

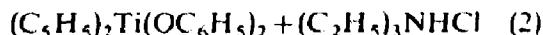
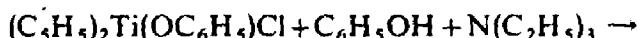
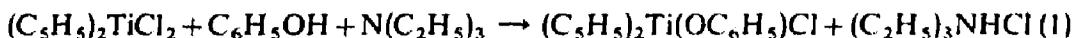
## DICYCLOPENTADIENYLITAN-DIPHENOXIDE

K. ANDRÄ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle/S. (DDR)*

(Eingegangen am 31. Juli 1967)

Dicyclopentadienyltitan-dichlorid (I) reagiert unter geeigneten Bedingungen mit nucleophilen Reagenzien unter Substitution der Chloratome. Es lassen sich Titan-Kohlenstoff<sup>1</sup>- und Titan-Element<sup>2-5</sup>-funktionelle Derivate der 6. Hauptgruppe gewinnen. Erfolglos blieben dagegen Bemühungen, die entsprechenden Aroxide zu synthetisieren. Die Wechselwirkung von (I) mit Phenol und Triäthylamin in benzolischen Lösungen führt nur zum Austausch eines Chloratoms<sup>5</sup>. Eigene Untersuchungen bestätigen, daß die Umsetzung nach Gl. (1) sehr rasch verläuft, während die Substitution des zweiten Chloratoms gemäß Gl. (2) auch nach 48-stdgm. Erhitzen der Reaktionspartner in Benzol sehr unvollkommen war.



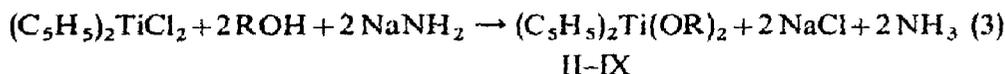
Die Darstellung der Dicyclopentadienyltitan-diphenoide (Tabelle 1) gelingt

TABELLE 1

VERBINDUNGEN DES TYPES  $(C_5H_5)_2Ti(OR)_2$  UND DEREN EIGENSCHAFTEN

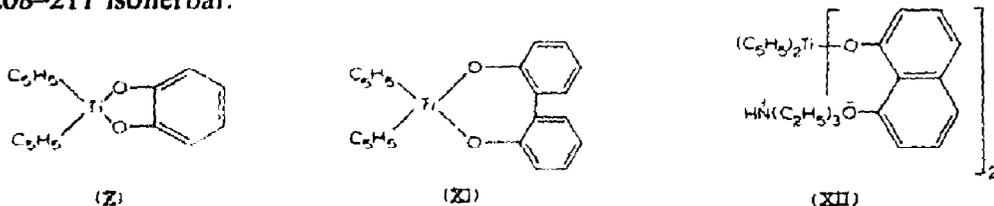
R	Verbindung	Ausbeute (%)	Farbe	Schmp. (°C)	$E_d$ (m $\mu$ )
$C_6H_5$	(II)	85	Gelb	142	—1174
<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(III)	70	Orangegelb	145–147	—1180
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(IV)	84	Gelb	162	
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(V)	88	Rot	122–124	
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(VI)	65	Gelb	125–127	—1150
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(VII)	79	Gelb	164–167	—1155
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(VIII)	93	Orangerot	136–137	
3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	(IX)	91	Orangegelb	162–163	

aber aus (I) und den entsprechenden Phenolen, wenn Natriumamid als Chlorwasserstoffakzeptor verwandt wird<sup>6</sup>. Die Ausgangsstoffe werden im Molverhältnis 1 : 2 in Benzol mit einem großen Überschuß pulverisiertem Natriumamid umgesetzt. Unter Rühren und Erhitzen entstehen rote Lösungen, aus denen nach Abfiltrieren von Natriumchlorid und überschüssigem Natriumamid die Dicyclopentadienyltitan-diphenoide, (II)–(XI), als intensivfarbige Kristalle erhalten werden (Tabelle 1).



Die Reaktion gemäß Gl. (3) läßt sich auch in anderen inerten Lösungsmitteln wie Toluol ausführen. Äther, Petroläther und n-Hexan sind als Reaktionsmedien weniger gut geeignet, da einmal die niedrigen Siedepunkte den raschen Ablauf der Umsetzung nicht gewährleisten und zum anderen die Reaktionsprodukte in ihnen weniger gut löslich sind, was eine Trennung sehr erschwert.

Interessante Ergebnisse waren bei Verwendung von bifunktionellen Phenolen des Typs 1,2-Dihydroxybenzol, 2,2'-Dihydroxybiphenyl und 1,8-Dihydroxynaphthalin zu erwarten. Werden Brenzcatechin und 2,2'-Dihydroxybiphenyl mit (I) im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt, so ist eine analoge Reaktion zu beobachten. Nach üblicher Aufarbeitung gelingt die Isolierung cyclischer Verbindungen, (X) und (XI), mit Fünf- bzw. Siebenringstruktur. (X) und (XI) sind in 88 bzw. 94%iger Ausbeute als braunrote bzw. rote kristalline Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von 100–103 bzw. 208–211 isolierbar.



