

Kationische Stickstoff- und Arsen-koordinierte Titanocenbishaftfluoroarsenat-Komplexe

P. Gowik und Th. Klapötke *

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Sekretariat C 2,
 Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. Juli 1990)

Abstract

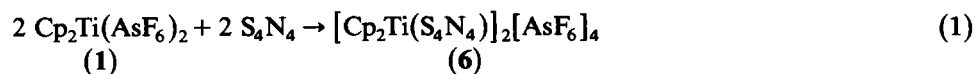
The reaction of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ (1) in liquid sulfur dioxide with HCN, ICN, AsMe_3 , and As_2Me_4 afforded the new cationic titanocene complexes $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HCN})_2][\text{AsF}_6]_2$ (2), $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{ICN})_2][\text{AsF}_6]_2$ (3), $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsMe}_3)_2][\text{AsF}_6]_2$ (4), and $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{As}_2\text{Me}_4)]_2[\text{AsF}_6]_4$ (5) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Me} = \text{CH}_3$). All compounds have been characterized by ^1H NMR and IR spectroscopy. The dynamic ^1H NMR spectrum of 5 shows a reversible temperature dependence due to the ring inversion of the six-membered $\overline{\text{TiAsAsTiAsAs}}$ heterocycle.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ (1) in flüssigem Schwefeldioxid mit HCN, ICN, AsMe_3 und As_2Me_4 führte zur Darstellung der neuen kationischen Titanocen-Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HCN})_2][\text{AsF}_6]_2$ (2), $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{ICN})_2][\text{AsF}_6]_2$ (3), $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsMe}_3)_2][\text{AsF}_6]_2$ (4) und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{As}_2\text{Me}_4)]_2[\text{AsF}_6]_4$ (5) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Me} = \text{CH}_3$). Alle Verbindungen wurden durch ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Das dynamische ^1H -NMR-Spektrum von 5 zeigt eine reversible Temperaturabhängigkeit, die durch die Ringinversion des sechsgliedrigen $\overline{\text{TiAsAsTiAsAs}}$ -Heterocyclus hervorgerufen wird.

Einleitung

Titanocendichlorid reagiert mit Lewis-Basen wie z.B. Nitrilen bei Anwesenheit entsprechender Lewis-Säuren zu ionischen Komplexen, bei denen die (Nitril-)Liganden direkt an das Ti-Zentrum koordiniert sind [1–4]. Darüberhinaus setzt sich Titanocenbishaftfluoroarsenat, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ (1), der erste, auch strukturell charakterisierte Lewis-Base-freie Metallocen-hexafluoropnikogenat-Komplex, ebenfalls mit dem neutralen Nitril-Liganden CH_3CN zu kationischen Titanocen-Derivaten um [5,6]. Mit dem potentiell mehrzähligen S_4N_4 reagiert 1 gemäß Gl. 1 zum nur in Lösung stabilen 6, in dem erstmals eine intakte S_4N_4 -Käfigeinheit an ein Metallocenfragment koordiniert ist [7].



In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über die Darstellung weiterer kationischer Cp₂Ti-Nitril-Komplexe mit HCN und ICN als Komplex-Liganden sowie über die Koordination der Arsen-Organyle Trimethylarsan und Tetramethylarsan (Kakodyl).

Ergebnisse und Diskussion

Chemische Aspekte

Die Darstellung der neuen kationischen Titanocenbishafluoroarsenat-Komplexe und die der S₄N₄-Spezies **6** [7] erfolgte bei Raumtemperatur in flüssigem SO₂ gemäß Gl. 2.



$n = 1$; L = HCN (**2**), ICN (**3**), AsMe₃ (**4**)

$n = 2$; L = As₂Me₄ (**5**), S₄N₄ (**6**)

Hierzu wurde **1** jeweils frisch gemäß Gl. 3 in SO₂ dargestellt und ohne vorherige Isolierung direkt entsprechend Gl. 2 zur Reaktion gebracht.



