

Journal of Organometallic Chemistry, 412 (1991) 343–352
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21839

Titan(IV)-Verbindungen mit hochphenylierten π -Cyclopentadienylliganden. Die Struktur von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$

Ulf Thewalt * und Günter Schmid

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11,
 W-7900 Ulm (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Februar 1991)

Abstract

The reaction of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ with KC_5Ph_5 (**4-Ph**) in THF gives $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$ (**5-Ph**). $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{H})\text{TiCl}_2$ (**5-H**) can be prepared analogously. An X-ray diffraction study on **5-Ph** has been undertaken. The Ti–C bond lengths for the C_5Ph_5 group are considerably longer than those for the C_5H_5 group; the averages are 2.53 ± 0.03 and 2.39 ± 0.04 Å, respectively.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ mit KC_5Ph_5 (**4-Ph**) in THF entsteht die Verbindung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$ (**5-Ph**). $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{H})\text{TiCl}_2$ (**5-H**) kann analog dargestellt werden. Eine Röntgenstrukturbestimmung von **5-Ph** zeigt, dass die Ti–C-Bindungslängen für die C_5Ph_5 -Gruppe erheblich länger als diejenigen für die C_5H_5 -Gruppe sind. Die Mittelwerte sind 2.53 ± 0.03 and 2.39 ± 0.04 Å.

Einführung

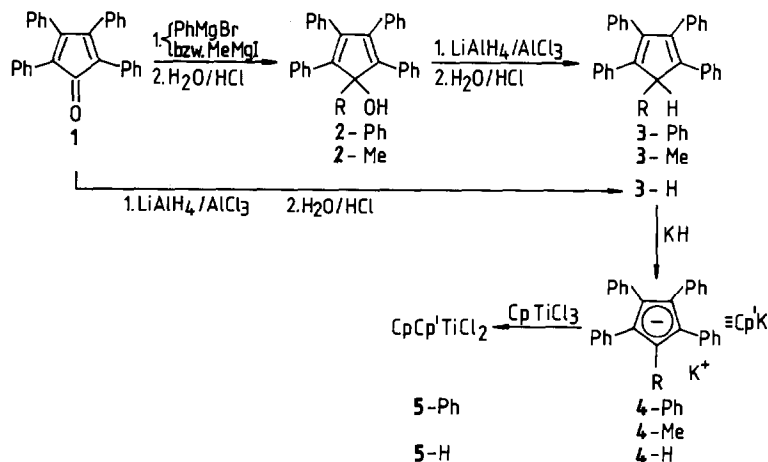
Titanverbindungen mit substituierten π -gebundenen Cyclopentadienylgruppen unterscheiden sich häufig in ihrem chemischen Verhalten und ihrer Struktur erheblich von entsprechenden Verbindungen mit $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden. Hierfür sind sowohl elektronische als auch sterische Faktoren verantwortlich. Diese Faktoren können durchaus gegenläufig sein. Verbindungen mit zwei Pentamethylcyclopentadienylgruppen beispielsweise sind, bedingt durch den +I-Effekt der CH_3 -Gruppen, beständiger als ihre C_5H_5 -Analoge [1], obwohl ein erhebliches sterisches 'overcrowding' vorliegt. Mit der Einführung von Substituenten an den Cyclopentadienylgruppen ändern sich die Geometriedaten des $(\pi\text{-C}_5)\text{Ti}$ -Fragments: Die Ti–C-Abstände werden grösser und damit gekoppelt nimmt auch der Ti–Z-Abstand zu ($Z = \text{Ringzentrum}$). Es ist zu erwarten, dass mit zunehmender Anzahl und Grösse der Substituenten an den Cyclopentadienylringen aus sterischen Gründen die Bil-

dung von Komplexen mit dem $(\pi\text{-C}_5\text{R}_n\text{H}_{5-n})_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ oder dem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{R}_n\text{H}_{5-n})\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Fragment schwieriger wird. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage nach der Darstellbarkeit und Struktur entsprechender Ti^{IV} -Komplexe mit hochphenylierten Cyclopentadienylliganden. Die Darstellung von Komplexen des Typs $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ wurde bereits von Slocum et al. ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Ph}_5$) [2] und Castellani et al. ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Ph}_4\text{H}$) beschrieben [3]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Versuche zur Synthese von $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$ -Verbindungen. Die Komplexe $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$ (**5-Ph**) und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{H})\text{TiCl}_2$ (**5-H**) konnten dargestellt werden; $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{Me})\text{TiCl}_2$ dagegen konnte nicht erhalten werden. Die Qualität der Kristalle von **5-Ph** erlaubte es, eine Röntgenstrukturbestimmung durchzuführen.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$ (**5-Ph**)

