

Preliminary communication

TETRAKIS[μ -TEREPHTHALATO-DI- η^5 -CYCLOPENTADIENYLTITAN(IV)], EIN TITANORGANISCHER MAKROZYKLUS

ULF THEWALT*, KARL DÖPPERT, TONY DEBAERDEMAEKER,

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

GABRIEL GERMAIN und VASSILIS NASTOPOULOS

*Unite de Chimie Physique Moléculaire et de Cristallographie, Université de Louvain,
 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique)*

(Eingegangen den 12. Februar 1987)

Summary

Reaction of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ with sodium terephthalate in aqueous solution gives the tetrameric terephthalato complex $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOCOC}_6\text{H}_4\text{OCO}]_4$ in excellent yields. The product contains a 36-membered folded ring.

Obwohl ausführliche quantitative Untersuchungen nahelegen, dass Titanocen-dichlorid in wässrigem Milieu eine recht instabile Verbindung ist [1], lassen sich Umsetzungen des Cp_2TiCl_2 in Wasser durchführen, ohne dass die $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Gruppe zerstört wird. Wasser hat sich sogar als hervorragendes Reaktionsmedium erwiesen, beispielsweise bei der Darstellung von Di- π -cyclopentadienyltitan(IV)-carboxylato-komplexen [2,3,4]. So entsteht aus Cp_2TiCl_2 und Natriumfumarat der zweikernige Ringkomplex Bis(μ -fumarato)bis[di- π -cyclopentadienyltitan(IV)] [4]. Wir berichten hier über den überraschend leicht zugänglichen Terephthalato-Komplex $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOCOC}_6\text{H}_4\text{OCO}]_4$ (A). Aus sterischen Gründen war zu erwarten, dass A sicher nicht als zyklischer Zweikernkomplex vorliegt. Eine Röntgenstrukturbestimmung ergab nun, dass tatsächlich eine Vierkernstruktur realisiert ist. Durch dieses Ergebnis werden Berichte Carraher's widerlegt, dass die Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Natriumterephthalat zu einem makromolekularen faserbildenden "Polyester" führt [5,6,7].

Der Fig. 1 kann man entnehmen, dass das 36-gliedrige Ringsystem von A derart verdrillt ist, dass die Projektion des Moleküls als eine "8" erscheint. Die nicht-kristallographische Punktsymmetrie des Gebildes ist 222. Das Ausmass der Verdrillung ist offenbar dadurch bestimmt, dass die beiden in der Mitte der Figur liegenden Phenylringe sich fast bis auf den für parallel gepackte aromatische Systeme üblichen Van der Waals-Abstand von ca. 3.7 Å genähert haben (Winkel zwischen den besten Ebenen der C_6 -Ringe: 3.7°; Abstand zwischen den Ringzentren: 3.86 Å. Die

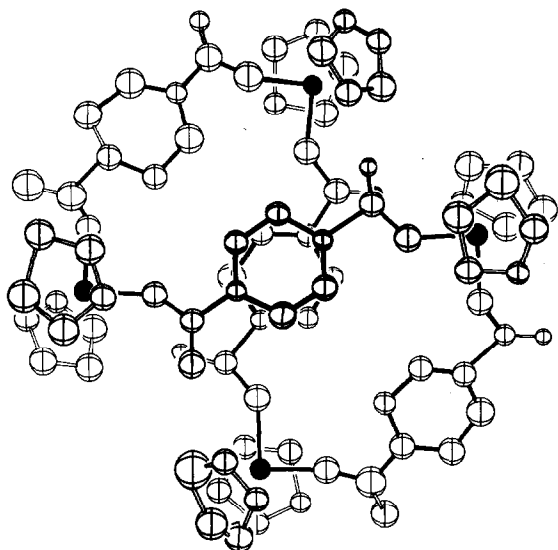


Fig. 1. Projektion eines $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOCOC}_6\text{H}_4\text{OCO}]_4$ -Moleküls annähernd entlang dem Vektor, der die Zentren der beiden parallel gepackten C_6 -Ringe verbindet. ● = Ti.

Geometrie der einzelnen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Fragmente entspricht (im Rahmen der erreichten Genauigkeit) den Erwartungen (Ti–O 1.94 ± 0.04 Å; O–Ti–O $90.5 \pm 1.4^\circ$; Ti–Z 2.06 ± 0.02 Å; Z–Ti–Z $131.9 \pm 1.2^\circ$ (Winkel jeweils Mittelwerte; Z = Zentrum eines C_5 -Ringes).

