

Preliminary Communication

Darstellung und Struktur des dimeren η^5 -Cyclopentadienyl-titan-diformiats

Thomas Wöhrle und Ulf Thewalt

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

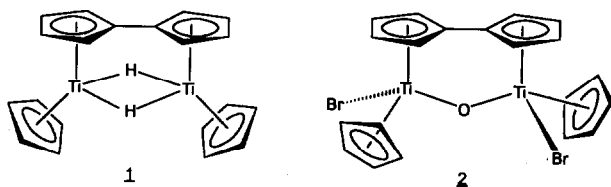
(Eingegangen den 18. Oktober 1993)

Abstract

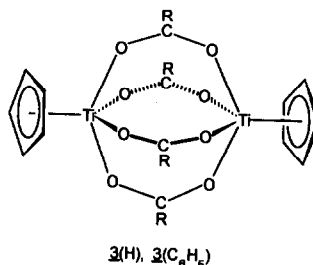
Dinuclear "titanocene" $[\text{CpTi}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{H}, \text{H})$ reacts with carboxylic acids with replacement of its three bridges by four carboxylato bridges. The structure of the resulting formiato complex, $[\text{CpTi}(\text{OCOR})_2]_2$, has been determined by X-ray crystallography.

Key words: Titanium; Cyclopentadienyl; Carboxylato; Bridging ligand; X-ray diffraction

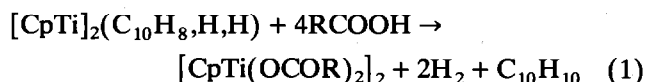
Bei einer Reihe von Umsetzungen des "Titanocens" (1) werden die Hydrid- gegen andere anionischen Brücken, wie Cl^- [1] oder OH^- [2], ausgetauscht, während die Fulvalen-Brücke erhalten bleibt. Die Ti-Fulvalen-Ti-Einheit überlebt auch Umsetzungen, bei denen eine Oxidation der Titanzentren erfolgt. Mit Ausnahme eines Komplexes mit einer Ti-H-Al-H-Ti-Baugruppe [3], enthalten die Produktkomplexe eingliedrige Brücken [4], wie beispielsweise die Ti^{IV} -Verbindung 2 [5].



Uns interessierte die Frage: Wie verhält sich "Titanocen" gegenüber Carbonsäuren als potentiellen Lieferanten von Carboxylatbrücken? Die Tendenz von Titan(III), dinukleare carboxylat-verbrückte Komplexe zu bilden, ist bekannt. So sind die wegen ihrer besonderen magnetischen Eigenschaften interessanten Komplexe des Typs 3 durch die Umsetzung von CpTiX_2 -Verbindungen mit Carbonsäuren oder -salzen leicht zugänglich [6].



Entsprechend diesen Ausführungen überrascht es eigentlich nicht, daß Komplexe des Typs 3 auch bei der Einwirkung von Carbonsäuren auf "Titanocen" entstehen:



An dem einfachsten Vertreter des Verbindungstyps 3, dem nach Gl. (1) erhaltenen, bisher nicht bekannten Formiatokomplex 3(H) haben wir eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt. Dies erschien uns sinnvoll zu sein; denn frühere Strukturbestimmungen an dem Benzoatkomplex $3(\text{C}_6\text{H}_5)$ [7] sowie $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]_2$ [8] waren nicht sehr genau. Auch die Struktur von $3(\text{C}_6\text{H}_5)$, dargestellt nach Gl. (1), haben wir röntgenkristallographisch abgesichert. Die von uns erhaltenen Kristalle besitzen andere Kristalldaten [9*] als die früher von Tarkhova *et al.* [7] untersuchten. 3(H) besitzt kristallographische Zentrosymmetrie, s. Abb. 1. Atomabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Chemisch äquivalente Abstände und Winkel stimmen in engen Grenzen miteinander überein. Die Ti^{III} -Zentren sind durch symmetrische Formiatgruppen verbrückt. Der $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$ -Abstand beträgt 3.775(1) Å. Für eine direkte Ti-Ti-Bindung ist er viel zu lang.

