

- [5] Siehe zum Beispiel: a) E. Sandre, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 269; b) A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **1974**, *9*, 191.
[6] Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde ein SQUID-Magnetometer von Quantum Design verwendet. Die Daten wurden ab einer Proben temperatur von 15 K gemessen. Das Feld wurde vor der Datensammlung durch die Messung der supraleitenden Eigenschaften einer Zinnkugel kalibriert.
[7] Der prozentuale Meißner-Effekt wurde unter der Annahme einer Dichte von 6.0 g cm⁻³ und ohne Entmagnetisierungskorrekturen berechnet.
[8] Siehe zum Beispiel: a) P. W. Anderson, *Science* **1987**, *235*, 1196; b) A. W. Sleight, J. L. Gillson, D. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* **1975**, *17*, 27; c) R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 408; d) D. C. Johnston, *J. Low Temp. Phys.* **1976**, *25*, 145.

Ein neues ternäres Sulfid mit Schichtstruktur: Bildung von Cu₂WS₄ durch Reaktion von WS₄²⁻ mit Cu⁺-Ionen**

Von Eugene A. Pruss, Barry S. Snyder und Angelica M. Stacy*

Die Tetrathiometallate MS₄²⁻ mit M = V, Mo, W und Re sind für die Synthese einer großen Vielfalt von Übergangsmetallsulfiden eingesetzt worden. Die dabei erhaltenen Produkte reichen von kleinen Metallsulfid-Anionen bis zu Heterometallclustern^[1]. Wir zeigen hier, daß auch Sulfide mit ausgedehnten Festkörperstrukturen aus Thiometallaten zugänglich sind. Cu₂WS₄, ein neues ternäres Sulfid mit Schichtstruktur, wird durch Umsetzung von [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ mit (NH₄)₂WS₄ in einem Gemisch aus N,N-Dimethylformamid und Butyronitril erhalten; in dieser Phase bleiben die WS₄²⁻-Einheiten erhalten und werden von Cu⁺-Ionen zu Schichten verknüpft.

Aus Schichten aufgebaute Übergangsmetallchalcogenide haben als direkte Folge ihrer niedrigdimensionalen Struktur viele nützliche Eigenschaften^[2]. Die Sulfide bestehen typischerweise aus kovalent aufgebauten Schichten aus Metallatomen, die durch Schwefelatome verbrückt sind; zwischen diesen Schichten treten nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Obwohl diese „zweidimensionalen“ Materialien unter anderem in Batterien^[3] und als Katalysatoren eingesetzt werden^[4], ist nur eine begrenzte Zahl von Phasen und Strukturtypen bekannt; fast ausschließlich liegen binäre Phasen vor.

Normalerweise werden die binären Phasen mit Schichtstruktur durch direkte Reaktion der Elemente bei Temperaturen über 400 °C hergestellt. Da unter ähnlichen Bedingungen nur wenige ternäre Sulfide hergestellt werden konnten, ist die Fällung aus organischen Lösungsmitteln bei tieferen Temperaturen ein attraktiver Zugang zu dieser Substanzklasse. Cu₂WS₄ haben wir durch Reaktion von [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ mit (NH₄)₂WS₄ im Verhältnis 2:1 in einem Gemisch aus N,N-Dimethylformamid und Butyronitril bei 135 °C erhalten. Die relativ schwach gebundenen CH₃CN-Liganden werden hierbei leicht durch WS₄²⁻-Ionen ersetzt. Nach 24 h bildete sich ein hellorange Niederschlag,

[*] Prof. Dr. A. M. Stacy, E. A. Pruss

Department of Chemistry
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. B. S. Snyder
Rohm & Haas Co.
Springhouse, PA 19477-0904 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research gefördert (Vertrag N00014-87-0660). Die Autoren danken K. Schwartz von Raychem für die Sammlung der Pulver-Röntgenbeugungsdaten. A.M.S. dankt der Alfred P. Sloan und der Camille and Henry Dreyfus Foundation für ihre Unterstützung.

der isoliert wurde. Das Produkt ist diamagnetisch, wie für Cu⁺- und W^{VI}-haltige Verbindungen zu erwarten ist.

