

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CYCLOPENTADIENYLTTITAN(IV)-1-NORBORNYL-VERBINDUNGEN

VLADIMIR DIMITROV

*Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, 1113 Sofia (VR Bulgarien)*  
(Eingegangen den 2. August 1984)

### Summary

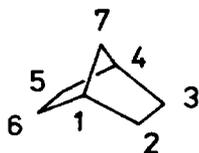
Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titanium(1-norbornyl) chloride and bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titanium-bis(1-norbornyl) (norbornyl (nor) = bicyclo[2.2.1]heptyl) were synthesized from bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titanium dichloride and 1-norbornyl-lithium. Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titanium-bis(1-norbornyl) reacts at ca.  $-90^\circ\text{C}$  with 1-norbornyllithium to form a lithium-organotitanate(IV) complex of the type  $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})_3]$ . The complex decomposes between  $-10$  and  $0^\circ\text{C}$  to  $\eta^5$ -cyclopentadienyltitanium-tris(1-norbornyl) and cyclopentadienyllithium. A detailed characterization was carried out by mass, IR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and by investigation of the thermal decomposition.

### Zusammenfassung

Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(1-norbornyl)-chlorid und Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan-bis(1-norbornyl) (norbornyl (nor) = Bicyclo-[2.2.1]-heptyl) wurden aus Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan-dichlorid und 1-Norbornyllithium synthetisiert. Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan-bis(1-norbornyl) reagiert bei einer Temperatur von ca.  $-90^\circ\text{C}$  mit 1-Norbornyllithium unter Bildung eines Lithium-organotitanat(IV)-Komplexes vom Typ  $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})_3]$ . Der Komplex zersetzt sich zwischen  $-10$  und  $0^\circ\text{C}$  zu  $\eta^5$ -Cyclopentadienyltitan-tris(1-norbornyl) und Cyclopentadienyllithium. Eine nähere Charakterisierung erfolgte durch Aufnahme der Massen-, IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren sowie durch Untersuchung des thermischen Zerfalls.

### Einleitung

Die 1-Norbornylmetallverbindungen des Typs  $(1\text{-nor})_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) mit einer ungewöhnlichen thermischen Stabilität und überraschenden katalytischen Eigenschaften erlangten eine erhöhte Aufmerksamkeit [1,2]. Einige dieser Verbindungen wurden eingehend ESR- und UV-spektroskopisch untersucht

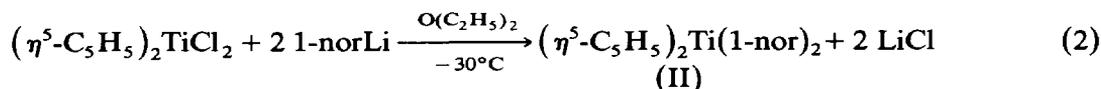
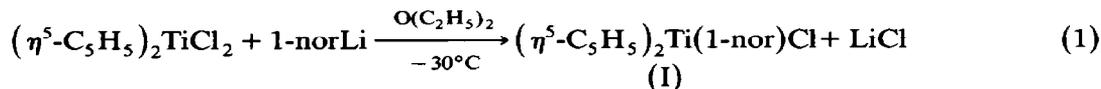


[3–6]. Im Rahmen systematischer Untersuchungen über diese Stoffklasse wurden die 1-, 2- und 7-Norbornylverbindungen des Zinks [7], Bors [8] und Titans [9] dargestellt und damit konnten von einem Übergangs- und einem  $d^{10}$ -Metall, sowie von einem Hauptgruppenelement alle Verknüpfungsmöglichkeiten mit dem Norbornylsystem realisiert werden. Bei den Titan-tetranorbornylen zeigten sich recht erhebliche Unterschiede hinsichtlich der thermischen Stabilität der Verbindungen. Während das kristalline Tetrakis(1-norbornyl)titan sich erst oberhalb  $130^{\circ}\text{C}$  zersetzt, zerfallen die 2- und 7-Isomeren bei Temperaturen unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  [9]. Die hohe thermische Beständigkeit des Tetrakis(1-norbornyl)titan kann aber nicht allein mit der Unmöglichkeit einer  $\beta$ -Hydrideliminierung (Bredt'sche Regel) erklärt werden. Dafür sprechen die Versuche zur Darstellung von 1-Norbornyltitan(IV)-Chloriden, die gezeigt haben, dass sich diese zwar wahrscheinlich bilden, jedoch noch bei tiefer Temperatur unter homolytischer Abspaltung von 1-Norbornylgruppen zerfallen [9]. Bis jetzt ist es nicht gelungen 1-Norbornyltitan(IV)-Verbindung darzustellen, die weniger als vier dieser Liganden am Titanatom gebunden haben. Aus diesem Grund interessierten uns die Möglichkeiten zur Synthese von Titan(IV)-Derivaten, die neben dem 1-Norbornylrest auch andere Organogruppen enthalten.

