

Journal of Organometallic Chemistry, 382 (1990) 109–119
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20129

1-Camphenylverbindungen des Titaniums, Zirconiums und Hafniums *

Detlef Schenke und Karl-Heinz Thiele *

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, Otto-Nuschke-Str.,
 DDR-4200 Merseburg (D.D.R.)*

(Eingegangen den 18. Mai 1989)

Abstract

Compounds of the type (1-camphe)₄M (M = Ti (II), Zr (III), Hf (IV); 1-camphe = 1-camphenyl = 2-methyliden-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptyl) were synthesized from the metal tetrahalides and 1-camphenyllithium. In a similar manner (C₅H₅)₂M(1-camphe)Cl (M = Ti (V), Zr (VI)) and (C₅H₅)₂M(1-camphe)₂ (M = Ti (VII), Zr (VIII)) could be obtained. Furthermore, C₅H₅Ti(1-camphe)₃ (IX) was prepared from VII and 1-camphenyllithium at a temperature of –90 °C.

All compounds were characterized by elemental analysis, MS, IR, ¹H and ¹³C NMR spectra and by polarographic measurements. In no case an interaction could be proved between the exocyclic double bond and the metal atom. Compounds V–VIII are mixtures of stereoisomers.

Zusammenfassung

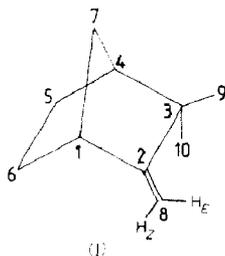
Verbindungen des Typs (1-Camphe)₄M (M = Ti (II), Zr (III), Hf (IV); 1-Camphe = 1-Camphenyl = 2-Methyliden-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptyl) wurden durch Umsetzung der betreffenden Metall(IV)-halogenide mit 1-Camphenyllithium synthetisiert. Auf gleichartige Weise wurden die Verbindungen (C₅H₅)₂M(1-Camphe)Cl (M = Ti (V), Zr (VI)) und (C₅H₅)₂M(1-Camphe)₂ (M = Ti (VII), Zr (VIII)) gewonnen. Weiterhin konnte C₅H₅Ti(1-Camphe)₃ (IX) durch Umsetzung von VII mit 1-Camphenyllithium bei einer Temperatur von –90 °C erhalten werden.

Alle Verbindungen wurden elementaranalytisch, durch ihre MS-, IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie durch polarographische Messungen charakterisiert. Dabei konnte in keinem Fall eine Wechselwirkung zwischen der exocyclischen Doppelbindung und dem Metallatom nachgewiesen werden. Bei V–VIII handelt es sich um Gemische von Stereoisomeren.

* Herrn Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet.

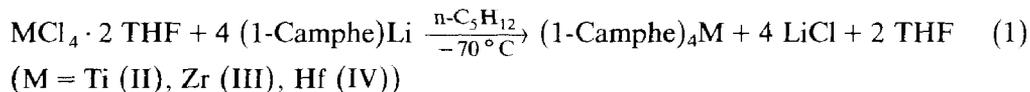
Einleitung

1-Norbornylübergangsmetallverbindungen $(1\text{-Nor})_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ti}-\text{Co}, \text{Zr}, \text{Hf}$) wurden 1972 erstmals beschrieben [1,2] und in den folgenden Jahren eingehend untersucht [3,4]. Für die Bildung und Stabilität dieser Verbindungen mit ihren sperrigen und eliminationsstabilen Organylresten sind offensichtlich sterische Effekte von entscheidender Bedeutung. So ist das Tetrakis(2,3,3-trimethyl-1-norbornyl)chrom darstellbar, während mit der 2,2,3-Trimethyl-1-norbornyl-Gruppe nur das R_3Cr -Derivat erhältlich ist [2]. Als weitere homoleptische Tetrakis(1-norbornyl)-Verbindungen wurden kürzlich anionische Komplexe des Typs $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{M}(1\text{-Nor})_4]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}$ [5], Co [6]) und das Cobaltocenium-Salz $[\text{Co}(1\text{-Nor})_4][\text{BF}_4]$ [6] aufgefunden. In diesem Zusammenhang waren nähere Kenntnisse über 1-Camphenylübergangsmetallverbindungen von Interesse, da der 1-Camphenylrest (siehe I) ein noch sperrigeres bicyclisches Ringsystem darstellt, das ausserdem ein Allylsystem enthält. Erste Angaben über Verbindungen des Typs $(1\text{-Camphe})_4\text{M}$ liegen bereits seit längerer Zeit vor [7]. Offensichtlich wurde aber bisher nur das $(1\text{-Camphe})_4\text{Cr}$ in reiner Form isoliert und näher beschrieben [8,9].



