

HEINRICH NÖTH und ROBERT HARTWIMMER

Zur Kenntnis von Di-cyclopentadienyl-titan(III)-Verbindungen, II¹⁾

Über einige Reaktionen des Di-cyclopentadienyl-titan(III)-boranates

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

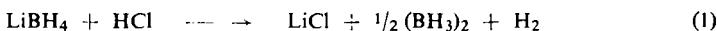
(Eingegangen am 28. Mai 1960)

Die Reaktion des Di-cyclopentadienyl-titan(III)-boranates mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, Borchlorid und Borbromid führt zu den entsprechenden Di-cyclopentadienyl-titan(III)-halogeniden. Bei der Umsetzung des Boranates mit Borfluorid-Äther entsteht Di-cyclopentadienyl-titan(III)-tetrafluoroborat.

Metallboranate, $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$, stellen, wegen der großen Reaktivität der Boranatgruppe, ein wertvolles Ausgangsmaterial zur präparativen Darstellung neuer, auf anderen Wegen oft schwer zugänglicher Verbindungen dar. Wir untersuchten die Reaktionen des Di-cyclopentadienyl-titan(III)-boranates¹⁾ mit den Halogenwasserstoffen und den Borhalogeniden mit dem Ziel, die Di-cyclopentadienyl-titan(III)-halogenide darzustellen.

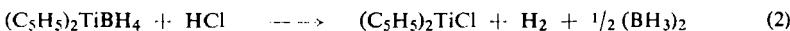
REAKTIONEN DES DI-CYCLOPENTADIENYL-TITAN(III)-BORANATES MIT DEN HALOGENWASSERSTOFFEN

Gasförmiger Chlorwasserstoff reagiert mit Lithiumboranat, LiBH_4 ²⁾, unter Bildung von Lithiumchlorid, Diboran und Wasserstoff nach:



Entstehendes Diboran wird hierbei von Chlorwasserstoff nicht angegriffen, da diese Umsetzung³⁾ langsam, im Vergleich zur Reaktion mit Lithiumboranat, vorstatten geht.

Wir erwarteten deshalb, in Analogie zu Reaktion (1), die Bildung von Di-cyclopentadienyl-titan(III)-chlorid, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}^4)$, bei der Einwirkung gasförmigen Chlorwasserstoffes auf das Di-cyclopentadienyl-titan(III)-boranat:



Diese Reaktion verläuft bei Raumtemperatur langsam und unvollständig, da sich das feste violette $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBH}_4$ mit braunem $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ oberflächlich überzieht und die Diffusion des HCl durch die $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ -Schicht offenbar nur sehr langsam erfolgt. Bei 80° verläuft die Reaktion wesentlich schneller, aber nicht mehr einheitlich

¹⁾ I. Mitteil.: H. NÖTH und R. HARTWIMMER, Chem. Ber. 93, 2238 [1960], vorstehend.

²⁾ H. C. BROWN, H. J. SCHLESINGER, I. SHEFT und R. M. RITTER, J. Amer. chem. Soc. 75, 192 [1953].

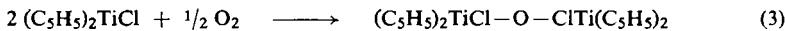
³⁾ H. I. SCHLESINGER und A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. 53, 4321 [1931].

⁴⁾ Diese Verbindung wurde erstmals von G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI und S. CESCA, Angew. Chem. 71, 205 [1959], beschrieben.

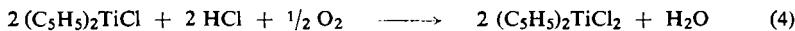
nach (2), denn es entsteht unter diesen Bedingungen schon etwas $(C_5H_5)_2TiCl_2$, erkenntlich am Auftreten von dunkelroten Kristallen.

