

JOM 23805PC

Preliminary Communication

Ti-Verbindungen mit Fulvalenbrücken: Die Struktur von $[\text{CpTiMe}_2]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$

Thomas Wöhrle und Ulf Thewalt

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm,
D-89069 Ulm (Deutschland)

(Eingegangen den 26. April 1993)

Abstract

X-ray analysis for the orange-yellow thermally unstable crystalline compound $[\text{CpTiMe}_2]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ (**3**(Me)), which results from methylation of $[\text{CpTiCl}_2]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$, confirms the presence of a fulvalene bridge. The two CpTiMe_2 fragments in **3**(Me) are trans with respect to the fulvalene group.

Vor über 20 Jahren berichteten Salzmann und Mosimann [1] über die Umsetzung von Titanocen (**1**) mit Chlorwasserstoff, wobei eine grüne, luft- und wasserstabile Verbindung mit Titan in der Oxidationsstufe IV entsteht. Dem Produkt kommt die Strukturformel **2** zu. Zu diesem Ergebnis gelangten zwei unabhängige Untersuchungen, die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienen [2,3]. In beiden Arbeiten wird über die Methylierung des in den gängigen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslichen **2** zum Tetramethylderivat **3**(Me) berichtet.

Während **3**(Me) nach Cano *et al.* sowohl in Lösung als auch in festem Zustand bei Raumtemperatur beständig ist [3], hatten wir die Erfahrung gemacht, dass **3**(Me) in Lösung bei Raumtemperatur autokatalytisch zerfällt [2]. In der Zwischenzeit haben wir Kristalle von **3**(Me) hergestellt. Es zeigte sich, dass diese unterhalb von etwa 0°C eine orangegelbe Farbe besitzen und beständig sind. Bei Raumtemperatur verfärben sie sich jedoch innerhalb weniger Minuten in einer offenbar autokatalytischen Reaktion via braun nach schwarz – sowohl im trockenen Zustand als auch unter einer Schutzschicht von Nujol. Autokatalytischer Zerfall ist beim strukturell verwandten Cp_2TiMe_2 bekannt [4]. Da andererseits das von Cano *et al.* isolierte **3**(Me)

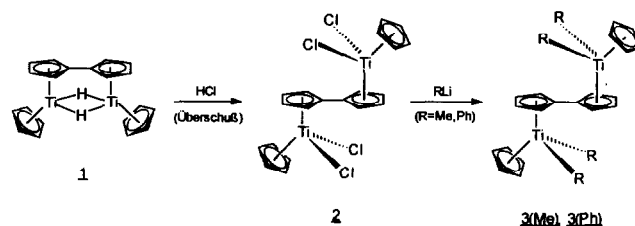
pauschal als rotbraun beschrieben wird, und da über Zerfall bzw. thermische Unbeständigkeit offenbar nichts beobachtet wurde, hielten wir es für wünschenswert, die Identität des von uns isolierten **3**(Me) durch eine Röntgenstrukturbestimmung abzusichern.

1. Molekülstruktur

Um einen Zerfall der Verbindung auszuschließen, wurden die Röntgenmessungen bei -100°C durchgeführt. Die Strukturanalyse bestätigt, dass – wie erwartet – in **3**(Me) eine Fulvalenbrücke vorliegt, s. Abb. 1. Wie bei dem Tetraphenylanalogon von **3**(Me) [5] sind die beiden CpTiR_2 -Gruppen *trans*-ständig bezüglich der Fulvalenbrücke angeordnet, wie dort sind sie so orientiert, dass das Molekül Zentrosymmetrie aufweist und wie dort wird die molekulare Zentrosymmetrie im Kristall nicht "ausgenutzt". Die Verbindung kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $Pca2_1$. Die wesentlichen Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Ebenennormalen der beiden C_5 -Ringe der Fulvalengruppe schliessen einen Winkel von 5.6° ein. Die Fulvalengruppe ist somit in erster Näherung als planar anzusehen. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, stimmt die Anordnung der Liganden an den Ti-Atomen von **3**(Me) in engen Grenzen mit der Anordnung in $(\text{indenyl})_2\text{TiMe}_2$ [6] überein:

	Abstände (Å) Ti–Me	Winkel (°) Me–Ti–Me	Winkel (°) Z–Ti–Z (Z = C_5 -Ringzentrum)
3 (Me)	2.16 bis 2.17	91.5 und 91.7	133.0 und 133.8
$(\text{ind})_2\text{TiMe}_2$	2.21	92.8	119.8

Die Me–Ti–Me-Winkel sind mit *ca.* 90° ähnlich klein wie in anderen Cp_2TiX_2 -Verbindungen (beispielsweise 94.5° (Mittelwert) in Cp_2TiCl_2 [7]).



Schema 1.

Correspondence to: Dr. U. Thewalt.