Da es uns nicht gelang, Einkristalle zu züchten, lösten wir die Struktur durch die Analyse von Pulver-Röntgenbeugungsdaten. Das beobachtete, berechnete und das Differenzprofil aus der Rietveld-Verfeinerung der Struktur sind in Abbildung 1 dargestellt. Atomkoordinaten und Tempera-

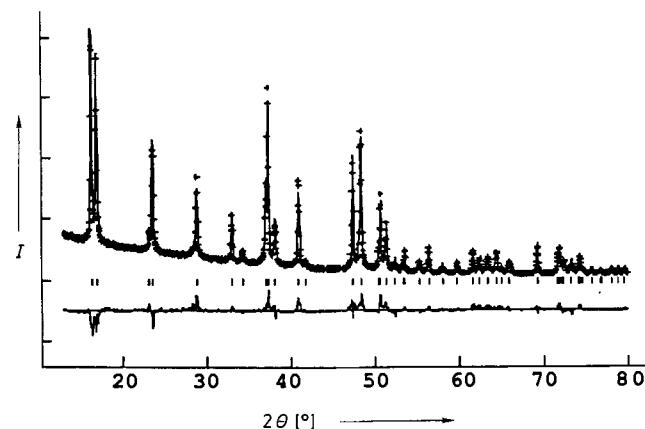


Abb. 1. Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm für Cu₂WS₄ mit beobachtetem (+) und berechnetem (-) Profil sowie dazugehörigem Differenzprofil.

turfaktoren sind in Tabelle 1, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 aufgelistet. Müller und Menge haben über die Herstellung einer amorphen Form von Cu₂WS₄ berichtet^[5], die andere Eigenschaften aufweist als die hier beschriebene kristalline Form^[6].

Tabelle 1. Parameter und isotrope Temperaturfaktoren von Cu₂WS₄; Raumgruppe P4̄2m, Gitterkonstanten: *a* = 5.4244(2) und *c* = 5.2336(3) Å.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso} [Å ²]
W	1a	0	0	0	0.499(8)
Cu	2e	0	0.5	0	1.075(8)
S	4n	0.2482(7)	0.2482(7)	0.2617(5)	0.552(7)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Cu₂WS₄.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
W-Cu	2.712(1)	S-W-S	109.9(1)
W-S	2.345(1)	S-W-S	108.6(1)
Cu-S	2.356(1)	S-Cu-S	110.3(1)
S-S	3.808(1) [a] 3.855(1) [b] 3.841(1) [c] 3.699(1) [d]	S-Cu-S	108.9(1) 109.16(1) 104.45(1)
		W-S-Cu	104.45(1)

[a] S-S-Bindungslängen für benachbarte S-Atome, die beide an W koordiniert sind und in den Ebenen parallel zur *a*-Achse liegen. [b] S-S-Bindungslängen für benachbarte S-Atome, die beide an Cu koordiniert sind und in den Ebenen parallel zur *a*-Achse liegen. [c] S-S-Bindungslänge für den Abstand innerhalb einer Schicht zwischen benachbarten S-Atomen, die oberhalb und unterhalb der Metallatomebene liegen. [d] S-S-Bindungslänge für den Abstand zwischen benachbarten S-Atomen in verschiedenen Schichten.

Die Struktur von Cu₂WS₄ kann man, wie in Abbildung 2 dargestellt, als aus Cu₂WS₄-Schichten aufgebaut betrachten, die senkrecht zur *c*-Richtung verlaufen. Die Atome innerhalb der Schichten sind kovalent gebunden, zwischen den Schichten treten nur van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Jede Schicht besteht aus W-Atomen in einer quadratischen

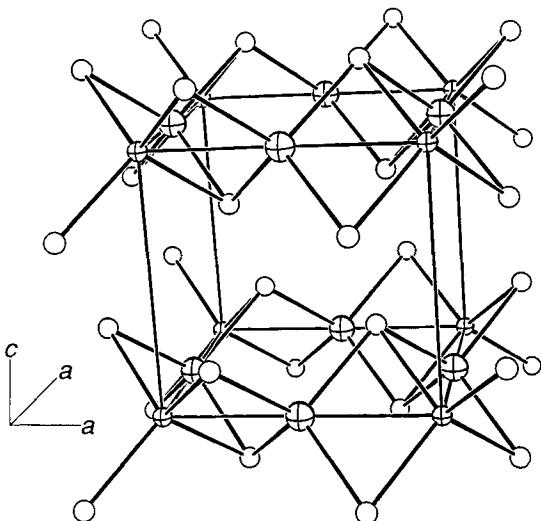


Abb. 2. Ansicht der Elementarzelle von Cu_2WS_4 . W-Atome sind durch kleine Kreise mit Kreuzen, Cu-Atome durch große Kreise mit Kreuzen und S-Atome durch leere Kreise wiedergegeben.