1,8-Dihydroxynaphthalin reagiert dagegen nicht nach dem üblichen Verfahren. Die Umsetzung liefert nicht definierbare, braune Reaktionsprodukte. Wird Triäthylamin als Chlorwasserstoffakzeptor verwendet, gelingt aber die Isolierung eines Reaktionsproduktes der Zusammensetzung (XII) als ziegelrotes, feinkristallines und sehr oxydationsempfindliches Pulver, das sich nur wenig in Dioxan, Tetrahydrofuran und Methanol löst und von n-Hexan und Petroläther nicht gelöst wird. Es ist auch unter Argonatmosphäre nur begrenzte Zeit unter Verfärbung nach Dunkelbraun haltbar. Die Ringschlußreaktion ist somit im Falle des 1,8-Dihydroxynaphthalins offenbar sterisch gehindert.

(II)–(XI) lösen sich gut in Benzol, Toluol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton, Äther, aber nur wenig in n-Hexan, Petroläther, Methanol und Äthanol. Sie sind thermisch stabil und werden auch solvolytisch schwer zersetzt. Von nucleophilen Agenzien wie Wasser und Laugen werden sie erst nach Erhitzen bzw. in höheren Konzentrationen angegriffen. Gegenüber verd. Säuren sind die Verbindungen relativ stabil.

In Benzol lösen sich (II)–(XI) monomer, wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen beweisen, sie sind diamagnetisch [z.B. (VIII):  $\chi_g = -0.26 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ], und in den IR-Spektren von (VI), (VII) und (XI) treten die für die Anwesenheit des  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylsystems charakteristischen Banden im Bereich von  $810\text{--}820 \text{ cm}^{-1}$  auf<sup>3</sup>. Außerdem finden sich die für den Liganden charakteristischen C–C- und C–H-Absorptionsbanden. (II), (III), (VI) und (VII) wurden hinsichtlich ihres Reduktionsverhaltens an der Quecksilbertropfelektrode in 0.1 M Benzol/Methanol/ $\text{NaClO}_4$ -Lösung untersucht. Es werden gut ausgebildete, diffusionsbedingte Stufen erhalten. Die Halbstufenpotentiale, bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode, sind unabhängig von der Depolarisatorkonzentration. Die Werte

unterscheiden sich erwartungsgemäß nicht wesentlich voneinander (Tabelle 1). Im Vergleich mit dem, allerdings im wäßrigen Medium gemessenen  $(C_5H_5)_2TiBr_2$  ( $E_4 = -440$  mV)<sup>7</sup> erscheinen die Wellen wesentlich negativer.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Dicyclopentadienyltitan-dichlorid wird durch Umsetzung von  $TiCl_4 \cdot 2$  THF mit  $C_5H_5Na$ <sup>7</sup> hergestellt. 1,8-Dihydroxynaphthalin wird aus Perisäure durch Diazotieren und Verkochen zum Naphthsulton und anschließender Alkalischmelze synthetisiert<sup>8</sup>. Die übrigen Phenole werden durch mehrfache Vakuumdestillation gereinigt. Sämtliche Lösungsmittel müssen mit Benzophenonnatrium getrocknet und die Umsetzungen unter Argonschutzgasatmosphäre ausgeführt werden. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoffbestimmungen werden nach den üblichen Methoden ausgeführt. Chlor wird nach Aufschluß der Substanz mit  $Na_2O_2$  potentiometrisch mit  $AgNO_3$  titriert. Titan wird nach Abrauchen der Substanzen mit  $HNO_3/H_2SO_4$  als  $TiO_2$  ausgewogen. Die Bestimmung der Molgewichte erfolgt kryoskopisch in Benzol.

In einem 250 ml Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Rührer wird eine Suspension von 10 mMol (I) in 150 ml Benzol mit 20 bzw. 10 mMol des entsprechenden Phenols bei Gegenwart von 6–8 g pulverisiertem  $NaNH_2$  umgesetzt (Einzeldaten siehe Tabelle 2). Anschließend wird das Reaktionsgemisch  $\frac{1}{2}$  Stde. (im

