

BIS(BENZOATO)-BIS(π -CYCLOPENTADIENYL)-TITAN(IV): DARSTELLUNG IN WÄSSRIGER LÖSUNG UND STRUKTUR EINER NEUEN MODIFIKATION

KARL DÖPPERT, HEINZ-PETER KLEIN und ULF THEWALT*

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)

(Eingegangen, den 2. Oktober 1985)

Summary

The reaction of titanocene dichloride with sodium benzoate in aqueous solution gives titanocene dibenzoate in high yield. Crystals of a modification different from the one described recently by Hoffman et al. can be obtained by recrystallization from chloroform: orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $Z = 4$ and lattice constants at -120°C a 21.154(4), b 12.529(4), c 7.574(2) Å. Whereas the Ti–O bond for one of the benzoate groups is a normal σ -bond, the other one seems to have a considerable additional π -bond character.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Titanocendichlorid mit Natriumbenzoat in wässrigem Medium entsteht mit hoher Ausbeute Titanocendibenzoat. Kristalle einer anderen als der von Hoffman et al. kürzlich beschriebenen Modifikation können durch Umkristallisieren aus Chloroform erhalten werden. Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, Gitterkonstanten (bei -120°C) a 21.154(4), b 12.529(4), c 7.574(2) Å und $Z = 4$. Während die Ti–O-Bindung für die eine Benzoatgruppe eine normale σ -Bindung darstellt, scheint die Ti–O-Bindung für die andere Benzoatgruppe zusätzlich beträchtliche π -Bindungsanteile aufzuweisen.

Einleitung

Titanocencarboxylate gelten aufgrund früherer Berichte als hydrolyseempfindlich [1]. Dass diese Aussage nicht allgemein zutrifft, haben wir bereits durch die Darstellung von Titanocencarboxylaten aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und starken Carbonsäuren in wässrigen Lösungen nachgewiesen [2,3]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die "wässrige Chemie" des $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ fanden wir nun, dass Titanocenderivate selbst schwacher Carbonsäuren wie Benzoesäure in wässriger Lösung darstellbar

sind, und zwar mit hervorragender Ausbeute. Auch unter strukturellem Aspekt hat Titanocendibenzoat Interessantes zu bieten. Über die Molekül- und Kristallstruktur einer monoklinen Modifikation von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ (im folgenden als α -Modifikation bezeichnet) berichteten kürzlich Hoffman et al. [4]. Dass wir eine andere Modifikation (β -Modifikation) erhalten haben, ist nicht weiter verwunderlich, da wir aus einem anderen Lösungsmittel als Hoffman et al. umkristallisierten. Überraschend ist jedoch der Befund, dass sich die Molekülstrukturen in den beiden Modifikationen – wie im folgenden dargelegt – deutlich voneinander unterscheiden.

Experimentelles

Darstellung des Titanocendibenzoates. Zu einer bei 80°C bereiteten, auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung von 249 mg Titanocendichlorid (1 mmol) in 25 ml Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 288 mg Natriumbenzoat (2 mmol) in 20 ml Wasser gegeben. Dabei fällt augenblicklich das schwer lösliche, gelbe Titanocendibenzoat aus, welches abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird.

Modifizierter Ansatz. 249 mg Titanocendichlorid (1 mmol), gelöst in 30 ml Chloroform, werden mit 288 mg Natriumbenzoat (2 mmol), gelöst in 3 ml Wasser, möglichst intensiv mit einem Magnetrührer vermischt. Die anfänglich dunkelrote Reaktionsmischung hellt sich innerhalb von 15–20 Min nach orange-gelb auf. Die Chloroformphase wird im Scheidetrichter abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entweder ganz abgezogen oder nur teilweise und die konzentrierte Lösung zur Fällung des Titanocendibenzoates mit Hexan versetzt.

Nach beiden Methoden erhält man etwa 400 mg eines analysenreines Produktes, das im NMR-Spektrum nur die Resonanzen des Titanocendibenzoates zeigt und durch Umkristallisation z. B. aus Benzol oder Chloroform/Hexan nicht wesentlich reiner erhalten wurde (Fp. bleibt konstant). Die für die Röntgenstrukturuntersuchungen hergestellten Einkristalle wurden durch langsames Eindampfen einer Chloroformlösung erhalten. Ausbeute: 400 mg (95% d. Th.), Fp. 189–191°C (Zers.). IR- und ^1H -NMR-Spektrum stimmen im wesentlich mit den Angaben von Hoffman [4] überein.