Zwecks näherer Kenntnisse über diese Problematik wurden daher  $\eta^5$ -Cyclopentadienyltitan(IV)-1-norbornyl-Verbindungen dargestellt und untersucht. Die Wahl fiel auf den Cyclopentadienylrest als weiteren Liganden deshalb, weil bekanntlich dieser die  $\sigma$ -gebundenen Alkylgruppen am Übergangsmetall komplexchemisch zu stabilisieren vermag.

## Ergebnisse und Diskussion

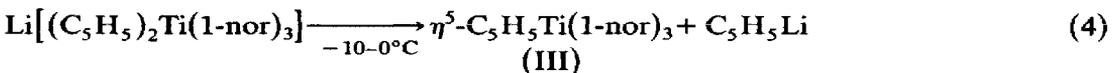
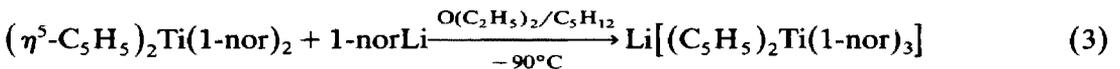
Die Darstellung von Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(1-norbornyl)-chlorid (I) und Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan-bis(1-norbornyl) (II) erfolgte gemäss Gl. 1 und 2 durch Umsetzung von Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan-dichlorid mit 1-Norbornyllithium.



Bei der Synthese von I bilden sich trotz einer sehr langsamen Zugabe des 1-Norbornyllithiums stets kleine Mengen von II. Dies lässt auf einen sehr schnellen Austausch der Chloratome durch 1-Norbornyl-Gruppen schliessen.

Sehr merkwürdig verläuft die Reaktion entsprechend Gl. 2, wenn sie in einem 1/5-Diethylether/n-Pentan-Gemisch geführt wird und dabei die Temperatur schnell auf ca.  $-90^{\circ}\text{C}$  erniedrigt wird. In diesem Fall schlägt die dunkelrote Farbe des Reaktionsgemisches nach grün um. Der Farbumschlag erfolgt zwischen  $-80$  und  $-90^{\circ}\text{C}$  und kann mehrmals durch Temperaturänderung wiederholt werden, bis

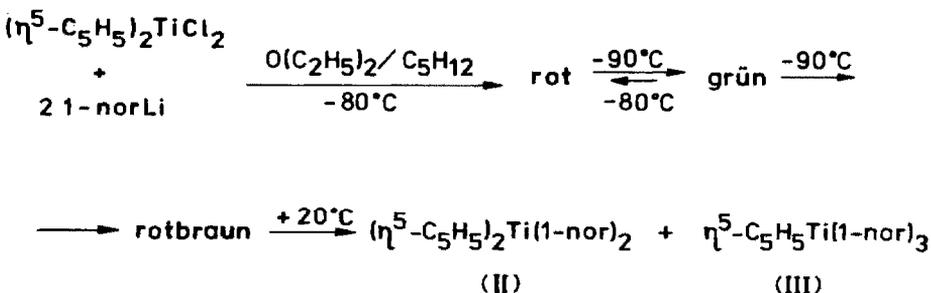
dann schliesslich die Reaktionsmischung eine rotbraune Farbe annimmt (s. Schema 1). Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde eine dunkelrote Lösung abfiltriert, aus der neben II eine gelbe kristalline Substanz isoliert werden konnte. Durch Elementaranalysen, Molmassebestimmungen und spektroskopische Daten wurde die gelbe Verbindung als  $\eta^5$ -Cyclopentadienyltitan-tris(1-norbornyl) (III) identifiziert. Die Bildung von III nach der beschriebenen Weise deutet daraufhin, dass eine  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Gruppe in bereits entstandenen II, mittels des noch vorhandenen 1-Norbornyllithiums, durch einer 1-Norbornylgruppe ersetzt wird. Um den beobachteten Reaktionsverlauf gezielt zu erreichen und überprüfen, wurde II mit 1-Norbornyllithium in einem 1/5-Diethylether/n-Pentan-Gemisch umgesetzt. Im Temperaturbereich von +20 bis -60°C konnte mehrere Stunden lang keine Änderung beobachtet werden. Erst bei einer Temperatur von -90°C erfolgte eine Reaktion, bei der sich orangefarbige Kristalle abschieden. Beim Erwärmen zersetzte sich die orange Substanz im Temperaturintervall von -10 bis 0°C, wobei das gelbe III und Cyclopentadienyllithium entstanden, die quantitativ isoliert und identifiziert werden konnten. Demnach handelt es sich bei der orangen Substanz offensichtlich um einen Lithium-organotitanat-Komplex des Typs  $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}(1\text{-nor})_3]$  so dass die Umsetzung durch Gl. 3 und 4 beschrieben werden kann.



