle von **10**. Ausbeute: 1,45 g (50%).

C₂₆H₄₀N₄O₁₄Ti₂ (728,38)

Ber. C 42,87 H 5,54 N 7,69,

Gef. C 37,57 H 5,43 N 7,40.

IR-Spektrum (KBr): 3440 s, 3107 s, 1663 w, 1384 vs, 1308 s, 1016 m, 830 s, 567 w, 474 w, 448 m. UV-Spektrum (H₂O): 242 s, 314 w nm.

[Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₄NO)(H₂O)TiCp₂]Cl₂·4H₂O (11)

Zur Darstellung dieser Verbindung hat sich eine, von der genannten allgemeinen Methode ab-

weichende als geeignet erwiesen: Eine Lösung von 498 mg Cp₂TiCl₂ (2 mmol) in 20 ml CHCl₃ wird mit einer Lösung von 280 mg 1,4-Benzochinondioxim (2 mmol) in 20 ml 0,2 N NaOH (4 mmol) vorsichtig überschichtet. Die Kristalle von **11** wachsen dann an der Grenzschicht der beiden Phasen. Ausbeute: 250 mg (37%).

C₂₆H₃₆Cl₂N₂O₈Ti₂ (671,25)

Ber. C 46,52 H 5,41 N 4,17,

Gef. C 41,89 H 4,65 N 3,59.

IR-Spektrum (KBr): 3102 s, 3076 s, 1631 m, 1542 m, 1439 m, 1388 m, 1128 m, 1091 s, 1072 s, 1014 m, 828 vs, 728 s, 565 m, 448 m. UV-Spektrum (H₂O): 242 s, 314 w nm.

[Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₄NO)(H₂O)TiCp₂]Br₂ · 4H₂O (**12**)

Lösung A: 249 mg Cp₂TiCl₂ (1 mmol) in 15 ml CHCl₃.

Lösung B: 70 mg 1,4-Benzochinondioxim (0,5 mmol) in 20 ml 0,05 N NaOH (1 mmol).

Lösung C: KBr-Lösung.

Ausbeute: 150 mg (40%).

C₂₆H₃₆Br₂N₂O₈Ti₂ (760,15)

Ber. C 41,08 H 4,77 N 3,69,

Gef. C 40,82 H 4,73 N 3,74.

IR-Spektrum (KBr): 3396 s, 3287 s, 3120 s, 3084 s, 1619 m, 1548 m, 1445 m, 1439 m, 1391 m, 1130 m, 1096 s, 1014 m, 858 m, 825 vs, 550 s, 525 m, 454 s.

[Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₄NO)(H₂O)TiCp₂](NO₃)₂ · 4H₂O (**13**)

Lösung A: 249 mg Cp₂TiCl₂ (1 mmol) in 15 ml CHCl₃.

Lösung B: 70 mg 1,4-Benzochinondioxim (0,5 mmol) in 20 ml 0,05 N NaOH (1 mmol).

Lösung C: KNO₃-Lösung.

Ausbeute: 150 mg (41%).

C₂₆H₃₆N₄O₁₄Ti₂ (724,35)

Ber. C 43,11 H 5,01 N 7,73,

Gef. C 40,79 H 4,58 N 7,93.

IR-Spektrum (KBr): 3314 s, 3173 s, 3109 s, 1631 w, 1562 w, 1384 vs, 1127 w, 1089 m, 1062 m, 1015 w, 837 sh, 825 s, 549 m, 443 m.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen wurden an einem Philips-PW 1100-Einkristalldiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å) durchgeführt. Die Kristalldaten sind in Tab. I und IV aufgeführt. Die Intensitätsdaten wurden im $\theta/2\theta$ -Betrieb gesammelt. Es wurden keine Absorptionskorrekturen angebracht. Die Position der Titanatome wurde jeweils mittels der Pattersonmethode ermittelt. In nachfolgenden ΔF -Synthesen wurden die Nicht-H-Atome lokalisiert und zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die C-gebundenen H-Atome wurden an ihren berechneten Positionen bei den abschließenden F_c-Berechnungen berücksichtigt. Ihre Koordinaten wurden nicht verfeinert. Die Atomparameter sind in den Tab. V bis VII zusammengestellt. Benutztes Programmsystem und Formfaktorwerte wie in [15]. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen der Verbindungen **7** bis **13** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54371, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die vorliegende Arbeit wurde durch das Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Besondere Aspekte der Komplexchemie“ sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Hierfür danken wir.