TABELLE 2

EINZELDATEN ZUR DARSTELLUNG VON DICYCLOPENTADIENYL TITAN-PHENOXIDEN

Verbindung	$(C_5H_5)_2$ $TiCl_2$ (g)	Phenol (g)	Analysen(%)			Mol.-Gew.	
			C	H	Ti		
(II)	2.5	$C_6H_5OH$ (1.9)	ber.	72.53	5.53	13.15	364.30
			gef.	71.97	5.30	13.08	361
(III)	2.5	<i>o</i> - $ClC_6H_4OH$ (2.6)	ber.	61.00	4.19	11.06 <sup>a</sup>	433.19
			gef.	60.75	4.22	11.13	429
(IV)	2.5	<i>o</i> - $CH_3C_6H_4OH$ (2.2)	ber.	73.47	6.17	12.21	392.36
			gef.	73.82	6.17	12.09	388
(V)	2.5	<i>o</i> - $NO_2C_6H_4OH$ (2.8)	ber.	58.17	3.99	10.51 <sup>a</sup>	454.29
			gef.	57.65	4.28	10.67	448
(VI)	2.5	<i>p</i> - $ClC_6H_4OH$ (2.6)	ber.	61.00	4.19	11.06 <sup>a</sup>	433.19
			gef.	59.97	4.30	11.35	438
(VII)	2.5	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4OH$ (2.2)	ber.	73.47	6.17	12.21	392.36
			gef.	72.48	6.44	12.30	395
(VIII)	2.5	<i>p</i> - $C_6H_5C_6H_4OH$ (3.4)	ber.	79.07	5.46	9.27	516.50
			gef.	80.13	5.53	9.31	510
(IX)	2.5	3,5-( $CH_3$ ) <sub>2</sub> $C_6H_3OH$ (2.5)	ber.	74.28	6.71	11.39	420.41
			gef.	74.08	6.52	11.60	428
(X)	2.5	1,2- $C_6H_4(OH)_2$ (1.1)	ber.	67.15	4.93	16.74	286.19
			gef.	67.81	5.12	16.28	294
(XI)	2.5	2,2'-( $C_6H_4OH$ ) <sub>2</sub> (1.9)	ber.	72.94	5.01	13.22	362.28
			gef.	71.64	5.26	13.16	370

<sup>a</sup> Cl ber. 16.37, gef. 15.98 %; <sup>b</sup> N ber. 6.17, gef. 5.87 %; <sup>c</sup> Cl ber. 16.37, gef. 16.17 %.

Falle der Umsetzung mit Brenzcatechin ist 3-stdg. Erhitzen notwendig) unter Rückfluß erhitzt. Das NaCl wird zusammen mit dem überschüssigen Natriumamid über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vorsichtig abdestilliert und der kristalline Rückstand mit n-Hexan versetzt. Die verbleibenden Kristalle werden abfiltriert und mehrmals mit wenig kaltem n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### $TiC_{42}H_{54}O_4N_2$ (XII)

1,8-Dihydroxynaphthalin, 3,2 g gelöst in 150 ml Benzol und 20 ml Triäthylamin, wird mit 2,5 g (I) unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß umgesetzt. Es resultiert eine dunkelrote Lösung und ein roter Niederschlag, der abgesaugt und zur Entfernung des Triäthylammoniumhydrochlorids mit Methanol gewaschen wird. Es verbleiben 6,2 g (XII) (88 % d.Th.). (XII) löst sich nur wenig in Dioxan, THF und Methanol. Von n-Hexan und Petroläther wird es nicht gelöst. (Gef.: C, 71,84; H, 7,63; N, 3,84; Ti, 6,82.  $C_{42}H_{54}N_2O_4Ti$  ber.: C, 72,19; H, 7,79; N, 4,01; Ti, 6,86 %)

Den Herren Prof. Dr. H. FUNK und Prof. Dr. K. ISSLEIB danke ich für das fördernde Interesse und die Bereitstellung von Institutsmitteln. Herrn Dr. H. MATSCHNER danke ich für die Durchführung der polarographischen Untersuchungen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

$(C_5H_5)_2TiCl_2$  reagiert in benzolischer Lösung mit Phenol und substituierten Phenolen in Gegenwart von  $NaNH_2$  als starke Base zu Dicyclopentadienyltitan-diphenoxiden  $(C_5H_5)_2Ti(OR)_2$ . Werden Brenzcatechin und 2,2'-Dihydroxybiphenyl verwendet, so gelingt die Darstellung cyclischer Verbindungen mit Fünf- bzw. Siebenringstruktur, während 1,8-Dihydroxynaphthalin nicht unter Bildung des analogen Sechsrings reagiert.

#### SUMMARY

$(C_5H_5)_2TiCl_2$  reacts in benzene with phenol or substituted phenols in presence of  $NaNH_2$  as a strong base by formation of dicyclopentadienyltitanium diphenoxide  $(C_5H_5)_2Ti(OR)_2$ . Pyrocatechol and 2,2'-dihydroxybiphenyl react to form cyclic compounds with five- and seven-membered rings, respectively whereas 1,8-dihydroxynaphthalene does not give the analogous six-membered ring.

#### LITERATUR

- 1 M. DUB (Ed.), *Organometallic Compounds*, Vol. 1, Springer, Berlin, 1966; dieselbst weitere Literaturzitate.
- 2 S. A. GIDDINGS, *U.S.-Pat.* 3030395; *Chem. Abstr.*, 57 (1962) 9881.
- 3 H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 340 (1965) 139.
- 4 S. A. GIDDINGS, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 849.
- 5 A. N. NEMBYANOW, A. M. BERLIN, A. S. GIRSHOVICH UND G. V. SHATALOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1961) 2146.
- 6 K. ANDRÄ, *Z. Chem.*, 7 (1967) 318.
- 7 G. WILKINSON, P. L. PAUSON, J. M. BIRMINGHAM, F. A. CITTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1011.
- 8 H. ERDMANN, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 247 (1888) 344