Bis jetzt sind nur wenige  $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiR}_3$ -Verbindungen bekannt, solche mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  [10,11],  $\text{C}_6\text{H}_5$  [12],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  [13,14,15],  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  [16] und  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [17], die üblicherweise aus Cyclopentadienyltitan-trichlorid gewonnen werden. Bemerkenswerterweise erfolgte die Synthese des  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  aus Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan-dichlorid und Trimethylsilylmethylithium im Molverhältnis 1/1 in einem Diethylether/n-Pentan-Gemisch als Lösungsmittel [17]. Dies lässt einen ähnlichen Reaktionsverlauf vermuten, wie bei der Gewinnung von III. Die Bildung eines Lithium-organotitanat-Komplexes der Formel  $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  wurde bereits im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen [18,19] diskutiert, jedoch sollte diese Verbindung bereits bei tiefer Temperatur sehr unbeständig sein und sich beim Erwärmen zum Diphenyltitan zersetzen.

I-III sind kristalline, in Ethern und Kohlenwasserstoffen gut lösliche Substanzen.

#### SCHEMA 1



Nach den Ergebnissen kryoskopischer Molmassebestimmungen in Benzol sind sie monomer aufgebaut. Gegenüber Luftsauerstoff sind die Verbindungen in kristalliner Form über mehrere Wochen hinweg stabil. In Lösungen dagegen erfolgt bei I und II eine langsame Oxidation. Unter protolytischen Bedingungen sind die drei Substanzen ebenfalls bemerkenswert stabil, so reagieren sie z.B. mit Wasser und Alkohol äusserst langsam und eine Aufschliessung der Proben zur Durchführung der Titananalysen wurde erst nach längerem Kochen in einem  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch möglich. Die Beständigkeit gegenüber Protolyse erwies sich als besonders günstig zur Gewinnung der Verbindungen in reiner Form, da wie bereits erwähnt, bei der Synthesen Gemische aus I und II bzw. II und III auftreten können. I und III sind in Methanol löslich, während sich II in diesem Lösungsmittel nicht löst und dadurch leicht abtrennbar ist. Darüberhinaus eignet sich zur Trennung von Substanzgemischen auch die Säulenchromatographie. Ausserdem kann die Bildung der Verbindungen im Laufe der Reaktionen mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden.

Bei Temperatursteigerung zeigten sich I–III stabiler als bekannte analoge Cyclopentadienyltitan-Organyle und zersetzten sich erst oberhalb von ca.  $150^\circ\text{C}$  (s. Tab. 1). Die hohe Stabilität ist besonders deutlich bei III, mit einer Zersetzungstemperatur von  $167^\circ\text{C}$ , während z.B. Verbindungen wie  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$  bei  $40^\circ\text{C}$  [10] und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bereits bei Raumtemperatur [12] thermisch zerfallen. Als Thermolyseprodukte findet man bei I–III Ethylen, Butadien, Cyclopentadien, Cyclohexen und Norbornan, die gaschromatographisch identifiziert wurden. Dieser Befund deutet daraufhin, dass neben einer homolytischen M–C-Bindungsspaltung auch ein C–C-Bindungsbruch im Norbornylsystem stattfindet. Ähnliches wurde ebenfalls bei den Tetrakis(1-norbornyl)-Verbindungen der 3d-Metalle von Ti bis Co festgestellt [9].

