

## Preliminary communication

## Die elektrochemische Synthese von Titan-cyclooctatetraen-Komplexen

H. LEHMKUHL und K. MEHLER

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. September 1970)

Die erstmals von H. Breil und G. Wilke<sup>1</sup> beschriebenen Cyclooctatetraen-Komplexe des Titans  $(C_8H_8)_2Ti$  und  $(C_8H_8)_3Ti_2$  lassen sich sowohl durch Reduktion von Titan(IV)-alkanolat mit Trialkylaluminium bei Gegenwart von Cyclooctatetraen als auch durch Umsetzung von Titan(IV)-halogenid mit Di-alkalicyclooctatetraen darstellen.  $(C_8H_8)_3Ti_2$  liefert mit HCl-Gas ein  $[C_8H_8TiCl]_2$ , das mit Pyridin in ein kristallines 1/1 Addukt  $-C_8H_8TiCl \cdot Pyridin-$  übergeht<sup>2</sup>.

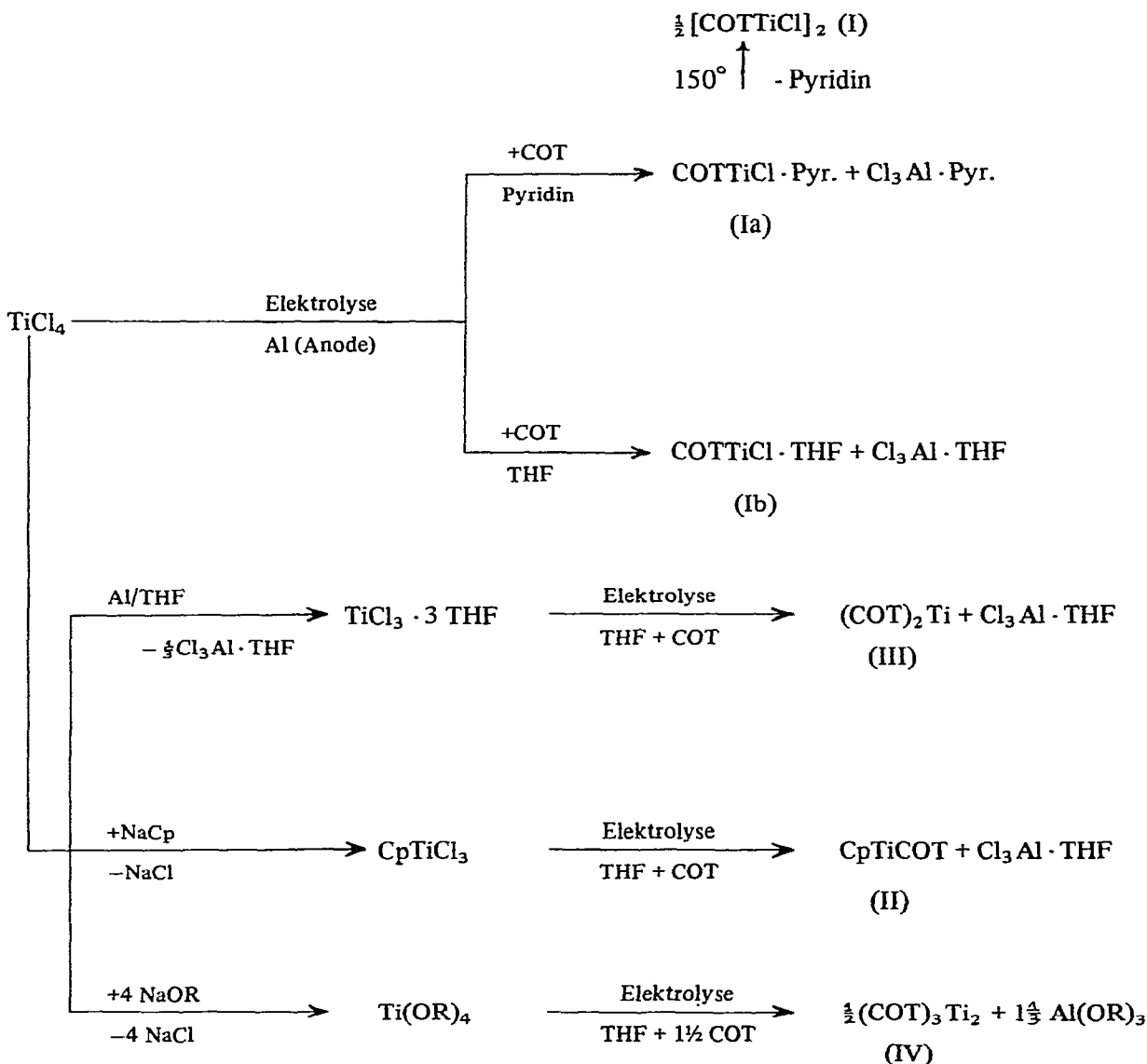
Wir haben gefunden, dass verschiedene Cyclooctatetraen-Komplexe des Titans in teilweise guten Ausbeuten bei der elektrochemischen Reduktion aus Titan(IV)-Verbindungen und Cyclooctatetraen in Pyridin oder Tetrahydrofuran gebildet werden (Tabelle 1).