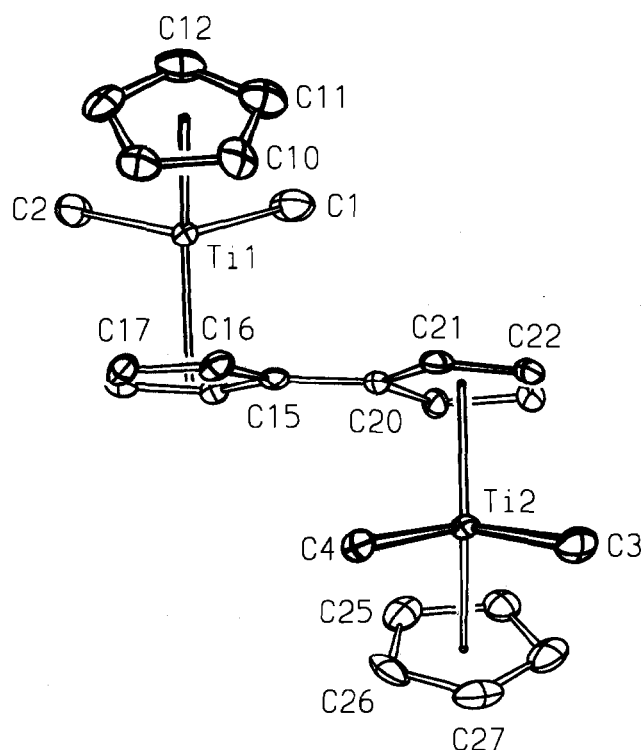


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines 3(Me)-Moleküls

TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) für 3(Me)^a

Ti(1)-Z(1)	2.075	Ti(2)-Z(3)	2.089
Ti(1)-Z(2)	2.083	Ti(2)-Z(4)	2.072
Ti(1)-C(1)	2.173(7)	Ti(2)-C(3)	2.161(7)
Ti(1)-C(2)	2.173(7)	Ti(2)-C(4)	2.158(6)
Ti(1)-C(10)	2.387(7)	Ti(2)-C(20)	2.552(5)
Ti(1)-C(11)	2.408(8)	Ti(2)-C(21)	2.448(6)
Ti(1)-C(12)	2.417(7)	Ti(2)-C(22)	2.392(6)
Ti(1)-C(13)	2.402(7)	Ti(2)-C(23)	2.371(6)
Ti(1)-C(14)	2.364(8)	Ti(2)-C(24)	2.386(6)
Ti(1)-C(15)	2.447(5)	Ti(2)-C(25)	2.382(8)
Ti(1)-C(16)	2.416(6)	Ti(2)-C(26)	2.405(7)
Ti(1)-C(17)	2.359(6)	Ti(2)-C(27)	2.404(8)
Ti(1)-C(18)	2.380(7)	Ti(2)-C(28)	2.407(7)
Ti(1)-C(19)	2.417(6)	Ti(2)-C(29)	2.378(8)
C(1)-Ti(1)-C(2)	91.7(3)	C(3)-Ti(2)-C(4)	91.5(2)
C(1)-Ti(1)-Z(1)	105.3(2)	C(3)-Ti(2)-Z(3)	106.7(2)
C(1)-Ti(1)-Z(2)	105.6(2)	C(3)-Ti(2)-Z(4)	105.5(2)
C(2)-Ti(1)-Z(1)	106.1(2)	C(4)-Ti(2)-Z(3)	105.7(2)
C(2)-Ti(1)-Z(2)	106.4(2)	C(4)-Ti(2)-Z(4)	106.6(2)
Z(1)-Ti(1)-Z(2)	133.8	Z(3)-Ti(2)-Z(4)	133.0
Ti(1)···Ti(2)	5.818(1)	C(15)-C(20)	1.464(7)
C-C-Abstände im den Fulvalen-Ringen: 1.39(1) bis 1.42(1) Å			
C-C-Abstände in den Cp-Ringen: 1.40(1) bis 1.43(1) Å			

^a mit Z(1), Z(2), Z(3) und Z(4) sind die Zentren der C₅-Ringe bezeichnet, welche C(10), C(15), C(20) und C(25) enthalten

2. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Lichtausschluss in einer Argonatmosphäre durchgeführt. **2** wurde entsprechend [2] dargestellt. Das Methyl lithium wurde in Form einer handelsüblichen 1.6 M Lösung in Diethylether (Fa. Fluka) eingesetzt.

2.1. Darstellung von [CpTiMe₂]₂(C₁₀H₈)

Eine Suspension von 496 mg **2** (1.0 mmol) in 50 ml Toluol wurde bei -25°C unter Rühren im Verlauf von 5 min mit 2.5 ml einer 1.6 molaren MeLi-Lösung versetzt. Dann wurde weitergerührt: 1 h bei -25°, dann 2 h bei 0°C. Dabei erfolgte eine Farbänderung nach gelb. Das Reaktionsgemisch wurde über einer Schutzgasfritte filtriert. Da **3**(Me) in Toluol nur mässig löslich ist, enthielt das Filtrat nur einen Teil des Produktes. Das restliche **3**(Me) wurde durch zweimalige Extraktion des Rückstandes mit je 20 ml kaltem THF in Lösung gebracht. Aus beiden in der Kälte mit Heptan überschichteten Lösungen von **3**(Me) wuchsen bei 5°C innerhalb von 24 Stunden schöne, prismatisch ausgebildete, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete

