

*Journal of Organometallic Chemistry*, 197 (1980) 51–57  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHESE UND STRUKTUR VON DICYCLOPENTADIENYL(TRIMETHYLSILYL)TITANCHLORID

LUTZ RÖSCH \*, GERALD ALTNAU, WOLFGANG ERB, JOACHIM PICKARDT und  
 NORBERT BRUNCKS

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
 D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135 (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. April 1980)

### Summary

Dicyclopentadienyl(trimethylsilyl)titanium chloride, a stable trimethylsilyl-titanium compound, is synthesized by reaction of dicyclopentadienyltitanium dichloride and tris(trimethylsilyl)aluminium, coordinated with diethyl ether, or lithium tetrakis(trimethylsilyl)aluminate. The IR and NMR spectra are reported. The crystal structure of the title compound has been determined. It shows a distorted tetrahedral surrounding of the titanium atom; the Ti—Si distance is 267 pm.

### Zusammenfassung

Dicyclopentadienyl(trimethylsilyl)titanchlorid, eine stabile Trimethylsilyl-Titan-Verbindung, erhält man durch Umsetzung von Dicyclopentadienyltitan-dichlorid mit etherkoordiniertem Tris(trimethylsilyl)aluminium oder Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat. Die Infrarot- und NMR-Spektren werden mitgeteilt. Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde bestimmt. Sie zeigt eine verzerrt tetraedrische Umgebung des Titanatoms; der Ti—Si Abstand beträgt 267 pm.

---

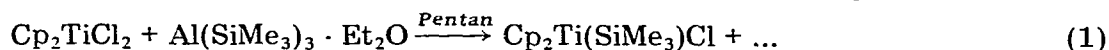
### Einleitung

Seit der Darstellung der ersten Organosilylübergangsmetallverbindung, dem von Wilkinson und Piper 1956 publizierten  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$  [1], ist die Zahl derartiger Verbindungen stetig gestiegen. Dies trifft vor allem für die Derivate der Metalle der VII. und VIII. Nebengruppe zu [2,3]. Nur wenige Beispiele findet man dagegen vergleichsweise für die Metalle der ersten Übergangsmetallreihen [4,5]. Dies gilt besonders für das Titan. Nachdem früher beschriebene Triphenylsilyltitanverbindungen [6] von anderen Autoren [4] in Frage gestellt

wurden, gelang Weiss und Hencken 1973 die Synthese von  $(\text{Cp}_2\text{TiSiH}_2)_2$ , dessen Zusammensetzung durch eine Röntgenstrukturuntersuchung gesichert werden konnte [7]. Razuvaev und Mitarbeiter berichteten in letzter Zeit über die Umsetzung von Trimethylsilyllithium mit Titan-tetrachlorid. Aus Folgereaktionen schlossen sie hierbei, dass sich bei tiefer Temperatur ein Tetrakis(trimethylsilyl)titan bildet, welches sich bei  $0^\circ\text{C}$  zersetzt unter Bildung von schwarzem Bis(trimethylsilyl)titan. Bei der analogen Umsetzung mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  trat dagegen sofort Reduktion des Titans ein [8]. Nachdem es uns kürzlich gelungen ist, mit Hilfe von Organosilylaluminiumverbindungen Trimethylsilylgruppen auf andere Metalle zu übertragen [9], erschien es interessant zu untersuchen, inwieweit eine Trimethylsilylsubstitution am  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  durch Umsetzung mit den von uns entwickelten Trimethylsilylaluminiumverbindungen möglich ist.

### Ergebnisse und Diskussion

Dicyclopentadienyltitandichlorid reagiert mit Tris(trimethylsilyl)aluminium koordiniert mit Diethylether [10] im molarem Verhältnis (1/1) innerhalb von 3 Stunden quantitativ gem. Gl. 1 zu Dicyclopentadienyl(trimethylsilyl)titan-chlorid, das durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation in Form dunkelgrüner Kristalle isoliert werden kann. Die Reinausbeute beträgt ca. 50%.