In den IR-Spektren von I, II und III liegen die entsprechenden  $\nu_{\text{as}}(\text{Ti}-\text{C})$ -Banden bei  $540$ ,  $545$  und  $540\text{ cm}^{-1}$  (für (1-nor) $_4\text{Ti}$  bei  $547\text{ cm}^{-1}$  [9]). Ausserdem beobachtet man die typischen Banden für  $\pi$ -gebundene Cyclopentadienyl- und für die 1-Norbornyl-Gruppen.

Strukturinformationen über die gewonnenen Verbindungen lieferten die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tab. 2). Bei I–III beobachtet man  $\eta^5$ -gebundene Cyclopen-

TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN VON  $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYLTITAN-1-NORBORNYL-VERBINDUNGEN I–III

|   | I  | II   | III  |
|---|--|--|--|
| Farbe   | rotbraun   | rot  | gelb   |
| Thermisches Verhalten ( $^\circ\text{C}$ )                                | Fp. 147 (Zers.)  | $T_{\text{Zers.}}$ 156   | $T_{\text{Zers.}}$ 167   |
| Thermolyseprodukte  | Ethylen<br>Butadien<br>Cyclopentadien<br>Cyclohexen<br>Norbornan | Ethylen<br>Butadien<br>Cyclopentadien<br>Cyclohexen<br>Norbornan | Ethylen<br>Butadien<br>Cyclopentadien<br>Cyclohexen<br>Norbornan |
| IR-Spektren<br>$\nu_{\text{as}}(\text{Ti}-\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 540  | 545  | 540  |

TABELLE 2

<sup>13</sup>C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON CYCLOPENTADIENYL-TITAN-1-NORBORNYL-VERBINDUNGEN ( $\delta$  in ppm; Standard TMS)

| Verbindung  | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> | C(1)  | C(2)               | C(3)               | C(4)  | C(5)               | C(6)               | C(7)  |
|---|-------------------------------|-------|--------------------|--------------------|-------|--------------------|--------------------|-------|
| (1-nor) <sub>4</sub> Ti [9]   |                               | 106.4 | 34.2               | 32.6               | 37.0  | 32.6               | 34.2               | 42.3  |
| $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ti(1-nor) <sub>3</sub> <sup>a</sup> (III)                 | 114.73                        | 99.50 | 36.40              | 32.51              | 36.62 | 32.51              | 36.40              | 44.66 |
| ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(1-nor) <sub>2</sub> <sup>a</sup> (II) | 112.94                        | 84.34 | 39.01              | 32.71              | 35.19 | 32.71              | 39.01              | 49.23 |
| ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(1-nor)Cl <sup>a</sup> (I)             | 115.63                        | 97.98 | 42.63              | 33.37              | 34.56 | 33.37              | 42.63              | 53.53 |
| ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(1-nor)Cl <sup>b</sup> (I)             | 115.62                        | 99.82 | - <sup>c</sup>     | 32.55              | 33.64 | 32.55              | - <sup>c</sup>     | 52.90 |
| ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(1-nor) <sub>2</sub> <sup>d</sup> (II) | 112.85                        | 83.89 | 38.82              | 32.71              | 35.18 | 32.71              | 38.82              | 49.18 |
| ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(1-nor) <sub>2</sub> <sup>e</sup> (II) | 112.69                        | 83.08 | 38.47              | 32.62              | 35.12 | 32.62              | 38.47              | 49.24 |
| ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(1-nor) <sub>2</sub> <sup>f</sup> (II) | 112.60                        | 82.58 | 38.25              | 33.65              | 35.09 | 33.65              | 38.25              | 49.58 |
| ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> /1-norLi <sup>g</sup>  | 116.07                        | 96.76 | 37.56              | 31.40              | 34.28 | 31.40              | 37.56              | 53.18 |
|   | 114.98                        |       | - <sup>h</sup>     | - <sup>h</sup>     |       | - <sup>h</sup>     | - <sup>h</sup>     |       |
| Li[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(1-nor) <sub>3</sub> ] <sup>i</sup>            | 114.54                        | 98.73 | 39.28              | 32.46              | 35.03 | 32.46              | 39.28              | 46.17 |
|   | 113.03                        |       | 36.90 <sup>j</sup> | 30.55 <sup>j</sup> |       | 30.55 <sup>j</sup> | 36.90 <sup>j</sup> |       |