Umgebung; die Cu-Atome liegen auf den Seiten der Quadrate zwischen den W-Atomen. Jedes S-Atom ist μ_3 -verbrückend und überspannt ein W-Atom und zwei angrenzende Cu-Atome, wobei sich die S-Atome abwechselnd oberhalb und unterhalb der Metallatomebene befinden. Während in Cu_2WS_4 die Cu-Atome die WS_4^{2-} -Einheiten zu Schichten verknüpfen, werden in NH_4CuWS_4 die WS_4^{2-} -Einheiten zu CuWS_4^- -Ketten verbunden^[5].

Die Abstände in den WS_4^{2-} -Einheiten in Cu_2WS_4 weichen leicht von denen des isolierten Anions ab. Die Verzerrung der tetraedrischen Anordnung um das Metallzentrum zeigt sich an den S-W-S-Winkeln, die zwischen 108.6(1) und 110.3(1) $^\circ$ liegen; die S-Cu-S-Winkel sind ähnlich (siehe Tabelle 2). Die W-S-Bindungslänge von 2.345(1) Å ist länger als die bisher beobachteten. Zum Vergleich: Die W-S-Bindungslänge in isolierten WS_4^{2-} -Ionen mit terminalen S-Atomen beträgt 2.177 Å^[14]. Für S-Atome, die Cu und W überbrücken, betragen diese Bindungslängen in den mehrkernigen Clustern $(\text{PPh}_3)_3[\text{Cu}_2\text{WS}_4] \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[7] und $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{WS}_4]$ ^[8] 2.217(8) bzw. 2.228(7) Å. Darüber hinaus befinden sich die S-Atome in $(\text{PPh}_3)_3[\text{Cu}_3\text{WS}_3\text{Cl}]$ ^[7], $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_{2.5}\text{Cl}_{2.5}\text{WS}_4]$ ^[8] und $(\text{PPh}_3)_4\text{O}_2[\text{Cu}_4\text{W}_2\text{S}_6]$ ^[9] in einer ähnlichen Umgebung wie in Cu_2WS_4 ; jedoch sind auch in diesen mehrkernigen Clustern die W-S-Bindungslängen mit 2.261(4), 2.256(3) bzw. 2.206(1) Å signifikant kürzer. Im Gegensatz dazu ähnelt die Cu-S-Bindungslänge von 2.356(1) Å in Cu_2WS_4 den entsprechenden Cu^{I} -S-Bindungslängen in den fünf zuvor genannten mehrkernigen Clustern (z.B. 2.328(8)^[7], 2.240(9)^[8], 2.343(4)^[7], 2.234(6)^[8] bzw. 2.358(4) Å^[9]).

Bei einer anderen Beschreibung der Struktur betrachtet man das Sulfidgitter als eine verzerrte, kubisch-dichteste Anordnung von S-Atomen. Die zweidimensionale Struktur ergibt sich aus der Tatsache, daß die Metallatome 3/4 der in den entlang der c-Richtung abwechselnden Schichten vorhandenen Tetraederlücken besetzen; insgesamt sind also nur 3/8 aller Tetraederlücken gefüllt. Die Abstände zwischen den S-Atom-Ebenen verschiedener Schichten, die senkrecht zur c-Richtung liegen, betragen ungefähr 2.5(1) Å, während sie innerhalb einer Schicht bei 2.7(1) Å liegen. So sind also die metallatomhaltigen Schichten in c-Richtung im Verhältnis zum Abstand zwischen den Schichten aufgeweitet; tatsächliche S-S-Abstände siehe Tabelle 2.

Obwohl auch im Falle von Al_2CdS_4 , $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$, $\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$ und In_2CdSe_4 , die kubisch dichtest gepackte

Anionen enthalten, nur 3/8 der Tetraederlücken besetzt sind, bestehen diese Strukturen aus dreidimensional eckenverknüpften Tetraedern^[10]. Der Cu_2WS_4 am ehesten entsprechende Strukturtyp ist der von $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$, das aus $[\text{Mn}_3\text{S}_4]$ -Tetraederschichten besteht, die durch Alkalimetall-Ionen getrennt sind^[11]. Da man jedoch die genaue Anordnung der Tetraederlücken in den $[\text{Mn}_3\text{S}_4]$ -Schichten nicht kennt, ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Die Struktur von Cu_2WS_4 kann auch als eine Defektstruktur vom Anti-PbO-Typ beschrieben werden, wobei 3/4 der Sauerstoffpositionen von Metallatomen besetzt sind^[10].