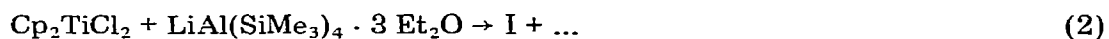


(Cp =  $\text{C}_5\text{H}_5$ , Me =  $\text{CH}_3$ )

(1)

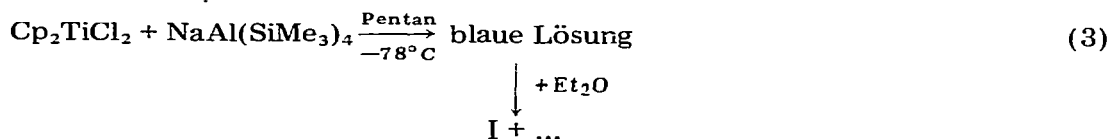
Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die Elementaranalyse und die spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Ändert man die molaren Verhältnisse und setzt Dicyclopentadienyltitandichlorid mit Tris(trimethylsilyl)aluminium im Verhältnis von 1/2 um, so findet unter sonst gleichen Bedingungen keine Substitution des zweiten Chloratoms am Titan statt, sondern man kann nur das bei der ersten Umsetzung schon erhaltene Monosubstitutionsprodukt in etwas verringerter Ausbeute isolieren. Eine Disubstitution ist auch bei grösserem Überschuss an Aluminiumsilyl nicht zu beobachten, selbst nicht bei Durchführung der Reaktion bei höherer Temperatur.

Die Umsetzung von Dicyclopentadienyltitanchlorid mit Lithiumtetrakis(trimethylsilyl)aluminat [11] im molarem Verhältnis von 1/1 führt ebenfalls glatt zu I. Auch mit diesem Silylierungsmittel gelingt es nicht, die Reaktion bis zum Disubstitutionsprodukt weiterlaufen zu lassen.



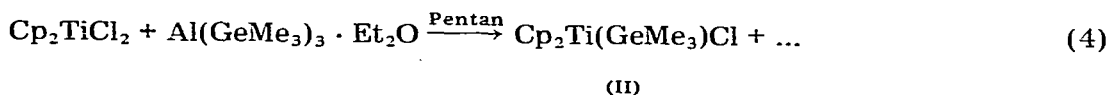
Setzt man Dicyclopentadienyltitandichlorid dagegen mit solvatfreien Reaktionspartnern um wie Natrium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat [12], so erhält man bei  $-78^\circ\text{C}$  eine dunkelblaue Lösung, aus der sich dunkelblaue, äusserst thermolabile Kristalle ausfällen lassen. Die Kristalle enthalten sowohl Titan als auch Aluminium, eine genaue spektroskopische Untersuchung war allerdings bislang noch nicht möglich, da diese Verbindung extrem empfindlich ist und beim Auftauen sofort unter Zersetzung zerfällt, wobei jedoch kein I isoliert werden kann. Auf Grund der charakteristischen Farbe kann man vermuten, dass eine über Chloratome verbrückte Titan-Aluminium-Verbindung vorliegt,

wie sie auch bei alkylsubstituierten Verbindungen zu finden ist [13]. Um diese Hypothese zu untermauern, wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu der blauen Lösung Diethylether gegeben. Es erfolgt Farbänderung nach grün und man isoliert bei der Aufarbeitung I.



Im Gegensatz zu den verbrückten Alkyl-Titan-Aluminium-Verbindungen [14] entsteht hier bei der Diethyletherzugabe eine Titanverbindung mit der Oxidationszahl IV am Titanatom anstatt mit der Oxidationszahl III.