Die Isolierung von **2–5** erfolgte direkt aus der Reaktionslösung (SO₂; bei **2** SO₂/HCN-Mischung: 1/1) durch langsames Abdampfen des Solvens, wobei **2** in Form sehr unregelmäßig gewachsener Kristalle und **3–5** als Kristallpulver bzw. -bruch anfielen und beim Wiederauflösen in SO₂ eine deutlich geringere Löslichkeit als die ursprüngliche zeigten, während **2** gut in reinem HCN löslich ist.

¹H-NMR-Spektroskopie

Die Protonenkernresonanzspektren von **2–6** zeigen im Cp-Bereich jeweils eine singuläre Resonanz entsprechend der Äquivalenz aller zehn Cyclopentadienyl-Protonen, wobei die Verschiebung des Signals zu deutlich höherem Feld im Vergleich zu der von **1** durch die Donor-Eigenschaften der koordinierten Lewis-Basen erklärt werden kann (Tab. 1). Hiermit in Einklang ist auch die Tieffeldverschiebung der den Liganden HCN, AsMe₃ und As₂Me₄ zuzuordnenden Resonanzen in den Komplexen **2**, **4** und **5** verglichen mit den freien Basen (Tab. 1). Besonders stark

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten der Komplexe **1–6** sowie der Liganden

	δ [ppm] ^a
Cp ₂ Ti(AsF ₆) ₂ (1)	7.33 s
[Cp ₂ Ti(HCN) ₂][AsF ₆] ₂ (2)	6.93 s (10), 8.97 s (2)
[Cp ₂ Ti(ICN) ₂][AsF ₆] ₂ (3)	7.02 s
[Cp ₂ Ti(AsMe ₃) ₂][AsF ₆] ₂ (4)	6.87 s (10), 2.50 s (18)
[Cp ₂ Ti(As ₂ Me ₄) ₂][AsF ₆] ₄ (5)	6.70 s (10), 1.63 s (12)
[Cp ₂ Ti(S ₄ N ₄) ₂][AsF ₆] ₄ (6)	6.83 s
HCN	3.88 s
AsMe ₃	1.02 s
As ₂ Me ₄	1.20 s

^a Solvens: SO₂; Standard: TMS in SO₂, extern; 23°C; 60 MHz.

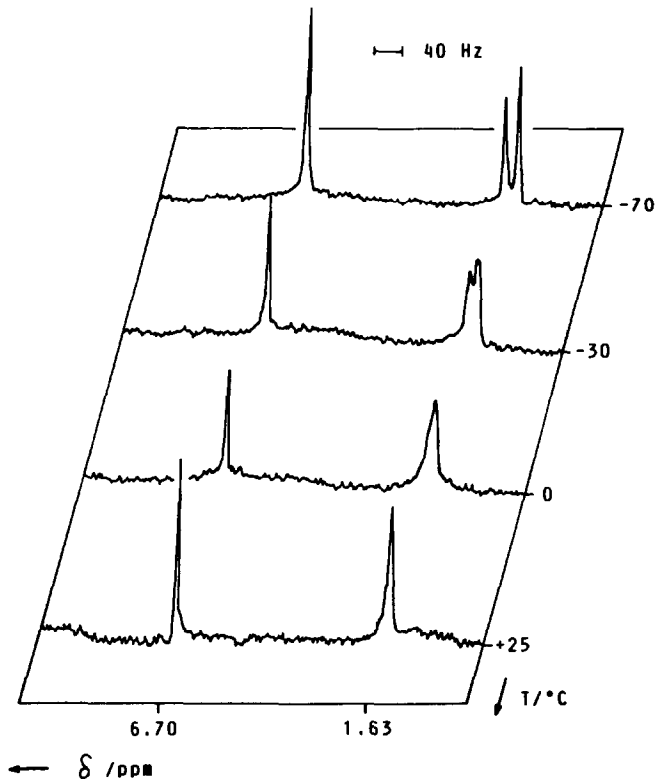
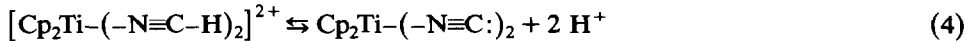