Wesentlich einheitlicher verläuft Umsetzung (2), wenn man in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels arbeitet. Bei Einsatz äquivalenter Mengen HCl und $(C_5H_5)_2TiBH_4$ entsteht $(C_5H_5)_2TiCl$ in nahezu quantitativer Ausbeute. Nach Abfiltrieren des Lösungsmittels erhält man die Verbindung als kaffeebraunes, mikrokristallines Pulver.

Bei der Umsetzung muß in inerter, sauerstofffreier Atmosphäre gearbeitet werden, da sonst sofortige Oxydation zu Titoxanen nach



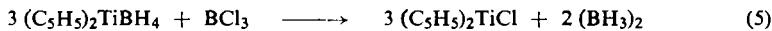
erfolgt, oder, wenn überschüssiger oder noch nicht abreaktiver Chlorwasserstoff vorhanden ist, $(C_5H_5)_2TiCl_2$ entsteht:



In analoger Weise wie $(C_5H_5)_2TiCl$ gewinnt man die bisher unbekannten Verbindungen $(C_5H_5)_2TiBr$ und $(C_5H_5)_2TiJ$. Zur Darstellung des Bromids verwendet man, ebenso wie zur Gewinnung des Chlorids, Äther als Lösungsmittel. Das Jodid erhält man durch Umsetzung einer ätherischen $(C_5H_5)_2TiBH_4$ -Lösung mit einer Lösung von HJ in Benzol bei 0° , wodurch Ätherspaltung vermieden wird.

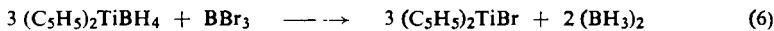
UMSETZUNG VON DI-CYCLOPENTADIENYL-TITAN(III)-BORANAT MIT BORCHLORID UND BORBROMID

Di-cyclopentadienyl-titan(III)-chlorid erhält man auch bei der Einwirkung von Borchlorid auf Di-cyclopentadienyl-titan(II)-boranat:



Die Reaktion setzt zunächst heftig ein und wird, sobald die Oberfläche des festen Boranates abreakt hat, sehr langsam. Wesentlich rascher verläuft die Reaktion bei $80-100^\circ$.

Läßt man $(C_5H_5)_2TiBH_4$ statt mit Borchlorid mit Borbromid reagieren, so erhält man nach



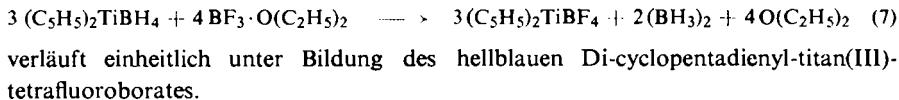
dunkelbraunrotes Di-cyclopentadienyl-titan(III)-bromid. Die Umsetzung verläuft hier etwas rascher als bei der Reaktion mit Borchlorid.

In beiden Fällen kann man überschüssiges Borhalogenid auf das Boranat einwirken lassen, das sich nach der Reaktion ohne weiteres vom festen Reaktionsprodukt abdestillieren läßt.

$(C_5H_5)_2TiCl$ ist kaffeebraun, $(C_5H_5)_2TiBr$ tief braunrot und $(C_5H_5)_2TiJ$ schwarzbraun. Alle Verbindungen sind, insbesondere in Lösung, sehr sauerstoffempfindlich. Sie lösen sich in Benzol mit dem doppelten Formelgewicht, was dafür spricht, daß die beiden $(C_5H_5)_2Ti$ -Gruppen über eine Halogen-Anionenbrücke, analog der des Al_2Cl_6 , verknüpft sind. Über weitere Darstellungsmethoden, die chemischen Eigenschaften und die Struktur dieser Halogenide wird in der folgenden Mitteilung berichtet.