I schmilzt unter Zersetzung bei ca.  $120^{\circ}\text{C}$ ; es ist, wie das als Ausgangsmaterial verwendete Dichlorid in Pentan, Hexan oder Cyclohexan nur schlecht, in Ethern und Benzol allerdings sehr gut löslich. Unter Schutzgas (Argon) zeigen die Kristalle bei Raumtemperatur auch nach mehreren Wochen keine spektroskopisch nachweisbare Veränderung. Auch an der Luft ist der Komplex in kristalliner Form bemerkenswert stabil. Erst nach ca. 10 Minuten tritt langsam an der Oberfläche merkliche Zersetzung ein. Lösungen in Tetrahydrofuran sind bei Raumtemperatur ebenfalls mehrere Tage haltbar, was insofern erstaunlich ist, da die Verbindungen des Typs  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Cl})_n(\text{EPh}_3)_{2-n}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $n = 0, 1$ ;  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) unter gleichen Bedingungen als instabil beschrieben werden [4]. Bemerkenswert reaktionsträge ist I auch gegenüber Wasser und Salzsäure. Mit Wasser ist keine Reaktion zu beobachten; von konzentrierter Salzsäure wird sie nur langsam unter Bildung von Trimethylsilan zersetzt. Auf analoge Weise zu I gelang es auch, durch Umsetzung von etherkoordiniertem Tris(trimethylgermyl)aluminium [15] mit Dicyclopentadienyltitandichlorid Dicyclopentadienyl(trimethylgermyl)titanchlorid (II) zu erhalten.



Die dunkelgrünen Kristallnadeln von II können in einer Ausbeute von 59% isoliert werden; sie schmelzen unter Zersetzung bei ca.  $140^{\circ}\text{C}$ . In den übrigen Eigenschaften gleicht II weitgehend I. Ähnliche Eigenschaften besitzt auch das von Razuvaev und Mitarbeitern [16] durch Umsetzung von Bis(triethylgermyl)cadmium mit Dicyclopentadienyltitandichlorid erhaltene Dicyclopentadienyl(triethylgermyl)titanchlorid.

## Spektren

In den Massenspektren von I und II findet man als höchsten Peak das Molekülion mit der zu erwartenden Isotopenaufspaltung. In den Infrarotspektren (Nujolsuspension; eine Aufnahme von Ramanspektren war nicht möglich, da Zersetzung eintrat) findet man im Bereich oberhalb von  $700\text{ cm}^{-1}$  die CH-Valenz- und Deformationsschwingungen für die Cyclopentadienyl- sowie die Trimethylsilyl- und Trimethylgermylgruppen deren Lage im Vergleich zu

TABELLE 1  
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I UND II

Verbindung	IR		<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>		<sup>13</sup> C-NMR <sup>b</sup>	
	$\nu_{as}(EC_3)$	$\nu_s(EC_3)$	$\delta(EMe_3)$	$\delta(Cp)$	$\delta(EMe_3)$	$\delta(Cp)$
I	675 660	615	0.34	5.90	7.77	112.54
II	578 570	553	0.54	5.87	8.60	113.05

<sup>a</sup> In Deuteriobenzol, Angaben in ppm, Verschiebungen gemessen gegen Benzol und umgerechnet auf TMS ( $\delta(\text{Benzol})$  7.27). <sup>b</sup> In Deuteriobenzol, Angaben in ppm, Verschiebungen gemessen gegen das mittlere Signal des Deuteribenzoltripletts und umgerechnet auf TMS ( $\delta(\text{Deuteriobenzol})$  128.0).