Tab. IV. Kristalldaten, soweit nicht in Tab. I aufgeführt, und Angaben zu den Strukturbestimmungen für **8** bis **10**.

	8	9	10
D _{ber} [g/cm ³]	1,429	1,437	1,534
D _{gem} [g/cm ³]	1,44	1,43	1,53
μ [cm ⁻¹]	4,71	5,84	5,22
$\theta_{\max}$ [°]	25	24	25
unabh. Reflexe	5584	2455	2762
benutzte Reflexe	5231	2450	2442
Kriterium	F _o $\geq$ 2 σ (F _o)	F _o $\geq$ 2 σ (F _o)	F _o $\geq$ 2 σ (F _o)
R	0,0656	0,0492	0,0629
R _w (F)	0,0754	0,0492	0,0630
max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,96	0,57	0,57

Tab. V. Atomparameter von [Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₁₀)NO₃] (8). Einem Atom von Kation a sowie der N(2)-Nitratgruppe entspricht bei annähernd 1,05–x, 0,50–y, 0,50–z ein Atom des Kations b bzw. der N(3)-Nitratgruppe.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Komplexkation a				
Ti	0,13234(8)	0,06363(5)	0,24374(4)	0,034(1)
C(1)	0,3809(7)	0,1074(4)	0,1867(3)	0,069(3)
C(2)	0,4322(6)	0,0679(4)	0,2594(3)	0,071(3)
C(3)	0,3355(6)	–0,0408(4)	0,2514(3)	0,065(3)
C(4)	0,2207(6)	–0,0680(4)	0,1731(3)	0,060(3)
C(5)	0,2563(7)	0,0220(4)	0,1346(3)	0,064(3)
C(6)	–0,1659(8)	0,0320(7)	0,2368(7)	0,116(6)
C(7)	–0,0955(10)	0,0305(5)	0,3126(5)	0,103(5)
C(8)	–0,0268(7)	–0,0573(8)	0,3161(5)	0,101(5)
C(9)	–0,0615(11)	–0,1061(5)	0,2432(7)	0,115(7)
C(10)	–0,1407(9)	–0,0543(9)	0,1942(4)	0,121(6)
N(1)	0,2545(4)	0,1487(3)	0,3548(2)	0,043(2)
O(1)	0,2064(3)	0,2183(2)	0,3038(2)	0,043(1)
O(2)	0,0444(4)	0,1553(2)	0,1525(2)	0,050(2)
C(11)	0,3423(5)	0,1793(3)	0,4269(3)	0,047(2)
C(12)	0,3866(6)	0,0944(4)	0,4766(3)	0,058(2)
C(13)	0,3389(7)	0,1052(4)	0,5543(3)	0,075(3)
C(14)	0,4018(8)	0,2199(5)	0,5989(3)	0,086(4)
C(15)	0,3525(8)	0,3032(5)	0,5465(3)	0,082(3)
C(16)	0,4028(6)	0,2939(3)	0,4664(3)	0,060(3)