UMSETZUNG VON DI-CYCLOPENTADIENYL-TITAN(III)-BORANAT MIT BORFLUORID

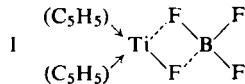
Versuche, das Di-cyclopentadienyl-titan(III)-fluorid aus dem Di-cyclopentadienyl-titan(III)-boranat und Borfluorid darzustellen, scheiterten, da gleichzeitig das Tetrafluoroborat entsteht. Da die Umsetzung ohne Gegenwart eines Lösungsmittels unvollständig ist, haben wir Borfluorid-Äther mit dem Boranat umgesetzt. Die Reaktion



Diese äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz wird durch Basen nach

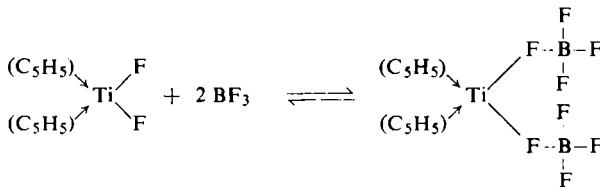


hydrolysiert. Die Verbindung löst sich in Dioxan monomer, was im Verein mit den Ergebnissen der Elektronenresonanzuntersuchung⁵⁾ für eine Koordinationszahl 4 des Titanatoms, entsprechend einer wahrscheinlichen Struktur I



der Verbindung spricht.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Darstellung eines $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{BF}_4)_2$ nicht möglich ist⁶⁾. Offenbar ist auch bei den $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindungen die Koordinationszahl 4 begünstigt. Die Beständigkeit der Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBF}_4$ und die Unbeständigkeit der Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{BF}_4)_2$ lassen sich unter dieser Voraussetzung so erklären, daß im ersten Falle sowohl das Titanatom als auch das Boratom durch Ausbildung einer Fluor-Anionenbrücke gemäß I koordinativ abgesättigt sind. Im Falle des $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{BF}_4)_2$ ist das Ti-Atom bereits nach Anlagerung von zwei Fluoratomen koordinativ gesättigt und das BF_3 könnte sich nur mit einer einfachen Brückenbindung an diese Atome anlagern:



Offensichtlich deformiert das Ti-Atom die Fluoratome stark genug, daß es zur Ausbildung dieser Bindung, die man z. B. in den Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{BF}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot 2\text{BF}_3$ ⁷⁾ kennt, nicht mehr kommt.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. E. WIBERG danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit und den FARBWERKEN HOECHST AG für die finanzielle Unterstützung.

⁵⁾ H. NÖTH, J. VOITLÄNDER und M. NUSSBAUM, Naturwissenschaften **47**, 57 [1960].

⁶⁾ H. PINK, Diplomarb. München 1958.

⁷⁾ H. C. BROWN, P. F. STEHLE und P. A. TIERNEY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2020 [1957].

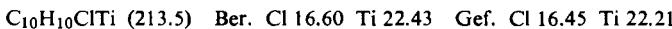
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $(C_5H_5)_2TiBH_4$: Im Hochvak. wurden auf 270.4 mg $(C_5H_5)_2TiBH_4$ (1.45 mMol) 49.7 Nccm⁸⁾ HCl (2.22 mMol) aufkondensiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur überzogen sich die Kristalle des Boranates mit einer braunen Schicht. Gleichzeitig stieg der Druck im Reaktionsgefäß langsam an. Nach 5 Stdn. wurde alles Flüchtige durch auf -80° , -100° , -120° und -196° gekühlte Fallen geleitet und der entstandene Wasserstoff mit einer Töpler-Pumpe gesammelt und gemessen (17.3 Nccm $H_2 = 0.772$ mMol = 53.3 % d. Th.). Daneben entstand etwas Borchlorid, dessen Menge zu einer genauen Bestimmung zu klein war. Entstandenes Diboran und überschüss. HCl, die beide bei -196° kondensieren, wurden in eine eingestellte alkoholische Natronlauge geleitet und die Menge des HCl durch den Laugenverbrauch, das aus dem Diboran stammende Bor durch Titration als Mannitborsäure bestimmt. 1.42 mMol HCl (ber. auf Grund der H_2 -Menge 1.45 mMol) hatten nicht reagiert. Es waren 0.37 mMol Diboran (ber. 0.386 mMol), entspr. 0.74 mMol B bei der Reaktion entstanden.