Die Darstellung von Pentaphenylcyclopentadien (**3-Ph**) (Schema 1), ausgehend von Tetraphenylcyclopentadienon (**1**), lehnt sich an die Methode von Ziegler und Schnell [4] an. Das im ersten Schritt mittels einer Grignard-Reaktion erhaltene Pentaphenylcyclopentadienol (**2-Ph**) wird im zweiten Schritt einer Reduktion unterworfen. Als ein hervorragendes Reduktionsmittel erwies sich ein Gemisch von LiAlH_4 und AlCl_3 . Das Reaktionsmedium spielt eine entscheidende Rolle: Geeignet ist ein Ether/THF-Gemisch (1 : 4). In reinem Ether erfolgt keine Reduktion; in reinem THF entstehen nicht untersuchte andere Produkte. Die Ausbeute von **3-Ph**, bezogen auf **1** beträgt 67%. Durch Umsetzung von **3-Ph** mit Kaliumhydrid in THF wird eine Lösung von Kaliumpentaphenylcyclopentadienid (**4-Ph**) erhalten. Die tiefblaue Farbe der Lösung, möglicherweise von dem in Benzol rotviolett [4] Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal herrührend, verschwindet bei Zutritt von Spuren von Luft. Die Bildung der tiefblauen Farbe hängt auch von der Reinheit des verwendeten Pentaphenylcyclopentadiens (**3-Ph**) ab. Nur **3-Ph**, das zweimal aus Toluol umkristallisiert worden ist, zeigt diesen Effekt. Weniger reine Präparate



Schema 1

ergeben gelbe bis orange Lösungen, die sich zu weiteren Umsetzungen jedoch ebenfalls eignen. Die sich unterhalb -40°C in der eingeengten THF-Lösung bildenden farblosen Kristalle zerfallen beim Erwärmen auf Raumtemperatur zu einem weissen Pulver—auch in der Mutterlauge [5*]. 4-Ph reagiert bei Raumtemperatur mit $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ in THF unter Bildung des in Lösung tiefvioletten, im festen Zustand schwarzvioletten 5-Ph. Gut entwickelte Kristalle von 5-Ph lassen sich mittels der Diffusionstechnik erhalten: Sie bilden sich innerhalb einiger Wochen, nachdem die eingeengte THF-Lösung vorsichtig mit Pentan überschichtet wurde. Das Kristallisat enthält zusätzlich KCl und hellrotes, durch sein IR-Spektrum identifiziertes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$.

Die Löslichkeit von 5-Ph ist hoch: Selbst beim Einengen auf ca 5 ml einer etwa 700 mg enthaltenden THF-Lösung von 5-Ph werden keine Kristalle erhalten. Beim Kontakt mit Luft erfolgt rasche Zersetzung unter Verfärbung von violett nach hellgelb. Kristalle von 5-Ph sind einige Stunden an der Luft beständig. Dann verfärben sie sich innerhalb einiger Tage nach braun und zerfallen je nach Grösse mehr oder weniger rasch zu einem gelben Pulver. Reduktion von 5-Ph mit Aluminiumamalgam in THF führt zur Bildung einer ebenfalls sehr empfindlichen dunkelgrünen Titan(III)-Spezies.

Versuch zur Darstellung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{Me})\text{TiCl}_2$ (5-Me)

Die oben beschriebene Methode (siehe Schema 1) zur Darstellung von 3-Ph lässt sich verallgemeinern: Durch den Einsatz geeigneter Grignard-Verbindungen kann man leicht zu 5-substituierten 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclopentadienen gelangen. Die entsprechende Methylverbindung 3-Me haben wir mit 62% Ausbeute (bezogen auf 1) erhalten. Ein aufwendigerer Weg zur Darstellung von 3-Me wird von Brand und Mulvaney [6] beschrieben. Das nach diesen Autoren und das auf unserem Weg dargestellte Produkt sind nach Aussage der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identisch. 3-Me reagiert mit KH unter Freisetzung von H_2 in THF zur Kalium-Verbindung 4-Me. Diese reagiert aber im Gegensatz zu 4-Ph oder 4-H nicht mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ in THF unter Bildung des erwarteten $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{Me})\text{TiCl}_2$. Auch mit dem zu 5-Methyl-1,2,3,4-tetraphenylcyclopenta-1,3-dien (3-Me) isomeren 3-Methyl-1,2,4,5-tetraphenylcyclopenta-1,3-dien, dargestellt nach [7], trat keine Reaktion ein. Wir haben keine plausible Erklärung für das Ausbleiben der erwarteten Reaktion.

