

- [9] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, J. S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795.  
 [10] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.  
 [11] A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1947–1957.  
 [12] R. W. Gable, B. F. Hosins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677–1678.  
 [13] Ähnliche Koordinationspolymere, die durch Umsetzen von  $M(NO_3)_2$  mit 4,4'-bpy erhalten wurden, sind 1978 beschrieben worden: I. S. Ahuja, R. Singh, C. P. Rai, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 924–926. Die Autoren gingen wegen der erhaltenen Elementaranalysen und IR-spektroskopischen Daten vom Vorliegen von 1:2- $[(M(4,4'-bpy)_2(NO_3)_2)_n$  ( $M = Co, Ni$ ) und 1:1-Komplexen aus  $[(M(4,4'-bpy)(NO_3)_2)_n$  ( $M = Zn, Cd, Ag$ )].  
 [14] J. L. Zuech, A. L. Hines, E. D. Sloan, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1983**, *22*, 172–174.  
 [15] S.-Y. Zhang, O. Talu, D. T. Hayhurst, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1722–1726.  
 [16] T. C. Golden, S. Sircar, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *162*, 182–188.  
 [17] Die Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens von **1** von der Teilchengröße wurde zur Schätzung der an der Oberfläche adsorbierten Menge Adsorptiv untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese Menge kaum von der Teilchengröße abhängt, was darauf hinweist, daß die Adsorption hauptsächlich in den kanal-förmigen Hohlräumen stattfindet.  
 [18] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.  
 [19] R. M. Barrer, R. Papadopoulos, *Proc. R. Soc. London A* **1972**, *326*, 315–330.  
 [20] S. Ozawa, S. Kusumi, Y. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *56*, 83–91.  
 [21] L. Mentast, A. M. Woestyn, G. Zgrablich, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1994**, *11*, 123–133.  
 [22] L. Mentast, A. M. Woestyn, E. Basalde, A. Kikot, G. Zgrablich, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1994**, *11*, 209–216.  
 [23] Zeolith 13X adsorbiert  $2.3 \text{ mmol g}^{-1}$   $\text{CH}_4$  und  $0.8 \text{ mmol g}^{-1}$   $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bei 30 atm, und Zeolith 5A adsorbiert  $2.8 \text{ mmol g}^{-1}$   $\text{CH}_4$  und  $0.8 \text{ mmol g}^{-1}$   $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bei 30 atm.

## Aktivierung von Ti-F-Bindungen in $[\{C_5Me_5TiOF\}_4]$ und $[\{C_5Me_4EtTiOF\}_4]$ mit $AlMe_3$ \*\*

Peihua Yu, Herbert W. Roesky,\* Alojz Demsar, Thomas Albers, Hans-Georg Schmidt und Mathias Noltemeyer

Professor Roald Hoffmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Substitutionsreaktionen verlaufen nach einem  $S_N1$ - oder  $S_N2$ -Mechanismus. Für sterisch abgeschirmte Zentren ist nur ein  $S_N1$ -Mechanismus möglich. Dabei wird angenommen, daß der Austritt des Nucleophils elektrophil unterstützt werden kann. Dies erleichtert die Dissoziation erheblich. So sind C-F-,<sup>[1]</sup> Si-F-,<sup>[2]</sup> oder P-F-Aktivierungen<sup>[3]</sup> hauptsächlich mit Alkali-metall- und Erdalkalimetall-Ionen beschrieben worden. Besonders intensiv wurden in den letzten Jahren Metallocene der 4. Gruppe des Periodensystems untersucht.<sup>[4, 5]</sup> Nachfolgend berichten wir über den ersten Schritt einer Reaktion von Titan-fluoridoxiden mit  $AlMe_3$ .

Als Edukte wählten wir die Verbindungen  $[\{C_5Me_5TiOF\}_4]$  **1** und  $[\{C_5Me_4EtTiOF\}_4]$  **2**,<sup>[6, 7]</sup> sie enthalten jeweils nur ein Fluoratom an jedem Metallzentrum gebunden. **1** und **2** werden durch Metathesereaktion aus den entsprechenden Chlorderivaten mit  $Me_3SnF$  hergestellt.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, P. Yu, Dr. A. Demsar, T. Albers, H.-G. Schmidt,