<sup>a</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 293 K. <sup>b</sup> In CDCl<sub>3</sub> bei 233 K. <sup>c</sup> Die Angaben nicht sicher. <sup>d</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>CD<sub>3</sub> bei 293 K. <sup>e</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>CD<sub>3</sub> bei 223 K. <sup>f</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>CD<sub>3</sub> bei 183 K.<sup>g</sup> Reaktionsgemisch aus (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> und 1-norLi in C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>CD<sub>3</sub> bei 182 K. <sup>h</sup> Die Zuordnung nicht sicher, wegen einer Überlagerung mit der <sup>13</sup>C-Signale des 1-Norbornyllithiums. <sup>i</sup> In Diethylether/n-Pentan bei 182 K. <sup>j</sup> Die Angaben unsicher.

tadienylreste. Ein Vergleich mit dem Spektrum des Tetrakis(1-norbornyl)titan [9] zeigt, dass beim Austausch von 1-Norbornyl- mit  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Gruppen bei II und III, die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Atome C(1) zum höheren und C(2,6) bzw. C(7) zum tieferen Feld verschoben werden. Von besonderem Interesse waren die Ursachen zur Bildung des Komplexes  $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})_3]$ . Zur Klärung dieser Frage wurden zunächst temperaturabhängige Spektren von II aufgenommen. Bei  $-90^\circ\text{C}$  beobachtet man getrennte Signale für C(2) und C(6) bzw. C(3) und C(5). Dies lässt auf einer langsamen Rotation der 1-Norbornylgruppen um die Ti-C-Bindung bei dieser Temperatur schliessen. Dadurch wird der Angriff eines zusätzlichen Moleküls von 1-Norbornyllithium zur Bildung des Lithium-organotitanat-Komplexes aus Symmetriegründen möglicherweise erleichtert. Die Cyclopentadienylreste bleiben bis  $-90^\circ\text{C}$  eindeutig  $\eta^5$ -gebunden. Weiterhin wurde versucht die Reaktion von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  mit 1-norLi (in Molverhältnis 1/3; Lösungsmittel Toluol- $d_8$ ) direkt im NMR-Probenröhrchen zu verfolgen. Dabei wurde zunächst bei einer Temperatur von  $-50^\circ\text{C}$  die Bildung von I festgestellt. Bei weiterer Kühlung auf  $-91^\circ\text{C}$  werden Signale von zwei nicht äquivalenten  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppen (bei 116.07 ppm und 114.98 ppm) beobachtet. Nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur sind jedoch im Spektrum nur Signale für II und 1-Norbornyllithium anwesend. Es ist möglich, dass der Austausch des zweiten Chloratoms durch eine 1-Norbornylgruppe zu der Verbindung II, über einem Komplex des Typs  $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})_2\text{Cl}]$  verläuft, der bei ca.  $-91^\circ\text{C}$  genügend stabil ist und für das beschriebene Spektrum verantwortlich ist. Unter den angegebenen Bedingungen in Toluol erfolgte keine Bildung von III. Es wurde ausserdem das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Komplexes  $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})_3]$  bei einer Temperatur von  $-91^\circ\text{C}$  aufgenommen. Auch in diesem Fall beobachtet man zwei verschiedene Signale für nicht äquivalente  $\eta^5$ -Cyclopentadienylreste. Die Ursachen dafür sind wahrscheinlich in den Symmetrieverhältnisse bei dieser Verbindung zu suchen. Die Zuordnung für die Atome C(2), C(3), C(5) und C(6) ist unsicher, wegen der Überlagerung mit den  $^{13}\text{C}$ -Signalen des als Lösungsmittel verwendeten Diethylether/n-Pentan-Gemisches.