Darstellung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{H})\text{TiCl}_2$ (5-H)

Das nach [8] aus 1 zugängliche Tetraphenylcyclopentadien (3-H) kann mit KH in THF leicht in die Kalium-Verbindung überführt werden (Schema 1). Die anschließende Umsetzung mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ ergibt das in Lösung und im kristallinen Zustand dunkelrote 5-H. Bei dieser Umsetzung wird eine dunkelgrüne Zwischenstufe durchlaufen. Die Verbindung kann aus Toluol oder HCl-haltigem Chloroform umkristallisiert werden. Im Gegensatz zu 5-Ph ist sie an der Luft beständig.

Die Struktur von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$ (5-Ph)

Figur 1, das Ergebnis einer Röntgenstrukturuntersuchung, belegt, dass das Molekül die für Biscyclopentadienyl-Ti-Verbindungen charakteristische Struktur

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

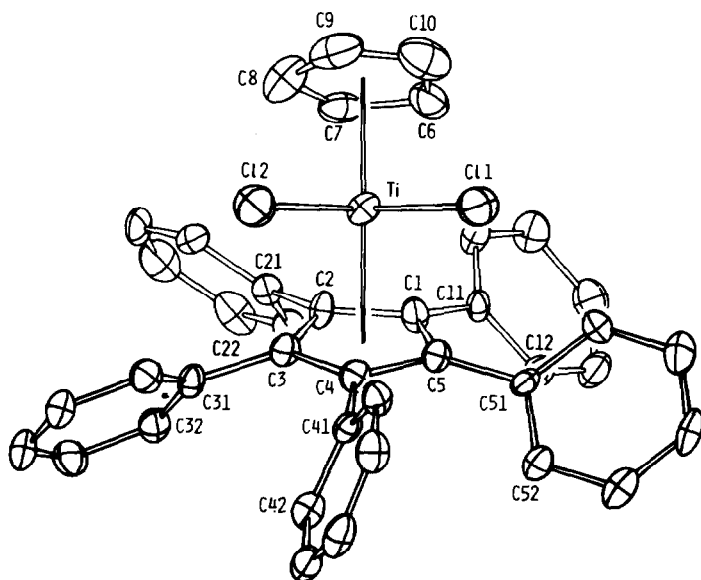


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$ (5-Ph).

mit nicht-parallelen C_5 -Ringen besitzt. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die C_5 -Ringe sind nicht völlig symmetrisch am Ti-Atom gebunden. Für den C_5H_5 -Ring fallen die Ti-C-Abstände in den Bereich 2.35(1) bis

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) für $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$ (5-Ph)^a

Ti-Cl(1)	2.344(3)	Abstände Ti-C ₅ -Ringebenen:	
Ti-Cl(2)	2.326(4)	C ₅ Ph ₅	2.22
Ti-C(1)	2.509(9)	C ₅ H ₅	2.07
Ti-C(2)	2.490(8)		
Ti-C(3)	2.548(8)	Abstände Ti-C ₅ -Ringzentren:	
Ti-C(4)	2.549(9)	C ₅ Ph ₅	2.22
Ti-C(5)	2.542(8)	C ₅ H ₅	2.08
Ti-C(6)	2.352(11)		
Ti-C(7)	2.361(11)	Cl(1)-Ti-Cl(2)	93.4(1)
Ti-C(8)	2.402(14)	Z(1)-Ti-Z(6)	134.9
Ti-C(9)	2.423(15)		
Ti-C(10)	2.434(14)	Winkel zwischen den	
C(1)-C(2)	1.425(12)	C ₅ -Ringnormalen	130.9
C(2)-C(3)	1.417(12)		
C(3)-C(4)	1.432(12)	Diederwinkel zwischen den	
C(4)-C(5)	1.449(12)	C ₅ -Ringebenen des Ph ₅ C ₅ -Ringen	
C(5)-C(1)	1.426(12)	und den Phenylringen:	
C(6)-C(7)	1.413(15)	C(11)-Ring	46.9
C(7)-C(8)	1.372(17)	C(21)-Ring	50.5
C(8)-C(9)	1.379(20)	C(31)-Ring	50.0
C(9)-C(10)	1.379(21)	C(41)-Ring	64.5
C(10)-C(6)	1.470(18)	C(51)-Ring	40.6

^a Z(n) sind die Zentren der C(n) enthaltenden C₅-Ringe.

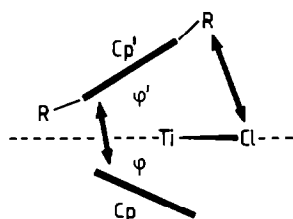


Fig. 2. Schematische Seitenansicht eines $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$ -Moleküls. Die Doppelpfeile repräsentieren die im Text diskutierten Abmessungen.