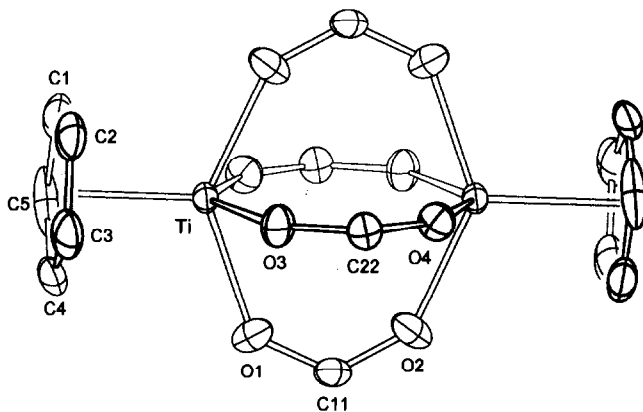
1. Experimentelles

1.1. Allgemeines

Alle Arbeiten erfolgten unter Argon in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln. Das "Titanocen" wurde gemäss Antropiusova *et al.* [10] dargestellt und ohne weitere Reinigung sofort umgesetzt.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Correspondence to: Prof. Dr. U. Thewalt.

Abb. 1. Das zentrosymmetrische $[\text{CpTi}(\text{OCOH})_2]_2$ -Molekül.

1.2. Darstellung von 3(H)

Eine Lösung von "Titanocen" (erhalten aus 1.00 g (4 mmol) Cp_2TiCl_2 und 0.50 g (13.2 mmol) LiAlH_4) wurde bei 0°C mit 8 mmol HCOOH (368 mg in 20 ml THF) innerhalb von 5 Minuten versetzt. Unter spontaner Wasserstoffentwicklung erfolgte dabei ein Farbumschlag von grün nach braunviolett. Dann wurde weitergerührt: 1 h bei 0°C , 24 h bei Raumtemperatur. Es entstand eine rotviolette Lösung. Bei -20°C fiel ein violettes Produkt an, welches abgesaugt und getrocknet wurde; Ausbeute: 428 mg (62%). IR (cm^{-1}): 3107(w), 2876(w), 1618(vs), 1561(m), 1377(m), 1354(s), 1017(m), 804(s), 748(m). Aus einer mit Heptan überschichteten Mesitylen/THF-Lösung von 3(H) wuchsen innerhalb

TABELLE 1. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) in 3(H)^a

Ti-O1	2.061(2)	O1-Ti-O2'	135.7(1)
Ti-O2'	2.041(2)	O1-Ti-O3	81.9(1)
Ti-O3	2.053(2)	O1-Ti-O4'	81.4(1)
Ti-O4'	2.046(2)	O3-Ti-O4'	135.5(1)
Ti-Z	2.05	Z-Ti-O1	112.2(1)
Ti...Ti'	3.775(1)	Z-Ti-O2'	112.1(1)
Ti-C1	2.347(4)	Z-Ti-O3	111.1(1)
Ti-C2	2.348(4)	Z-Ti-O4'	113.4(1)
Ti-C3	2.375(4)	Ti-O1-C11	135.3(2)
Ti-C4	2.375(5)	Ti-O2'-C11'	141.9(2)
Ti-C5	2.361(4)	Ti-O3-C22	135.5(2)
O1-C11	1.254(4)	Ti-O4'-C22'	142.1(2)
O2-C11	1.240(4)	O1-C11-O2	127.0(3)
O3-C22	1.248(4)	O3-C22-O4	126.9(3)
O4-C22	1.240(4)		
C1-C2	1.373(5)		
C2-C3	1.362(5)		
C3-C4	1.363(6)		
C4-C5	1.403(6)		
C1-C5	1.378(6)		

^a Mit Z ist das Zentrum des C_5 -Ringes bezeichnet. Ein Atom mit Apostroph wurde durch Inversion erzeugt.

TABELLE 2. Atomparameter von 3(H)

Ti	0.0732(1)	0.1122(1)	0.1758(1)	0.027(1)
O1	0.1489(2)	-0.1389(3)	0.1079(3)	0.050(1)
O2	0.0608(2)	-0.2604(4)	-0.1027(3)	0.050(1)
O3	-0.0251(2)	-0.1123(3)	0.2249(2)	0.046(1)
O4	-0.1123(2)	-0.2337(3)	0.0145(2)	0.044(1)
C11	0.1340(2)	-0.2607(4)	0.0001(3)	0.039(2)
C22	-0.0905(2)	-0.2253(4)	0.1515(3)	0.038(2)
C1	0.1220(3)	0.4046(6)	0.3205(4)	0.057(2)
C2	0.0732(3)	0.2751(6)	0.4055(4)	0.056(2)
C3	0.1306(4)	0.1020(6)	0.4356(4)	0.061(2)
C4	0.2155(3)	0.1197(8)	0.3694(5)	0.074(3)
C5	0.2110(3)	0.3101(9)	0.2961(4)	0.076(3)

von ca. zwei Wochen bis zu 1 mm lange, schöne, tiefviolette Kristallnadeln.