Dr. M. Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität

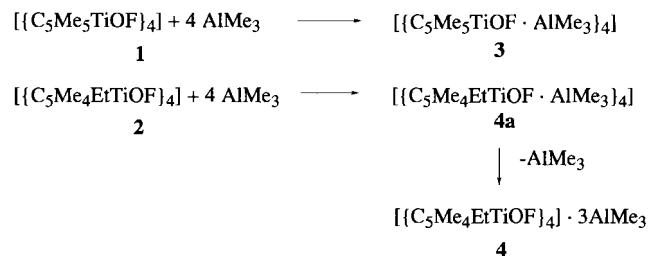
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

Telefax: Int. +551/393373

E-mail: hroesky@gwdg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie gefördert. Der WITCO GmbH, Bergkamen, danken wir für eine Probe  $AlMe_3$ .

Läßt man **1** und **2** in Toluol und Hexan (1:1) bei  $-10^\circ\text{C}$  mit je vier Äquivalenten  $AlMe_3$  reagieren, so beobachtet man unmittelbar eine Farbänderung von gelb nach hellrot. Die Lösungen werden bei  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt, und dabei entstehen rote Kristalle von **3** bzw. orange von **4**. Bei der Bildung von **4** entsteht zunächst eine Vorstufe (**4a**), die sich unter Dissoziation in **4** umwandelt (Schema 1). Sowohl die Farbe der Lösung als auch die der Kristalle ist ein Indikator für die Ti-F-Aktivierung in **3** und **4**.



Schema 1.

Die thermischen Zersetzung von **3** und **4** ergeben nicht  $[\{C_5Me_5TiOMe\}_4]$  bzw.  $[\{C_5Me_4EtTiOMe\}_4]$ . Diese Verbindungen entstehen nur, wenn man  $AlMe_3$  in geringem Überschuß einsetzt.<sup>[8]</sup> Weiterhin bildet sich  $(AlMe_2)_3$ . Wie die Massen- und NMR-Spektren zeigen, entstehen bei der Zersetzung von **3** und **4** Produktgemische, die sowohl Fluoratome als auch Methylgruppen enthalten. (MS:  $m/z$  845  $[(C_5Me_5)_4Ti_4O_4FMe_2]$  und 901  $[(C_5Me_4Et)_4Ti_4O_4FMe_2]$ ). Dies bestätigt die Labilität von **3** und **4**.

Die Struktur von **3** ist in Abbildung 1 gezeigt. In dieser Verbindung liegen die vier Sauerstoffatome und die vier Titanato-

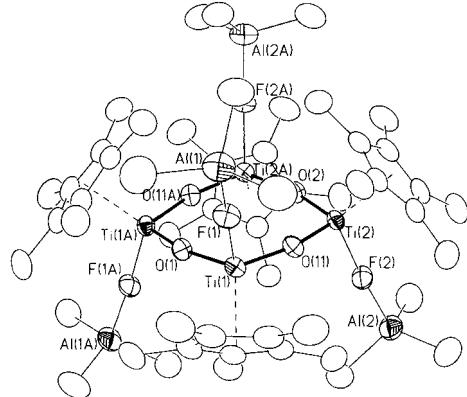


Abb. 1. Struktur von **3** · 3 Toluol im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $Ti(1)-F(1)$  1.9593(13),  $Ti(2)-F(2)$  1.9728(13),  $F(1)-Al(1)$  1.8960(14),  $F(2)-Al(2)$  1.8894(14),  $Ti(1)-O(1)$  1.8282(7),  $Ti(1)-O(11)$  1.8330(15),  $Ti(2)-O(11)$  1.8245(15),  $Ti(2)-O(2)$  1.8292(7);  $O(1)-Ti(1)-O(11)$  105.24(8),  $O(1)-Ti(1)-F(1)$  103.11(5),  $Ti(2)-O(11)-Ti(1)$  164.67(9),  $Al(1)-F(1)-Ti(1)$  175.90(8),  $Al(2)-F(2)-Ti(2)$  175.62(8). Die Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

me nahezu in einer Ebene (Abweichung 0.02  $\text{\AA}$ ). Im Vergleich zum Edukt<sup>[16]</sup> ( $Ti-F$  1.845  $\text{\AA}$  im Mittel) sind die  $Ti-F$  Bindungslängen in **3** erwartungsgemäß stark aufgeweitet (1.965  $\text{\AA}$  im Mittel). Darüber hinaus bietet sich für die  $Ti-F-Al$  Bindungslängen ( $Ti-F$  1.959,  $Al-F$  1.896  $\text{\AA}$ ) ein Vergleich mit entsprechenden  $[(C_5H_4Me)_2TiF_2]_3Al$ <sup>[9]</sup> an ( $Ti-F$  2.095,  $Al-F$  1.812  $\text{\AA}$ ).<sup>[10]</sup> Die Gegenüberstellungen der Bindungslängen machen deutlich,