Komplexkation b

Ti ^b	0,92467(8)	0,43734(5)	0,25270(4)	0,033(1)
C(1 ^b)	1,2127(8)	0,4518(5)	0,2437(6)	0,099(5)
C(2 ^b)	1,1431(8)	0,4887(5)	0,1789(4)	0,082(3)
C(3 ^b)	1,0996(6)	0,5799(5)	0,2022(4)	0,079(4)
C(4 ^b)	1,1529(9)	0,6011(5)	0,2828(5)	0,099(4)
C(5 ^b)	1,2226(8)	0,5191(9)	0,3076(4)	0,125(6)
C(6 ^b)	0,6629(6)	0,3963(4)	0,2981(3)	0,063(3)
C(7 ^b)	0,6247(6)	0,4359(4)	0,2252(3)	0,067(3)
C(8 ^b)	0,7244(6)	0,5441(4)	0,2351(3)	0,061(3)
C(9 ^b)	0,8175(6)	0,5709(4)	0,3146(3)	0,061(3)
C(10 ^b)	0,7840(7)	0,4807(4)	0,3535(3)	0,064(3)
N(1 ^b)	0,8182(4)	0,3544(2)	0,1395(2)	0,040(2)
O(1 ^b)	0,8482(3)	0,2835(2)	0,1924(1)	0,041(1)
O(2 ^b)	0,9996(4)	0,3432(2)	0,3462(2)	0,047(1)
C(11 ^b)	0,7545(5)	0,3252(3)	0,0634(2)	0,046(2)
C(12 ^b)	0,7441(6)	0,4126(4)	0,0106(3)	0,057(2)
C(13 ^b)	0,5781(6)	0,3835(4)	–0,0528(3)	0,060(3)
C(14 ^b)	0,5433(6)	0,2702(4)	–0,0974(3)	0,063(3)
C(15 ^b)	0,5364(6)	0,1849(4)	–0,0402(3)	0,060(3)
C(16 ^b)	0,7007(6)	0,2093(3)	0,0255(3)	0,056(2)

Nitrationen

N(2)	0,1457(5)	0,2618(3)	–0,0070(2)	0,054(2)
O(3)	0,0945(5)	0,1645(3)	–0,0035(2)	0,087(3)
O(4)	0,1187(6)	0,2971(3)	–0,0720(2)	0,091(3)
O(5)	0,2259(8)	0,3193(4)	0,0552(3)	0,137(4)
N(3)	0,8422(5)	0,2430(4)	0,5003(2)	0,063(2)
O(6)	0,8372(6)	0,2045(4)	0,5608(3)	0,104(3)
O(7)	0,8878(8)	0,3413(5)	0,5054(4)	0,150(5)
O(8)	0,8051(10)	0,2024(5)	0,4335(3)	0,183(5)

Tab. VI. Atomparameter von [Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₈NOH)Cl·H₂O] (9).

Atom	x	y	z	U _{eq}
Komplexkation				
Ti	0,85333(5)	0,63726(9)	–0,09461(11)	0,027(1)
C(1)	0,7921(6)	0,4321(7)	–0,3921(8)	0,069(4)
C(2)	0,7453(4)	0,5417(11)	–0,4156(7)	0,082(5)
C(3)	0,8235(8)	0,6741(8)	–0,4003(8)	0,089(6)
C(4)	0,9105(5)	0,6340(10)	–0,3684(8)	0,080(4)
C(5)	0,8906(5)	0,4914(9)	–0,3601(8)	0,069(4)
C(6)	0,7727(4)	0,7232(6)	0,1355(8)	0,054(3)
C(7)	0,8716(4)	0,8129(6)	0,2066(7)	0,052(3)
C(8)	0,8899(5)	0,8990(6)	0,0913(10)	0,066(4)
C(9)	0,8049(7)	0,8647(8)	–0,0575(10)	0,080(5)
C(10)	0,7282(4)	0,7486(8)	–0,0355(9)	0,072(4)
N(1)	0,7847(3)	0,4431(4)	–0,0342(5)	0,033(2)
O(1)	0,8880(2)	0,4867(3)	0,0485(4)	0,032(1)
O(2)	1,0166(2)	0,7274(3)	0,0144(4)	0,034(1)
C(11)	0,7251(3)	0,3287(5)	–0,0122(6)	0,033(2)
C(12)	0,7619(3)	0,2361(5)	0,1084(7)	0,037(2)
C(13)	0,6728(3)	0,1104(5)	0,1168(7)	0,041(2)
C(14)	0,5912(3)	0,1761(5)	0,1585(7)	0,038(2)
C(15)	0,5579(3)	0,2778(6)	0,0472(8)	0,048(3)
C(16)	0,6115(3)	0,2898(6)	–0,1039(7)	0,047(3)
N(2)	0,5552(3)	0,1412(5)	0,2870(6)	0,044(2)
O(3)	0,4810(3)	0,2126(4)	0,3162(5)	0,056(2)

Chloridation und Kristallwasser

O(4)	0,3857(3)	0,0614(6)	0,5097(7)	0,093(3)
Cl	0,1509(1)	–0,0728(2)	0,4029(2)	0,056(1)

Tab. VII. Atomparameter von [Cp₂Ti(H₂O)(ONC₆H₈NO)(H₂O)TiCp₂](NO₃)₂·4H₂O (10).

