

Preliminary communication

UNERWARTETE BILDUNG UND STRUKTUR EINES NEUEN DREIKERNIGEN TITAN(IV)ORGANYL-KATIONS AUS DEM BISCYCLOPENTADIENYL-HEXAQUA-TITAN(IV)-KATION UND METHANOL

HÜSEYİN ASLAN, THOMAS SIELISCH und R. DIETER FISCHER *

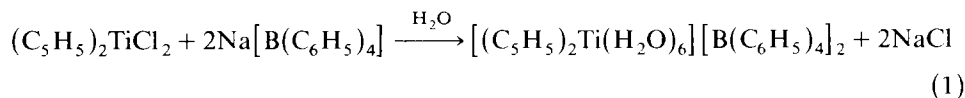
*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 D 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. August 1986)

Summary

The new salt $[(C_5H_5)_2Ti(H_2O)_6][B(C_6H_5)_4]$, undergoes a facile reaction with methanol with complete loss of water. According to its single crystal X-ray diffraction study, one product turns out to be the salt $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_2-OCH_3)_3(OCH_3)_3(\eta^5-C_5H_5)_3][B(C_6H_5)_4]$, in which the μ_3-O atom is located at the apex of a trigonal Ti_3O pyramid.

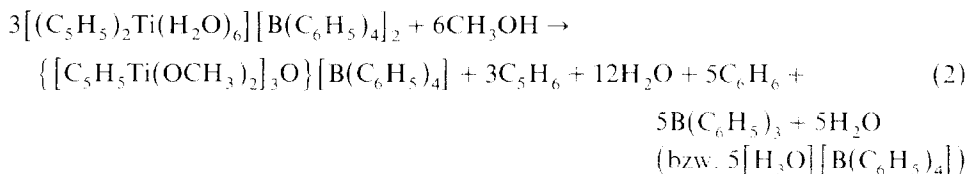
Das chemische Verhalten verschiedener Metallocendihalogenide $(C_5H_5)_2M(Hal)_2$ ($M = Ti, Zr$) im Beisein von Wasser ist seit mehr als 20 Jahren Gegenstand zunehmend gezielterer Untersuchungen [1]. Parallel zum Studium der Reaktivität des Salzes $[(C_5H_5)_3U(H_2O)_{12}][B(C_6H_5)_4]$ [2] interessierte uns auch die des bislang nicht beschriebenen Salzes $[(C_5H_5)_2Ti(H_2O)_6][B(C_6H_5)_4]_2$ (**1**) gegenüber verschiedenen Lewis-Basen [3]. Wir berichten hier zunächst über sein Verhalten gegenüber Methanol.



Das durch einfache Fällungsreaktion in H_2O gemäss Gl. 1 erhältliche Salz **1**, das auf Grund elementaranalytischer und 1H -NMR-spektroskopischer Befunde (vgl. Exper. Teil) am ehesten sechs, wohl nicht durchweg äquivalente, H_2O -Moleküle pro Ti^{IV} -Ion enthält, reagiert über Nacht bei $-30^\circ C$ mit CH_3OH zu einem orangegelben, völlig H_2O -freien Produkt. Aus der gesättigten Lösung wachsen deutlich unterscheidbare Kristalle von gelber und oranger Farbe heraus.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines wohlausgebildeten gelben Kristalls identifiziert das gelbe Produkt eindeutig als das Salz $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_2-OCH_3)_3(OCH_3)_3(\eta^5-C_5H_5)_3][B(C_6H_5)_4]$ (**2**), dessen dreikerniges, sauerstoff-zentriertes Ka-

tion (vgl. Fig. 1) mit dem kürzlich von Döppert und Thewalt durch alkalische $(C_5H_5)_2TiCl_2$ -Hydrolyse erhaltenen Kation $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_2-OH)_3(\mu_2-OOCH)_3(\eta^5-C_5H_5)_3]^+$ (**3** [4]) strukturverwandt ist. Im vorliegenden Fall erfolgt die Abspaltung je eines C_5H_5 -Liganden pro Ti^{IV} -Ion bereits in Abwesenheit einer starken Base (z.B. gemäss Gl. 2).