Ergebnisse und Diskussion

Tetrakis(1-camphenyl)titanium, -zirconium and -hafnium lassen sich durch Umsetzung der betreffenden Metall(IV)-halogenid-tetrahydrofuran-Addukte mit 1-Camphenyllithium in *n*-Pentan als Lösungsmittel gewinnen (Gl. 1). Dabei ist eine Temperatur von mindestens -70°C einzuhalten; bei höherer Temperatur lassen sich Reduktionsprozesse als Konkurrenzreaktionen nicht vermeiden, erkennbar an der Bildung schwarzer (Ti) bzw. brauner (Zr, Hf) Produkte. Verwendet man die Metall(IV)-halogenide selbst als Ausgangsstoffe, so entstehen fast ausschliesslich undefinierte Reduktionsprodukte.



Wesentliche Eigenschaften von II–IV sind Tab. 1 zu entnehmen. Danach handelt es sich um thermisch stabile Verbindungen, die erst oberhalb einer Temperatur von 120°C zerfallen. Bei kurzfristiger Einwirkung von Luftsauerstoff und protischen Solventien wird II nicht verändert, während III und IV spontan oxydiert bzw. protolytisch gespalten werden. Im Massenspektrum von II wurde der Molekülpeak nicht beobachtet. Man erkennt jedoch ausgeprägte Peaks der Fragmentionen $\text{M}-\text{R}^{1+}$ und $\text{M}-2\text{R}^{1+}$. Die Lage der $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ -Banden in den IR-Spektren spricht für

Tabelle 1

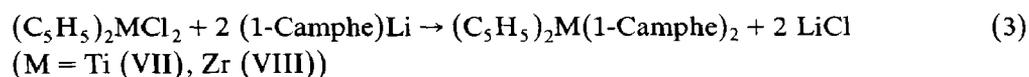
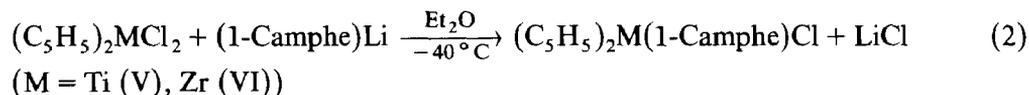
Eigenschaften von 1-Camphenylverbindungen des Titaniums, Zirconiums und Hafniiums

Verbindung	Farbe	Zerfallstemperatur (°C)	IR-Banden (cm ⁻¹)		MS
			ν_{as} (C=C)	ν_{as} (M-C)	
II	gelb	120–130	1648	530	R ₃ Ti ¹⁺ , R ₂ Ti ¹⁺ , CpTi ¹⁺ , R ₂ ¹⁺
III	beige	125–130	1665	510	
IV	beige	135–140			
V	weinrot	170 (Fp. 159)	1622	546	
			1630		
VI	zitronengelb	160	1634	535	
			1642		
VII	ziegelrot	150	1620	550	Cp ₂ TiR ¹⁺ , Cp ₂ Ti ¹⁺ , CpTi ¹⁺
			1629		
VIII	hellgelb	163–165	1635	537	
			1645		
IX	orange	175–183 (Fp. 135)	1665	508	CpTiR ₂ ¹⁺ , CpTiR ¹⁺ , R ₂ ¹⁺

lokalisierte π -Elektronen in den exocyclischen Doppelbindungen, wonach II–IV als Verbindungen mit η^1 -gebundenen Allylsystemen angesehen werden können.

Bei der Bestimmung des Halbstufenpotentials von II in Tetrahydrofuran wurde ein Wert von $E_{1/2} = -1.32$ V für die reversibel verlaufende Reduktion gemessen. II ist damit wesentlich leichter reduzierbar als (1-Nor)₄Ti ($E_{1/2} = -1.90$ V [4]). Dies ist in Übereinstimmung mit der im Vergleich zum 1-Norbornylsystem [10] deutlich geringeren σ -Donorwirkung bzw. höheren Carbanionenaktivität des 1-Camphenylrestes. III wird bis zu einem Potential von -2.3 V nicht reduziert.

Entsprechend der Bildung von II–IV reagieren auch Titanocen- und Zirconocendichlorid mit 1-Camphenyllithium. Dabei finden Reduktionsreaktionen nur in geringem Masse statt. Wählt man Diethylether als Reaktionsmedium, so werden bei einem Molverhältnis der Reaktionspartner von 1/1 Dicyclopentadienylmetall-(1-camphenyl)chloride (Gl. 2) und bei einem Molverhältnis von 1/2 Dicyclopentadienylmetall-bis(1-camphenyle) (Gl. 3) gebildet. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird dagegen unabhängig vom Angebot an 1-Camphenyllithium stets nur ein Cl-Atom gegen den 1-Camphenylrest ausgetauscht.