Von I–III wurden die  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten gemessen (Tab. 3). Für das Norbornylsystem unterscheiden sie sich nicht bedeutend von denen des Tetrakis(1-norbornyl)titan [9]. Die Cyclopentadienyl-Kopplungskonstanten  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  sind vergleichbar mit den Angaben für die Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_7)$  ( $^1J$  172 Hz),  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_3)$  ( $^1J$  172 Hz) und  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCH}_3(\text{O-i-Pr})_2$  ( $^1J$  172 Hz) [20].

Von den Cyclopentadienyltitan-1-norbornyl-Verbindungen und zum Vergleich

TABELLE 3

$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -KOPPLUNGSKONSTANTEN VON  $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYLTITAN-1-NORBORNYL-VERBINDUNGEN (in Hz)

| Zuordnung                     | I              | II    | III   | (1-nor) $_4$ Ti [9] |
|-------------------------------|----------------|-------|-------|---------------------|
| C(2,6)                        | – <sup>a</sup> | 130.6 | 133.8 | 131.3               |
| C(3,5)                        | 130.0          | 130.6 | 131.0 | 128.1               |
| C(4)                          | 137.8          | 138.1 | 138.7 | 139.3               |
| C(7)                          | 132.0          | 130.7 | 131.1 | 132.0               |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ | 175.2          | 172.8 | 172.2 | –                   |

<sup>a</sup> Die Bestimmung unsicher.

von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  wurden die Massenspektren aufgenommen (Tab. 4). Es lässt sich nur der Molekülpeak von I bei 307  $m/e$  beobachten. Bei II bzw. III findet man die Ionen ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_{11}$ ) bei 273  $m/e$  bzw. ( $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ) bei 333  $m/e$ . In den Spektren der drei Verbindungen erscheinen die Fragmentpeaks  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}^+$  bei 113  $m/e$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$  bei 178  $m/e$ . In III ist jedoch bei dem  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ -Ion die zweite  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Gruppe aus einer Norbornylgruppe durch Abspaltung von Ethylen entstanden, im Sinne einer Retro-Diels–Alder-Reaktion. Die bei III beobachteten Ionen  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ti}^+$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  können mit einer Tendenz zur Ausbildung von  $\pi$ -Strukturen bei der Fragmentierung interpretiert werden.

## Experimenteller Teil

Alle Operationen bei der Synthese der Verbindungen wurden unter Argon durchgeführt. Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte mit einem Gerät des Typs Bruker WM 250 (bei 62.9 MHz; Breitbandentkopplung und off-Resonanz), TMS als interner Standard. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs SPECORD 75 (VEB Carl Zeiss Jena) (in Nujol und KBr) aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Gerät JEOL JMS 300 (70 eV).

### *Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})\text{Cl}$ (I)*

Zu einer Suspension von 4 g  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  in 100 ml Diethylether wird bei  $-30^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1.7 g 1-norLi in 50 ml Diethylether, innerhalb von 30 Min getropft. Anschliessend rührt man noch 1 h, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert ab. Der Niederschlag wird mit n-Pentan extrahiert bis sich das Lösungsmittel nicht mehr rot färbt; engt die vereinigten Filtrate im Vakuum ein. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt mit 3.5 g 71% der Theorie.

Gef.: C, 65.90; H, 6.58; Cl, 11.40; Ti, 15.48.  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClTi}$  ber.: C, 66.14; H, 6.80; Cl, 11.51; Ti, 15.53%.

Kryoskopische Molmassebestimmung in Benzol: Gef. 305 (ber. 308.4). IR: 540w, 590vw, 738m, 815vs, 825s (sh), 845m, 855m, 870w, 915m, 935vw, 960w, 976vw, 1020s, 1025m, 1070w, 1080w, 1120vw, 1135w, 1165w, 1208m, 1247m, 1265w, 1278m, 1450s.

### *Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})_2$ (II)*

Man tropft zu einer Suspension von 3.5 g  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  in 100 ml Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  eine Lösung von 2.8 g 1-norLi in 50 ml des gleichen Lösungsmittels. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1 h, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert ab. Der Rückstand wird mit n-Pentan extrahiert, man engt die vereinigten Filtrate im Vakuum ein. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4.1 g, entsprechend 78% der Theorie.

Gef.: C, 77.38; H, 8.54; Ti, 12.98.  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Ti}$  ber.: C, 78.28; H, 8.69; Ti, 13.01%.