Es ist bemerkenswert, daß Cu_2WS_4 nicht bei erhöhter Temperatur aus den Elementen hergestellt werden kann; man erhält dabei nur binäre Sulfide. Des weiteren zersetzt sich Cu_2WS_4 in Argon oberhalb ca. 175 °C. Thiometallate sind also nützliche Reagenzien für die Synthese von Festkörperpersulfiden und insbesondere neuen ternären Phasen mit Schichtstruktur. Über drei weitere derartige Verbindungen, CuReS_4 , CsCuWS_4 und $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{AgWS}_4$, die mit ähnlichen Methoden hergestellt wurden, werden wir in Kürze berichten.

Experimentelles

Alle Arbeiten, die der Bildung des Produktes vorausgingen, wurden unter Stickstoff mit Standard-Schlenk-Techniken ausgeführt.

Zur Synthese von Cu_2WS_4 wurden mit einer Spritze 15 mL Butyronitril in einen Kolben mit 0.60 mmol (0.14 g) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ [12] gegeben; entsprechend 15 mL N,N-Dimethylformamid zu 0.30 mmol (0.10 g) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ [13]. Nach Auflösung der Reaktanten wurde der Cu-Komplex über eine Kanüle in den WS_4^{2-} -enthaltenden Kolben überführt. Man rührte die entstandene Lösung 15 min und erhitzte sie dann im Ölbad 24 h auf 135 °C. Danach isolierte man einen hellorangen, polykristallinen Niederschlag aus einer ebenfalls orangen Lösung. Die Ausbeute war 0.088 g (67%). Durch Zugabe von Acetonitril wurde die Lösung klar, und die Ausbeute konnte auf 100% gesteigert werden; jedoch war das so erhaltene Produkt kaum kristallin, wie die Pulver-Röntgenbeugung ergab.

Eine Elementaranalyse (Atomabsorptionsspektroskopie) ergab ein Cu-W-Verhältnis von 2:1.04. Im IR-Spektrum wurde eine Absorptionsbande bei 443 cm⁻¹ [14] und im UV/VIS-Spektrum der diffusen Reflexion drei Absorptionsbanden bei 22 000, 29 000 und 34 000 cm⁻¹ beobachtet.

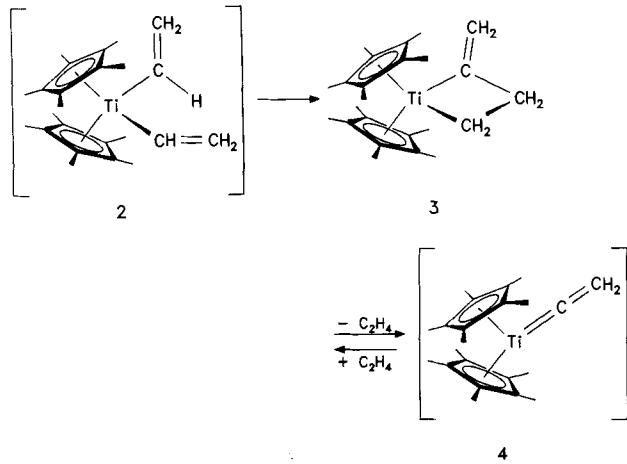
Strukturbestimmung: Die Strukturlösung erfolgte durch Analyse der Pulver-Röntgenbeugungsdaten (Siemens D500-Diffraktometer, θ -2 θ -Geometrie, Flachbett-Probenträger, Monochromator mit gebogenem Ge-Einkristall ($\lambda = 1.542$ Å), ortsempfindlicher Detektor, konstanter Scan-Modus von 1° min⁻¹ im Bereich 10° < 2 θ < 120°). Der Nullpunkt des Diffraktometers wurde anhand eines externen Si-Standards bestimmt.