Fig. 1. Temperaturabhängig gemessenes ^1H -D-NMR-Spektrum von **5** in SO_2 .

macht sich erwartungsgemäß die Verschiebung des HCN-Signals von **2** gegenüber reinem HCN in SO_2 bemerkbar, die auf die gesteigerte Acidität des HCN-Protons im Komplex gemäß Gl. 4 zurückgeführt werden kann.



Im temperaturabhängig gemessenen ^1H -NMR-Spektrum (Fig. 1) zeigt **5** einen reversiblen dynamischen Effekt, wobei die Aufspaltung der Methyl-Resonanz

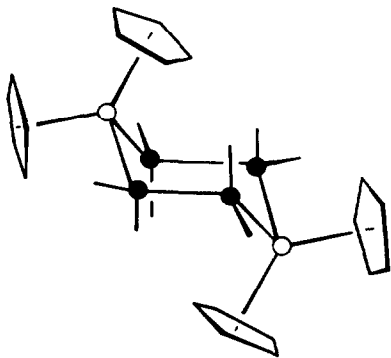


Fig. 2. Aus ^1H -D-NMR-Daten abgeleitete Struktur des $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{As}_2\text{Me}_4)_2]^{4+}$ -Kations aus **5** in Lösung (weiß: Ti, schwarz: As).

Tabelle 2

IR-Daten der Komplexe 2 und 3 sowie der Liganden

Zuordnung	ν (cm ⁻¹) ^a			
	HCN ^b	2	ICN	3
ν (CH), HCN	3311	3332 m		
ν (CH), Cp		3119 m		3120 m
ν (CN), ICN			2185 m	2200 m
ν (CN), HCN	2097	2144 s		
ω (CC), Cp		1445 s		1445 s
δ (CH), Cp		1025 m		1020 s
γ (CH), Cp		860 s		825 vs
δ (HCN), HCN	712	735 sh		
ν (AsF), AsF ₆ (ν_3)		700 vs		698 vvs
δ (AsF), AsF ₆ (ν_4)		400 vs		398 vvs
ν (CI), ICN			455 m	

^a Nujol-bzw. Fluorolube-Film zwischen KBr-Platten. ^b Ref. 10.

(Singulett bei Raumtemperatur) bei tiefer Temperatur in zwei nahezu intensitäts-gleiche Singulett den im starren sechsgliedigen TiAsAsTiAsAs-Metallacyclus in Sessel-Konformation nicht äquivalenten axialen und äquatorialen Methylgruppen zugeordnet werden kann (Fig. 2). Die scheinbare Äquivalenz der Cp-Protonen (keine Signalaufspaltung) wurde bereits bei dem sechsgliedigen [Cp₂TiSe₂]₂ beobachtet [8] und kann wohl am besten durch eine sehr ähnliche chemische Verschiebung der am verzerrten Sessel-Sechsring axial und äquatorial angeordneten Cp-Ringe erklärt werden. Mit einer abgeschätzten Koaleszenztemperatur von $T_c = -15^\circ\text{C}$ (258 K) und einer Signalaufspaltung von $\Delta\nu = 20$ Hz läßt sich die freie