2.43(1) Å und für die C_5Ph_5 -Gruppe in den Bereich 2.49(1) bis 2.55(1) Å. An den jeweils langen Ti–C-Abständen sind die nach der “offenen Seite” des von den C_5 -Ringebenen gebildeten Keiles gelegenen C-Atome beteiligt. Während der Abstand Ti-Ringzentrum für den C_5H_5 -Ring mit 2.08 Å den erwarteten Wert besitzt (zum Vergleich: 2.06 in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ [9]), ist der entsprechende Abstand für die C_5Ph_5 -Gruppe mit 2.22 Å überraschend gross. Wir nehmen an, dass hierfür in erster Linie die beträchtliche Raumbeanspruchung des C_5Ph_5 -Liganden verantwortlich ist. Sämtliche Phenylgruppen sind deutlich aus der Ebene des C_5 -Ringes “herausgedrückt”, und zwar weg vom Ti-Atom. Die entsprechenden Abweichungen der Atome C(11), C(21), C(31), C(41) und C(51) betragen 0.38, 0.24, 0.38, 0.15 bzw. 0.14 Å. Abstossende Wechselwirkungen zwischen den Cl-Atomen und Phenyl-H-Atomen, speziell den H-Atomen an C(36) und C(46), sind dafür verantwortlich zu machen, dass die TiCl_2 -Ebene mit der C_5 -Ringebene der C_5Ph_5 -Gruppe einen deutlich grösseren Winkel bildet ($\phi' = 27.5^\circ$) als mit der C_5 -Ringebene der C_5H_5 -Gruppe ($\phi = 21.6^\circ$); vergleiche Fig. 2. Für die beiden anderen $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$ -Verbindungen, an denen Strukturbestimmungen durchgeführt worden sind, ergibt sich aus den publizierten Atomkoordinaten folgendes: Für $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-1,2,4-(SiMe}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{TiCl}_2$ [10] gilt ebenfalls, dass ϕ' deutlich grösser als ϕ ist ($\phi' = 27.0^\circ$, $\phi = 23.4^\circ$). Bei $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-(CH}_3)_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$ andererseits sind ϕ' und ϕ nahezu gleich gross ($\phi' = 26.5^\circ$, $\phi = 25.6^\circ$) [11]. Dies steht in Einklang damit, dass hier keine engen $\text{Cl}\cdots\text{H}$ (methyl)-Kontakte auftreten, wie eine Betrachtung an einem Molekülmodell ergibt.

Die C_5Ph_5 -Gruppe von 5-Ph besitzt eine propellerartige Konformation. Dies bedingt, dass das $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$ -Molekül chiral ist. Die Verbindung kristallisiert als Racemat in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Zwischen benachbarten Molekülen treten keine bemerkenswert engen Kontakte auf. Beim Abkühlen der Kristalle erfolgt bei etwa -100°C ein Phasenübergang zu einer orthorhombischen Form (a 13.311(2), b 21.027(5), c 21.267(6) Å).

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden routinemässig unter Argon-Schutzgas mittels der Schlenk-Technik durchgeführt. Lösungsmittel wurden über einer flüssigen Na/K-Legierung (Gewichtsverhältnis 1:3) getrocknet und unter Argon destilliert. HCl -haltiges Chloroform wurde durch Zusatz von 2 ml konz. Salzsäure zu 500 ml CHCl_3

und anschliessende Destillation über P_4O_{10} hergestellt. IR: Galaxy 2020; KBr-Presslinge.

Pentaphenylcyclopentadienol (2-Ph)

Vergleiche die Darstellung in Lit. 4. 7.29 g (300 mmol) Magnesiumspäne wurden in einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen 500 ml-Dreihalskolben mit 5 ml Ether angefeuchtet. Von den 47.1 g (31.6 ml, 300 mmol) Brombenzol wurde 1 ml tropfenweise zugegeben bis die Grignard-Reaktion ansprang. Danach wurden 300 ml Ether zugegeben. Bei Raumtemperatur wurde das restliche Brombenzol innerhalb von 30 min zugetropft. Anschliessend wurde noch eine Stunde erhitzt, um das Magnesium vollständig in Lösung zu bringen. 23.1 g Tetraphenylcyclopentadienon (60 mmol) wurden in 1 g Portionen so zugefügt, dass die Lösung siedete. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei von schwarz-violett nach gelbbraun. Anschliessend wurde noch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei nach und nach gelbe Magnesiumsalze ausfielen.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zuerst mit Wasser und dann mit konzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase ausgeethert. Nach dem Waschen mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser wurden die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl wurde mit Heptan aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Dabei fielen bereits gelbliche Kristalle aus. Diese wurden nach vollständigem Auskristallisieren abgesaugt und mit Pentan nachgewaschen. Ausbeute: 23.88 g (87%). Gef.: C, 90.98; H, 5.59. $C_{35}H_{26}O$ (462.59) ber.: C, 90.88; H, 5.66%. Schmp.: 177–179 °C (176–178 °C nach Lit. 4). IR (cm^{-1}): 3542m, 3055m, 3025m, 1948w, 1890w, 1881w, 1806w, 1755w, 1694w, 1597m, 1574w, 1491s, 1443s, 1325m, 1281w, 1179w, 1155m, 1136m, 1071m, 1063m, 1028m, 1001w, 970m, 922m, 916m, 843w, 812m, 785m, 779m, 766m, 743s, 721m, 696vs, 669m, 646w, 567m, 548s.