Atom	x	y	z	U _{eq}
Komplexkation				
Ti	–0,17077(11)	0,14295(8)	0,20284(7)	0,029(1)
C(1)	–0,2263(9)	0,2402(5)	0,3922(4)	0,052(4)
C(2)	–0,0371(9)	0,2215(6)	0,3532(4)	0,052(4)
C(3)	0,0684(8)	0,0720(6)	0,3385(4)	0,049(4)
C(4)	–0,0571(9)	–0,0003(6)	0,3741(4)	0,052(4)
C(5)	–0,2379(8)	0,1017(6)	0,4065(4)	0,048(4)
C(6)	–0,4557(7)	0,1098(6)	0,1675(5)	0,056(4)
C(7)	–0,5161(7)	0,2349(7)	0,2335(5)	0,062(4)
C(8)	–0,4641(7)	0,3398(6)	0,1666(5)	0,057(4)
C(9)	–0,3814(7)	0,2816(6)	0,0579(5)	0,053(4)
C(10)	–0,3752(7)	0,1404(6)	0,0571(5)	0,051(4)
N(1)	–0,0363(5)	0,2720(4)	0,1159(3)	0,033(2)
O(1)	0,0468(4)	0,1338(3)	0,0758(3)	0,034(2)
O(2)	–0,0596(4)	–0,0833(3)	0,1553(3)	0,035(2)
C(11)	0,0154(6)	0,3766(4)	0,0721(4)	0,034(3)
C(12)	0,1634(6)	0,3612(5)	–0,0273(4)	0,038(3)
C(13)	0,0820(7)	0,4766(5)	–0,1245(4)	0,043(3)

Nitration

N(4)	0,3672(7)	0,2824(5)	–0,3843(5)	0,061(4)
O(5)	0,3726(8)	0,4034(5)	–0,4027(5)	0,093(4)
O(6)	0,4651(7)	0,2020(5)	–0,3094(5)	0,097(4)
O(7)	0,2672(9)	0,2438(6)	–0,4413(6)	0,116(6)

Kristallwasser

O(3)	0,2558(5)	–0,2916(4)	0,2306(3)	0,058(3)
O(4)	–0,1336(6)	0,4591(5)	–0,3927(4)	0,075(3)

- [1] J. W. Lauher und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1729 (1976).
- [2] U. Thewalt und W. Lasser, Z. Naturforsch. **38b**, 1501 (1983).
- [3] R. Leik, L. Zsolnai, G. Huttner, E. W. Neuse und H. H. Brintzinger, J. Organomet. Chem. **312**, 117 (1986).
- [4] T. Güthner und U. Thewalt, J. Organomet. Chem. **371**, 43 (1989).
- [5] U. Thewalt und T. Güthner, J. Organomet. Chem. **379**, 59 (1989).
- [6] G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1977**, 2297.
- [7] G. P. Khare und R. J. Doedens, Inorg. Chem. **16**, 907 (1977).
- [8] A. Müller, N. Mohan, S. Sarka, W. Eltzner, Inorg. Chim. Acta **55**, L 33 (1981).
- [9] C. E. Carraher und L. P. Torre, Org. Coat. Plast. Chem. **42**, 18 (1980).
- [10] C. E. Carraher, L. P. Torre und H. M. Molloy, J. Macromol. Sci. Chem. **A 15**, 757 (1981).
- [11] C. E. Carraher und L. P. Torre, Org. Coat. Plast. Chem. **45**, 252 (1981).
- [12] R. Sharan, G. Gupta und R. N. Kapoor, J. Less-Common Metals **60**, 171 (1978).
- [13] R. S. Arora, S. C. Hari, M. S. Bhalla und R. K. Multani, J. Inst. Chem. [India] **51**, 114 (1979).
- [14] Der Bau des aus Cp₂Ti(NCS)₂ und 1,4-Benzochinondioxim zugänglichen **14** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert. R. Friedrich und U. Thewalt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] U. Thewalt und H.-P. Klein, J. Organomet. Chem. **194**, 297 (1980).
- [16] H.-P. Klein und U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem. **476**, 62 (1981).