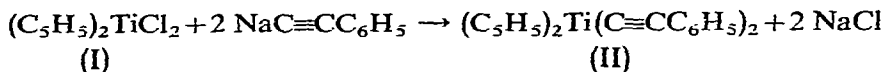


SHORT COMMUNICATION

Di- π -cyclopentadienyltitan(IV)- σ -phenylacetylid

π -Cyclopentadienylliganden am Titan stabilisieren labile Titan-Element-Bindungen. Im Falle der Ti-C- σ -Bindung ist für stärker elektronenanziehende organische Reste höhere Stabilität vorausgesagt¹ und beim Typ $(C_5H_5)_2TiR_2$ z.B. für $R = C_6H_5^2$ und $C_6F_5^3$ gefunden worden.

Wir studierten Umsetzungen von Di- π -cyclopentadienyltitan(IV)-chlorid⁴ (I) mit anionoiden Formen CH-acider Substanzen und erhielten aus (I) und Natriumphenylacetylid⁵ in Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Inertgasatmosphäre in schwach exothermer Reaktion rotbraune Lösungen von Di- π -cyclopentadienyltitan(IV)- σ -phenylacetylid (II):



Nach Absaugen von ausgeschiedenem NaCl, Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren aus absolutem Äthanol fällt (II) in 80% Ausbeute in Form zentimeterlanger orangefarbener Nadeln an, die scharf bei 141° unzersetzt schmelzen und stabil gegen Luftsauerstoff, Lichteinwirkung und solvolytische Agenzien sind. Von Wasser, in dem sie unlöslich sind, und selbst von Natronlauge werden sie auch in der Siedehitze nicht angegriffen. In Medien wie Benzol, Dioxan oder Schwefelkohlenstoff ist (II) leicht löslich: in benzolischer Lösung liegt es monomer vor.

Das diamagnetische (II) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (Lösung in CS₂, TMS als äußerer Standard, Varian A 60) zwei Singulettsignale bei τ 2.77 (C₆H₅) und 3.62 (C₅H₅) ppm im Intensitätsverhältnis 1 : 1. Die bei einem Vergleich mit den τ (C₅H₅)-Werten von (I) (3.40) und $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ (3.89)⁶ auffallende Tatsache, daß (II) in der Abschirmung seiner Cyclopentadienylprotonen und damit möglicherweise in der Festigkeit der C₅H₅-Ti- π -Bindung zwischen (I) und $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ liegt, wird durch die experimentellen Befunde bestätigt.

Auch im IR-Spektrum gibt sich die gleichzeitige Anwesenheit von π -Cyclopentadienylligand [ω (CC) 1130, δ (CH) 1020, γ (CH) 820], Acetylenystem [ν (C \equiv C) 2070] und monosubstituiertem Benzolkern [γ (CH) 755 und 690 cm⁻¹] zu erkennen, während die im freien Phenylacetylen bei 3290 cm⁻¹ zu beobachtende ν (\equiv CH)-Schwingung erwartungsgemäß fehlt.

Die Absorption im Sichtbaren ist bei (II) (λ_{max} 420 m μ , ϵ_{max} 1.2 · 10⁴ l · mol⁻¹ · cm⁻¹, 10⁻⁴ und 10⁻⁵ M Lösungen in CHCl₃, Beckman DB) gegenüber (I) um etwa 100 m μ kurzweilig verschoben. (II) schließt sich in seiner chemischen Stabilität eng an die analoge Pentafluorphenylverbindung³ an. Es ist erstaunlich reaktionsträge und setzt sich z.B. nicht mit Schwefel zur Mercaptoverbindung $(C_5H_5)_2Ti(SR)_2$ um. Freies Phenylacetylen reagiert auch in Gegenwart von Triäthylamin nicht mit (I) zu (II).

Experimentelles

In einem 100 ml-Kölbchen werden in einer Stickstoffatmosphäre unter Feuchtigkeitsausschluß 30 mMol (3.06 g, 3.3 ml) frisch destilliertes Phenylacetylen in 30 ml absolutem Äther mit 20 mMol (0.46 g) unter Benzol feingeschnittenem Natrium bei Raumtemperatur 3 Stdn. gerührt. Zur Entfernung von überschüssigem Phenylacetylen wird unter Stickstoff durch eine Umkehrfritte abgesaugt und der verbleibende feste weiße Rückstand von Natriumphenylacetylid zweimal mit 20 ml absolutem Äther gewaschen, in 30 ml absolutem Benzol suspendiert und in den Umsetzungskolben zurückgespült. Nach Zugabe von 10 mMol (2.49 g) (I) wird unter Stickstoff bei Raumtemperatur 3 Stdn. gerührt. Unter Selbsterwärmung färbt sich die Lösung dunkel rotbraun. In einer Umkehrfritte wird vom ausgefallenen NaCl abgesaugt und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Die in einer Rohausbeute von 3.34 g (88%) anfallenden orangebraunen Kristalle von (II) werden aus 30 ml absolutem Äthanol umkristallisiert. (Gef.: C, 81.32; H, 5.24; Ti, 12.73; Mol.-Gew. dampfdruckosmometrisch bestimmt mit Mechrolab 301 A, 391. $C_{26}H_{20}Ti$ ber.: C, 82.10; H, 5.30; Ti, 12.59%; Mol.-Gew., 380.35.) IR-Spektrum (cm^{-1} , KBr-Pressling, Perkin-Elmer Modell 337) von (II): $C\equiv C$: 2070 (s) [$\nu(CC)$]; C_5H_5 : 3130 (w) [$\nu(CH)$], 2920 (m) [$\nu(CH)$], 1440 (s) [$\omega(CC)$], 1130 (w) [$\omega(CC)$], 1020 (s) [$\delta(CH)$], 860 (m) [$\gamma(CH)$], 820 (vs) [$\gamma(CH)$]; C_6H_5 u.a.: 3090 (w), 3050 (w), 3020 (vw), 1590 (s), 1560 (w), 1480 (vs), 1440 (s), 1200 (s), 1070 (m), 920 (w), 790 (m); 755 (vs), 690 (vs), 550 (m), 525 (w).

*Institut für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg (Deutschland)*

HARTMUT KÖPF
MAX SCHMIDT

- 1 D. F. HERMAN UND W. K. NELSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3877.
- 2 L. SUMMERS, R. H. ULOTH UND A. HOLMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3604.
- 3 M. A. CHAUDHARI, P. M. TREICHEL UND F. G. A. STONE, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 206.
- 4 G. WILKINSON UND J. M. BIRMINGHAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281.
- 5 M. SCHLOSSER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 268.
- 6 H. C. BEACHELL UND S. A. BUTTER, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1133.

Eingegangen am 5. April 1967

J. Organometal. Chem., 10 (1967) 383-384