anderen Verbindungen mit diesen Bausteinen kaum differiert. Die TiSi- und TiGe-Valenzschwingung ist im Bereich von ca. 350–450  $\text{cm}^{-1}$  zu erwarten. Man findet bei beiden Verbindungen in diesem Bereich zwei Banden bei ca. 420 und 390  $\text{cm}^{-1}$ , bei I besitzt die letztere noch eine Schulter. Da in diesem Bereich aber auch die TiCp- und TiCl-Valenzschwingungen zu erwarten sind [17] sollten in diesem Bereich 4 Banden auftreten. Die geringere Bandenzahl zeigt, dass hier Schwingungsüberlagerungen auftreten. Zusätzlich kann man annehmen, dass Kopplung zwischen den einzelnen Valenzschwingungen auftritt, eine Zuordnung erscheint daher ohne Berechnung nicht sinnvoll. Eindeutig zuordnen sind dagegen die SiC- und GeC-Valenzschwingungen (Tabelle 1). Bemerkenswert ist, dass in beiden Fällen die antisymmetrische Valenzschwingung aufgespalten ist.

In den <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren findet man sowohl für die Cyclopentadienyl- als auch für die Trimethylsilyl- bzw. -germyl-Gruppen jeweils ein scharfes Singulett. Die Integration dieser Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liefert das zu erwartende Verhältnis von 10/9. Die Lage dieser Signale ist in Tab. 1 angegeben.

### Kristallstruktur von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}$

An Einkristallen von I wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten *a* 1326, *b* 1271 und *c* 869 pm. Es sind 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten. Unter Annahme der Raumgruppe *Pnma* \* wurden die in Tab. 2 angegebenen Positionen ermittelt. Die Atome Ti, Si, Cl and C(2) liegen auf einer Spiegelebene. Die Positionen der Cyclopentadienylringe konnten nicht genau bestimmt werden; offenbar liegt hier eine Fehlerordnung vor. Dies gilt auch für das Cl-Atom; sie äußert sich hier in einem extrem hohen Temperaturfaktor (*U*

\* Auf Grund der systematischen Auslöschungen kamen als Raumgruppen die zentrosymmetrische Gruppe *Pnma* und die nicht-zentrosymmetrische Gruppe *Pn2<sub>1</sub>a* (Nichtstandardaufstellung der Raumgruppe *Pna2<sub>1</sub>*) in Frage. Strukturverfeinerungen wurden in beiden Raumgruppen durchgeführt. Eine eindeutige Unterscheidung zu treffen, war nicht möglich, der zentrosymmetrischen Raumgruppe wurde jedoch der Vorzug gegeben, da Verfeinerungsversuche in *Pn2<sub>1</sub>a* nicht zu einem signifikant besseren *R*-Wert führten und die *|E|*-Wert-Statistik einer zentrosymmetrischen Verteilung entspricht.

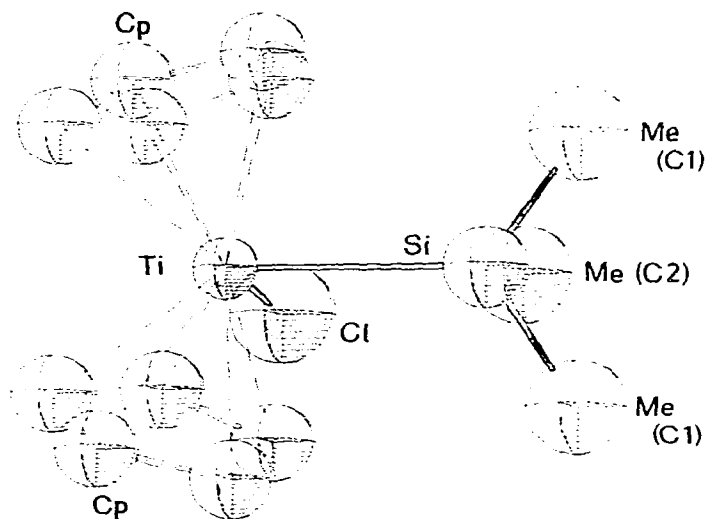


Fig. 1. Perspektives Bild des  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ -Moleküls.

