

Journal of Organometallic Chemistry, 216 (1981) 185–190
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPKTROMETRISCHE UND PRÄPARATIVE UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDROLYSE VON TITANOCENDICHLORID

H. KÖPF*, S. GRABOWSKI und R. VOIGTLÄNDER

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

(Eingegangen den 16. Februar 1981)

Summary

The new trinuclear ring compound $(\text{CpTiClO})_3$ is probably one of the products of titanocene dichloride $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)$ hydrolysis in aqueous systems and is prepared by the reaction of Cp_2TiCl_2 with stoichiometric amounts of water in tetrahydrofuran by the aid of diethylamine as a base. The known tetranuclear complex $(\text{CpTiClO})_4$ is formed from CpTiCl_3 under the same basic conditions. The compound $(\text{CpTiClO})_4$, obtained for the first time by stoichiometric synthesis, as well as $(\text{CpTiClO})_3$ are characterized by IR, ^1H NMR and mass spectra.

Zusammenfassung

Die neue dreikernige Ringverbindung $(\text{CpTiClO})_3$ tritt wahrscheinlich als ein Produkt der Hydrolyse von Titanocendichlorid $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)$ in wässrigen Systemen auf und ist präparativ durch Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit stöchiometrischer Wassermenge in Tetrahydrofuran unter Verwendung von Diethylamin als Base darstellbar. Unter den gleichen basischen Bedingungen bildet sich aus CpTiCl_3 der bekannte Vierkernkomplex $(\text{CpTiClO})_4$. Die erstmals durch stöchiometrisch gezielte Synthese dargestellte Verbindung $(\text{CpTiClO})_4$ wird ebenso wie $(\text{CpTiClO})_3$ IR-, ^1H -NMR- sowie massenspektrometrisch charakterisiert.

Einleitung

Die potentielle Anwendbarkeit von Cp_2TiCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) als Anti-Tumor-Agens [1] lässt Untersuchungen zum Hydrolyseverhalten als wünschenswert erscheinen, da die Applikation der Verbindung bei Testungen in wässriger Lösung erfolgt. Hydroxo-Titan-Verbindungen sind seit 1954 [2] bekannt, lineare Titan-Oxo-Verbindungen seit 1960 [3] und cyclische seit 1970 [4].

Neuere Arbeiten [5] zeigen pH-abhängige Gleichgewichte Zwischen Aquo-

Hydroxo- und linearen Oxo-Titan-Komplexen. Die Hydrolyseprodukte $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ [6], $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{TiCp}_2]^{2+}$ [7,8], $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{O}(\text{Cl})\text{TiCp}_2$ [9], $\text{CpTi}(\text{Cl}_2)\text{O}(\text{Cl}_2)\text{TiCp}$ [10] sowie $(\text{CpTiClO})_4$ [4] sind dabei durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Dennoch kann das Hydrolyseverhalten von Cp_2TiCl_2 bis heute noch nicht als vollständig aufgeklärt gelten, zumal die zur Röntgenstrukturbestimmung verwendeten Kristalle nicht in allen Fällen durch Hydrolyse von Cp_2TiCl_2 erhalten wurden.

Wir beobachteten das Auftreten von $(\text{CpTiClO})_3$ in ^1H -kernresonanzspektrometrisch verfolgten Hydrolysen von Cp_2TiCl_2 unter den experimentellen Bedingungen der Anwendung als Anti-Tumor-Agens (Mischung aus H_2O mit physiologischem Kochsalzgehalt und Dimethylsulfoxid). Zu Vergleichszwecken konnte $(\text{CpTiClO})_3$ herangezogen werden, das wir auf anderem Wege synthetisiert haben.

Aus CpTiCl_3 konnte $(\text{CpTiClO})_3$ nicht dargestellt werden. Gleiche Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese aus Cp_2TiCl_2 lieferten ausschliesslich $(\text{CpTiClO})_4$.