daß der koordinierte Einfluß von  $\text{AlMe}_3$  zu der Aufweitung der Ti-F-Bindungen führt. Weiterhin sind die Al-F-Ti-Bindungen nahezu linear (175.7° im Mittel). Die Einkristallstrukturanalyse von **4** zeigt (Abb. 2), daß nur drei Fluoratome des Edukts **2** mit

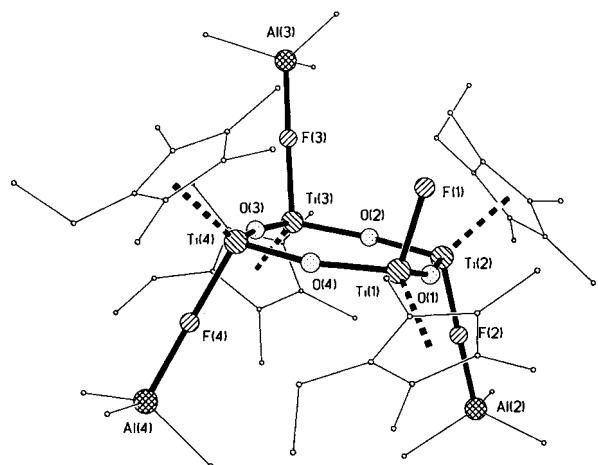


Abb. 2. Struktur von **4** · *n*-Hexan im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)-O(1) 1.846(2), Ti(1)-O(4) 1.839(2), Ti(1)-F(1) 1.868(2), Ti(2)-F(2) 1.956(2), Ti(2)-O(2) 1.838(2), Ti(2)-O(1) 1.796(2), Ti(3)-O(3) 1.819(2), Ti(3)-O(2) 1.818(2), Ti(4)-O(4) 1.797(2), Ti(4)-O(3) 1.833(2), Ti(3)-F(3) 1.960(2), Ti(4)-F(4) 1.955(2), Al(2)-F(2) 1.874(2), Al(3)-F(3) 1.902(2), Al(14)-F(4) 1.876(2): Al(2)-F(2)-Ti(2) 177.55(13), Al(3)-F(3)-Ti(3) 174.58(12), Al(4)-F(4)-Ti(4) 175.48(13), O(1)-Ti(1)-O(4) 105.48(10), O(1)-Ti(1)-F(1) 103.74(10), O(4)-Ti(4)-O(3) 105.65(10), O(4)-Ti(4)-F(4) 102.11(10), O(1)-Ti(2)-F(2) 101.69(10). Das *n*-Hexanmolekül ist nicht abgebildet.

drei Molekülen  $\text{AlMe}_3$  koordinative Bindungen bilden.<sup>[10]</sup> Ein Fluoratom (terminal) koordiniert kein  $\text{AlMe}_3$  (Ti-F 1.868(2) Å) und die Ti-F-Bindungslänge ist entsprechend kürzer im Vergleich zu den Ti-F-Bindungslängen mit dem Fluoratom in verbrückender Position (Ti-F 1.95 Å im Mittel). Auffallend sind die unterschiedlichen Al-F-Bindungslängen. Dabei beobachtet man gleiche Bindungslängen auf der einen Seite der Ringebene (Al(2)-F(2) 1.874(2), Al(4)-F(4) 1.876(2) Å), während Al(3)-F(3) (1.902(3) Å) geringfügig länger ist. Weitere Bindungslängen und -winkel von **3** und **4** werden in den Legenden der Abbildungen mitgeteilt.