TABELLE 2

ATOMPARAMETER ( $\times 10^3$ ) VON  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  (I)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Ti	-162(1)	750 <sup>a</sup>	672(1)
Si	-128(1)	750 <sup>a</sup>	974(1)
Cl	11(1)	750 <sup>a</sup>	642(1)
C(1)	-58(4)	871(4)	46(4)
C(2)	-245(2)	750 <sup>a</sup>	89(3)

<sup>a</sup> = spez. Position.

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE UND WINKEL IN  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  (I)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ti—Si	267(1)	Cp—Ti—Cp	132(3)
Ti—Cl	231(1)	Cl—Ti—Si	87(1)
Si—C(1)	193(4)	Cp—Ti—Si	103(3)
Si—C(2)	187(3)	Cp—Ti—Cl	111(3)

TABELLE 4

SILICIUM—METALL-ABSTÄNDE IN EINIGEN ORGANOSILYLMETALLVERBINDUNGEN

Verbindung	Abstand (pm)	Lit.
$\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	247	18
$\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$	250	19
$\text{Mg}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1,2\text{-DME}$	263	20
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}$	267	—
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiPh}_3)\text{Cl}$	281	21

2300 pm<sup>2</sup>). Aus diesem Grund wurde nur ein Übereinstimmungsfaktor von  $R_1 = 0.16$  erhalten. In Tabelle 3 sind die ermittelten Bindungsabstände und Winkel angegeben, Abb. 1 zeigt ein perspektivisches Bild des Moleküls. Unter Einbeziehung der wahrscheinlichen Positionen für die Cp-Ringatome ergibt sich eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Liganden um das Zentralatom. Der Ti—Si-Abstand von 267 pm liegt im Rahmen der in Tab. 4 aufgeführten Metall—Silicium-Abstände von vergleichbaren Verbindungen.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurden von der Fa. Bernhardt durchgeführt. Die Ausgangssubstanzen wurden nach bereits beschriebenen Methoden dargestellt.

#### *Dicyclopentadienyl(trimethylsilyl)titanchlorid (I)*

(a) Zu 2.5 g (0.01 Mol)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in 100 ml Pentan werden 3.2 g (0.01 Mol)  $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , gelöst in 20 ml Diethylether, langsam unter Rühren zuge- tropft. Anschliessend wird noch 1 h nachgerührt und dann über Kieselgel abge- frittet. Die erhaltene Lösung wird im Ölpumpenvakuum solange eingeeengt, bis die gewünschte Substanz auszufallen beginnt. Dann stellt man die Lösung zum weiteren Auskristallisieren in den Kühlschrank. Innerhalb 48 h bilden sich grosse dunkelgrüne Kristalle, die durch Abfritten mit einer gekühlten Umkehr- fritte und Nachwaschen mit wenig kaltem Pentan in reiner Form isoliert werden können. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge und anschliessende Kristallisation kann weiteres I gewonnen werden. Ausbeute: 1.5 g (52%).

(b) 2.5 g (0.01 Mol)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  werden durch ein gekühltes Glasrohr, das durch einen Blasenähler verschlossen werden kann, zu einer Lösung von 5.5 g (0.01 Mol)  $\text{LiAl}(\text{SiMe}_3)_4 \cdot 3 \text{Et}_2\text{O}$  in 50 ml Diethylether gegeben. Man lässt noch eine Stunde rühren und entfernt dann das Lösungsmittel im Ölpumpen- vakuum. Man wäscht den Rückstand vorsichtig mit wenig Pentan, löst ihn dar in wenig Diethylether, frittet diese Lösung ab und lässt im Kühlschrank auskr- tallisieren. Man erhält 1.9 g I in grünen Kristallen (67%). Schmp. 119–121°C (Zers). Analyse: Gef.: C, 54.23; H, 6.77; Si, 9.72; Ti, 16.84; Mol-Masse 289.5 (kryosk. in Benzol).  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClSiTi}$  ber.: C, 54.48; H, 6.63; Si, 9.80; Ti, 16.72% Mol-Masse, 286.57. IR (Nujolsuspension zwischen CsJ-Platten, Bereich von 700–250  $\text{cm}^{-1}$ ): 675st, 660st, 612st, 420m, 390st, 376(sch), 290st, 260m.