Pentaphenylcyclopentadien (3-Ph)

Zu einer Suspension von 3.8 g $Li[AlH_4]$ (100 mmol) in 50 ml Ether wurde unter Eiskühlung zunächst eine Lösung von 13.4 g $AlCl_3$ (100 mmol) in 100 ml Ether und dann eine Lösung von 13.9 g 2-Ph (30 mmol) in 100 ml Ether zugetropft. Nachdem die H_2 -Entwicklung nachgelassen hatte, wurden 80 ml THF zugesetzt, um die Reaktivität des verbliebenen $Li[AlH_4]$ zu steigern. Anschliessend wurde die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde sie auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt und zunächst mit Wasser und dann mit konz. Salzsäure unter Eiskühlung versetzt. Vorsicht: Die H_2 -Entwicklung kann heftig verlaufen! Während die organischen Lösungsmittel vom Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer abdestilliert wurden, lösten sich die grauen Bestandteile des $Li[AlH_4]$ auf. Nach Abgiessen der H_2O/HCl -Phase von dem gelben organischen Festprodukt wurde dieses zerrieben und mehrfach mit Wasser gewaschen, dann mit Toluol azeotrop getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 10.3 g (77%). Gef.: C, 94.80; H, 5.77. $C_{35}H_{26}$ (446.59) ber.: C, 94.13; H, 5.87%. Schmp.: 254–256 °C (244–246 °C nach Lit. 4; 247 °C nach Lit. 12; 251–253 °C nach Lit. 7). IR (cm^{-1}): 3077m, 3059m, 3023m, 1962w, 1944w, 1885w, 1871w, 1804w, 1599m, 1574w, 1487s, 1443s, 1331m, 1310sh, 1188w, 1157w, 1071m, 1028m, 932w, 909m, 835w, 785m, 770s, 735w, 718s, 694vs, 567w, 552m, 540w.

Pentaphenylcyclopentadienyl-Kalium (4-Ph)

Eine Suspension von ca. 100 mg (2.5 mmol) Kaliumhydrid in Parafinöl (Fluka) wurde vor der Reaktion dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und wieder getrocknet. Zu dem nun feinpulvrigen Kaliumhydrid wurden 446.6 mg (1 mmol) feingepulvertes Pentaphenylcyclopentadien gegeben und das Gemisch im Hochvakuum 15 min von Sauerstoffspuren befreit. Danach wurden 30 ml THF zugegeben, wobei eine heftige Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Die Lösung färbte sich innerhalb von 4–5 stündigem Rühren bei Raumtemperatur von schmutziggelb nach tiefblau. Die blaue Färbung rührte vermutlich von dem in Benzol rotviolettten Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal her. Diese Lösung wurde unter Argon von überschüssigem Kaliumhydrid über eine Fritte abfiltriert, wobei die tiefblaue Farbe meistens verschwand. Diese Lösung konnte ohne weitere Aufarbeitung für folgende Synthese verwendet werden.

Kristalle liessen sich nach Einengen der Lösung auf 4 ml und Kristallisation bei weniger als -40°C erhalten. Die mit einem leichten Gelbstich klaren Kristalle zerfallen bei Raumtemperatur auch im Lösungsmittel zu einem weissen Pulver.

($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)($\pi\text{-C}_5\text{Ph}_5$)TiCl₂ (5-Ph)