IR-Spektrum: Neben den für die Titanoceneinheit typischen Absorptionsbanden beobachtet man die für die asymmetrischen C=O-Schwingung charakteristische Absorption bei 1630 cm^{-1} (KBr). ^1H -NMR (δ in ppm): 6.64 ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$), 8.1 (*o*- C_6H_4 , dubl./dubl.; Intensitäten $\delta(\textit{ortho}\text{-H})/\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ gef. 5/10, ber. 4/10), 7.5 (*m + p*- C_6H_4 , multipl.)

^{13}C -NMR (δ in ppm): C_5H_5 : 118.60; C_6H_5 : 128.24 (C(3), C(5)), 130.00 (C(2), C(6)), 131.77 (C(4)), 133.96 (C(1)); C=O: 172.10. Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-577-Gerät und die NMR-Spektren wurden mit einem Fourier-Spektrometer Bruker WP 60, in CDCl_3 als Lösungsmittel und TMS als innerem Standard aufgenommen.

Röntgenmessungen und Strukturbestimmung

Gut ausgebildete Kristalle von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$, die sich zu den Röntgenuntersuchungen eigneten, erhielten wir durch langsames Eindunstenlassen einer Chloroformlösung. Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Philips-

PW1100-Einkristalldiffraktometer mit Mo- K_{α} -Strahlung unter Verwendung eines Graphitmonochromators (λ 0.71069 Å). Abmessungen des benutzten Kristalls: 0.18, 0.32 und 0.63 mm. Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; Gitterkonstanten bei -120°C : a 21.154(4), b 12.529(4), c 7.574(2) Å und bei 20°C : a 21.439(5), b 12.614(4), c 7.640(2) Å; für $Z = 4$ berechnete Dichte bei 20°C 1.351 g cm^{-3} , gemessene Dichte (20°C ; Schwebemethode, in Hexan/ CCl_4) 1.35 g cm^{-3} .

Intensitätsmessungen (bei -120°C)

$\theta/2\theta$ -Betrieb; $2\theta_{\text{max}}$ 54° ; 2587 unabhängige Reflexe; Lp-Korrektur durchgeführt; im folgenden die 2393 Reflexe mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ benutzt. Strukturbestimmung mittels der Schweratomtechnik; eine Absorptionskorrektur nach der Methode von Walker und Stuart [5] wurde nach Verfeinerung der Atome mit isotropen Temperaturfaktoren angebracht (μ 4.1 cm^{-1}). Die Mehrzahl der H-Atome war in F -Synthesen lokalisierbar. Die H-Atome blieben jedoch bei den Rechnungen unberücksichtigt. R -Indizes nach Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren: $R = 0.049$, $R_w(F) = 0.054$; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0007F^2$; die maximale Restelektronendichte betrug 0.67 e Å $^{-3}$. Die benutzten komplexen Formfaktorwerte für Neutralatome

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ (β -Modifikation)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti	0.04149(3)	0.27687(5)	0.11171(8)	0.024(1)
C(1)	-0.0663(2)	0.2344(5)	0.1342(8)	0.054(5)
C(2)	-0.0620(2)	0.3420(5)	0.1409(11)	0.071(7)
C(3)	-0.0403(3)	0.3831(5)	-0.0132(10)	0.069(6)
C(4)	-0.0305(3)	0.3043(7)	-0.1235(7)	0.075(7)
C(5)	-0.0460(3)	0.2033(7)	-0.0338(14)	0.109(11)
C(6)	0.0302(3)	0.2333(6)	0.4120(6)	0.067(6)
C(7)	0.0482(4)	0.3466(6)	0.3961(7)	0.090(9)
C(8)	0.1110(3)	0.3425(6)	0.3333(8)	0.075(7)
C(9)	0.1263(3)	0.2421(8)	0.3083(12)	0.099(10)
C(10)	0.0783(4)	0.1779(6)	0.3549(11)	0.089(8)
O(1)	0.0806(2)	0.1629(2)	-0.0109(6)	0.073(5)
O(2)	0.0702(2)	-0.0077(3)	-0.0619(5)	0.060(4)
C(11)	0.0969(2)	0.0762(3)	-0.0864(5)	0.030(3)
C(12)	0.1531(2)	0.0869(3)	-0.2045(5)	0.025(3)
C(13)	0.1733(2)	0.0006(3)	-0.3056(5)	0.030(3)
C(14)	0.2274(2)	0.0080(3)	-0.4076(7)	0.040(4)
C(15)	0.2621(2)	0.1012(3)	-0.4080(6)	0.040(4)
C(16)	0.2421(2)	0.1893(3)	-0.3098(6)	0.039(4)
C(17)	0.1876(2)	0.1814(3)	-0.2103(6)	0.032(3)
O(3)	0.0920(1)	0.3843(2)	-0.0221(4)	0.029(2)
O(4)	0.0705(2)	0.5454(2)	0.0837(6)	0.066(4)
C(18)	0.0975(2)	0.4876(3)	-0.0186(6)	0.032(3)
C(19)	0.1419(2)	0.5328(3)	-0.1545(5)	0.024(3)
C(20)	0.1663(2)	0.4709(3)	-0.2903(5)	0.029(3)
C(21)	0.2083(2)	0.5142(4)	-0.4118(6)	0.037(4)
C(22)	0.2255(2)	0.6206(3)	-0.3988(7)	0.041(4)
C(23)	0.2007(2)	0.6839(3)	-0.2628(7)	0.041(4)
C(24)	0.1592(2)	0.6408(3)	-0.1433(6)	0.034(3)