TABELLE 2. Atomparameter von 3(Me)

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ti(1)	0.0668(1)	-0.5280(1)	0.6211	0.017(1)
Ti(2)	0.1747(1)	-0.9914(1)	-0.5500(1)	0.016(1)
C(1)	0.1364(5)	-0.4863(6)	-0.5268(7)	0.040(4)
C(2)	0.1397(5)	-0.3844(5)	-0.2977(6)	0.032(4)
C(3)	0.0994(5)	-1.1302(5)	-0.6331(7)	0.032(4)
C(4)	0.0976(4)	-1.0259(5)	-0.4067(5)	0.027(3)
C(10)	-0.0917(5)	-0.5687(7)	-0.4253(6)	0.035(4)
C(11)	-0.0624(4)	-0.4751(6)	-0.4913(8)	0.041(5)
C(12)	-0.0432(4)	-0.3741(6)	-0.4295(7)	0.036(4)
C(13)	-0.0716(4)	-0.4045(6)	-0.3237(7)	0.037(4)
C(14)	-0.0899(5)	-0.5263(6)	-0.3200(8)	0.033(4)
C(15)	0.1255(4)	-0.7298(4)	-0.4144(5)	0.018(3)
C(16)	0.0534(4)	-0.7389(5)	-0.3389(5)	0.025(3)
C(17)	0.0827(5)	-0.6763(5)	-0.2474(5)	0.029(3)
C(18)	0.1727(5)	-0.6296(5)	-0.2651(6)	0.028(4)
C(19)	0.1986(4)	-0.6626(4)	-0.3671(5)	0.020(3)
C(20)	0.1254(3)	-0.7849(4)	-0.5194(4)	0.016(3)
C(21)	0.0490(4)	-0.8443(5)	-0.5688(5)	0.023(3)
C(22)	0.0786(4)	-0.8795(5)	-0.6689(5)	0.025(3)
C(23)	0.1708(4)	-0.8450(5)	-0.6856(5)	0.026(3)
C(24)	0.1999(4)	-0.7855(5)	-0.5918(5)	0.019(3)
C(25)	0.3300(4)	-0.9638(7)	-0.4875(7)	0.034(4)
C(26)	0.2943(4)	-1.0645(6)	-0.4334(6)	0.036(4)
C(27)	0.2766(5)	-1.1554(6)	-0.5073(7)	0.041(4)
C(28)	0.3029(5)	-1.1139(6)	-0.6087(7)	0.039(4)
C(29)	0.3356(5)	-0.9968(6)	-0.5964(7)	0.030(4)

Kristalle. Diese können über einen längeren Zeitraum bei -30°C aufbewahrt werden. Geschätzte Ausbeute an $3(\text{Me})$: 80%.

2.2. Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen wurden auf einem Philips-PW 1100-Einkristalldiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) bei -100°C durchgeführt. Der Kristall (aus THF/Heptan; Abmessungen: 0,2, 0,2, 0,4 mm) wurde in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen vermessen. Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, Gitterkonstanten bei -100°C : a 14.321(4), b 11.164(5), c 12.663(3) \AA , $Z = 4$, D_{ber} 1.359 g cm^{-3} . Die Intensitätsdaten wurden im $\theta/2\theta$ -Betrieb gesammelt ($+h$, $+k$, $+l$ und $-h$, $-k$, $-l$; $2\theta_{\text{max}} = 50^{\circ}$). Von den 3481 erfassten Reflexen wurden die 3275 Reflexe mit $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ für die weiteren Rechnungen verwendet. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden. Die Nicht-H-Atome wurden zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Atome wurden an ihren berechneten Positionen bei den F_c -Werten berücksichtigt. Die abschliessenden R -Indices betragen $R = 0.059$ und $R_w(F) = 0.060$. Maximale Restelektronendichte: 0.88 e\AA^{-3} . Alle Rechnungen wurden mit dem ULM-Programmsystem durchgeführt [8]. Atomparameter siehe Tabelle 2 [9].

Dank

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

Literatur und Bemerkungen

- 1 J.-J. Salzmänn und P. Mosimann, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1831.
- 2 T. Wöhrle und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 45.
- 3 A. Cano, T. Cuenca, G. Rodriguez, P. Royo, C. Cardin und D.J. Wilcock, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 51.
- 4 Informationen zum thermischen Zerfall von Cp_2TiMe_2 sind zusammengestellt in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organotitanium Compounds*, Part 3, Springer-Verlag, Berlin 1984, pp. 216–218.
- 5 U. Thewalt und T. Wöhrle, *Z. Naturforsch.*, 48b (1993) 603.
- 6 J.L. Atwood, W.E. Hunter, D.C. Hrcir, E. Samuel, H. Alt und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1757.
- 7 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1622.
- 8 G. Schmid, R. Brüggemann, B. Müller, T. Debaerdemaeker und U. Thewalt, ULM-Programmsystem, Referate der 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 9.–12. Juni 1992, Mainz, S. 33.
- 9 Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76012 Karlsruhe, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57504, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.