Eine frisch dargestellte Lösung von 485.5 mg (1 mmol) (4-Ph) in 30 ml THF wurde zu 219.3 mg (1 mmol) festem CpTiCl₃ zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung sofort tiefviolett. Nach 6-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf 4 ml eingengt und mit 25 ml Pentan vorsichtig überschichtet. Innerhalb von 2 Wochen wuchsen schönen schwarzviolette Kristallplättchen, die sich leicht von dem sie umgebenden Kaliumchlorid mechanisch unter im Hochvakuum entgasstem Paraffinöl reinigen liessen. (Ausbeute ca. 60%). Die Kristalle waren unter Paraffinöl einige Tage beständig. Sie färbten sich jedoch von den Kristallkanten her zusehends braun. Eine Lösung von 5-Ph zersetzt sich beim Arbeiten an Luft innerhalb weniger Sekunden. Gef.: C, 75.16; H, 4.77. C₄₀H₃₀Cl₂Ti (629.46) ber.: C, 76.33; H, 4.80%. IR (cm⁻¹): 3050w, 3020w, 1597m, 1574w, 1498s, 1443s, 1409m, 1184w, 1155w, 1074m, 1019s, 999w, 921w, 823s, 800m, 776s, 736s, 708vs, 695vs, 567w, 556m, 538m, 384w, 358m, 338m.

5-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-cyclopenta-1,3-dienol (2-Me)

2-Me wurde völlig analog zu 2-Ph aus Tetraphenylcyclopentadienon (1) und Methylmagnesiumjodid mit 86% Ausbeute dargestellt. Gef.: C, 89.93; H, 6.03. C₃₀H₂₄O (400.52) ber.: C, 89.97; H, 6.04%. Schmp.: 195–196°C. IR (cm⁻¹): 3549w, 3491w, 3079m, 3054m, 3028m, 2976w, 2928w, 1954w, 1885w, 1806w, 1715w, 1597m, 1574w, 1489w, 1443s, 1356w, 1333w, 1308w, 1157w, 1098w, 1074s, 1028m, 1003w, 966w, 920m, 799m, 772s, 745s, 698vs, 631w, 542m, 515w.

5-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-cyclopenta-1,3-dien (3-Me)

2-Me wurde mit Li[AlH₄]/AlCl₃ zu 3-Me analog der Darstellung von 3-Ph reduziert. Zum Trocknen und Umkristallisieren des Kohlenwasserstoffes wurde n-Heptan/Toluol (10 : 1) verwendet. Ausbeute 72%. Gef.: C, 93.52; H, 6.23. C₃₀H₂₄ (384.52) ber.: C, 93.71; H, 6.29%. Schmp.: 178°C (183.5–184°C [7]). IR (cm⁻¹): 3077m, 3055m, 3023m, 2973w, 1946w, 1890w, 1873w, 1817w, 1804w, 1773w, 1752w, 1595s, 1574m, 1491s, 1441s, 1379m, 1341w, 1331w, 1157m, 1071m, 1051w, 1028m, 1001w, 990w, 968w, 920m, 912m, 835m, 795s, 785s, 770m, 756m, 735s, 720m, 696vs,

642m, 542m, 529w, 498m. $^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 (ppm): 2.0 (Duplett der CH_3 -Protonen), 5.05 (Quartett des 5-H Protons), 6.8–7.5 (Multipllett der Phenylprotonen).

3-Methyl-1,2,4,5-tetraphenyl-cyclopenta-1,3-dien

Diese Verbindung wurde mit 63% Ausbeute nach Lit. 7 dargestellt. Gef.: C, 93.49; H, 6.45. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ (384.52) ber.: C, 93.71; H, 6.29%. Schmp.: 180–181°C (163–192°C nach Lit. 7). IR (cm^{-1}): 3079m, 3057m, 3023m, 2973w, 2847w, 1946w, 1890w, 1871w, 1817w, 1804w, 1771w, 1746w, 1597w, 1574w, 1493s, 1441m, 1379w, 1343w, 1157w, 1071m, 1028m, 1001w, 990w, 968w, 914w, 835w, 795m, 785m, 770s, 758m, 735s, 720m, 698vs, 642w, 542w, 529w, 498w. $^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 (ppm): 2.0 (Tripllett der CH_3 -Protonen; gehinderte Rotation; 1.95 Duplett nach Lit. 7), 5.1 (Multipllett des 5-H-Protons; 5.05 Quadruplett nach Lit. 7), 6.8–7.5 (Multipllett der Phenylprotonen; 6.9–7.4 Multipllett nach Lit. 7).

Methyl-tetraphenyl-cyclopentadienyl-kalium (4-Me)

4-Me wurde analog 4-Ph aus 384.5 mg (1 mmol) 5-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-cyclopenta-1,3-dien (3-Me) oder 3-Methyl-1,2,4,5-tetraphenyl-cyclopenta-1,3-dien und 100 mg (2.5 mmol) Kaliumhydrid in 30 ml THF dargestellt.

Versuche zur Darstellung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{Me})\text{TiCl}_2$

Frisch dargestellte Lösungen von 422.6 mg (1 mmol) 4-Me in 30 ml THF wurden zu 219.3 mg (1 mmol) festem oder in 20 ml THF gelösten $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ zugetropft. Dabei entstand eine gelbbraune Lösung, aus der kein Titankomplex erhalten werden konnte.