stammen aus [6,7]. Benutztes Programmsystem: SHELX-76 [8]. Die abschliessenden Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Listen der anisotropen Temperaturparameter und der F_0/F_c -Werte können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51692 angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Titanocendibenzoat, bisher aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und Silber [9] oder Natriumbenzoat [10] oder aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und Benzoesäure/Triethylamin [4], jeweils in wasserfreien organischen Lösungsmitteln dargestellt, und als feuchtigkeitsempfindlich beschrieben, kann auf äusserst einfache Weise und mit einer Ausbeute von $> 90\%$ durch Zusammengeben wässriger Lösungen von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und Natriumbenzoat erhalten werden. Man kann das Titanocendichlorid auch, in Chloroform gelöst, unter möglichst intensivem Rühren mit der wässrigen Lösung des Natriumbenzoates zur Reaktion bringen. Im Zusammenhang mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen haben wir auf diese Weise 30 Titanocendicarboxylate von starken und schwachen, aliphatischen und aromatischen Mono- und Dicarbonsäuren ohne Schwierigkeiten darstellen können*. In den meisten Fällen erhielten wir stabile Verbindungen, die über längere Zeit an der Luft ohne Zersetzung gelagert werden können und über deren Charakter als Dicarboxylatokomplexe des Titanocens aufgrund ihrer Bildung, der IR- und NMR-Spektren und der Röntgenstrukturuntersuchungen kein Zweifel besteht [2,3,11]. Beim Auskristallisieren aus Chloroform entstehen orthorhombische Kristalle einer Modifikation (β -Modifikation), in der die Moleküle geringfügig weniger dicht gepackt sind als in den monoklinen Kristallen der von Hoffman et al. untersuchten Modifikation (α -Modifikation). Die berechneten (gemessenen) Dichten bei Raumtemperatur sind 1.351 (1.35) bzw. 1.386 (1.395) g cm^{-3} .

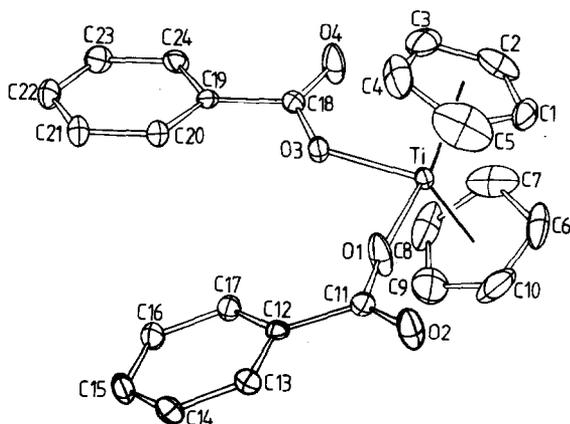


Fig. 1. Ein einzelnes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ -Molekül (β -Modifikation).

* Darüber berichten wir im einzelnen getrennt in einer Arbeit, die sich auf NMR- und IR-spektroskopische Ergebnisse bezieht.