Auf den Reaktionsrückstand wurden erneut 46.8 Nccm HCl (2.10 mMol) kondensiert und das Reaktionsgefäß 3 Stdn. auf 80° erhitzt. Hierbei zerfielen die Kristalle teilweise zu einem braunen Pulver. An einigen Stellen bildeten sich rote Kriställchen. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Bei der Reaktion bildeten sich 17.7 Nccm H_2 (0.79 mMol), 0.32 Mol Diboran, 0.03 mMol Borchlorid neben 1.32 mMol unumgesetztem HCl. Danach hatten sich statt 1.45 mMol H_2 insgesamt 1.56 mMol H_2 (107.6 % d. Th.) und statt 0.725 mMol Diboran nur 0.69 mMol (95.2 % d. Th.) gebildet. Mit dem gefundenen Borchlorid waren im Flüchtigen 1.40 mMol B (ber. 1.45 mMol). Anstelle von 1.45 mMol HCl hatten 1.58 mMol (109 % d. Th.) reagiert. Der kaffeebraune Reaktionsrückstand war noch etwas hydridaktiv, borhaltig und enthielt 16.1 % Cl^\ominus (ber. für $(C_5H_5)_2TiCl$ 16.60 %).

Di-cyclopentadienyl-titan(III)-chlorid: 3.86 g $(C_5H_5)_2TiBH_4$ (20 mMol) werden in einem mit Rückflußkühler, Tropfrichter, Gaseinleitungsansatz und Magnetruhrer versehenen Zweihalskolben in 20 ccm absol. Äther suspendiert. Der gerührten Suspension läßt man 30 ccm 0.7 m äther. Chlorwasserstoff (21 mMol) nach Maßgabe des Reaktionsablaufes zutropfen, was 30–40 Min. erfordert. Unter starker Gasentwicklung färbt sich die zunächst blauviolette Suspension moosgrün. Das entweichende Gas wird zur Absorption des Diborans entweder durch Tetrahydrofuran oder durch ein KOH-Rohr geleitet. Bei der Darstellung größerer Mengen des Chlorids aus dem Boranat leitet man die entweichenden Gase durch eine Suspension von Lithiumhydrid in Äther, wobei das Diboran als Lithiumboranat zurückgewonnen wird.

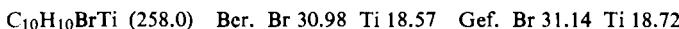
Die Kristalle des Boranates wandeln sich im Laufe der Reaktion in glitzernde, braungrüne Kristalle. Nach Einengen der Suspension durch Abdestillieren oder Absaugen des Äthers auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens filtriert man unter Stickstoff in einer geschlossenen G3-Fritte ab, wäscht mit etwas absol., sauerstofffreiem Petroläther nach und trocknet die Kristalle i. Vak. Ausb. 3.67 g (86.2 % d. Th.), Schmp. 280° (Zers.).



Di-cyclopentadienyl-titan(III)-bromid wird analog dargestellt. Die äther. HBr-Lösung wird kurz vor der Umsetzung durch Einleiten von über P_2O_5 getrocknetem Bromwasserstoff bei 0° bereitet. Aus 2.47 g $(C_5H_5)_2TiBH_4$ (12.8 mMol) in 15 ccm absol. Äther und 25 ccm 0.57 m äther. HBr (14.2 mMol) erhält man 2.70 g (81.6 % d. Th.) des Bromids vom Schmp. 250 bis

⁸⁾ Nccm = ccm Gas unter Normalbedingungen.

260° (Zers.). Die rotbraunen Kristalle zeigen auch nach Umkristallisieren ein unverändertes Schmelzintervall.