So fällt Cyclooctatetraentitan-chlorid ( $[C_8H_8TiCl]_2$ , I) als Pyridinat während der Elektrolyse von Titan-tetrachlorid in Pyridin (10–15 Volt, 0.3 A/dm<sup>2</sup>, 3 cm Elektrodenabstand) in Form dunkelbrauner Kristalle aus dem Elektrolyten an und kann aus heissem Pyridin umkristallisiert werden. Beim Erhitzen auf 150–170°/0.001 mm wird das gebundene Pyridin vollständig abgespalten; es entsteht  $[C_8H_8TiCl]_2$ .

Lösungen von Cyclopentadienyltitan-chloriden in THF leiten den elektrischen Strom schlecht, so dass unter Zusatz von Leitsalz (z.B. Tetrabutylammonium-bromid) gearbeitet werden muss. Die durch Elektrolyse von  $Cl_2Ti(C_5H_5)_2$  erreichten Ausbeuten an Cyclopentadienyltitan-cyclooctatetraen (II) entsprechen mit 25% denen der Umsetzung mit  $K_2C_8H_8$ <sup>3</sup>. Untersuchungen an Lösungen von II in Pyridin zeigten zwei polarographische Stufen bei  $E_{1/2} = -1.68$  Volt bzw.  $-1.89$  Volt (gegen Pt/N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Br (0.1M) in Pyridin), wobei die Höhe der Stufen mit der Zeit zunahm. THF-Lösungen verhielten sich ähnlich\*. Die Halbstufenpotentiale waren mit denen von Cyclooctatetraen (COT) identisch. Daraus liess sich vermuten, dass die Lösungen von II in THF oder Pyridin unter Abspaltung von COT zerfallen; dies konnte durch den gaschromatographischen und polarographischen Nachweis von COT im abdestillierten Lösungsmittel bestätigt werden.

Bei Versuchen mit Titan-tetrachlorid-Lösungen in Tetrahydrofuran (THF) beobachteten wir, dass bei Verwendung von Elektroden aus Aluminium die Reduktion bis zum Titan-trichlorid-tetrahydrofuranat ( $TiCl_3 \cdot 3THF$ ) auch ohne Strom innerhalb von

\*Wir danken Herrn E. Janssen für die polarographischen Messungen. COT zeigt in Pyridin zwei polarographische Reduktionsstufen. In THF dagegen wird nur eine Stufe erhalten.



24 Stdn. vollständig abläuft. Reduziert man danach bei Gegenwart von Cyclooctatetraen elektrochemisch weiter, ( $\text{Ti/COT} = 1/2$ ,  $\text{Ti/mFaraday} = 1/3$ , 135 Volt,  $0.6 \text{ A/dm}^2$  bei 3 cm Elektrodenabstand) entsteht Dicyclooctatetraentitan (III). Reduziert man insgesamt nur über 3 Äquivalente wird Cyclooctatetraentitan-chlorid als Additionsverbindung an THF (Ib) erhalten. Der Äther kann nicht ohne Zersetzung der Verbindung (Abspaltung von THF und COT) entfernt werden. Tricyclooctatetraendititan (IV), das sich elektrochemisch aus Titan(IV)-chlorid bisher nicht erhalten liess, entsteht bei der Elektrolyse von Titan(IV)-butanolat ( $\text{Ti/COT} = 1/1.5$ ;  $\text{Ti/mFaraday} = 1/4$ , 20–40 Volt,  $0.15\text{--}0.45 \text{ A/dm}^2$  bei 3 cm Abstand).

TABELLE 1

## ELEKTRO-CHEMISCHE DARSTELLUNG VERSCHIEDENER TITANCYCLOOCTATETRAEN-KOMPLEXE

Ausgangs- verbindung	Lösungs- mittel	Reduktions- äquivalente pro Ti	Temp. (°C)	Produkt	Ausbeute bez. auf Ti (%)
TiCl <sub>4</sub>	Pyridin	3	20–40	Ia	77
TiCl <sub>4</sub>	THF	3	20–40	Ib	68
TiCl <sub>4</sub>	THF	4 <sup>a</sup>	40	III	45
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	THF	4	20–40	IV	27
Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	THF	3	0	II	25
CpTiCl <sub>3</sub>	THF	3	0	II	4

<sup>a</sup> Muss ohne Tetrabutylammonium-bromid als Leitsalz elektrolysiert werden, da man sonst nur halogenhaltige Produkte erhält.

## Beschreibung eines repräsentativen Versuches:

In einer mit Argon gefüllten, trockenen Elektrolysenzelle mit zwei Aluminiumelektroden von je 0.1 dm<sup>2</sup> wirksamer Oberfläche und 3 cm Abstand wird eine Reaktionsmischung aus 70 ml Pyridin, 3.6 g (19 mMol) TiCl<sub>4</sub> und 4.0 g (38 mMol) Cyclooctatetraen 68 Std. bei 40° elektrolysiert (10–15 Volt, 76 mFaraday, Anodenverlust: 0.638 g Aluminium = 93% d.Th.). Die Reaktionsmischung wird filtriert, der Niederschlag mit Äther gewaschen und getrocknet, zuletzt bei 0.001 mm. Ausbeute an Ia: 3.9 g (77%).

## LITERATUR

- 1 H. Breil und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 942.
- 2 H. Breil, unveröffentlicht.
- 3 H.O. Van Oven und H.J. De Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 373.

*J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C44–C46