Ergebnisse und Diskussion

Versetzt man eine Lösung von Cp_2TiCl_2 in $\text{DMSO-}d_6$ (Singulett bei δ 6.66 ppm) portionsweise mit wenig D_2O , dem 0.9% NaCl zugesetzt worden sind, so beobachtet man im Kernresonanzspektrum ein neu auftretendes Signal bei tieferem Feld, welches zuletzt dominiert, während das ursprüngliche Signal verschwindet (Fig. 1, Tab. 1). Spektren von Cp_2TiCl_2 in wässrigen Systemen zeigen demnach nicht das erwartete Protonensignal dieser Verbindung, sondern bereits das eines Umsetzungsproduktes. Bei einer Mischung $\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$ (3/1) liegt das neue Singulett bei δ 6.64 ppm, während in reinem D_2O eine Lage von δ 6.56 ppm beobachtet wird. Die Absolutlage der beiden zu Beginn der Hydrolyse beobachteten Signale ist stark von der Lösungsmittelzusammensetzung abhängig (Tab. 1). Die Zuordnung einer Verbindung zum neuen Signal ist

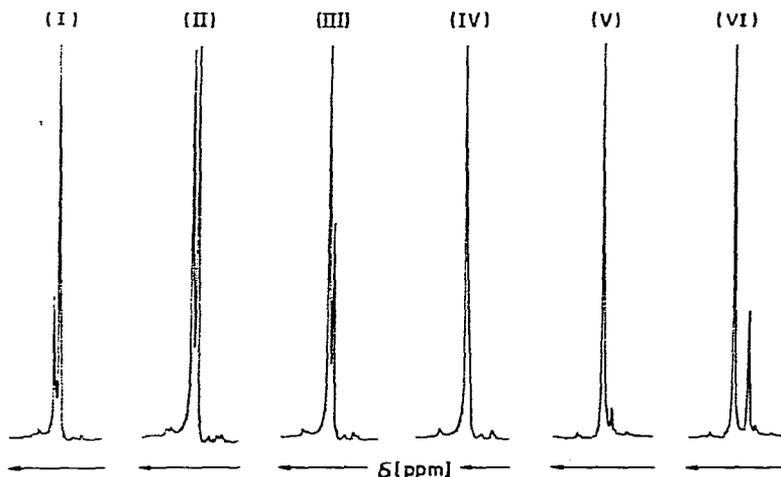


Fig. 1. ^1H -Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) zur Hydrolyse von Cp_2TiCl_2 . Vgl. Tab. 1.

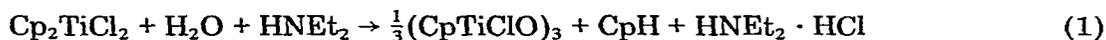
TABELLE 1
HYDROLYSE VON Cp_2TiCl_2 ^a

Probe	Lösungsmittel ^b	Signallagen δ (ppm) ^c
I	0.6 ml $\text{DMSO-}d_6$ + 0.07 ml D_2O	6.70; 6.64
II	0.6 ml $\text{DMSO-}d_6$ + 0.10 ml D_2O	6.68; 6.61
III	0.6 ml $\text{DMSO-}d_6$ + 0.14 ml D_2O	6.66; 6.60
IV	$\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$ (3/1)	6.64; —
V	$\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$ (1/1)	6.52; —
VI	D_2O nach 2 Std.	6.56; 6.35

^a Vgl. Fig. 1. Einwaage: 16.8 mg Cp_2TiCl_2 . ^b Das D_2O enthält 0.9% NaCl. ^c Bruker WP 80.

nicht eindeutig. In Frage kommen Hydroxo-Titan-Kationen [2,5] und Oxo-Titan-Verbindungen [5]. In Anlehnung an die Untersuchungen von Döppert [5] können dem neu aufgetretenen Signal die Komplexionen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$ oder $[\text{Cp}_2(\text{OH}_2)\text{TiOTi}(\text{OH}_2)\text{Cp}_2]^{2+}$ zugeordnet werden. Bei Zusatz grösserer D_2O -Mengen sowie bei Hydrolysen in reinem Wasser beobachtet man das Auftreten eines weiteren Singulett, dem aufgrund der Signallage (δ 6.35 ppm in reinem D_2O) die Verbindung $(\text{CpTiClO})_3$ zugeordnet werden kann.