Di-cyclopentadienyl-titan(III)-jodid wird entsprechend dargestellt. Die Umsetzung mit Jodwasserstoff in Benzol erfolgt zunächst bei 0° und wird nach Abreagieren bei Raumtemperatur zu Ende geführt. Aus 2.95 g $(C_5H_5)_2TiBH_4$ (15.3 mMol) in 25 ccm Äther und 22 ccm 0.73 m *HJ* in Benzol (16 mMol) erhält man 2.80 g schwarzbraune, kleine Kristalle vom Schmp. 290° (aus Toluol/Petroläther).



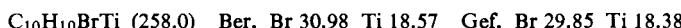
Umsetzung von Di-cyclopentadienyl-titan(III)-boranat mit Borchlorid

a) bei Raumtemperatur: Auf 351.7 mg pulverisiertes $(C_5H_5)_2TiBH_4$ (1.82 mMol) werden i. Hochvak. 72.9 Nccm BCl_3 (3.24 mMol) kondensiert. Bei Raumtemperatur setzt zunächst eine deutlich erkennbare Reaktion ein. Die violetten Kristallchen überziehen sich mit einer braunen Schicht. Gleichzeitig steigt der Druck langsam. Nach 2 stdg. Reaktion ist keine Druckänderung mehr zu beobachten. Nach 4 Stdn. wird alles Flüchtige durch auf -80°, -120° und -196° gekühlte Fallen destilliert. Bei der Reaktion entsteht kein Wasserstoff. In der -196°-Falle befinden sich 12.1 Nccm (1.08 mMol BH_3 , ber. 2.42 mMol) *Diboran*. Bei -120° haben sich 65.7 Nccm BCl_3 (2.94 mMol) kondensiert. Also haben 0.30 mMol BCl_3 (ber. 0.27 auf Grund des entstandenen *Diborans*) reagiert.

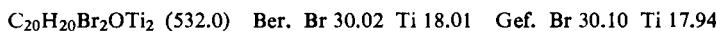
b) bei 80°: 1.93 g $(C_5H_5)_2TiBH_4$ (10 mMol) werden in einem mit Reinstickstoff durchspülten Rohr auf 80° erhitzt und innerhalb von 3 Stdn. 25 g *Borchlorid* langsam hindurchdestilliert. Unumgesetztes Borchlorid wird in einer auf -40° gekühlten Falle kondensiert. Nach beendeter Reaktion lässt man im Stickstoffstrom erkalten. Das Reaktionsprodukt ist einheitlich kaffeebraun neben einigen roten Kristallen. Die Gewichtszunahme beträgt 0.17 g. Die Substanz zeigt nur mehr eine ganz geringe Reaktion auf Hydridwasserstoff und ist noch etwas borhaltig. Das IR-Spektrum ist mit einem aus dem Boranat und HCl dargestellten $(C_5H_5)_2TiCl$ identisch.



Umsetzung von Di-cyclopentadienyl-titan(III)-boranat mit Borbromid: Zu 1.93 g (10 mMol) $(C_5H_5)_2TiBH_4$ gibt man in einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise 4-5 ccm BBr_3 und mischt die sofort reagierende Mischung mittels Magnetrührers durch. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 1/2 Stde. auf 70-80° erwärmt und nach Abkühlen vom festen Reaktionsprodukt in einer geschlossenen Fritte abfiltriert. Die braunroten Kristalle werden mit 80 ccm Benzol/Petroläther (1:2) gewaschen und aus Toluol/Petroläther umkristallisiert. Die rotbraunen Kristalle schmelzen bei 260-265° (Zers.). Ausb. 1.9 g (74% d. Th.). In die Mutterlauge und die Waschflüssigkeit wird trockene Luft eingeleitet und nach Abziehen der Hauptmenge der Lösungsmittel die orangefarbene Substanz aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. 0.4 g orangefarbene Kristalle von *Di-cyclopentadienyl-brom-titanan*⁹⁾.



