

Wasser, filtrierte die ausgeschiedenen Kristalle ab und kristallisierte sie aus einem Gemisch von 80 ml Methanol und 80 ml Wasser um: 22 g (58%), Smp. 97–98°.

$C_5H_8N_2O_3S$ (176,20) Ber. N 15,90 S 18,20% Gef. N 16,04 S 18,50%

21. *2-Methoxy-4-acetoxymethyl-1,3,4-thiadiazol-5(4H)-on* (**26**): 30 g Natriumsalz (0,195 Mol) des 2-Methoxy-1,3,4-thiadiazol-5(4H)-ons wurden in 120 ml Acetonitril suspendiert und auf 60° erwärmt. Dann tropfte man 24 g (0,221 Mol) Essigsäure-chlormethylester [7] zu und rührte noch 2 Std. bei 60°. Dann setzte man 120 ml Wasser zu, destillierte das Acetonitril im Vakuum ab, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete und destillierte ab. Die zurückbleibenden 35 g Öl wurden in 50 ml Methanol gelöst und durch Animpfen unter Abkühlen zur Kristallisation gebracht: 20 g (50%), Smp. 61–62°.

$C_6H_8N_2O_4S$ Ber. C 35,28 H 3,94 N 13,72 S 15,70%
(204,21) Gef. „ 35,43 „ 4,05 „ 14,03 „ 15,88%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. RÜFENACHT, J. R. GEIGY AG., Basel, Schweizer Patente 392521 und 395637.
- [2] P. C. GUHA & S. K. ROY-CHOUDHURY, J. Indian chem. Soc. 5, 163 (1928).
- [3] S. STÄUBLI, L. SCHIENER & K. RÜFENACHT, AGRIPAT SA., Basel, zum Patent angemeldet unter Nr. 9760/66.
- [4] H. O. ESSER & P. W. MÜLLER, Experientia 22, 36 (1966).
- [5] J. E. CASSIDY, D. P. RYSKIEWICH & R. T. MURPHY, J. Agric. Food Chemistry, in Vorbereitung.
- [6] H. O. ESSER, W. MÜCKE & K. O. ALT, Helv. 57, 513 (1968).
- [7] M. DESCUDÉ, C. 2. hebd. Séances Acad. Sci. 132, 1567 (1901); L. HENRY, *ibid.* 133, 96 (1901).

61. Charakterisierung einer neuen organo-metallischen Titan-Zink-Verbindung

von J.-J. Salzmänn

CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE, 1223 Cologny-Genf, Schweiz

(27. II. 68)

Summary. A new organo-metallic titanium-zinc compound $[Ti(C_5H_5)_2Cl]_2ZnCl_2$ has been isolated. Its structure has been characterised by means of spectroscopic, susceptibility and dipole measurements.

1. Einleitung. – Eine der zahlreichen Methoden zur Darstellung von Di-cyclopentadienyl-chlor-titan(III) ist die Reduktion des Di-cyclopentadienyl-dichlor-titans(IV) mit Zinkpulver in nicht-wässrigen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran [1]. Diese Arbeitsmethode ist speziell zur Herstellung von Titanoxan-Polymeren angewandt worden, wobei aber das Monochlorid nicht isoliert wurde [2] [3]. Die Isolierung des auf diese Weise hergestellten Monochlorides ist ziemlich langwierig, und die Verwendung des Monochlorid-Zinkchlorid-Lösungsgemisches kann zu ungewollten Nebenreaktionen führen [4]. Im Laufe unserer Untersuchungen von niederwertigen Titanverbindungen haben wir versucht, über diese Reduktionsmethode das Di-cyclopentadienyl-chlor-titan aus Kohlenwasserstoffen zu isolieren. Es ist uns dabei gelungen, aus Toluol eine Verbindung $[Ti(C_5H_5)_2Cl]_2ZnCl_2$ zu gewinnen. Dieses Produkt ist unseres Wissens die erste isolierte organo-metallische Titan-Zink-Verbindung. In dieser Arbeit werden die Struktur und einige chemische Eigenschaften dieser neuartigen Verbindung untersucht.