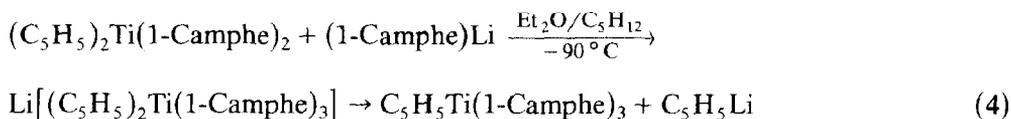


Die in Form roter bzw. gelber Kristalle isolierten Verbindungen V–VIII sind thermisch sehr stabil (s. Tab. 1) und werden durch Luftsauerstoff und protische Agentien nicht sichtbar angegriffen. VII ist allerdings lichtempfindlich und färbt sich am Tageslicht allmählich dunkel. Während sich V und VI sowohl in Kohlenwasserstoffen als auch in Alkoholen und Aceton gut lösen, trifft dies bei VII und VIII nur für unpolare Lösungsmittel zu. Im Gegensatz zu anderen Verbindungen des Typs Cp₂M(R)Cl bzw. Cp₂MR₂ (M = Ti, Zr) [11] oder auch von (1-Nor)₄Zr [12] reagieren V und VI, gelöst in Benzol, nicht mit Kohlenmonoxid ($p_{CO} = 0.1$

MPa; 25°C). Auffallend ist bei V–VIII das Auftreten von jeweils zwei $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ -Banden in den IR-Spektren bei gleichzeitiger Verschiebung der Bandenlagen nach kleineren Wellenzahlen.

Bei polarographischen Messungen in Tetrahydrofuran erwiesen sich V und VII als reversibel reduzierbar. Die Halbstufenpotentiale betragen für V -0.91 und für VII -1.39 V. Vergleicht man mit dem bekannten Wert des $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ von -0.75 V [13], so wird das bereits anderweitig beobachtete Absinken der Elektronenaffinität des a_1 -Molekülorbitals in der Reihenfolge $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2 > (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{R})\text{Cl} > (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MR}_2$ [14] bestätigt.

Besonderheiten hinsichtlich der Synthese gibt es beim Cyclopentadienyltitantris(1-camphenyl), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{1-Camph})_3$ (IX). Diese erfolgte in Anlehnung an die Gewinnung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{1-Nor})_3$ [15] in einem Diethylether/n-Pentan-Gemisch durch Behandlung von V mit der äquimolaren Menge an 1-Camphenyllithium. Während im Temperaturbereich von 20 bis -70°C keine sichtbare Reaktion erfolgt, setzt diese bei weiterer Abkühlung ein, erkennbar an einem Farbwechsel des Gefäßinhaltes von Rot nach Gelb. Die optimale Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei -90°C . Es bildet sich offensichtlich zunächst ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{1-Campe})_3]$, der rasch unter Abspaltung von Cyclopentadienyllithium in IX übergeht (Gl. 4). Letzteres wurde als orangefarbener, kristalliner Feststoff isoliert, der durch Luftsauerstoff und Wasser nicht angegriffen wird und in Alkoholen gut löslich ist.



Im Massenspektrum von IX tritt kein Molekülionpeak auf. Neben den Fragmentionenpeaks $M - \text{R}^{1+}$ und $M - 2\text{R}^{1+}$ beobachtet man wie bei II einen Peak für das Fragmention R_2^{1+} . Im IR-Spektrum liegt die $\nu_{as}(\text{M}-\text{C})$ -Bande bei 508 cm^{-1} ; diese ist damit gegenüber der Lage in den Spektren von II, V und VII deutlich langwellig verschoben, während die $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei 1665 cm^{-1} und damit bei merklich höheren Wellenzahlen auftritt.

Tabelle 2

$^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen der Methyliden- und Cyclopentadienylprotonen der Verbindungen II–IX und von Vergleichssubstanzen in ppm (δ -Skala; C_6D_6 ; 30°C)

Verbindung	$\text{H}_Z(8)$	$\text{H}_E(8)$	C_5H_5
II	5.47 (4) ^a	4.74 (4)	
III	5.32 (4)	4.68 (4)	
IV	5.30 (4)	4.62 (4)	
V	4.26 (1)	3.35 (1)	5.98 (5); 5.86 (5)
VI	4.44 (1)	3.79 (1)	5.96 (5); 5.86 (5)
VII	4.35 (2)	3.54 (1); 3.48 (1)	6.08 (5); 5.99 (10); 5.90 (5)
VIII	4.47 (2)	3.97 (1); 3.92 (1)	6.01 (5); 5.93 (10); 5.84 (5)
IX	4.77 (3)	4.54 (1.5); 4.51 (1.0); 4.45 (0.5)	6.42 (5)
1-CampeCl	5.28 (1)	4.60 (1)	
Camphen	4.69 (1)	4.46 (1)	