Reduktionsäquivalent: 253.5



Reduktionsäquivalent: 5.7

Das Reduktionsäquivalent wurde mittels $n/10$ $KMnO_4$ in saurer Lösung und Rücktitration des nicht umgesetzten Permanganates und freien Broms bestimmt.

⁹⁾ Diese Verbindung wurde erstmals von E. WIBERG und H. PINK (unveröffentlicht) dargestellt.

Di-cyclopentadienyl-titan(III)-tetrafluoroborat: Auf 0.810 g $(C_5H_5)_2TiBH_4$ (4.2 mMol) werden i. Hochvak. 2.450 g *Borfluorid-Äther* aufdestilliert (17.28 mMol). Die Reaktion setzt bei etwa 0° ein. Es bildet sich langsam eine hellblaue Suspension. Den Reaktionsablauf kann man am Ansteigen des Druckes beobachten. Ist dieser konstant geworden, so erwärmt man noch 1/2 Stde. auf 60° und destilliert dann alles Flüchtige durch auf -60°, -120° und -196° gekühlte Fallen ab. Der Falleninhalt der -120°-Fraktion wird mehrmals aus einem Bad von -80° durch -120° in -196° gekühlte Fallen destilliert. Die -196°-Fraktion besteht aus *Diboran*. Es hatten sich bei dieser Reaktion 61.4 Nccm (entspr. 2.74 mMol, ber. 2.80 mMol) *Diboran* vom Mol.-Gew. 27.4 (ber. 27.6) gebildet. Die -120°-Fraktion besteht aus 407.2 mg *Diäthyläther* (gef. 5.51 mMol, ber. 5.60 mMol) der 0°-Tension 183 Torr. Im -60°-Bad haben sich 1.6531 g *Borfluorid-Äther* (11.65 mMol) kondensiert. Der feste, hellblaue Rückstand, 1.08 g (ber. 1.11 g), färbt sich an der Luft rasch grün und schließlich gelb. Mit Laugen versetzt, bildet er sofort schwarzblaues Titan(III)-oxyhydrat. Daneben lässt sich mit Nitron das Tetrafluoroboration nachweisen.

$C_{10}H_{10}BF_4Ti$ (264.9) Ber. B 4.08 F 28.69 Ti 18.08 Gef. B 4.04 F 28.40 Ti 18.20
Mol.-Gew. 257.4, 263.1 (kryoskop. in Dioxan)

Zur Analyse werden die Verbindungen in Säure gelöst und dann im Alkalischen mit H_2O_2 zur vierwertigen Stufe oxydiert. Nach Verkochen des Peroxyds wird das Titan als Titan(IV)-oxyhydrat abgetrennt. Die Halogene werden im Filtrat gravimetrisch bestimmt oder aus einer gesonderten Probe. Fluor wird als $PbClF$ bestimmt, das Bor, nach Destillation als Ester, als Mannitborsäure titriert.

HEINRICH NÖTH und HASSO BEYER

Beiträge zur Chemie des Bors, IV¹⁾

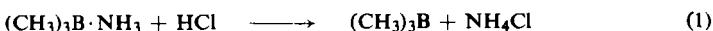
Darstellung von *N*-Alkyl-*B*-monohalogen-borazanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 1. Juni 1960)

N-Alkyl-*B*-monohalogen-borazane, $R_nH_{3-n}N \cdot BH_2X$ (R = Alkyl, X = Cl, Br, J), entstehen bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen, von Halogenen und Borhalogeniden auf *N*-Alkyl-borazane sowie bei der Reaktion von tert. Aminen mit Monochlorboran-Äther.

Während bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *B*-Trimethyl-borazan²⁾ die B-N-Bindung unter Bildung von Trimethylbor und Ammoniumchlorid nach



1) III. Mitteil.: H. NÖTH und H. BEYER, Chem. Ber. 93, 1078 [1960].

2) Zur Bezeichnung unserer Verbindungen wählen wir die von E. WIBERG vorgeschlagene Nomenklatur für Bor-Stickstoff-Verbindungen.