

PRELIMINARY NOTE

Dicyclopentadienyl-titan- α, α' -dipyridyl

Ein π -Aromatenkomplex des formal zweiwertigen Titans, bei dem das Zentralmetall Edelgaskonfiguration erreicht, ist bisher nur im Fall des Dicyclopentadienyltitandicarbonyls^{1,2} (1) bekannt geworden.

Wir möchten im Zusammenhang mit Untersuchungen an Dicyclopentadienyl-Verbindungen des Titans über die Darstellung des Dicyclopentadienyltitan-dipyridyls* (2), eines Derivates von (1), berichten.

Setzt man unter ständigem Rühren Dicyclopentadienyl-titandicarbonyl mit α, α' -Dipyridyl in siedendem Hexan um, so tritt ziemlich schnell eine Farbänderung der rotbraunen Lösung auf. Gleichzeitig beobachtet man eine langsame CO-Entwicklung. Nach dem Abkühlen der nunmehr dunkelgefärbten Lösung wird die ausgeschiedene Substanz abfiltriert und aus Hexan umkristallisiert, wobei Kristalle von blauschwarzer Farbe erhalten werden.

Das IR-Spektrum ist infolge der gleichzeitigen Anwesenheit zweier Cyclopentadienyl-Liganden außerordentlich bandenreich, so daß ein unmittelbarer Vergleich mit bereits bekannten Spektren von α, α' -Dipyridyl-Komplexen nicht möglich ist. Das Erscheinungsbild des Spektrums in den drei besonders charakteristischen Bereichen: 450–550, 600–700 und 750–850 cm^{-1} ist nicht eindeutig mit dem Verhalten^{3,4} ausschließlich paramagnetischer bzw. ausschließlich diamagnetischer Komplexe vereinbar.

Das IR-Spektrum, aufgenommen in KBr, zeigt Absorptionen bei 3268 w, 2917 w, 2343 w, 1603 w, 1588 m, 1582 m, 1499 s, 1479 w, 1451 m, 1441 sh, 1417 m, 1353 w, 1290 m, 1284 m, 1264 s, 1144 s, 1122 w, 1088 w, 1064 w, 1038 w, 1016 sh, 1010 s, 956 s, 893 w, 829 sh, 815 sh, 795 s, 759 s, 743 w, 723 s, 682 m, aufgenommen in Nujol: 630 m, 568 m, 539 m, 515 w, 472 w, 448 m, 423 w, 391 s, 379 w cm^{-1} .

Vorläufige magnetische Messungen ergaben nach der Gouy-Methode am kristallinen Produkt bei 295°K eine Molsuszeptibilität $\chi = 273 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ (unkorr.) entsprechend einem (bei Gültigkeit des Curie-Weiß'schen Gesetzes) effektiven magnetischen Moment von $0.80 \pm 0.06 \text{ BM}$.

Nachfolgend seien die Absorptionsspektren von (1) und (2) im sichtbaren und nahen ultravioletten Bereich einander gegenübergestellt.

| | | | | |
|--|----------------------|-------|---|--|
| (a) $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ | $\varepsilon = 2130$ | 2530 | 4060 | 8900 \geq 15000 $\text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ |
| | $\bar{\nu} = 12780$ | 17400 | 21250 | 27050 35800 K |
| (b) $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ | $\varepsilon = 277$ | 4340 | 8130 $\text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ | |
| | $\bar{\nu} = 20620$ | 27470 | 31250 K | |

(a) gemessen in Toluol; (b) gemessen in Hexan

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß der Dipyridylligand eine sehr ausgeprägte

* Eine Verbindung dieser Zusammensetzung wurde auch von Dr. F. Calderazzo, Genf, erhalten.

Veränderung des sichtbaren Spektrums verursacht. Die bei (2) hier zusätzlich auftretenden Absorptionen besitzen bemerkenswert hohe Extinktionskoeffizienten, so daß eine Annahme reiner $d-d$ -Übergänge nicht zur Deutung ausreichen würde. Tatsächlich wären für jede der drei grundsätzlich als Grenzfälle formulierbaren, reinen Oxydationsstufen des Zentralmetalles auch langwellige Elektronen-transfer-Banden (ET) "Metall \rightarrow Ligand" bzw. "inverser" Übergänge "Ligand \rightarrow Metall" zu erwarten. ET- und $d-d$ -Anregungen könnten infolge Konfigurationswechselwirkung einen gewissen Mischcharakter annehmen.