1.3. Darstellung von 3(Ph)

Eine Lösung von "Titanocen" (erhalten aus 1.00 g (4 mmol) Cp_2TiCl_2 und 0.50 g (13.2 mmol) LiAlH_4) wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Minuten zu einer Lösung von 977 mg (8 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ in 20 ml THF zugetropft. Dabei entwickelte sich Wasserstoff. Die braune Lösung wurde 72 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend wurde sie mit Heptan überschichtet. Neben überschüssiger Benzoesäure fiel kristallines 3(Ph) in einem Zeitraum von mehreren Tagen aus. Geschätzte Ausbeute 60%; die IR-Daten stimmen mit den bei [11] aufgeführten Daten überein.

1.4. Röntgenkristallographie von 3(H)

Philips-PW-1100-Gerät mit Graphit-Monochromator; Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å); Kristall mit den Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.8$ mm, in einem Glasröhrchen versiegelt; Kristalldaten: monoklin, $P2_1/a$; $a = 13.264(8)$, $b = 6.499(2)$, $c = 9.124(4)$ Å, $\beta = 98.97(3)^\circ$, $Z = 2$, $D_{\text{ber}} = 1.736$ g cm^{-3} . Intensitäten im $\theta/2\theta$ -Betrieb gesammelt; $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$. 1331 symmetrieunabhängige Reflexe; 1236 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ für die weiteren Rechnungen verwendet. Strukturlösung mittels iterierter symbolischer Addition. H-Atome an ihren berechneten Positionen berücksichtigt. R -Indices: $R = 0.037$ und $R_w(F) = 0.039$; maximale Restelektronendichte 0.31 e Å $^{-3}$. Alle Rechnungen wurden mit dem ULM-Programmsystem durchgeführt [12]. Atomparameter siehe Tabelle 2 [13*].

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogramms

Strukturforschung sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Hierfür danken wir.

Literatur und Bemerkungen

- 1 G.J. Olthof, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 367.
- 2 L.J. Guggenberger und F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4137.
- 3 L.J. Guggenberger und F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7870.
- 4 T. Cuenca, W.A. Herrmann und T.V. Ashworth, *Organometallics*, 5 (1986) 2514.
- 5 T. Wöhrle und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 45.
- 6 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organotitanium Compounds, Part 5*, Springer-Verlag, Berlin, 1990, pp. 41–44.
- 7 T.N. Tarkhova, E.A. Gladkikh, I.A. Grishin, A.N. Lineva und V.V. Khalmanov, *Zh. Strukt. Khim.*, 17 (1976) 1052; *J. Struct. Chem. (USSR)*, 17 (1976) 896.
- 8 P. Gomez-Sal, B. Royo, P. Royo, R. Serrano, I. Saez und S. Martinez-Carreras, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 1575.
- 9 Kristalldaten der neuen Modifikation von $[\text{CpTi}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2]_2$: $P\bar{1}$, $a = 8.594(5)$, $b = 10.651(5)$, $c = 10.776(7)$ Å, $\alpha = 100.78(5)$, $\beta = 113.99(4)$, $\gamma = 101.68(5)^\circ$, $Z = 1$; $D_{\text{ber}} = 1.401 \text{ g cm}^{-3}$.
- 10 H. Antropiusova, A. Dosedlova, V. Hanus und K. Mach, *Transition Met. Chem. (Weinheim)*, 6 (1981) 90.
- 11 R.S.P. Coutts, R.L. Martin und P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 26 (1973) 941.
- 12 R. Brüggemann, T. Debaerdemaeker, B. Müller, G. Schmid und U. Thewalt, *ULM-Programmsystem*, Referate der 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 9–12. Juni 1992, Mainz, S. 33.
- 13 Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57508, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.