TABELLE 2

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) IN $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ ^a (β -Modifikation)

Ti-C(1)	2.348(4)	O(1)-C(11)	1.275(5)
Ti-C(2)	2.348(5)	O(2)-C(11)	1.208(5)
Ti-C(3)	2.379(6)	C(11)-C(12)	1.494(5)
Ti-C(4)	2.369(5)	O(3)-C(18)	1.300(4)
Ti-C(5)	2.343(8)	O(4)-C(18)	1.205(6)
Ti-C(6)	2.351(5)	C(18)-C(19)	1.504(5)
Ti-C(7)	2.329(6)		
Ti-C(8)	2.378(7)	C(12)-C(13)	1.392(5)
Ti-C(9)	2.371(7)	C(13)-C(14)	1.383(6)
Ti-C(10)	2.353(8)	C(14)-C(15)	1.380(6)
		C(15)-C(16)	1.396(6)
Ti-Z(1)	2.045(6)	C(16)-C(17)	1.382(6)
Ti-Z(2)	2.048(7)	C(17)-C(12)	1.392(5)
Ti-O(1)	1.894(4)	C(19)-C(20)	1.386(5)
Ti-O(3)	1.995(3)	C(20)-C(21)	1.391(6)
		C(21)-C(22)	1.385(6)
		C(22)-C(23)	1.402(7)
		C(23)-C(24)	1.372(6)
		C(24)-C(19)	1.404(5)
Z(1)-Ti-Z(2)	132.5(3)	Ti-O(1)-C(11)	168.7(3)
Z(1)-Ti-O(1)	108.7(2)	Ti-O(3)-C(18)	135.2(3)
Z(1)-Ti-O(3)	105.2(2)	O(1)-C(11)-O(2)	123.1(4)
Z(2)-Ti-O(1)	104.2(3)	O(1)-C(11)-C(12)	114.1(3)
Z(2)-Ti-O(3)	107.3(2)	O(2)-C(11)-C(12)	122.8(4)
O(1)-Ti-O(3)	91.5(1)	O(3)-C(18)-O(4)	124.7(4)
		O(3)-C(18)-C(19)	114.7(3)
		O(4)-C(18)-C(19)	120.6(3)

^a Z(1) und Z(2) sind die Schwerpunkte der C(1) bzw. C(6) enthaltenden Cyclopentadienylringe.

Ein einzelnes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ -Molekül (β -Modifikation) ist in Fig. 1 dargestellt. Bindungsabstände werden in Tabelle 2 aufgeführt. Die Winkel Z-Ti-Z (Z = C₅-Ringzentrum) und O-Ti-O fallen mit 132.5(3) und 91.5(1)° in den üblichen Rahmen für $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ -Verbindungen und stimmen ausgezeichnet mit den entsprechenden Werten für die α -Modifikation (131.7(5) bzw. 91.4(3)°) überein. Wie Fig. 1 zeigt, sind die beiden Carboxylatgruppen so orientiert, dass ihre Atome in erster Näherung in einer gemeinsamen Ebene liegen. Weitere Angaben zur Molekülgeometrie sind der Tabelle 3 zu entnehmen. In der α -Modifikation sind die Phenylringe wesentlich stärker gegeneinander geneigt (Ebenenwinkel 51.4°) als in der hier untersuchten β -Modifikation (Ebenenwinkel 17.4°). In beiden Fällen ist jedoch der engste Kontakt zwischen den Phenylringen ähnlich: 3.97 in der α - und 3.71 Å in der β -Modifikation (C(17) ··· C(20)).

Auffallend ist, dass sich die beiden Benzoatgruppen der hier untersuchten β -Form bezüglich der Art, wie sie am Ti-Atom gebunden sind, signifikant voneinander unterscheiden. Für O(1) gilt: der Ti-O-Bindungsabstand ist relativ kurz und der Ti-O-C-Bindungswinkel ist relativ gross (1.894(4) Å bzw. 168.7(3)°). Für O(3) gilt das Umgekehrte: Der Ti-O-Bindungsabstand ist relativ lang und der Ti-O-C-Bindungswinkel ist relativ klein (1.995(3) Å bzw. 135.2(3)°). Eine zwanglose Deutung

