

### Preliminary communication

## ZUR BILDUNG VON MONO-CYCLOPENTADIENYL-TITAN(IV)-AQUOKOMPLEXEN

KARL DÖPPERT\* und ROBERTO SANCHEZ D.

*Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)*  
*Centro de Química, Aptdo. 1827, Caracas 1010A (Venezuela)*

(Eingegangen den 21. Januar 1981)

Titanocentrichlorid  $\text{CpTiCl}_3$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) geht in stark saurem, wässrigem Medium, ähnlich dem Titanocendichlorid  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  [1], unter Bildung von Aquokomplekkationen in Lösung. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der konzentriert mineral-sauren Lösung findet man die Cyclopentadienyl-Resonanz gegenüber dem in Chloroform aufgenommenen Spektrum ( $\delta$  7.04 ppm) nach tiefem Feld verschoben bei  $\delta$  7.33 ppm. Bei Zusatz von Salpetersäure oder Bromwasserstoff im Überschuss kristallisiert aus diesen Lösungen  $\text{CpTi}(\text{NO}_3)_3$  bzw.  $\text{CpTiBr}_3$ , mit Perchlorsäure dagegen  $\text{CpTiCl}_3$ . Die Cyclopentadienyl-Resonanz bei  $\delta$  7.33 ppm ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  133.0 ppm) beobachtet man ausserdem bei den stark sauren, roten Lösungen von  $\text{CpTi}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ ,  $\text{CpTiBr}_3$ ,  $\text{CpTi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$  oder  $(\text{CpTiClO})_4$  [2]. Durch Überschuss an entsprechender Mineralsäure lassen sich daraus  $\text{CpTiCl}_3$ ,  $\text{CpTiBr}_3$  oder  $\text{CpTi}(\text{NO}_3)_3$  als gelbe Kristalle abscheiden.

Dieses Verhalten lässt sich durch die Existenz des roten  $[\text{CpTi}(\text{OH}_2)_3]^{3+}$ -Kations in saurer Lösung erklären. Im Gegensatz zum  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ -Kation, das z.B. mittels Salpetersäure als  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  aus der wässrigen Lösung in Substanz isoliert [1] und dessen Struktur auch röntgenanalytisch bestätigt wurde [3], neigt ersteres bedeutend stärker zur Substitution der Aquoliganden durch die in Lösung vorhandenen Anionen, wie das Verhalten gegenüber Salpeter- und Perchlorsäure zeigt. In Perchlorsäure bildet sich infolge der Hydrolyse des tetrameren  $(\text{CpTiClO})_4$  das  $[\text{CpTi}(\text{OH}_2)_3]^{3+}$ -Kation unter Bedingungen, die mangels koordinierender Anionen eine Substitution der Aquoliganden nicht zulassen. Durch wiederholte Umkristallisation aus Perchlorsäure erhält man eine äusserst hygroskopische, dunkelrote, halogenfreie, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die  $\text{CpTi}(\text{OH}_2)_3(\text{ClO}_4)_3$  darstellen sollte. Im Hochvakuum unter  $\text{P}_2\text{O}_5$  lässt sie sich bei Raumtemperatur nicht vollständig trocknen. Bei Temperaturerhöhung erfolgt Zersetzung. Beim Versuch, in Nujol suspendiert ein IR-Spektrum aufzunehmen, bildet sich bei Berührung mit dem Fenstermaterial aus der dunkelroten Substanz momentan das gelbe Trihalogenid. Versuche, entsprechende  $\text{BF}_4$ - oder  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Komplexsalze darzustellen, waren ohne Erfolg. Bei zunehmender