1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dien (3-H)

3-H wurde mit 87% Ausbeute nach Lit. 8 dargestellt. Gef.: C, 94.07; H, 6.09. $\text{C}_{29}\text{H}_{22}$ (370.49) ber.: C, 94.02; H, 5.98%. Schmp.: 182°C (180–182°C nach Lit. 8). IR (cm^{-1}): 3077w, 3063m, 3054m, 3028w, 3019w, 2897w, 1948w, 1892w, 1879w, 1806w, 1775w, 1753w, 1595m, 1574w, 1495m, 1487m, 1441m, 1366w, 1337w, 1215w, 1208w, 1155w, 1073w, 1030w, 934w, 918w, 903w, 874w, 793s, 754s, 625w, 579w, 527m, 496w.

Tetraphenylcyclopentadienyl-kalium (4-H)

4-H wurde analog 4-Ph aus 370.5 mg (1 mmol) 3-H und 100 mg (2.5 mmol) Kaliumhydrid in 30 ml THF dargestellt.

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{H})\text{TiCl}_2$ (5-H)

5-H wurde analog 5-Ph dargestellt. Bei Zugabe von 4-H zu $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ trat eine grüne Zwischenstufe auf. Die Reaktion wurde durch 6 stündiges Rühren bei 35°C abgeschlossen. Ausbeute 70%. Gef.: C, 73.43; H, 4.88. $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Ti}$ (553.37) ber.: C, 73.80; H, 4.74%. Schmp.: 218–221°C unter Zersetzung. IR (cm^{-1}): 3090w, 3050w, 3912w, 1598w, 1577w, 1499m, 1465m, 1441m, 1413w, 1390w, 1186w, 1156w, 1073m, 1027m, 913w, 823s, 790m, 759s, 741m, 693s, 633w, 556w, 538w, 523w, 388m, 356s, 333m. MS: 552 (M^+), 517 ($(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{H})\text{TiCl}^+$), 487 ($(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{H})\text{TiCl}^+$), 452 ($(\pi\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{H})\text{Ti}^+$), 369 ($\text{C}_5\text{Ph}_4\text{H}^+$), 191 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2^+$), 148 ($\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}^+$), 65 (C_5H_5^+).

Röntgenkristallographie von 5-Ph

Die Röntgenmessungen erfolgten mit graphit-monochromatisierter Mo- K_{α} -Strahlung, λ 0.71069 Å. Der benutzte Kristall war in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschlossen. Seine Abmessungen betragen 0.6, 0.5 und 0.1 mm. Kristalldaten von $C_{40}H_{30}Cl_2Ti$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Gitterkonstanten a 17.683(4), b