^a In Klammern Intensitätsangaben.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) ist ersichtlich, dass die Signale der Methylenprotonen von II–IV mit abnehmender Elektronegativität der Metallatome nach hohem Feld verschoben werden. Ein gegenläufiger Effekt zeigt sich jedoch beim Vergleich der Titanocenverbindungen V und VII mit den entsprechenden Zirconocenderivaten VI und VIII. Bei Substitution von Camphenyl- gegen Cyclopentadienylgruppen gibt sich die zunehmende Elektronendichteübertragung auf die Metallatome in einer Hochfeldverschiebung der H(8)-Signale zu erkennen, was besonders deutlich ein Vergleich der Titanverbindungen II, IX und VII erkennen lässt. Auffallend ist das bei recht tiefem Feld liegende Signal der C_5H_5 -Protonen von IX; bei den Cyclopentadienylverbindungen V–VIII treten dagegen nur geringe Differenzen bei den C_5H_5 -Signalen auf. Während bisher bei der Substitution eines Organylrestes in Verbindungen des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MR}_2$ durch ein Halogenatom eine deutliche Entschirmung der C_5H_5 - und auch von Methylenprotonen beobachtet wurde [16–18], liegen die C_5H_5 - und H(8)-Signale von V und VI bei etwas höherem Feld als diejenigen der $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(1\text{-Camphe})_2$ -Derivate VII und VIII.

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 3) erscheinen bei II–IV die Signale der C(1)-Atome bei ausserordentlich tiefem Feld, wobei das Signal des $(1\text{-Camphe})_4\text{Zr}$ den niedrigsten Verschiebungswert aufweist. Entsprechende Beobachtungen hinsichtlich der Signale metallgebundener C-Atome in R_4M - und Metallocenverbindungen ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) wurden bereits früher mitgeteilt (Fig. 1). Charakteristisch scheint für II–IV eine im Vergleich zum Camphen deutliche Tieffeldverschiebung der C(7)-Signale zu sein. Im Fall der Titanverbindungen bewirkt eine Substitution von Camphenyl- durch Cyclopentadienylgruppen eine Hochfeldverschiebung der C(1)-Signale. Die Einführung von Cl-Atomen hat einen gegenläufigen Effekt. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -chemischen Verschiebungen der Signale der exocyclischen C(8)-Atome unterscheiden sich bei II–IX nur unwesentlich, was auf identische Bindungsverhältnisse schliessen lässt.

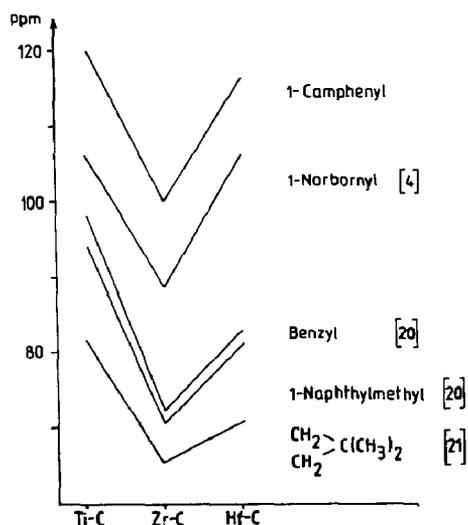


Fig. 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -chemische Verschiebungen der metallgebundenen Kohlenstoffatome in R_4M -Derivaten ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$).

Tabelle 3

 ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Verbindungen II–IX in ppm (δ -Skala; C_6D_6 ; 30°C)

Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C_5H_5
II	120.1	171.4	41.3	48.0	26.4	33.0	45.4	102.9 (156)	29.4	27.0	
III	100.3	170.3	39.1	49.5	26.0	32.7	45.2	101.9 (153; 154)	29.1	26.3	
IV	116.9	171.1	38.9	49.9	26.1	32.9	46.0	101.9 (153; 155)	29.2	26.6	
V	99.7	177.2	45.0	53.3	26.7	42.6	47.5	100.7 (155)	30.0	27.0	117.4; 116.2 ^b (175)
VI	82.0	177.0	44.2	49.6	26.4 ^c	38.9	49.3	100.7	29.9	26.4 ^c	114.0; 113.0 ^b
VII	88.8	177.3	44.8	47.4	26.4 ^c	38.3	46.4	100.9	29.8	26.4 ^c	114.3; 113.7; 112.5 (173)
VIII	88.3	177.1	44.5	49.2 ^c	26.2 ^c	37.2	46.0	100.5	29.6	26.2 ^c	111.3; 110.7; 109.7 (172)
	76.5	176.8	44.6	49.2 ^c	26.2 ^c	37.1	49.2 ^c	100.8	29.6	26.2 ^c	
	76.0	176.6	44.4			36.4		100.6 (157)	29.5		
IX	107.8	165.6	41.8	48.4	25.9 ^c	37.5	47.1	99.6 (154)	29.5	25.9 ^c	116.8 (184)
Camphen [19]	47.0	165.8	41.3	48.3	23.9	28.9	37.4	99.3 (153; 155)	29.4	25.9	

^a In Klammern $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ in Hz. ^b THF- d_6 . ^c Breites nicht aufgelöstes Signal.