| Grenzfall | Konfiguration | Art der spektralen Übergänge |
|-----------|-------------------------|---------------------------------------|
| 1 | Ti ^{II} d^2 | $d-d$ und ET (normal) |
| 2 | Ti ^{III} d^1 | $d-d$ und ET (normal) und ET (invers) |
| 3 | Ti ^{IV} d^0 | — — ET (invers) |

Nur die beiden ersten Grenzfälle wären sinnvoll mit der Beobachtung von schwachem Paramagnetismus vereinbar. Im Fall 1 könnte z.B. ein nur relativ schwach nach C_{2v} deformiertes starkes Tetraederfeld vorliegen, das zwei dicht benachbarte Zustände verschiedener Multiplizität ermöglichen würde. Im Fall 2 könnte formal je ein Elektron in einem Titan- d -Orbital und in einem antibindenden Orbital des Dipyridyl-Liganden angenommen werden. Auch hier sind zwei einander relativ benachbarte Zustände verschiedener Multiplizität denkbar.

Im Massenspektrum, aufgenommen unter Direktverdampfung der Substanz innerhalb der Ionenquelle bei einer Elektronenenergie von 50 eV, erscheint der Molekülhauptpeak bei $m/e = 334$ ($^{48}\text{TiC}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2^+$); die Isotopenverteilung dieser Peakgruppe entspricht dabei der Erwartung. Das relativ einfache Spektrum zeigt ferner charakteristische Bruchstücke bei m/e 269 ($\text{C}_5\text{H}_5^{48}\text{TiC}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+$), 178 ($^{48}\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, intensivster Peak), 156 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+$, wechselnde Intensität infolge teilweiser thermischer Zersetzung), 65 (C_5H_5^+), und 48 ($^{48}\text{Ti}^+$, sehr schwach).

Im Dicyclopentadienyltitandipyridyl liegt unseres Wissens erstmals eine Verbindung vor, welche Cyclopentadienyl- und Dipyridylliganden an ein Zentralmetallatom koordiniert enthält. Die bisher erhaltenen magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften lassen die Vermutung zu, daß der Dipyridylligand hier im Sinne eines "non innocent ligand" nach Jørgensen⁵ aufzufassen ist. In diesem Fall wäre eine eindeutige Angabe der Oxydationsstufe des Zentralmetalls—entsprechend einem der oben genannten Grenzfälle—nicht mehr sinnvoll.

Präparative Vorschrift

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden. In einem 100 ml-Kolben mit Hahnansatz und Rückflußkühler werden 350 mg (1,5 mMol) $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ in 50 ml Hexan gelöst. Nach Zugabe von 234 mg (1,5 mMol) α,α' -Dipyridyl wird 24 h auf 80°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird an der Menge des zuletzt quantitativ abgespaltenen Kohlenmonoxids verfolgt. Nach dem Abkühlen und Einengen auf 10 ml wird der schwarzblau gefärbte Niederschlag auf einer G4-Fritte abfiltriert und aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute 360 mg entspr. 72% bez. auf $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$.

Wir danken für die Aufnahme des Massenspektrums und wertvolle Diskussionen über dasselbe Dr. J. Müller, für solche über Fragen der Bindungsverhältnisse

Dr. R. D. Fischer; Dipl. Physiker P. Burkert sind wir für die Messung des magnetischen Moments besonders verbunden. Außerdem danken wir Herrn Dr. F. Calderazzo für die Gelegenheit zur Einsichtnahme in seine noch unveröffentlichten Ergebnisse.

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule München
(Deutschland)*

ERNST OTTO FISCHER
RUDOLF AMTMANN

- 1 J. G. MURRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 752; 83 (1961) 1287.
- 2 E. O. FISCHER UND A. LÖCHNER, *Z. Naturforsch.*, 15b (1960) 266.
- 3 E. KÖNIG, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 45.
- 4 R. G. INSKEEP, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 763.
- 5 C. K. JØRGENSEN, *Innocent Ligands and Spectroscopic Oxidation States, Symposium on Hard and Soft Acids and Bases at CERI, Cologne (Genf)*, 10.–12. Mai 1965, CERI-TRIC-P 96.

Eingegangen am 20. April 1967.

J. Organometal. Chem., 9 (1967) P15–P17