2. Ergebnisse und Diskussion. – a) *Chemisches Verhalten.* Diese gegen Sauerstoff extrem empfindliche, grüne Titan-Zink-Verbindung ist in Tetrahydrofuran, Dioxan, Chloroform, Methanol und Toluol löslich, in Diäthyläther und gesättigten Kohlenwasserstoffen hingegen unlöslich. In Dioxan und Toluol verhält sie sich als Nichtelektrolyt. Das in Dioxan kryoskopisch gemessene Molekulargewicht deutet auf eine monomere Struktur hin. Die Oxydation mit Sauerstoff führt im IR.-Spektrum zur Ausbildung der von SAMUEL für $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2\text{O}$ charakterisierten Ti-O-Banden bei 720 und 750 cm^{-1} [5]. Die gleiche Oxydationsverbindung war von GIDDINGS beim Einleiten von Sauerstoff in eine Suspension von Di-cyclopentadienyl-dichlor-titan und Zink in Aceton erhalten worden [2].

b) *Spektroskopische Daten und Suszeptibilitätsmessungen.* Das IR.-Spektrum der Titan-Zink-Verbindung mit den Hauptbanden bei 800 (*vs*), 1008 (*vs*), 1020 (*s*) cm^{-1} ist mit demjenigen des dimeren Di-cyclopentadienyl-chlor-titans identisch [6]. Die Cyclopentadienylringe sind demzufolge sehr wahrscheinlich π -gebunden. Ebenfalls ist die im nahen IR. nach REID, SCAIFE und WAILES [7] [8] für π -Ringe charakteristische Kombinationsschwingung $\nu_1 + \nu_8$ bei 6100 cm^{-1} beobachtbar.

Die Suszeptibilitätsmessungen an der Titan-Zink-Verbindung (Tab. 1) ergaben ein magnetisches Moment von einem ungepaarten Elektron (1,71 B.M.), die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ist diejenige eines normalen Paramagnetismus. Somit liegt für den gemessenen Temperaturbereich ein ungestörtes d^1 -System vor. In dieser Titan-Zink-Verbindung ist folglich keine Titan-Titan-Wechselwirkung vorhanden, im Gegensatz zum dimeren Di-cyclopentadienyl-chlor-titan, in welchem die Temperaturerniedrigung eine Verminderung der Suszeptibilität verursacht [9].

Tabelle 1 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2\text{ZnCl}_2$

T °K	90	120	150	180	210	240	296
$\chi_M^{\text{korrr.}} \cdot 10^6$	3684	2839	2329	2002	1738	1534	1225
μ_{eff}	1,64	1,66	1,68	1,71	1,71	1,72	1,71

Die diamagnetische Korrektur wurde zu $-194 \cdot 10^{-6}$ c.g.s.u. berechnet, die WEISS-Konstante beträgt -18° .

Das Spektrum der Titan-Zink-Verbindung im Bereich von 6,5–25 kK zeigt in Toluol zwei Hauptbanden bei 7,7 kK ($\epsilon = 33$) und 14,3 kK ($\epsilon = 96$)¹⁾. Die Grösse der Aufspaltung (6,6 kK) des $d-d$ -Überganges ist durch eine Symmetrierniedrigung am Titan und durch die relative Stellung der am Titan koordinierten Liganden Cl^- und C_5H_5^- in der spektrochemischen Reihe bedingt. In Tetrahydrofuran liegen die Banden bei 8,8 und 13,7 kK, was eine Aufspaltung von 4,9 kK ergibt. REID und WAILES fanden für das Di-cyclopentadienyl-chlor-titan in Methanol Banden bei 9,8 und 14,1 kK, im Reflexionsspektrum bei 8,85 und 13,3 kK [8]. Aus der Ähnlichkeit in bezug auf Bandenlage und Aufspaltung des $d-d$ -Überganges der Titan-Zink-Verbindung und des Di-cyclopentadienyl-chlor-titans muss für beide Verbindungen auf gleiche Symmetrie und Koordination geschlossen werden.