Das Vorliegen jeweils nur eines $B(C_6H_5)_4$ -Anions pro Kationkomplex (das allerdings nicht in enger Nachbarschaft des μ_3 -Oxoniumatoms liegt) bestätigt die im Fall von **3** nicht eindeutig belegbare Annahme einer positiven Ladung [4]. Während in **3** (sowie auch im homologen Zr-haltigen Kation **4**, in dem sämtliche μ_2-OOCH - durch $\mu_2-OOCC_6H_5$ -Gruppen ersetzt sind [5]) jedes Metallion als quasioctaedrisch koordiniert angesehen werden kann, kommt jeder $C_5H_5TiO_4$ -Einheit in **2** näherungsweise tetragonal pyramidale Konfiguration zu. Im Sinne der (gegenüber **3**) niedrigeren Koordinationszahl jedes Ti-Atoms in **2** sind sowohl die $Ti-C(Cp)$ als auch die $Ti-O(1)$ -Abstände in **2** signifikant kürzer als in **3** (Tab. 1). $Ti-C(Cp)$ und $Ti-\mu_3-O$ in **2** sind ebenfalls kürzer als in dem Gemischtvalenz-Cluster $Ti_6(\mu_3-O)_8(\eta^5-C_5H_5)_6$ (**5** [6], vgl. hierzu auch Ref. 9 in [6]), während der in **2** und **3** praktisch gleiche Abstand $Ti \cdots Ti$ deutlich länger ist als in **5**. Die $Ti-\mu_2-OR$ -Abstände in **2** ($R = CH_3$) und **3** ($R = H$) entsprechen einander gut. Die $Ti-O(1)-Ti$ -Winkel am zentralen Oxoniumatom von **2** liegen dem idealen Tetraederwinkel noch näher als in **3**.

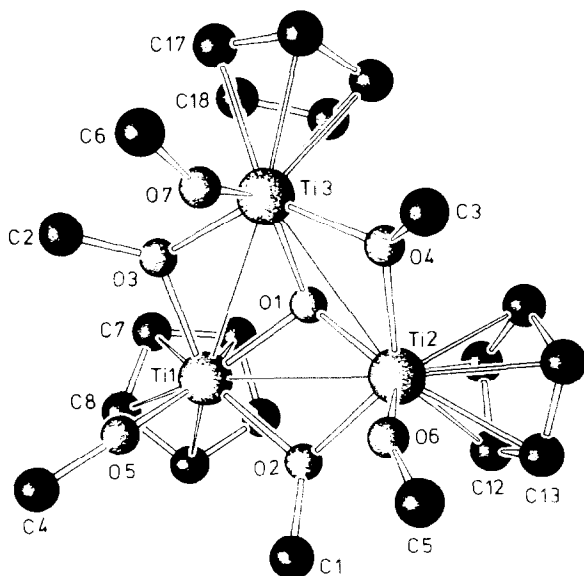


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung des $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_2-OCH_3)_3(OCH_3)_3(\eta^5-C_5H_5)_3]^+$ -Kations von **2**.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE ATOMABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) IM KATION VON **2**.

a–c: Zentrum der C(7)–C(11), C(12)–C(16) und C(17)–C(21) enthaltenden C₅-Ringe; d: Ti₃ = Zentrum der Ti₃-Ebene.

Ti(1)–Ti(2)	3.178(2)	$\overline{\text{Ti}(1)-\text{C}(\text{Cp})}$	2.366
Ti(1)–Ti(3)	3.178(2)	$\overline{\text{Ti}(2)-\text{C}(\text{Cp})}$	2.368
Ti(2)–Ti(3)	3.171(2)	$\overline{\text{Ti}(3)-\text{C}(\text{Cp})}$	2.372
Ti(1)–O(1)	1.965(5)	Ti(1)–Z(1) ^a	2.035(3)
Ti(2)–O(1)	1.929(5)	Ti(2)–Z(2) ^b	2.037(2)
Ti(3)–O(1)	1.944(5)	Ti(3)–Z(3) ^c	2.041(3)
Ti(1)–O(2)	2.036(6)	Ti(3)–O(1) ^d	0.652(5)
Ti(2)–O(2)	2.026(6)		
Ti(1)–O(3)	2.019(6)	Ti(1)–O(1)–Ti(2)	109.4(2)
Ti(3)–O(3)	2.003(6)	Ti(1)–O(1)–Ti(3)	108.7(2)
Ti(2)–O(4)	2.045(6)	Ti(2)–O(1)–Ti(3)	109.9(3)
Ti(3)–O(4)	2.026(6)	Ti(1)–O(2)–Ti(2)	103.0(2)
Ti(1)–O(5)	1.781(6)	Ti(1)–O(3)–Ti(3)	104.4(2)
Ti(2)–O(6)	1.779(5)	Ti(2)–O(4)–Ti(3)	102.3(2)
Ti(3)–O(7)	1.777(6)	Ti(1)–O(5)–C(4)	153.3(6)
		Ti(2)–O(6)–C(5)	156.9(7)
		Ti(3)–O(7)–C(6)	153.1(6)

Angesichts der relativen Unterkoordination der Ti-Atome sowie des Vorliegens auch endständiger OCH₃-Liganden in **2** erscheint es denkbar, dass dessen dreiker-nige Kationen in Lösung auch zu höheren Aggregaten zusammentreten können. Über anionische Vierkernsysteme mit μ_2 - und μ_3 -Sauerstoffbrücken ist soeben berichtet worden [7].