#### *Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ mit $\text{NaAl}(\text{SiMe}_3)_4$*

Zu einer Suspension von 3.4 g (0.01 Mol)  $\text{NaAl}(\text{SiMe}_3)_4$  in 50 ml Pentan werden durch ein gekühltes Glasrohr 2.5 g (0.01 Mol)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Nach ca. 20 Min. färbt sich die Reaktionslösung dunkelblau. Man li- noch 1 h nachrühren, engt dann die Lösung ein und lässt bei  $-78^\circ\text{C}$  kristalli- sieren. Nach 12 h sind aus der Lösung dunkelblaue Kristalle ausgefallen. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzen sich diese, ohne dass I isoliert wer- kann. Werden zu der blauen Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  10 ml Diethylether gegeben lässt man langsam unter Rühren auftauen, so tritt nach kurzer Zeit Farbänd

ung nach grün auf. Aus dieser Lösung können dann auf die bei (b) beschriebene Weise 1.1 g von I isoliert werden (38%).

### *Dicyclopentadienyl(trimethylgermyl)titanchlorid (II)*

Analog zur Darstellung von I nach (a) werden 1.86 g (0.0075 Mol)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit 3.39 g (0.0075 Mol)  $\text{Al}(\text{GeMe}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  umgesetzt. Man erhält 1.42 g II als grüne Kristalle. Schmp.  $140^\circ\text{C}$  (Zers.) Analyse: Gef.: C, 47.20; H, 5.86; Ge, 22.22; Ti, 14.70; Mol-Masse, 332 ( $M^+$ , massenspektroskopisch).  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClGeTi}$  ber.: C, 46.95; H, 5.71; Ge, 22.25; Ti, 14.45%; Mol-Masse, 331.07. IR: (Nujol-suspension zwischen CsJ-Platten, Bereich von  $700\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ ) 578st, 570st, 553st, 423m, 390st, 296st, 260m.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. H. Schumann für wertvolle Diskussion.

### Literatur

- 1 T.S. Piper, D. Lemal und G. Wilkinson, *Naturwissensch.*, 43 (1956) 129.
- 2 C.S. Cundy, B.M. Kingston und M.F. Lappert, *Advan. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 253.
- 3 H.G. Ang und P.T. Lau, *Organometal. Chem. Rev.*, 8 (1972) 235.
- 4 B.M. Kingston und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 69.
- 5 A.M. Cardoso, R.J.H. Clark und S. Moorehouse, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) 241.
- 6 E. Hengge und H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 142.
- 7 G. Hencken und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1747.
- 8 G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya, A.V. Malysheva und G.A. Vasil'eva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 237 (1977) 605.
- 9 L. Rösch und G. Altnau, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 60.
- 10 L. Rösch und G. Altnau, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 47.
- 11 L. Rösch und G. Altnau, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3934.
- 12 L. Rösch und G. Altnau, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 195.
- 13 G. Natta, P. Corradini und J.W. Bassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 755.
- 14 D.S. Breslow und N.R. Newburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 81.
- 15 L. Rösch und W. Erb, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 604.
- 16 G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, L.I. Vishinskaya, V.T. Bytchkov und G.A. Vasilyeva, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 93.
- 17 E. Maslowsky Jr. und K. Nakamoto, *Appl. Spectrosc.*, 25 (1971) 187.
- 18 C. Krüger, L. Rösch und G. Altnau, unveröffentlicht.
- 19 P. Bleckmann, M. Soliman, K. Reuter und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) C18.
- 20 A.R. Claggett, W.H. Ilsley, T.J. Anderson, M.D. Glick und J.P. Oliver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1797.
- 21 K.W. Muir, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2663.