Kryoskopische Molmassebestimmungen in Benzol: Gef. 361 (ber. 367.9). IR: 545w, 590vw, 737s, 808vs, 827s, 848m, 855m, 878vw, 920w, 925w, 960vw, 980w, 1015m, 1020w, 1030m, 1070w, 1080w, 1138w, 1160vw, 1208m, 1225w, 1248m, 1278m, 1375w, 1440m(sh), 1449s.

TABELLE 4

MASSENSPEKTREN VON CYCLOPENTADIENYL-TITAN-1-NORBORNYL-VERBINDUNGEN UND BIS( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL)TITAN-DICHLORID  
( $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) in %)

| $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})\text{Cl}$ (I) | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})_2$ (II)         | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(1\text{-nor})_3$ (III) |
|--|---|---|--|
| $\text{C}_3\text{H}_3^+$                       |   | $\text{C}_3\text{H}_3^+$  | $\text{C}_3\text{H}_3^+$                                     |
|  | 39 (46.5)   | 39 (16.9)   | 39 (10)  |
|  |   | $\text{C}_3\text{H}_5^+$  | $\text{C}_3\text{H}_5^+$                                     |
|  |   | 41 (11.6)   | 41 (16.3)  |
|  |   | $\text{C}_4\text{H}_6^+$  | $\text{C}_4\text{H}_6^+$                                     |
|  |   | 54 (13.9)   | 54 (3.5)   |
| $\text{C}_5\text{H}_5^+$                       | 65 (32.5)   | $\text{C}_5\text{H}_5^+$  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                                     |
|  |   | 65 (5.8)  | 65 (4.6)   |
|  |   | $\text{C}_5\text{H}_7^+$  | $\text{C}_5\text{H}_7^+$                                     |
|  |   | 67 (30.2)   | 67 (25.6)  |
|  |   | $\text{C}_6\text{H}_7^+$  | $\text{C}_6\text{H}_7^+$                                     |
|  |   | 79 (9.3)  | 79 (4.6)   |
|  |   | $\text{C}_6\text{H}_9^+$  | $\text{C}_6\text{H}_9^+$                                     |
|  |   | 81 (20.9)   | 81 (7)   |
| $\text{TiCl}^+$                                | 83 (16.3)   | $\text{TiCl}^+$   |  |
|  |   | 83 (13.9)   |  |
| $\text{TiCl}_2^+$                              | 118 (12.3)  | $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$   | $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$                                  |
|  |   | 95 (12.7)   | 95 (11.6)  |
|  |   | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}^+$                                       | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}^+$                            |
|  |   | 113 (9.3)   | 113 (76.7)   |
| $\text{C}_3\text{H}_3\text{TiCl}^+$            | 122 (8.1)   | $\text{C}_3\text{H}_3\text{TiCl}^+$                                     | $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ti}^+$                            |
|  |   | 122 (12.3)  | 126 (5.8)  |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}^+$            | 148 (40.6)  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}^+$                                     | $\text{C}_3\text{H}_3\text{TiC}_5\text{H}_5^+$               |
|  |   | 148 (100)   | 152 (14.6)   |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2^+$          | 183 (100)   | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$                                   | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$                        |
|  |   | 178 (53.5)  | 178 (69)   |
| $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}^+$        | 213 (27.9)  | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}^+$                                 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiC}_5\text{H}_6^+$               |
|  |   | 213 (84.9)  | 179 (74.4)   |
|  |   |   | $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiC}_6\text{H}_6^+$               |
|  |   |   | 191 (24.4)   |
|  |   |   | $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiC}_7\text{H}_8^+$               |
|  |   |   | 205 (76.7)   |
|  |   |   | $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiC}_7\text{H}_{10}^+$            |
|  |   |   | 207 (100)  |
|  |   |   | $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiC}_7\text{H}_{11}^+$            |
|  |   |   | 208 (62.8)   |
|  |   |   | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_{11})_2^+$ |
|  |   |   | 303 (55.8)   |
| $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2^+$      | 248 (39)  | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_7\text{H}_{11}^+$                   | $(\text{C}_7\text{H}_{11})_3\text{Ti}^+$                     |
|  |   | 273 (2.2)   | 333 (2.6)  |
|  |   | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_7\text{H}_{11}^+$                   |  |
|  |   | 273 (2.3)   |  |
|  |   | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_{10})\text{Cl}^+$ |  |
|  |   | 307 (0.4)   |  |