$(\text{CpTiClO})_3$ wurde aus Cp_2TiCl_2 in Tetrahydrofuran durch Hydrolyse mit äquimolarer Wassermenge unter Verwendung einer Hilfsbase gemäss Gl. 1 dargestellt:



Das Produkt enthält stets noch nicht abtrennbares Cp_2TiCl_2 . Die Identifizierung im Gemisch gelang massenspektrometrisch. Aufnahme des Spektrums bei

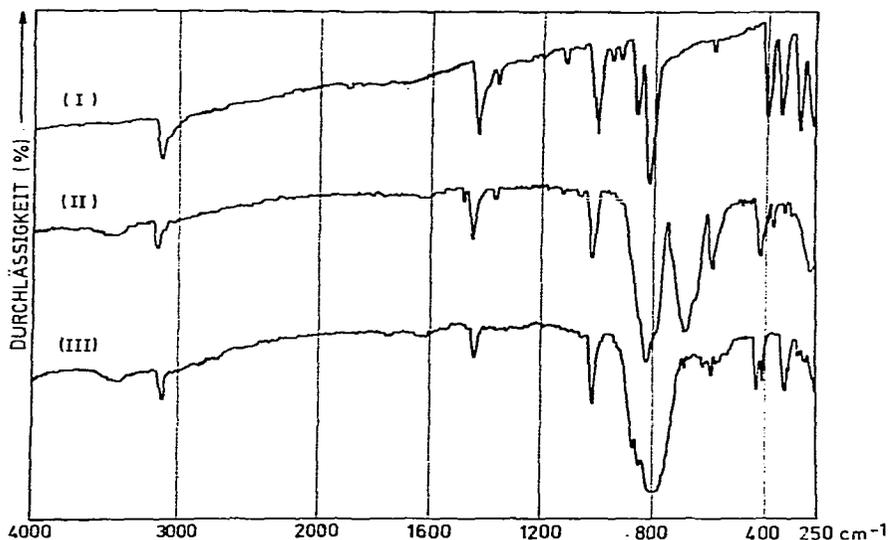


Fig. 2. Infrarotspektren (Perkin—Elmer 457) von Cp_2TiCl_2 (I), $(\text{CpTiClO})_3 + \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ (II) und $(\text{CpTiClO})_4$ (III). Aufnahmetechnik: KBr-Pressling. Vgl. Teil-3.

TABELLE 2

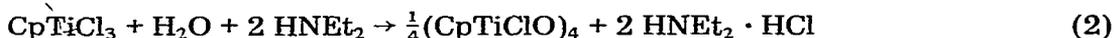
CHARAKTERISTISCHE SIGNALE DER MASSENSPEKTREN VON $(\text{CpTiClO})_3$ UND $(\text{CpTiClO})_4$ ^a

<i>m/e</i>	$(\text{CpTiClO})_3$	$(\text{CpTiClO})_4$
621		$\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{O}_4\text{Cl}_3^+$
591		$\text{Cp}_3\text{Ti}_4\text{O}_4\text{Cl}_4^+$
556		$\text{Cp}_3\text{Ti}_4\text{O}_4\text{Cl}_3^+$
526		$\text{Cp}_2\text{Ti}_4\text{O}_4\text{Cl}_4^+$
492		$\text{Cp}_3\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_3^+$
473		$\text{Cp}_3\text{Ti}_3\text{O}_4\text{Cl}_2^+$
457	$\text{Cp}_3\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_2^+$	$\text{Cp}_3\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_2^+$
427		$\text{Cp}_2\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_3^+$
392	$\text{Cp}_2\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_2^+$	$\text{Cp}_2\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_2^+$
377	$\text{Cp}(\text{C}_4\text{H}_2)\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_2^+$	
373		$\text{Cp}_2\text{Ti}_3\text{O}_4\text{Cl}^+$
362		$\text{CpTi}_3\text{O}_3\text{Cl}_3^+$
347	$(\text{C}_4\text{H}_2)\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_3^+$	
312	$(\text{C}_4\text{H}_2)\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_2^+$	

^a Gerät: Varian MAT 311A. Temp. der Ionenquelle: 195°C.

100°C liefert nur Signale von Cp_2TiCl_2 . Erst bei höheren Temperaturen treten Signale für $(\text{CpTiClO})_3$ auf (Tab. 2). Die Ergebnisse konnten durch infrarotspektrometrische Untersuchungen (Fig. 2, Tab. 3) sowie ¹H-kernresonanzspektrometrische Aufnahmen (Bruker WP 80; δ 6.57 ppm, Cp_2TiCl_2 ; δ 6.42 ppm, $(\text{CpTiClO})_3$; in CDCl_3) bestätigt werden. Für $(\text{CpTiClO})_3$ wird eine Sechsringstruktur vorgeschlagen (Fig. 3). Bei den präparativen Versuchen konnte die bereits von Gorsich, Giddings und Samuel [3,11,12] beschriebene Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ nicht isoliert werden.