Tabelle 3

IR-Daten der Komplexe 4 und 5 sowie der Liganden

Zuordnung	ν (cm ⁻¹) ^a			
	AsMe ₃ ^b	4	As ₂ Me ₄ ^c	5
ν (CH), Cp		3100 m		3118 m
ν_a (CH), Me	2980 m	3010 m	2972 s	2980 w
ν_s (CH), Me	2906 vs	2930 m	2903 s	2918 w
ω (CC), Cp		1440 s		1440 s
δ_a (CH), Me	1417 w	1418 s	1413 s	1430 s
δ_s (CH), Me	1263 m	1280 m	1252 m	1272 m
	1242 m			
δ (CH), Cp		1020 s		1020 s
ρ (CH), Me	884 w	925 vs	882 s	938, 910, 890:m
γ (CH), Cp		865 s		830 vs
		825 vs		
ν (AsF), AsF ₆ (ν_3)		700 vvs		700 vs
ν_a (AsC), AsMc	584 s	570 s	583 vs	568 s
ν_s (AsC), AsMe	572 vs	545 m	569 vs	550 sh
δ (AsF), AsF ₆ (ν_4)		400 vs		399 vs
ν (AsAs), As ₂ Me ₄			271 ^d	270 m

^a Substanzpulver zwischen KBr-Platten. ^b Ref. 11 und 12. ^c Ref. 13. ^d Raman, Ref. 13.

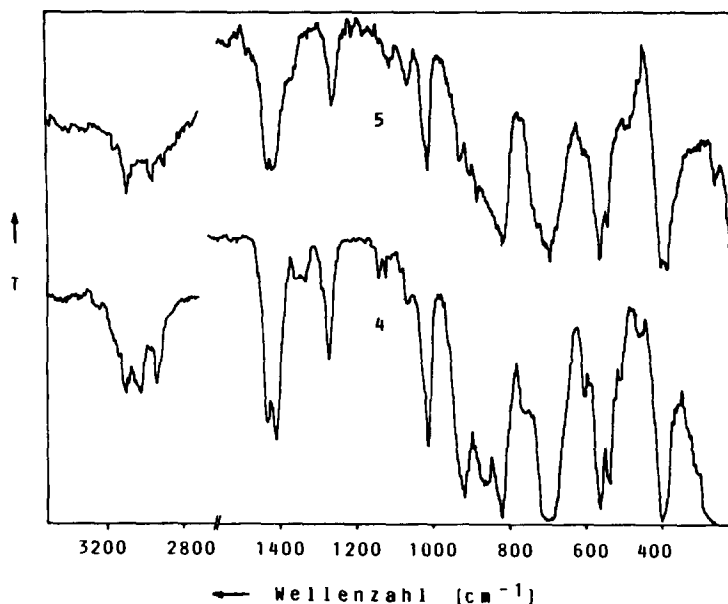


Fig. 3. IR-Spektren von 4 und 5 (Substanzpulver zwischen KBr-Platten).

Aktivierungsenthalpie der Ringinversion von 5 grob zu $\Delta G_c^\# = 13$ kcal/mol angegeben [9].

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren von 2–5 zeigen die erwarteten Absorptionen (Tab. 2 und 3), wobei in 2 und 3 die der $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung zuzuordnende Bande gegenüber den freien Nitrilen erwartungsgemäß zu etwas höherer Wellenzahl hin verschoben ist [5] (Tab. 2). Neben den der Metalloccen-Einheit und den der AsF_6^- -Anionen entsprechenden Absorptionen zeigen die Komplexe 4 und 5 auch zusätzlich sämtliche für die Lewis-basischen Arsan-Liganden erwarteten Banden (Tab. 3; Fig. 3).

Experimenteller Teil

Die Durchführung der Versuche erfolgte nach einer bereits früher beschriebenen Arbeitsmethode [14], die Darstellung von 1 gemäß Literatur-Vorschrift [15]. AgAsF_6 wurde in SO_2 aus AgF und AsF_5 synthetisiert [5], AsF_5 aus den Elementen. Die Darstellung der Komplexliganden ICN [16], As_2Me_4 [17] und S_4N_4 [18] erfolgte nach Literatur-Vorschriften. AsMe_3 wurde durch die Umsetzung von AsCl_3 (Merck) und MeMgCl in THF erhalten und durch vierfache fraktionierte Destillation ($K_p = 50^\circ\text{C}$) gereinigt. Zur Synthese von HCN wurden ca. 400 g KCN mit ca. 750 ml H_2SO_4 (8 mol/l) umgesetzt und der Cyanwasserstoff in eine Vorlage auf P_4O_{10} abdestilliert. Die Lagerung des HCN erfolgte nach anschließender fraktionierter Destillation in einer Stahlflasche, wobei Spuren von AsF_5 als Stabilisator zugesetzt wurden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 0.50 g (2.00 mmol) Cp_2TiCl_2 in 10 ml SO_2 wird zu einer Suspension von 1.19 g (4.00 mmol) AgAsF_6 in 5 ml SO_2 gegeben. Nach 30 min