TABELLE 3

ABWEICHUNGEN DER ATOME VON EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Ebene	Definierende Atome ^a	Abweichungen der Atome von der Ebene in Å × 1000							
I	C(1) bis C(5)	Ti	-2044,	C(1)	3,	C(2)	1		
		C(3)	-5,	C(4)	7,	C(5)	-6		
II	C(6) bis C(10)	Ti	-2047,	C(6)	13,	C(7)	-15		
		C(8)	13,	C(9)	-5,	C(10)	-6		
III	Ti, O(1), O(3)								
IV	O(1), O(2), C(12)	C(11)	-10						
V	O(3), O(4), C(19)	C(18)	-3						
VI	C(12) bis C(17)	C(11)	102,	C(12)	11,	C(13)	-1		
		C(14)	-9,	C(15)	10,	C(16)	0		
		C(17)	-10						
VII	C(19) bis C(24)	C(18)	-33,	C(19)	-7,	C(20)	5		
		C(21)	-1,	C(22)	0,	C(23)	-2		
		C(24)	5						
<i>Winkel zwischen den Ebenen (°)</i>									
I/II	130.3,	I/III	24.9,	IV/VI	7.9,	III/IV	11.7,	VI/VII	17.4
		II/III	24.9,	V/VII	10.2,	III/V	4.8,		

^a Bei mehr als drei definierenden Atomen handelt es sich um beste Ebenen.

der Daten besteht darin, dass man die Ti–O(1)-Bindung als Doppelbindung (wobei O(1) als Dreielektronendonator entsprechend $\text{Ti} \leftarrow \text{O}-\text{R}$ fungiert) und die Ti–O(3)-Bindung als Einfachbindung auffasst. Bei dieser Betrachtungsweise besitzt das Ti-Atom eine 18-Elektronenkonfiguration. Interessant ist ein Vergleich mit den Bindungsparametern der α -Modifikation von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$. Dort sind sowohl die beiden Ti–O-Abstände als auch die beiden Ti–O–C-Winkel fast gleich (für das eine O-Atom: 1.930(5) Å und 147.9(7)°; für das andere O-Atom: 1.922(7) Å und 148.6(4)°) und die einzelnen Werte liegen gerade zwischen den entsprechenden Werten für die α -Modifikation. Auch für diese Molekülgeometrie wird das Vorliegen einer 18-Elektronenkonfiguration angenommen (wobei für beide Ti–O-Bindungen partieller Doppelbindungscharakter angenommen wird). Die Ergebnisse von extended Hückel Molekülorbitalrechnungen für $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOH})_2$ als Modellverbindung stehen im Einklang mit dieser Vorstellung. Die Rechnungen ergeben insbesondere, dass zwar die energetisch günstigste Anordnung für ein isoliertes Molekül bei einem Ti–O–C-Winkel von 180° vorliegt, dass der Energiegewinn gegenüber anderen Ti–O–C-Winkeln jedoch gering ist (≤ 0.40 eV bei Ti–O–C 140°). Er ist offenbar so gering, dass die tatsächlich realisierte Geometrie einer Ti–O–C-Gruppierung weitgehend dadurch bestimmt wird, dass die Packung der Moleküle im Kristall einem Energieminimum entspricht – mit der Randbedingung, dass beide O-gebundenen Liganden zusammen vier Elektronen zur Bindung beisteuern.

Die kürzesten intermolekularen Abstände (zwischen Nicht-Wasserstoffatomen)

treten zwischen O(4) und zwei C-Atomen von Cyclopentadienylringen des Moleküls bei $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$ auf: O(4)···C(1) 3.19 und O(4)···O(6) 3.18 Å.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 Eine Zusammenstellung der relevanten Informationen findet sich in: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Ed., Organotitanium Compounds, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1984, part 3, S. 23–33.
- 2 K. Döppert, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1 (1980) 519.
- 3 K. Döppert, R. Sanchez-Delgado, H.-P. Klein und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 233 (1982) 205.
- 4 D.M. Hoffman, N.D. Chester und R.C. Fay, Organometallics, 2 (1983) 48.
- 5 N. Walker und D. Stuart, Acta Cryst., A, 39 (1983) 158.
- 6 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Cryst., A, 24 (1968) 321.
- 7 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 8 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 9 G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva und L.I. Vyshinskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 138 (1961) 1126; Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect., 136/141 (1961) 592.
- 10 D.R. Morris und B.W. Rockett, J. Organomet. Chem., 35 (1972) 179.
- 11 H.-P. Klein, K. Döppert und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 280 (1985) 203.