$(\text{CpTiClO})_4$ entsteht aus CpTiCl_3 unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei der dreikernigen Verbindung gemäss Gl. 2:



Das Infrarotspektrum von $(\text{CpTiClO})_4$ unterscheidet sich durch Überlagerung der für die Ti—O—Ti- bzw. O—Ti—O-Gruppierungen der $(\text{TiO})_n$ -Ringe charakteristischen Absorptionsbande mit der Bande der $\gamma(\text{CH})$ -Deformationsschwingung der Cp-Ringe in deutlicher Weise vom Spektrum der trimeren Verbindung (Fig. 2, Tab. 3). Das ¹H-Kernresonanzspektrum zeigt ein Singulett bei δ 6.62 ppm in CDCl_3 -Suspension, während das Signal der Ausgangsverbindung CpTiCl_3 (δ 7.17 ppm in CDCl_3 ; Varian EM 360) nicht mehr auftritt.

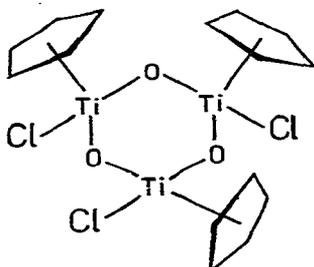
Fig. 3. Strukturvorschlag für $(\text{CpTiClO})_3$.

TABELLE 3

ABSORPTIONSLAGEN DER INFRAROTSPEKTREN VON $(CpTiClO)_3$ UND $(CpTiClO)_4$ ^a

Zuordnung	$(CpTiClO)_3$	$(CpTiClO)_4$
$\nu(CH)(Cp)$	3100	3100
$\omega(CC)(Cp)$	1440	1440
$\delta(CH)(Cp)$	1020	1030, 1020
$\gamma(CH)(Cp)$	820	880–780
“Ti—O—Ti”	700, 605	880–780
$\kappa(Ti—Cp)$	420	430
$\nu(Ti—Cl)$	420, 380	450, 430
$\nu(Ti—Cp)$	340	345

^a Zuordnung in Anlehnung an [13]. Zahlenwerte in cm^{-1} . Vgl. Fig. 2.

Experimentelles

Die Reaktionen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch von einer Na/K-Legierung unter Argon frisch abdestilliert.

Darstellung von *Cyclotris*[(μ_2 -oxo)- η^5 -cyclopentadienylchlorotitan(IV)]

Zur Darstellung von $(CpTiClO)_3$ werden 0.99 g (4 mmol) Cp_2TiCl_2 und 0.42 ml (4 mmol) Diethylamin in 40 ml Tetrahydrofuran mit 0.072 ml (4 mmol) Wasser 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration von ausgefallenem Amin-Hydrochlorid und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus Benzol/Pentan umgefällt. Die orangefarbene Festsubstanz enthält noch Cp_2TiCl_2 .

Darstellung von *Cyclotetrakis*[(μ_2 -oxo)- η^5 -cyclopentadienylchlorotitan(IV)]

In analoger Reaktionsführung (s. oben) bildet sich $(CpTiClO)_4$ aus 0.88 g (4 mmol) $CpTiCl_3$ [3] unter Verwendung von 0.84 ml (8 mmol) Diethylamin und 0.072 ml (4 mmol) Wasser in 100 ml Tetrahydrofuran. Die gelbe Festsubstanz wird aus Benzol umkristallisiert und kann in 42%iger Reinausbeute (0.7 g) erhalten werden. (Gef. C, 37.02; H, 3.29; Cl, 20.97%. $C_{20}H_{20}Cl_4O_4Ti_4$ ber. C, 36.15; H, 3.04%; Cl, 21.57%.)

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie. Herrn Dr. F. Lüdemann sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

Literatur

- 1 H. Köpf und P. Köpf-Maier, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 477.
- 2 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281.
- 3 R.D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4211.
- 4 A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *Acta Cryst. B*, 26 (1970) 716.

- 5 K. Döppert, *J. Organometal. Chem.*, 178 (1979) C3.
- 6 U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 297.
- 7 U. Thewalt und G. Schleussner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 559.
- 8 U. Thewalt und B. Kebbel, *J. Organometal. Chem.*, 150 (1978) 59.
- 9 Y. Le Page, *J. Organometal. Chem.*, 193 (1980) 201.
- 10 U. Thewalt, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 169.
- 11 S.A. Giddings, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 684.
- 12 E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 3548.
- 13 E. Samuel, R. Ferner und M. Bigorgne, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 881.