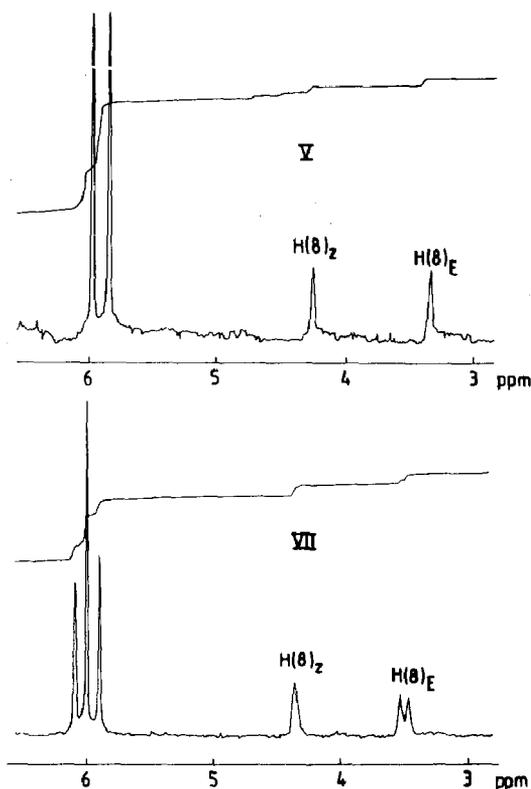
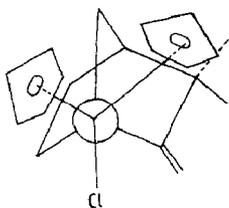


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-Camphe})\text{Cl}$ (V) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(1\text{-Camphe})_2$ (VII) im Bereich von 3–6.5 ppm (C_6D_6 ; 25°C ; 90 MHz).

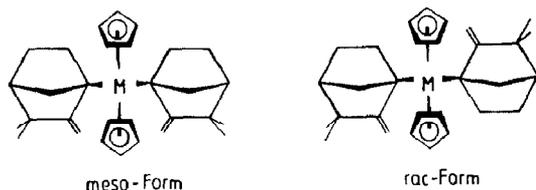
Als Ausgangsstoff für die Synthese der Camphenylverbindungen diene racemisches Camphenylchlorid, hergestellt aus *d,l*-Campher. II–IX sind demnach als Gemische von Stereoisomeren zu betrachten. Bei II–IV kommt hinzu, dass ähnlich wie beim $(1\text{-Camphe})_4\text{Cr}$ [9] tetraedrisch gebaute Moleküle vorliegen, in denen die freie Drehbarkeit der Camphenylgruppen um die $\text{M-C}(1)$ -Bindungen behindert ist. In den IR-Spektren ist jedoch bei keiner der Camphenylverbindungen eine Aufhebung der Entartung der $\nu_{as}(\text{C-M-C})$ - und $\nu_{as}(\text{C=C})$ -Schwingungen entsprechend der Anzahl der metallgebundenen grossvolumigen und chiralen Camphenylgruppen zu beobachten. Die Resonanzen der C-Atome der $2^4\text{-}2$ Diastereomeren in den R_4M -Verbindungen weisen ebenfalls nur sehr geringfügige Unterschiede auf, die keine nähere Identifizierung erlauben.

In V und VI ist jeweils nur ein chiraler 1-Camphenylrest enthalten. Bei beiden Verbindungen handelt es sich demnach um ein Gemisch von Enantiomeren. Die H(8)-Protonen weisen somit in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Fig. 2) die gleichen chemischen Verschiebungen auf. Das Auftreten von zwei C_5H_5 -Signalen dürfte auf eine eingeschränkte Drehbarkeit des Camphenylrestes zurückzuführen sein. Damit befinden sich die beiden C_5H_5 -Ringe in unterschiedlicher chemischer Umgebung und sind nicht mehr äquivalent, was durch die Newman-Projektion eines denkbaren Konformeren angezeigt wird. Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei anderen Verbindungen des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{R})\text{Cl}$ beobachtet, in denen ein grossvolumiger Ligand R über ein asymmetrisches C-Atom an das Metallatom gebunden ist

[14,22,23]. Versuche zum Nachweis einer Konformationsumwandlung durch ^1H -NMR-Messungen bis zu einer Temperatur von 75°C blieben ohne Erfolg.