*Darstellung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(1\text{-nor})_3$  (III)*

*Methode A.* Zu einer Suspension von 3.5 g  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  in 200 ml n-Pentan werden bei  $-30^\circ\text{C}$  4.3 g 1-norLi in fester Form zugegeben. Anschliessend gibt man 40 ml Diethylether zu und kühlt langsam auf  $-90^\circ\text{C}$ . Bei dieser Temperatur wird etwa 2 h gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Die bei ca.  $0^\circ\text{C}$  gelb gewordene Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit n-Pentan gewaschen, man engt die vereinigten Filtrate im Vakuum ein. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abfiltriert, aus n-Pentan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4.7 g, etwa 84% der Theorie.

*Methode B.* Zu einer Lösung von 3 g  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-nor})_2$  in 100 ml n-Pentan wird bei etwa  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1 g (20%-iger Überschuss) 1-norLi in 20 ml Diethylether getropft. Danach wird langsam auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt und solange gerührt bis sich orangefarbige Kristalle abscheiden. Anschliessend erwärmt man auf Raumtemperatur und filtriert die gelb gewordene Lösung ab. Zur Zerstörung des überschüssigen 1-norLi wird die Lösung mit etwa 3 ml Methanol versetzt und erneut filtriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels werden die ausgefallenen gelben Kristalle abfiltriert, aus n-Pentan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3.2 g, entsprechend 90% der Theorie.

Gef. C, 77.53; H, 9.75; Ti, 12.05.  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Ti}$  ber.: C, 78.41; H, 9.55; Ti, 12.03%.

Kryoskopische Molmassebestimmung in Benzol: Gef. 389 (ber. 397.9). IR: 540w, 738vs, 905vs, 825s(sh), 840m, 875m, 920s, 945m, 970w, 975w, 1018s, 1078m, 1115w, 1130s, 1158w, 1208s, 1225w, 1245m, 1275s, 1295w, 1440s.

## Literatur

- 1 B.K. Bower und H.G. Tennent, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 2512.
- 2 B.K. Bower, U.S. Patent 3 705 916; Chem. Abstr., 77 (1972) 165313g.
- 3 B.K. Bower, M. Findlay und J.C.W. Chien, Inorg. Chem., 13 (1974) 759.
- 4 G.A. Ward, B.K. Bower, M. Findlay und J.C.W. Chien, Inorg. Chem., 13 (1974) 614.
- 5 H.B. Abrahamson und E. Dennis, J. Organomet. Chem., 201 (1980) C19.
- 6 H.B. Abrahamson und M.E. Martin, J. Organomet. Chem., 238 (1982) C58.
- 7 K.-H. Thiele, V. Dimitrov, J. Thielemann, W. Brüser und A. Zschunke, Z. Anorg. Allg. Chem., 483 (1981) 145.
- 8 V. Dimitrov und K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 494 (1982) 144.
- 9 V. Dimitrov und K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.
- 10 U. Giannini und S. Sesca, Tetrahedron Lett., (1960) 19.
- 11 K. Claus und H. Bestian, Liebigs Ann. Chem., 654 (1962) 8.
- 12 G.A. Razuvaev, V.N. Lityaeva, L.J. Vyshinskaya und G.A. Kilyakova, J. Gen. Chem. USSR 36 (1966) 1496.
- 13 L.G. Cannel, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 6867.
- 14 L.G. Cannel, Ann. N. Y. Acad. Sci., 214 (1973) 143.
- 15 A. Glivicky und J.D. McCowan, Can. J. Chem., 51 (1973) 2609.
- 16 Institute Francais du Petrole, Fr. Pat. 2 299 339 (1975); Chem. Abstr., 87 (1977) 23502.
- 17 T. Chivers und E.D. Ibrahim, J. Organomet. Chem., 77 (1974) 241.
- 18 K.-H. Thiele, A. Röder und W. Mörke, Z. Anorg. Allg. Chem., 441 (1978) 13.
- 19 L. Summers und R.H. Uloth, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 2278.
- 20 B.E. Mann und B.F. Taylor,  $^{13}\text{C}$  NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, New York, 1981.