Experimentelles

Darstellung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOCOC}_6\text{H}_4\text{OCO}]_4$ (A). 249 mg Titanocendichlorid (1 mmol) werden in 25 ml Wasser bei 80°C gelöst. Zur filtrierten, auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung wird unter Rühren eine Lösung von 210 mg Dinatriumterephthalat (1 mmol) in 30 ml Wasser gegeben, wobei momentan ein schwerlöslicher, gelber Niederschlag ausfällt, der sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als reiner 1/1 Titanocenterephthalatkomplex erweist. Die in CHCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur empfindliche Substanz zersetzt sich beim Versuch, sie umzukristallisieren. Deshalb wurde die Elementaranalyse ohne weitere Reinigung durchgeführt. Ausbeute: 300 mg, 87%. Analyse: Gef.: C, 61.60; H, 4.13. $\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{O}_{16}\text{Ti}_4$ (1368.76) ber.: C, 63.18; H, 4.12%. A zersetzt sich oberhalb 160°C unter Verfärbung. Im IR-Spektrum (KBr) tritt die C=O-Valenzschwingungsbande bei 1620 cm^{-1} auf. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 -Lösung, TMS; δ -Werte in ppm): 6.72 (C_5H_5), 8.03 (C_6H_4). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 -Lösung, TMS; δ -Werte in ppm): 118.8 (C_5H_5), 171.7 (C=O), 136.7 (C(1), C(4)), 129.9 (C(2), C(3), C(5), C(6)).

Zur Darstellung von Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse wurde folgende Methode angewandt: 249 mg Titanocendichlorid (1 mmol) in 50 ml Chloroform gelöst, wurden mit 220 mg Dinatriumterephthalat in 5 ml Wasser etwa 15 min heftig gerührt. Nach Abtrennung der Wasserphase wurde ohne Trocknung die Chloroformlösung filtriert, mit 60 ml Benzol-Ether 1/1 versetzt und im Kühlschrank aufbewahrt. Innerhalb einiger Stunden schieden sich dunkelgelbe, lattenförmige

Kristalle von A ab. Die Kristalle waren stets von vielen Rissen senkrecht zu ihrer Längsachse durchzogen. An der Luft werden sie trüb, wahrscheinlich weil eingebaute Kristalllösungsmittelmoleküle abgegeben werden.

Röntgenkristallographie von A. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur auf einem Philips-PW1100-Vierkreisdiffraktometer mit Mo K_{α} -Strahlung (λ 0.71069 Å). Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; a 17.072(6), b 34.324(14), c 15.077(7) Å; β 96.12(5)°; $Z = 4$. Der verwendete Kristall mit den Abmessungen 0.11, 0.23, 0.28 mm war zusammen mit Mutterlauge in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -scan-Methode; $4^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$; 6051 unabhängige Reflexe erfasst. Zu den weiteren Rechnungen die 2226 Reflexe mit $I > \sigma(I)$ benutzt. Dem besten Lösungsvorschlag, den das MULTAN86-Programm [8] lieferte, liess sich ein Fragment der Struktur entnehmen. Das Fragment konnte dann in einer Reihe von Schritten mittels der Programme DIRDIF [9] und SHELXS-86 [10] zum vollständigen Molekül ergänzt werden. Differenz-Fourier-Synthesen zeigten, dass zwischen den vierkernigen Molekülen in vier Bezirken erhöhte Restelektronendichte auftritt, ohne dass sich allerdings die offenbar eingebauten, aber in hohem Masse fehlgeordneten Kristalllösungsmittelmoleküle identifizieren liessen. In Frage kommen Wasser, Benzol, Ether und Chloroform! Versuchsweise haben wir die neun stärksten Elektronendichtemaxima als O-Atome gedeutet und in die Verfeinerungen einbezogen. Die relativ hohen R -Indizes ($R = 0.167$ und $R_w(F) = 0.175$ [11]) nach der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren sowie die weiterhin vorhandenen, nicht gedeuteten diffusen Elektronendichtebezirke entsprechen der genannten Fehlordnung. Dass Lösungsmittelmoleküle eingebaut sind, folgt auch daraus, dass die berechnete Dichte für den lösungsmittelfreien Vierkernkomplex den ungewöhnlich niedrigen Wert von 1.035 g cm^{-3} aufwies. Selbst mit vier Ethermolekülen pro Vierkernmolekül ergibt sich nur eine berechnete Dichte von 1.259 g cm^{-3} .

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

Literatur

- 1 J.H. Toney und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 947.
- 2 K. Döppert, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 205.
- 3 K. Döppert, R. Sanchez-Delgado, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 205.
- 4 H.-P. Klein, K. Döppert und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 203.
- 5 C.E. Carraher, *J. Polymer Sci. A-1*, 9 (1971) 3661.
- 6 C.E. Carraher, *Chem. Technol.*, 2 (1972) 741.
- 7 C.E. Carraher, *Am. Chem. Soc. Organ. Coatings and Plastics Preprints*, 31 (1972) 338.
- 8 MULTAN86, Computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, 1986. T. Debaerdemaeker, G. Germain, S.E. Hull, M. Irwin, P. Main, C. Tate, and M.M. Woolfson.
- 9 DIRDIF, 1985, P.T. Beurskens, University of Nijmegen, Niederlande.
- 10 SHELXS-86, G.M. Sheldrick, *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985.
- 11 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52301, angefordert werden.