Die ^1H -NMR-Spektren von VII (Fig. 2) und VIII zeigen ebenso wie die ^{13}C -NMR-Spektren nebeneinander vorliegende Diastereomere an. Entsprechend den Intensitätsverhältnissen kann jeweils das mittlere der drei C_5H_5 -Signale in den Spektren (Tab. 3) der racemischen Form der Verbindungen zugeordnet werden. Die zwei kleineren Signale widerspiegeln die diastereotope Umgebung der zwei C_5H_5 -Ringe in der *meso*-Form. Die freie Drehbarkeit der Camphenylreste sollte durch die Anwesenheit von zwei der sperrigen Reste noch stärker behindert sein als in V und VI. Daher findet man in den ^{13}C -NMR-Spektren zwei fast vollständige Signalsätze für die C-Atome der Camphenylliganden, d. h. je einen für die *meso*- und die racemische Form. In den ^1H -NMR-Spektren beider Verbindungen erscheint das $\text{H}(8)_E$ -Signal als Dublett, während das $\text{H}(8)_Z$ -Signal lediglich verbreitert ist. Offensichtlich erfolgt aufgrund der Geometrie beider Komplexe eine stärkere diastereomere Beeinflussung der $\text{H}(8)_E$ -Protonen.



Im Fall des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{1-Camphe})_3$ (IX) findet man im bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum nur einen Signalsatz, obwohl Signale für 2^3-2 Diastereomere zu erwarten waren. Das Auftreten von drei Resonanzen für das $\text{H}(8)_E$ -Proton mit einem Intensitätsverhältnis von 3/2/1 (Tab. 2) im ^1H -NMR-Spektrum kann jedoch als ein Hinweis auf Diastereomere gewertet werden. Bei temperaturabhängigen ^1H -NMR-Messungen im Bereich von 20 bis -80°C erfolgt bei tiefer Temperatur eine Aufspaltung des C_5H_5 -Signals in 2 Signale bei 6.36 und 6.23 ppm.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in den beschriebenen Verbindungen nur $\sigma(\eta^1)$ -gebundene 1-Camphenylsysteme vorliegen, deren Bindungsverhältnisse denen in den entsprechenden 1-Norbonylkomplexen weitgehend vergleichbar sind. Zur Klärung der stereochemischen Verhältnisse sind weiterführende Untersuchungen erforderlich.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter Luftausschluss in Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Ketyltrocknung unterworfen bzw. mit Diethylaluminiumbutoxid behandelt und jeweils vor der Verwendung frisch destilliert.

Die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit einem Gerät des Typs HX 90 der Firma Bruker bei Frequenzen von 90 bzw. 22.635 MHz. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs JMS (01) SG-2 (JEOL) bei einer Elektronenstossenergie von 70 eV und die IR-Spektren mit Spektralphotometern der Typen UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena und SP 200 der Firma Unicam aufgenommen. Die polarographischen Messungen erfolgten mit einem Polarographen des Typs GWP 673 unter Verwendung von $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Leitsalz und einer Ag/Ag^+ -Bezugselektrode.

Die Herstellung der Ausgangsstoffe erfolgte gemäss Literaturangaben: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{-TiCl}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ [24]; 1-Camphenylchlorid (aus *d,l*-Campher und PCl_5) [25]; 1-Camphenyllithium [26].

Darstellung von (1-Camphe)₄Ti (II)

Eine Suspension von 11.7 g 1-Camphenyllithium in n-Pentan wird bei einer Temperatur von -70°C mit 6.87 g $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ versetzt und unter Rühren innerhalb von 2 h auf etwa -50°C erwärmt, wobei sich die Reaktionsmischung rotbraun färbt. Man erwärmt innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur, lässt das Gemisch 5 Tage lang stehen, gibt zu der nunmehr schwarzbraune Lösung 40 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, schüttelt kräftig, wobei sich die Lösung gelb färbt und filtriert ungelöste Bestandteile des Reaktionsgemisches ab. Das Filtrat wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und auf eine Temperatur von -70°C abgekühlt. Dabei scheidet sich II in Form gelber Kristalle aus, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 1.58 g (13%). (Gef.: Ti, 8.01; $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Ti}$ ber.: Ti, 8.13%).

IR (Nujol): 430vw, 460vw, 491vw, 530w, 595w, 650m, 665m, 770w, 810vw, 840vw, 865w, 885m, 895m, 910w, 925vw, 955w, 975vw, 1015vw, 1030vw, 1085m, 1110m, 1130m, 1140m, 1160m, 1185m, 1215m, 1245w, 1268m, 1303w, 1648s, 1660w cm^{-1} .