Verdünnung der stark sauren, roten Lösung des  $\text{CpTiCl}_3$  verschwindet unter Gelbfärbung die Cyclopentadienyl-Resonanz bei  $\delta$  7.33 ppm reversibel zugunsten einer Reihe im Gleichgewicht bei höherem Feld auftretender peaks bei  $\delta$  7.21, 6.95 ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  128.4 ppm)\*, 7.05 und 6.84 ppm. Aus diesen Lösungen lassen sich mit Chloroform nebeneinander  $(\text{CpTiClO})_4$  und  $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$  extrahieren. Bei  $\text{pH} \approx 0$  scheidet sich praktisch quantitativ  $(\text{CpTiClO})_4$  ab. Analog dem Verhalten des Titanocendichlorids [1] dürften diese Resonanzen von den Aquokationen  $[\text{CpTi}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\{\text{CpTi}(\text{OH}_2)_2\}_2\text{O}]^{4+}$ ,  $[\text{CpTi}(\text{OH}_2)(\text{OH})_2]^+$  und  $[\{\text{CpTi}(\text{OH}_2)(\text{OH})\}_2\text{O}]^{2+}$  verursacht sein. Infolge der starken Neigung zur Substitution der Aquoliganden und zur Ausbildung von Ti—O—Ti-Brücken zusammen mit der Empfindlichkeit der Gleichgewichtslagen gegenüber der  $\text{OH}_3^+$ -Konzentration im übersauren Gebiet, gelang es bisher im Gegensatz zum  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Analogon nicht, die einzelnen Kationen präparativ als Komplexsalze zu isolieren und so die beobachteten Cyclopentadienyl-Resonanzen präparativ gesichert zuzuordnen. Bei den Halogenderivaten verschieben sich die Gleichgewichte bevorzugt in Richtung des schwerlöslichen, hydrolysestabilen tetrameren  $(\text{CpTiXO})_4$ . Im Falle des Nitrats und Perchlorats konnten nur Produkte isoliert werden, die frei von diesen Anionen sind und die auf Grund der IR- und NMR-Spektren mit jenen identisch sind, die bei der Hydrolyse des  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  oder des  $(\text{CpTiClO})_4$  bei  $\text{pH} > 4$  erhalten werden. Noch laufende Untersuchungen sprechen dafür, dass es sich um Ti—O—Ti-verbrückte Derivate des tetrameren  $[(\text{CpTiO})_4\text{O}_2]_n$  handelt.

### Experimenteller Teil

Als Ausgangsprodukt diente im Handel erhältlich Titanocentrichlorid, das nach [2] gereinigt wurde.  $\text{CpTi}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ ,  $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$  und  $(\text{CpTiClO})_4$  wurden nach [2],  $\text{CpTiBr}_3$  nach [4] dargestellt und durch Fp, IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum charakterisiert.  $\text{CpTi}(\text{NO}_3)_3$  wurde durch Lösen von  $\text{CpTiCl}_3$  oder  $(\text{CpTiClO})_4$  in verdünnter Salpetersäure und Kristallisation durch Zusatz von überschüssiger, konzentrierter Salpetersäure bei Eiskühlung erhalten. Das Rohprodukt wurde erneut aus verdünnter  $\text{HNO}_3$  und Zusatz von konz.  $\text{HNO}_3$  umkristallisiert und die resultierenden hellgelben Kristalle im Vakuum unter  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. 65% d. Th., Fp. 94–96°C (Zers.),  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  6.94 ppm. Analyse. Gef.: C, 20.21; H, 1.65; N, 14.09; Ti, 15.9,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$ , Ti ber.: C, 20.01; H, 1.69; N, 14.06; Ti, 16.0%. Analog der Darstellung des Nitrats würde bei der Umsetzung mit Perchlorsäure verfahren.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Fourier-Gerät WP 60 der Fa. Bruker aufgenommen.

### Literatur

- 1 K. Döppert, J. Organometal. Chem., 178 (1979) C3.
- 2 R.D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 4211.
- 3 U. Thewalt und H.P. Klein, J. Organometal. Chem., 194 (1980) 297.
- 4 A.N. Nesmeyanov, O.V. Nogina, V.A. Dubovitskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1968) 527.

\*Die übrigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachteten peaks konnten wegen zu geringer Konzentration und Stabilität der sie verursachenden Substanzen nicht  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch bestätigt werden.