Zur Bestimmung der Zellparameter wurde das Indizierungsprogramm TREOR [15] benutzt; eine gute Anpassung lieferte eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 5.4244(2)$ Å und $c = 5.2336(3)$ Å. Es gibt keine systematischen Auslöschungen, die die Wahl der Raumgruppe eingeschränkt hätten, wenn wir jedoch annehmen, daß das tetraedrische WS_4^{2-} -Anion erhalten bleibt, kommen vernünftigerweise vor allem die nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen $P\bar{4}$, $P42$, $P\bar{4}2m$ und $P\bar{4}m2$ in Frage. Die Struktur wurde nach der Trial-and-error-Methode bestimmt. Die Rietveld-Verfeinerung wurde unter Verwendung des Software-Pakets GSAS [16] durchgeführt. Die üblichen Profilparameter (Skalierungsfaktor, Gitterkonstanten, Variationskoeffizienten der Peakform-Funktion, Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren) wurden verfeinert. Eine Ausgleichsgerade zwischen den Meßpunkten diente zur Anpassung des Untergrundes. Die Peakformen wurden mit einer Pseudo-Voigt-Funktion modelliert, die einen kleinen linearen Gauß-Anteil, nichtlineare Lorentz-Komponenten und eine Asymmetriekorrektur enthielt. Die Verfeinerung der Pulverbeugungsdaten wurde für alle nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen versucht. Jedoch nur zwei der vier möglichen Raumgruppen ($P\bar{4}2m$ und $P\bar{4}$) ergaben eine zufriedenstellende Anpassung an das Beugungsdiagramm. Da die R-Werte für beiden Raumgruppen identisch waren, wurde die höhersymmetrische Raumgruppe $P\bar{4}2m$ gewählt. Die abschließenden Zuverlässigkeit faktoren waren $R_p = 0.0970$, $R_{wp} = 0.0643$ und $\chi^2 = 5.3$ für 11 Variablen und 7 Parameter.

Eingegangen am 20. August 1992 [Z 5524]

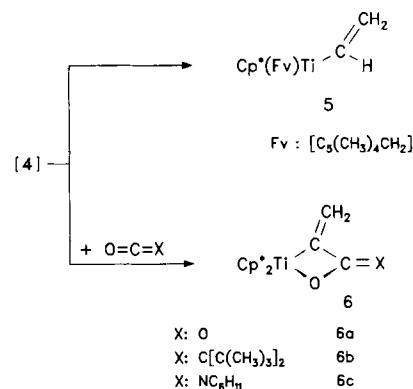
[1] Siehe zum Beispiel: a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 934; b) D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 201; c) R. H. Holm, E. D. Simhon in *Molybdenum Enzymes*, (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley-Interscience, New York, **1985**, Kap. 2; d) A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim.*

- Acta* **1983**, *69*, 5; e) K. E. Howard, J. R. Lockemeyer, M. A. Massa, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, X. Yang, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4385; f) D. Coucouvanis, A. Toupadakis, S.-M. Koo, A. Hadjikyriacou, *Polyhedron* **1989**, *17*, 105.
- [2] Beispiele: M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12*, 41; b) D. W. Murphy, P. A. Christian, *Science* **1979**, *205*, 651.
- [3] J. Rouxel, R. Brec, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, *16*, 137.
- [4] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, T. R. Halbert, H. W. Pan, E. I. Stiefel, *J. Catal.* **1984**, *86*, 226.
- [5] A. Müller, R. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *393*, 259.
- [6] Das amorphe Cu₂WS₄ wurde durch Reaktion von CuCl₂ · 2H₂O mit (NH₄)₂WS₄ in H₂O hergestellt. Das Produkt war rot und wies drei IR-Absorptionsbanden bei 482, 440 und 415 cm⁻¹ auf.
- [7] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 5.
- [8] F. Secheresse, M. Salis, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *114*, L19.
- [9] A. Müller, H. Bögge, T. K. Hwang, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *39*, 71.
- [10] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1987**, S. 269.
- [11] A. Völker, *Liebigs Ann. Chem.* **1846**, *59*, 35.
- [12] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90.
- [13] J. W. McDonald, G. D. Friesen, L. D. Rosenheim, W. E. Newton, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *72*, 205.
- [14] Wir beobachten nur eine Bande im IR-Spektrum obwohl es eigentlich zwei geben sollte, eine stärkere (*E*) und eine schwächere (*B*₂). Siehe A. Müller, W. Jaegermann, W. Hellman, *J. Mol. Struct.* **1983**, *100*, 559.
- [15] P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, *120*, 375.
- [16] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *GSAS—Generalized Crystal Structure Analysis System*, Los Alamos Report LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory, USA, **1988**.