Tabelle 2

Atomparameter von $(\pi-C_5H_5)(\pi-C_5Ph_5)TiCl_2$ (5-Ph)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti	0.4742(1)	0.8242(1)	0.1927(1)	0.043(1)
Cl(1)	0.5949(2)	0.8940(2)	0.2019(3)	0.069(2)
Cl(2)	0.4763(2)	0.7912(2)	0.3767(2)	0.076(2)
C(1)	0.4716(5)	0.7283(6)	0.0214(7)	0.041(5)
C(11)	0.4591(4)	0.7565(6)	-0.0954(7)	0.033(4)
C(12)	0.5045(5)	0.7187(7)	-0.1707(7)	0.041(5)
C(13)	0.4924(5)	0.7369(8)	-0.2811(8)	0.054(6)
C(14)	0.4343(6)	0.7944(8)	-0.3150(8)	0.061(7)
C(15)	0.3868(6)	0.8350(8)	-0.2409(8)	0.057(6)
C(16)	0.3995(5)	0.8153(7)	-0.1320(7)	0.046(5)
C(2)	0.4158(4)	0.6889(7)	0.0878(7)	0.038(5)
C(21)	0.3331(4)	0.6728(6)	0.0597(7)	0.036(4)
C(22)	0.3103(5)	0.6360(7)	-0.0411(8)	0.042(5)
C(23)	0.2354(6)	0.6139(8)	-0.0639(9)	0.061(7)
C(24)	0.1816(6)	0.6311(9)	0.0134(12)	0.070(8)
C(25)	0.2038(5)	0.6653(8)	0.1109(10)	0.055(6)
C(26)	0.2801(5)	0.6882(7)	0.1352(8)	0.045(5)
C(3)	0.4533(4)	0.6439(6)	0.1776(7)	0.037(5)
C(31)	0.4188(4)	0.5712(6)	0.2510(7)	0.039(5)
C(32)	0.3726(5)	0.5007(7)	0.2031(8)	0.045(5)
C(33)	0.3431(5)	0.4300(7)	0.2670(9)	0.054(6)
C(34)	0.3589(6)	0.4267(8)	0.3765(9)	0.061(7)
C(35)	0.4058(5)	0.4936(8)	0.4228(8)	0.050(6)
C(36)	0.4376(5)	0.5657(7)	0.3590(8)	0.045(5)
C(4)	0.5331(4)	0.6589(6)	0.1713(7)	0.040(5)
C(41)	0.5935(4)	0.6154(6)	0.2419(7)	0.035(5)
C(42)	0.5974(5)	0.5153(7)	0.2468(7)	0.042(5)
C(43)	0.6564(5)	0.4722(7)	0.3043(8)	0.050(6)
C(44)	0.7099(5)	0.5258(9)	0.3586(8)	0.057(7)
C(45)	0.7035(5)	0.6242(8)	0.3582(8)	0.054(6)
C(46)	0.6464(4)	0.6688(7)	0.3008(8)	0.043(5)
C(5)	0.5443(4)	0.7105(6)	0.0719(7)	0.036(5)
C(51)	0.6204(4)	0.7306(6)	0.0293(7)	0.035(5)
C(52)	0.6772(4)	0.6615(7)	0.0361(7)	0.043(5)
C(53)	0.7480(5)	0.6793(8)	-0.0038(8)	0.057(6)
C(54)	0.7609(5)	0.7655(9)	-0.0530(8)	0.057(7)
C(55)	0.7050(6)	0.8337(8)	-0.0645(9)	0.059(6)
C(56)	0.6343(5)	0.8168(6)	-0.0236(8)	0.046(5)
C(6)	0.4214(6)	0.9472(8)	0.0836(10)	0.062(7)
C(7)	0.3606(5)	0.8953(7)	0.1252(10)	0.058(7)
C(8)	0.3599(7)	0.9064(11)	0.2350(11)	0.081(9)
C(9)	0.4183(9)	0.9667(10)	0.2676(11)	0.087(10)
C(10)	0.4557(8)	0.9967(9)	0.1784(14)	0.086(10)

13.949(5), c 12.401(3) Å, β 92.55(3)°, D_{ber} 1.368 g/cm³, $Z = 4$. Die Intensitätsdaten wurden im $\theta/2\theta$ -Betrieb gesammelt; $2\theta_{\text{max}}$: 46°. Von den 4525 erfassten Reflexen wurden die 3002 Reflexe mit $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ für die weiteren Rechnungen verwendet. Die Strukturbestimmung erfolgte mittels der Pattersonmethode. Bei der abschliessenden Verfeinerung wurden die Beiträge der H-Atome an ihren berechneten Positionen zu den F_c -Werten berücksichtigt. Die Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die abschliessenden R -Indices sind $R = 0.093$ und $R_w(F) = 0.104$. Die maximale Restelektronendichte beträgt 0.59 e/Å³. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des SHELX76-Programmsystems durchgeführt [13]. Atomparameter siehe Tabelle 2 [14*].

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln. G.S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

Literatur und Bemerkungen

- 1 R.B. King, *Coord. Chem. Rev.*, 20 (1976) 155.
- 2 D.W. Slocum, S. Duraj, M. Matusz, J.L. Cmarik, K.M. Simpson und D.A. Owen, in J.E. Sheats, C.E. Carraher und C.U. Pittman (Eds.), *Metal-Containing Polymeric Systems*, Plenum Press, New York, 1985, S. 59–68.
- 3 M.P. Castellani, S.J. Geib, A.L. Rheingold und W.C. Trogler, *Organometallics*, 6 (1987) 2524.
- 4 K. Ziegler und B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.*, 445 (1925) 266.
- 5 Der Prozess ist reversibel: Bei erneutem Abkühlen bilden sich innerhalb einiger Tage wieder die farblosen Kristalle, während gleichzeitig das weisse Pulver verschwindet.
- 6 R.A. Brand und J.E. Mulvaney, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 633.
- 7 G. Rio und R. Sanz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12 (1966) 3775.
- 8 M.P. Castellani, S.J. Geib, A.L. Rheingold und W.C. Trogler, *Organometallics*, 5 (1986) 1116.
- 9 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1622.
- 10 C.H. Winter, J.W. Kampf und X.-X. Zhou, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, 46 (1990) 1231.
- 11 R.D. Rogers, M.M. Benning, L.K. Kurihara, K.J. Moriarty und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 51.
- 12 L. Fortina und G. Montando, *Ann. Chim.*, 50 (1960) 445.
- 13 G.M. Sheldrick, SHELX76 Programmsystem, Göttingen, unveröffentlicht.
- 14 Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55002, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.