Experimentelles

Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ (**1**). 1.4 g (5.62 mMol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ werden unter N₂-Atmosphäre unter Rühren über einer G4-Fritte in 50 ml O₂-freiem H₂O aufgelöst. Zu der nach dem Filtrieren klaren, gelb-orangen Lösung wird eine Lösung von 3.85 g (11.25 mMol) NaB(C₆H₅)₄ getropft. Der dabei spontan ausfallende, dunkelgelbe Niederschlag wird von der Lösung getrennt und mit H₂O gründlich gewaschen. Trocknen am Ölpumpenvakuum führt zu einem dunkelgelben, nur schwach luftempfindlichen Pulver. Ausbeute: 3.64 g $\hat{=}$ 70%. Analysen: Gef. C, 74.96; H, 6.66; B, 2.39; O, 9.48 [10]. C₅₈H₆₂O₆B₂Ti ber.: C, 75.36; H, 6.71; B, 2.34; O, 10.39%. IR (Nujol): 3580 und 3500 (ν -OH); 1600 cm⁻¹ (δ -OH); ¹H-NMR: (a) CD₂Cl₂ (gelbe Lsg.), 7.33–7.55 (40 H, C₆H₅); 6.27–6.47 (10 H, C₅H₅); 1.15 ppm (12 H, H₂O) (b) CD₃CN (orange Lsg.), 6.90–7.01 (40 H, C₆H₅); 6.45–6.48 (10 H, C₅H₅); 2.12 ppm (12 H, H₂O).

Darstellung von $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OCH}_3)_3(\text{OCH}_3)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (**2**). 0.600 g (6.5 mMol) **1** werden in 20 ml CH₃OH gelöst. Über Nacht fällt bei –30°C aus der Lösung ein Gemisch aus gelb und orange gefärbten Kristallen aus, die sich nur gelegentlich mechanisch voneinander trennen lassen. Das IR-Spektrum des Kristallgemisches ist frei von ν -OH und δ -OH-Absorptionen. Das Produkt ist lichtempfindlich (Farbumschlag am Sonnenlicht über grün nach blau).

Strukturdaten von 2 [8]. Syntex-Vierkreisdiffraktometer P2₁ mit Graphitmonochromator (Mo-K_α-Strahlung); Kristalldimensionen: 1.0 × 0.3 × 0.1 mm. M_r =

860.4. Monoklin, $P2_1/c$; a 12.987(8), b 19.204(8), c 18.301(7) Å; β 106.58(4)°; V 4374(4) Å³; $Z = 4$, D_x 1.31 gcm⁻³. 5931 symmetrieunabhängige ($4.5 < 2\theta < 45^\circ$), 2990 signifikante Reflexe mit $|F_0| > 4\sigma(F_0)$. Datenreduktion und Verfeinerung mit den Programmen SHELX und PARST 7 [9]. Wegen Fehlordnung der C₅H₅-Ringe Fixierung der C-Atome in idealer Geometrie (C–C 1.42 Å). Keine Absorptionskorrektur; abschliessender R -Wert: 0.065; $R_w = 0.060$.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 (a) Vgl. E. Samuel, Bull. Soc. Chim. France, 11 (1966) 3548 und weiter dort angegeb. Lit.; (b) K. Döppert, J. Organomet. Chem., 178 (1979) C4; (c) vgl. auch die Fussn. auf S. 42 von Ref. 4.
- 2 (a) Vgl. K. Yünlü, H. Aslan und R.D. Fischer, XXIII. ICCG, Boulder, Colorado (U.S.A.), 29.07.–03.08.1984, Abstract Nr. ZHü 55-3; (b) K. Yünlü, Dissertation, Universität Hamburg, 1983, S. 33 ff.
- 3 An anderer Stelle soll über die Reaktion von **1** mit Nitrilen, Isonitrilen, Aminen und Ketonen berichtet werden; H. Aslan und R.D. Fischer, noch unveröffentlicht.
- 4 K. Döppert und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 301 (1986) 41.
- 5 U. Thewalt, K. Döppert und W. Lässer, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 303.
- 6 J.C. Huffman, J.G. Stone, W.C. Krusell und K.G. Caulton, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 5829.
- 7 N.M. Rutherford und R.A. Andersen, 192nd ACS National Meeting Anaheim, Calif., U.S.A., 07–12. Sept. 1986, Abstr. INOR 111.
- 8 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52110, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 M. Nardelli, PARST 7: Programs for Crystallographic Calculations, Parma 1981.
- 10 Eigener Heraeus-Elementaranalysator CHNO-rapid.

Anmerkung bei der Korrektur: Das Kation von **2** dürfte mit dem des auf anderem Wege erhaltenen und praktisch nur elementaranalytisch charakterisierten (C, H, Cl) Salzes $[(C_5H_5)_3Ti_3(OCH_3)_6O]ClO_4^+$ identisch sein. Vgl. D.A. White, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 691.