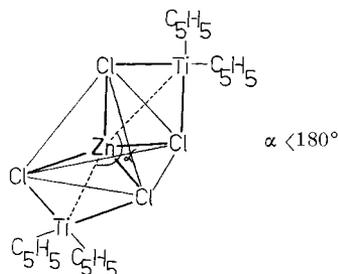
Das ESR.-Spektrum der Titan-Zink-Verbindung, als Pulver bei Raumtemperatur gemessen, ergab ein Signal mit einem g -Faktor von 1,977 und einer Linienbreite von ~ 20 Gauss. Das Signal zeigt eine gewisse Anisotropie auf. Für Di-cyclopentadienyl-

¹⁾ Bei Oxydation der Lösungen erscheint eine weitere Bande bei ~ 22 kK.

chlor-titan war ein g -Faktor von 1,980 gemessen worden [10]. Auch diese Messungen deuten daraufhin, dass die lokale Kristallfeldsymmetrie am Titan in beiden Verbindungen die gleiche ist, wobei den gefundenen g -Faktoren eine etwas verzerrte Tetraedersymmetrie zugrunde gelegt werden kann [10].

c) *Dipolmessungen*. Um die Frage nach der räumlichen Anordnung dieser Titan-Zink-Verbindung zu klären, wurden Dipolmessungen in Dioxan durchgeführt. Das gemessene Dipolmoment von 4,9 Debye schliesst eine planare Anordnung Ti-Zn-Ti aus.

Mit der Annahme einer möglichst symmetrischen, in unserem Falle also tetraedrischen Anordnung der Chlor-Ionen um das Zink (d^{10} -System) müssen die Titan-einheiten über zwei der Tetraederflächen oder über zwei Kanten zu liegen kommen, wobei der Winkel Ti-Zn-Ti kleiner als 180° sein muss. Jedes Cl ist somit an einem Ti sowie an einem Zn koordiniert, wobei unter Störung der Titan-Titan-Wechselwirkung durch das Zink die Symmetrie und Koordination um das Titan analog derjenigen des Di-cyclopentadienyl-chlor-titans bleibt. Eine genaue Lokalisierung der Titaneinheiten bezüglich dem $ZnCl_4$ -Tetraeder wird nur über eine RÖNTGEN-Strukturanalyse möglich sein.



3. Experimentelles. – Die extrem hohe Empfindlichkeit des Produktes gegenüber Sauerstoff bedingte das Arbeiten unter einer rigorosen Stickstoff- oder Argonatmosphäre.

$[Ti(C_5H_5)_2Cl]_2ZnCl_2$: 10 g (40,2 mMol) Di-cyclopentadienyl-dichlor-titan und 2,625 g (40,2 g-At.) Zinkstaub wurden in 100 ml frisch destilliertem Toluol suspendiert. Diese Suspension wurde während 24 Std. stark gerührt, wobei die Lösungsfarbe von rot nach grün wechselte. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat vorsichtig auf 50 ml eingengt. Das Produkt wurde bei -80° auskristallisiert und schliesslich 3 Std. im Hochvakuum getrocknet: 3,41 g (15%) giftig-grünes Pulver.

$C_{10}H_{10}Cl_4Ti_2Zn$	Ber.	C 42,64	H 3,58	Cl 25,17	Ti 17,00	Zn 11,60%	MG. 563
	Gef.	„ 42,48	„ 3,93	„ 24,51	„ 17,43	„ 10,98%	„ 587

Leitfähigkeitsmessungen: Es wurde eine Messbrücke des Typs GM 4229 (PHILIPS) verwendet. Die Resultate wurden mit einem 1:1-Elektrolyten, Tetrabutylammoniumjodid, verglichen.

Suszeptibilitätsmessungen nach der GOUY-Methode durchgeführt.

IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER 521, *Absorptionsspektren* mit einem CARY-14 gemessen.