Darstellung von (1-Camphe)₄Zr (III) und (1-Camphe)₄Hf (IV)

Eine Suspension von 5.8 g 1-Camphenyllithium in n-Pentan wird bei einer Temperatur von -70°C portionsweise mit 3.9 g $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ bzw. 4.7 g $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ versetzt. Man erwärmt die Gemische innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur und rührt weitere 10 Tage lang, wobei rotbraune Lösungen entstehen. Diese werden filtriert und auf etwa 25% ihrer ursprünglichen Volumina eingengt. III bzw. IV scheiden sich als beigefarbige Feststoffe aus, die aus n-Pentan umkristallisiert werden.

III: Ausbeute 1.5 g (23%). (Gef.: Zr, 13.51; $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Zr}$ ber.: Zr, 14.43%).

IR (Nujol): 425vw, 465vw, 510vw, 590vw, 648m, 680w, 689m, 770w, 810vw, 820vw, 835vw, 888vs, 930w, 945w, 965w, 975m, 1010vw, 1029vw, 1050m, 1090w, 1100m, 1120m, 1145m, 1160w, 1170w, 1190m, 1215w, 1225w, 1240w, 1265w, 1285w, 1310m, 1665s, 1680w cm^{-1} .

IV: Ausbeute 1.4 g (19%). (Gef.: Hf, 24.53; $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Hf}$ ber.: Hf, 24.84%).

Darstellung von (C₅H₅)₂Ti(1-Camphe)Cl (V) und (C₅H₅)₂Zr(1-Camphe)Cl (VI)

Zu einer Suspension von 7.27 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ (6.91 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$) in n-Pentan tropft man bei einer Temperatur von -40°C unter Rühren eine Lösung von 4.15 (3.36) g 1-Camphenyllithium im gleichen Lösungsmittel, erwärmt langsam auf

Raumtemperatur und rührt weitere 8 h. Die Reaktionsgemische werden filtriert und die Rückstände mit n-Pentan extrahiert bis dieses farblos abläuft. Die Filtrate und Extrakte werden vereinigt und im Vakuum eingengt, wobei weinrote bzw. zitronengelbe Kristalle ausfallen, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

V: Ausbeute 7.4 g (73%). (Gef.: C, 66.95; H, 7.12; Cl, 10.74; Ti, 13.53; $C_{20}H_{25}ClTi$ ber.: C, 68.89; H, 7.18; Cl, 10.18; Ti, 13.75%).

IR (Nujol): 4.15vw, 4.99vw, 470vw, 546vw, 595vw, 638w, 664w, 719s, 770vw, 814vs, 837w, 844vw, 867s, 876w, 891w, 940m, 967m, 1019s, 1026s, 1048w, 1070m, 1099s, 1129w, 1149m, 1160m, 1207m, 1237m, 1274m, 1304s, 1563m, 1622s, 1630s cm^{-1} .

VI: Ausbeute 6.5 g (70%). (Gef.: C, 60.96; H, 6.33; Cl, 8.97; Zr, 22.98; $C_{20}H_{25}ClZr$ ber.: C, 61.28; H, 6.38; Cl, 9.05; Zr, 23.29%).

IR (Nujol): 460vw, 470vw, 535w, 612w, 644m, 668w, 736m, 814vs, 828vs, 868vs, 924m, 936w, 1024s, 1040w, 1072w, 1102s, 1124s, 1140m, 1166m, 1212m, 1236m, 1272m, 1320w, 1540vs, 1560m, 1576w, 1628s, 1648s cm^{-1} .

Darstellung von $(C_5H_5)_2Ti(1-Camphe)_2$ (VII) und $(C_5H_5)_2Zr(1-Camphe)_2$ (VIII)

Zu einer Suspension von 2.02 g $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (6.21 g $(C_5H_5)_2ZrCl_2$) in Diethylether wird bei einer Temperatur von $-40^\circ C$ eine etherische Lösung von 2.31 (6.04) g 1-Camphenyllithium getropft. Man erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rühren langsam auf Raumtemperatur, lässt über Nacht stehen, saugt das Lösungsmittel quantitativ ab und extrahiert den Rückstand mit n-Pentan. Der Extrakt wird auf ein Volumen von etwa 20 ml eingengt und auf $-10^\circ C$ abgekühlt. Dabei fallen ziegelrote (hellgelbe) Kristalle von VII bzw. VIII aus, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

VII: Ausbeute 2.8 g (77%). (Gef.: C, 72.64; H, 8.41; Ti, 10.48; $C_{30}H_{40}Ti$ ber.: C, 80.38; H, 8.93; Ti, 10.69%).

IR (Nujol): 465vw, 472vw, 550vw, 600w, 638w, 660w, 718m, 729m, 760vw, 812s, 845w, 869m, 888w, 911w, 970vw, 1023vs, 1037w, 1096vs, 1114s, 1133s, 1156m, 1202m, 1233m, 1271m, 1306m, 1560w, 1620s, 1629s cm^{-1} .

VIII: Ausbeute 7.6 g (73%). (Gef.: C, 72.64; H, 8.41; Zr, 18.29; $C_{30}H_{40}Zr$ ber.: C, 73.29; H, 8.14; Zr, 18.57%).