Versuche, thermisch generiertes **4** mit Phosphanen zu stabilisieren, waren im Unterschied zu Umsetzungen ähnlicher Metallacyclobutane^[5, 6] und von Titan-Kohlenstoff-Doppelbindungssystemen^[7, 8] erfolglos. Als Reaktionsprodukt bildet sich dabei der Fulvenkomplex **5**, welcher als dunkelgrüner Feststoff bequem auch durch „trockene“ Thermolyse von **3** im Vakuum, oder aus [Cp^{*}Ti(CH₃)(CH=CH₂)] (Cp^{*} = η⁵-C₅(CH₃)₅) durch Methaneliminierung in Lösung^[9] gewonnen werden kann.

Erhitzt man **3** in Gegenwart von Acceptorliganden mit cumulierten Doppelbindungen, wie Kohlendioxid, Ketenen oder Isocyanaten, so bilden sich unter Ethylenabspaltung die Cycloreversionsprodukte **6a,b** bzw. **6c**. Dabei belegen die



Überraschende Differenzierung bei der Cycloaddition von Cumulen und Heterocumulen an ein Vinylidentitanocen: Bildung vier- und fünfgliedriger Titanacyclen**

Von Rüdiger Beckhaus*, Isabelle Strauß, Trixie Wagner und Paul Kiprof

Die komplexchemische Stabilisierung des reaktiven, zum Acetylen tautomeren Vinylidens H₂C=C: als Metallaallen **1** hat zu einer umfangreichen Chemie, besonders von elektronenreichen Übergangsmetallen, geführt^[1, 2].



Das Methylidene titanacyclutan **3**, welches über das Di-vinylidene titanocen **2** in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich ist^[3a, b], ist eine wirkungsvolle Depotform für das Vinylidene titanocen **4**^[4]. So wird **4** durch Erhitzen von **3** unter Abspaltung von Ethylen gebildet; Extended-Hückel-MO-Rechnungen belegen, daß **4** aufgrund seiner Elektronenstruktur ideal für Cycloadditionsreaktionen mit Mehrfachbindungssystemen geeignet ist^[4].

[*] Dr. R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Dr. P. Kiprof^{†+1}
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[†+] Gegenwärtige Anschrift:
Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison (USA)

[**] Teile der experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthalts (Sonderforschungsstipendium der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für R. B.) am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München ausgeführt. R. B. dankt für Förderung und Sachmittel Herrn Prof. Dr. P. Hofmann und dem Fonds der Chemischen Industrie.

NMR-Spektren (Tabelle 1) das Vorliegen einer Metallaoxetaneinheit, wobei besonders die ¹H-NMR-Signale der exocyclischen Methylenegruppierung (δ = 7.17, 4.79 (**6a**); 6.49, 4.57 (**6b**); 7.21, 4.68 (**6c**)) und die chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome Ti-C (δ = 194.5 (**6a**); 184.4 (**6b**); 193.7 (**6c**)) und OC= (δ = 159.9 (**6a**); 143.1 (**6b**); 146.7 (**6c**)) charakteristisch sind. Die Kristallstrukturanalyse von **6c** (Abb. 1) beweist das Vorliegen eines leicht verdrillten Metallaoxetans, wobei C(1) 0.090(4) Å oberhalb und C(3) 0.116(3) Å unterhalb der durch die Atome Ti-O-C(2) beschriebenen Ebene liegen. Das Titanatom ist erwartungsgemäß pseudotetraedrisch koordiniert mit typischen Ti-Cp*-Abständen (2.0939(6) Å, 2.0979(6) Å) und einem charakteristischen Cp*-Ti-Cp*-Winkel von 140.78°. Die Ti-O- und Ti-C-Bindungslängen liegen mit 1.983(2) bzw. 2.121(3) Å im üblichen Bereich. Für die exocyclische C=CH₂- und die exocyclische C=N-Gruppierung werden Doppelbindungsängen von 1.325(4) bzw. 1.285(4) Å gefunden.

Die Verwendung von Hexacarbonylchrom- oder -wolfram, Cymantren [CpMn(CO)₃] oder Methylcymantren