Tabelle 4

Präparative und analytische Daten der Komplexe 2–6

	Ansatz (g (mmol)) ^a	<i>M</i> _{ber.} (g/mol)	Ausbeute (g (%))	Analyse (gef. (ber.) (%))			Farbe
				C	H	N	
2	HCN: 1.080 (4.00)	609.94	1.13 (93)	23.00 (23.63)	2.03 (1.98)	4.57 (4.59)	tiefrot
3	ICN: 0.612 (4.00)	861.73	1.41 (82)	16.75 (16.73)	1.28 (1.17)	2.78 (3.05)	tiefviolett
4	AsMe ₃ : 0.480 (4.00)	795.94	1.38 (87)	24.46 (24.15)	3.61 (3.55)		orangerot
5	As ₂ Me ₄ : 0.420 (2.00)	765.87	1.44 (94)	^b			orangerot
6	S ₄ N ₄ : 0.369 (2.00)	740.18	^c				rot

^a Bezogen auf 0.50 g (2.00 mmol) Cp₂TiCl₂ und 1.19 g (4.00 mmol) AgAsF₆. ^b Keine reproduzierbaren Werte durch Zersetzung bei der Probenpräparation. ^c Nur in Lösung stabil.

Rühren bei Raumtemperatur wird die nun tiefrotbraune Lösung von **1** direkt von ausgefallenem AgCl auf eine Lösung, die die stöchiometrische Menge der in 5 ml SO₂ gelösten Ligand-Base enthält, filtriert (Tab. 4). Nur im Fall der Synthese von **2** wird die Ligand-Base im Überschuß eingesetzt. Nach weiteren 30 min. Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel innerhalb von 12 h abgedampft und das verbleibende Produkt bei Raumtemperatur 5–10 min im Vakuum getrocknet.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Kl 636/1-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dem BMBW danken wir für ein Promotionsstipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen" (P.G.).

Literatur

- 1 M.G. Meirim und E.W. Neuse, *Transition Met. Chem.*, 9 (1984) 337.
- 2 U. Thewalt, K. Berhalter und E.W. Neuse, *Transition Met. Chem.*, 10 (1985) 393.
- 3 K. Berhalter und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 123.
- 4 P.N. Billinger, P.P.K. Claire, H. Collins und G.R. Willey, *Inorg. Chim. Acta.*, 149 (1988) 63.
- 5 T. Klapötke, *Polyhedron*, 8 (1989) 311.
- 6 P. Gowik und T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 33.
- 7 P. Gowik und T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 1.
- 8 D.M. Giolando, M. Papavassiliou, J. Pickardt, T.B. Rauchfuss und R. Steudel, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2596.
- 9 T. Klapötke und H. Köpf, *J. Organomet. Chem., Libr.*, 20 (1988) 343; und die dort zitierte Literatur.
- 10 K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley & Sons, New York, 1986, S. 116.
- 11 H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1953) 161.
- 12 E.J. Rosenbaum, D.J. Rubin und C.R. Sandburg, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 366.
- 13 J.R. Durig und J.M. Casper, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 198.
- 14 P. Gowik und T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 35.
- 15 T. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 173.
- 16 B. Bak und A. Hillebert, *Organic Syntheses, Coll. Vol. IV.*, New York, London, 1952, S. 207.
- 17 J.R. Phillips und J.H. Vis, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 675.
- 18 R.J. Gillespie, J.P. Kent und J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3785.