IR (Nujol): 460vw, 470vw, 537w, 621w, 669vw, 732m, 744m, 810vs, 838s, 877s, 910m, 945w, 1032vs, 1048w, 1080w, 1116s, 1132s, 1149m, 1172m, 1220m, 1244m, 1280m, 1315m, 1558s, 1569s, 1582w, 1635s, 1645s cm^{-1} .

Darstellung von $C_5H_5Ti(1-Camphe)_3$ (IX)

Äquimolare Mengen von $(C_5H_5)_2Ti(1-Camphe)_2$ (1 g) und 1-Camphenyllithium (0.3 g) werden in einem Diethylether/n-Pentan-Gemisch (3/1) gelöst. Man kühlt das rote Gemisch mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von $-90^\circ C$ ab, wobei orange Kristalle ausfallen, die sich beim Erwärmen auf $-70^\circ C$ wieder auflösen. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis auch die Lösung eine orange Färbung angenommen hat. Danach erwärmt man auf Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, extrahiert den Rückstand mit n-Pentan und kühlt den eingengten Extrakt auf $-10^\circ C$. Die sich ausscheidenden orange Kristalle werden isoliert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute etwa 1 g (85%). (Gef.: C, 80.43; H, 9.52; Ti, 8.97; $C_{35}H_{50}Ti$ ber.: C, 81.10; H, 9.65; Ti, 9.25%).

IR (Nujol): 465vw, 508s, 525w, 543w, 610vw, 650m, 667m, 678m, 750m, 770m, 818s, 883s, 943w, 962w, 978m, 1029w, 1050w, 1110s, 1140m, 1175m, 1192m, 1213m, 1238m, 1267m, 1282m, 1310m, 1549m, 1569w, 1585w, 1665s cm^{-1} .

Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. M. Rudolph und Herrn Dr. F. Poppitz für die polarographischen Messungen sowie Herrn Dr. D. Ströhl für die Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren.

Literatur

- 1 Hercules Inc., B.K. Bower, DOS 2204855; C.A. 78 (1973) 30526.
- 2 B.K. Bower und H.G. Tennent, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2512.
- 3 K.-H. Thiele, V. Dimitrov, D. Schenke, A. Krüger und A. Rusina, Wiss. Zeitschr. TH Leuna-Merseburg, 28 (1986) 197.
- 4 V. Dimitrov, K.-H. Thiele und D. Schenke, Z. Anorg. Allg. Chem., 527 (1985) 85.
- 5 V. Dimitrov, 15th GDR-Poland Colloquy on Organometallic Chemistry, Bad Stuer/DDR, 1986.
- 6 E.K. Byrne und K.H. Theobald, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 1282.
- 7 Hercules Inc., B.K. Bower, DOS 2812393; C.A. 90 (1979) 23259.
- 8 A.N. Nesmeyanov, I.V. Shirina-Eingorn, S. M. Khrostuk, V.U. Sokolov, I.I. Kritskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1979) 2826.
- 9 G.G. Aleksandrov, I.V. Shirina-Eingorn, I.I. Kritskaya, Yu.T. Struchkov, Koord. Khim., 7 (1981) 761.
- 10 V. Dimitrov und K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 503 (1983) 177.
- 11 G. Fachinetti und C. Floriani, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 654, 700; G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 1946.
- 12 K.-H. Thiele, Ch. Krüger, A. Sorkau, L. Ötvös, T. Bartik und G. Palyi, Organometallics, 6 (1987) 2290.
- 13 M.F. Lappert, C.L. Raston, B.W. Skelton und A.H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 805.
- 14 M.F. Lappert, C.L. Raston, B.W. Skelton und A.H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1984) 893.
- 15 V. Dimitrov, J. Organomet. Chem., 282 (1985) 321.
- 16 J.A. Waters und G.A. Mortimer, J. Organomet. Chem., 22 (1970) 417.
- 17 E. Samuel und M.D. Rausch, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 6263.
- 18 M.F. Lappert und C.L. Raston, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 173.
- 19 W. Offermann, Org. Magn. Reson., 20 (1982) 203.
- 20 J. Scholz, M. Schlegel und K.-H. Thiele, Chem. Ber., 120 (1987) 1369.
- 21 B.J.J. van de Heistee, G. Schat, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 1.
- 22 M.F. Lappert, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, J.L. Atwood, W.E. Hunter und M.J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 814.
- 23 J. Jeffery, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1978) 1081.
- 24 L.E. Manzer, Inorg. Synth., 21 (1982) 135.
- 25 J.V. Paustelis und B.W. Macharia, J. Org. Chem., 38 (1973) 646.
- 26 D. Schenke und K.-H. Thiele, Z. Chem., im Druck.