<sup>19</sup>F-NMR Untersuchungen in Lösung wurden in  $[\text{D}_8]$ Toluol bei -20 °C durchgeführt. Dabei gibt man zunächst **1** (0.1 mmol) (oder **2**) in ein NMR-Röhrchen, löst in  $[\text{D}_8]$ Toluol, kühlt auf -20 °C und gibt mit einer Spritze  $\text{AlMe}_3$  (0.4 mmol) hinzu. Die Signale der Ausgangsverbindungen (**1**:  $\delta = 64.6$ , **2**:  $\delta = 63.3$ ) verschwinden, und man beobachtet jeweils zwei scharfe, stark hochfeldverschobene Signale (Intensität 1:1), die wir den Verbindungen **3** ( $\delta = -132.6$ , -136.5) und **4a** ( $\delta = -128.2$ , -131.0) zuordnen. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen in Lösung nicht planar sind, wie es die Kristall-

strukturanalyse bereits andeutet. Es wird außerdem bestätigt, daß bei der Umsetzung mit **2** zunächst **4a** entsteht. Die Bildung von **4** ließ sich NMR-spektroskopisch nicht verfolgen, offensichtlich entsteht diese Verbindung durch Kristallisation in einer Nichtgleichgewichtsreaktion.

Wir konnten erstmalig zeigen, daß Ti-F-Bindungen mit  $\text{AlMe}_3$  aktiviert werden können. Die experimentellen Ergebnisse erlauben Rückschlüsse und Vorhersagen für ähnliche Reaktionen. Darüber hinaus können anhand von <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen die Abläufe leicht überprüft werden.

### Experimentelles

3: Zu 0.87 g (1 mmol) **1**, gelöst in Toluol (30 mL) in einem Schlenk-Kolben, gibt man bei -10 °C unter Rühren tropfenweise  $\text{AlMe}_3$  (2 mL, 4 mmol, 2 M Lösung in *n*-Hexan). Anschließend setzt man das Rühren für 5 min fort und bewahrt den Kolben bei -20 °C auf. **3** kristallisiert in Form von roten Kristallen aus. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgesaugt. Es haben sich 0.6 g (52%) **3** gebildet. **3** ist instabil bei Raumtemperatur und zersetzt sich schnell unter Bildung eines gelben Feststoffs.

4: Verbindung **4** wird entsprechend **3** dargestellt. Man läßt 0.93 g (1 mmol) **2** mit  $\text{AlMe}_3$  (4 mmol) reagieren. Die Lösung verfärbt sich während der Zugabe von gelb nach leuchtend rot. Man bewahrt die Lösung bei -20 °C auf. Dabei bilden sich orange Kristalle, auch die Lösung ändert die Farbe langsam von rot nach orange. Man erhält 0.51 g (45%) **4**. Verbindung **4** zerfällt sich innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre.

Eingegangen am 6. Februar 1997 [Z 10081]

### Stichworte:

Aluminium · Fluor · Titan

- [1] H. Plenio, R. Diodone, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 356 enthält zahlreiche Literaturstellen über C-F-Metallionen Kontakte.
- [2] S. Walter, U. Klingebiel, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 481.
- [3] M. Driess, U. Winkler, W. Imhof, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1031.
- [4] H.-H. Bräntzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [5] Y.-X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12451.
- [6] H. W. Roesky, I. Leichtweis, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5102.
- [7] A. Herzig, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, *13*, 1257.
- [8] R. Andrés, M. V. Galakhov, A. Martin, M. Mena, C. Santamaría, *Organometallics* **1994**, *13*, 2159; P. Gómez-Sal, A. Martin, M. Mena, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 242.
- [9] F.-Q. Liu, H. Gornitzka, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 442.
- [10] Strukturanalyse von **3** · 3 Toluol: monoklin,  $P2_1/a$ ,  $a = 21.982(4)$ ,  $b = 16.339(3)$ ,  $c = 23.490(5)$  Å,  $\beta = 103.73(3)$ °,  $V = 8196(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.165 \text{ Mgm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo}_K) = 0.71073$  Å,  $T = 193$  K. 8391 unabhängige Reflexe wurden zur Strukturlösung und -verfeinerung verwendet.  $R = 0.0422$ ,  $wR = 0.1073$ . Strukturanalyse von **4** · *n*-Hexan: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.858(13)$ ,  $b = 14.328(3)$ ,  $c = 18.581(5)$  Å,  $\alpha = 76.69(2)$ ,  $\beta = 89.673(10)$ ,  $\gamma = 72.791(10)$ °,  $V = 3448(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.195 \text{ Mgm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo}_K) = 0.71073$  Å,  $T = 203$  K. 8936 unabhängige Reflexe wurden für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet.  $R = 0.0423$ ,  $wR = 0.0966$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100134“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).