Tabelle 2. *Molenbruch, Brechungsindices und Dielektrizitätskonstanten von $[Ti(C_5H_5)_2Cl]_2ZnCl_2$ in Dioxan bei $20,0^\circ C$*

$W_2 \times 10^3$	n_{12}	n_{12}^2	$(n_{12}^2 - n_1^2)$	ϵ_{12}	$(\epsilon_{12} - \epsilon_1) \times 10^2$
Dioxan	1,421	2,0192	–	2,2285	–
3,7241	1,431	2,047	0,0285	2,2796	5,105
7,1588	1,443	2,082	0,0630	2,3269	9,835
17,6021	1,455	2,117	0,0978	2,4180	18,945

Dipolmomentmessungen (Tab. 2): Die Dielektrizitätskonstanten wurden bei 20,0° in Dioxanlösungen nach einer von WEISS [11] beschriebenen Methode gemessen. Die Auswertung erfolgte nach dem von GUGGENHEIM & SMITH vorgeschlagenen Verfahren (s. [12]). Als Dipolmeter wurde dasjenige der WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN WERKSTÄTTEN (Weilheim) Typ DM-01 mit einer Messzelle des Typs DFL-2 verwendet.

Der Autor dankt Herrn Dr. F. CALDERAZZO und Herrn J.-A. DEVERIN für wertvolle Diskussionen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. M. BIRMINGHAM, A. K. FISCHER & G. WILKINSON, *Naturw.* 42, 96 (1955).
 [2] S. A. GIDDINGS, *Inorg. Chemistry* 3, 684 (1964).
 [3] U.S. Patent 3220987 (1965); U.S. Patent 3226369 (1965).
 [4] H. A. MARTIN & F. JELLINEK, *J. Organometal Chemistry* 8, 115 (1967).
 [5] E. SAMUEL, *Bull. Soc. chim. France*, 1966, 3548.
 [6] J.-J. SALZMANN & P. MOSIMANN, *Helv.* 50, 1831 (1967).
 [7] A. F. REID, D. E. SCAIFE & P. C. WAILES, *Spectrochim. Acta* 20, 1257 (1964).
 [8] A. F. REID & P. C. WAILES, *Austr. J. Chemistry* 18, 9 (1965).
 [9] R. L. MARTIN & G. WINTER, *J. chem. Soc.* 1965, 4709.
 [10] H. NÖTH, J. VOITLÄNDER & M. NUSSBAUM, *Naturw.* 47, 57 (1960).
 [11] E. WEISS, *Z. anorg. allg. Chem.* 287, 223 (1956).
 [12] F. MOLL & E. LIPPERT, *Z. Elektrochemie*, 58, 853 (1954).

62. Das Protonenresonanzspektrum von orientiertem Furan in nematisch-kristallinflüssiger Lösung

von P. Diehl, C. L. Khetrapal und H. P. Kellerhals

Physikalisches Institut der Universität Basel

(1. III. 68)

Summary. The proton spectrum of furan oriented in the nematic phase of anisoleazophenyl-*n*-capronate has been analysed. The ratios of the various interproton distances as well as the orientation parameters and the signs of the indirect coupling constants for furan are determined.

1. Einführung. – Spektren orientierter Molekeln unterscheiden sich in charakteristischer Weise von Spektren, die in isotropen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Es tritt neben der indirekten Kopplung (J) der magnetischen Momente, die über das Elektronensystem der Bindungen übertragen wird, die direkte Kopplung (D) durch den Raum auf. Die direkte Kopplung hängt wie folgt vom Orientierungsgrad (S_{ij}) der Molekel und vom Abstand (r_{ij}) der Kerne ab:

$$D_{ij} = -\frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{4 \pi^2 r_{ij}^3} \cdot \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta_{ij} - 1 \rangle = -\frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{4 \pi^2 r_{ij}^3} \cdot S_{ij}.$$

Dabei ist ϑ_{ij} der Winkel zwischen der Magnetfeldrichtung und der Verbindungslinie der Kerne i und j . γ_p ist das gyromagnetische Verhältnis des Kerns p .

Aus dieser Abhängigkeit ist ersichtlich, dass die Kernresonanzspektroskopie orientierter Molekeln besonders geeignet ist für die Bestimmung oder Bestätigung der Geometrie von Molekeln.