

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-brenzkatechinato-titan(IV) — ein oligomerer Mehrkernkomplex

Kurze Mitteilung

Hartmut Köpf* und Thomas Klapötke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
 Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

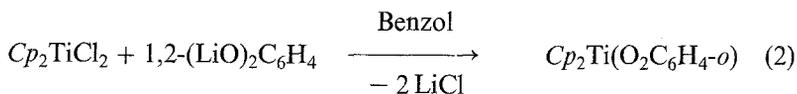
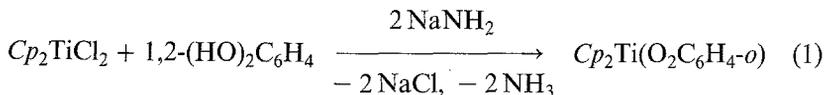
(Eingegangen 21. April 1986. Angenommen 2. Juni 1986)

*Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-pyrocatecholato-titanium(IV)—
 an Oligomeric Polynuclear Complex (Short Communication)*

Cp_2TiCl_2 reacts with 1,2-(LiO) $_2C_6H_4$ producing the pyrocatecholato complex $[Cp_2Ti(O_2C_6H_4-o)]_n$. Osmometric molecular weight determination, temperature-variable 1H NMR, and MS indicate an oligomeric polynuclear complex ($2 \leq n \leq 4$). Its MS fragmentation behaviour is observed by metastable transitions.

(Keywords: MS, metastable transitions; Oligomeric polynuclear titanocendiolen complex)

Obwohl die Synthese von $Cp_2Ti(O_2C_6H_4-o)$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) als rotbraunem, monomerem Feststoff gemäß (1) bereits früher beschrieben wurde [1], fehlten bisher spektroskopische Daten, die zum Vergleich mit den analogen Schwefel- [2, 3] und Selen-Dichalkogenolen-Chelaten [4, 5] von Interesse sind.



Wir haben nun Titanocendichlorid in Benzol bei Raumtemperatur mit der stöchiometrischen Menge des frisch aus Brenzkatechin und *n*-

Butyllithium bereiteten Dilithiumbrenzkatechinats umgesetzt (2) und nach kurzem Aufkochen aus der tiefgrünen Reaktionslösung, Filtration vom Lithiumchlorid, Einengen der Lösung im Vakuum zur Trockne und Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol, das $Cp_2Ti(O_2C_6H_4-o)$ (**1**) als glitzerndes, schwarzgrünes Pulver isoliert und die Identität von **1** durch Mikroelementaranalyse sowie erstmals durch IR-, 1H -NMR- und Massenspektren gesichert. Im Gegensatz zu dem früher beschriebenen Derivat [1] handelt es sich bei **1** in aromatischen Solvenzien laut Molmassenbestimmung um einen tetrameren Mehrkernkomplex $[Cp_2Ti(O_2C_6H_4-o)]_4$, was auch in Einklang damit steht, daß im 1H -NMR-Spektrum bis $-80^\circ C$ weder ein Koaleszenzphänomen noch eine Signalaufspaltung des einen, scharfen *Cp*-Singulettts zu beobachten ist, wie es für gefaltete, fünfgliedrige Chelatringsysteme mit Chalkogen-Koordination am Titan im vorliegenden Meßbereich zu erwarten wäre [3, 5]. Auch das Massenspektrum von **1** zeigt durch das Auftreten eines dem Dimeren $[Cp_2Ti(O_2C_6H_4-o)]_2$ entsprechenden Signals als demjenigen mit dem höchsten beobachteten *m/e*-Wert eindeutig das oligomere Vorliegen der Verbindung an. Durch Beobachtung von metastabilen Übergängen mit Hilfe der „linked-scan“-Technik konnte das Fragmentierungsverhalten von **1** unter den Bedingungen im Massenspektrometer untersucht werden (Schema 1).

Während nach (2) die entsprechenden Schwefel-, Selen- und Tellur-Analoga [2–6] eindeutig als monomere Komplexmoleküle mit in „envelope“-Konformation gefalteten Chelatfünfringsystemen isoliert werden konnten, gelingt die Synthese des Sauerstoff-Derivates **1** nur in Form des oligomeren — in Benzollösung tetrameren, im Feststoff zumindest dimeren — Mehrkernkomplexes. Dieser Befund kann sowohl durch die größere Ringspannung im Dioxo-Metallacyclus aufgrund des geringen Kovalenzradius des Sauerstoffs ($O = 66$, $S = 104$, $Se = 121$, $Te = 128$ pm) wie auch bindungstheoretisch durch das Fehlen der bei Schwefel-Derivaten ($X = S$) [7] angenommenen Stabilisierung durch $(p_{X-d_{Ti}})_\pi$ -Rückbindung, bedingt durch den „harten“, elektronegativen Sauerstoff ($X = O$) mit relativ „kleinen“ Orbitalen, erklärt werden.

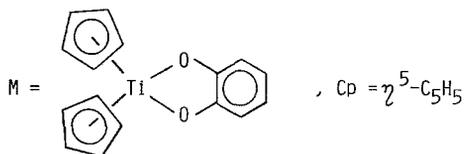
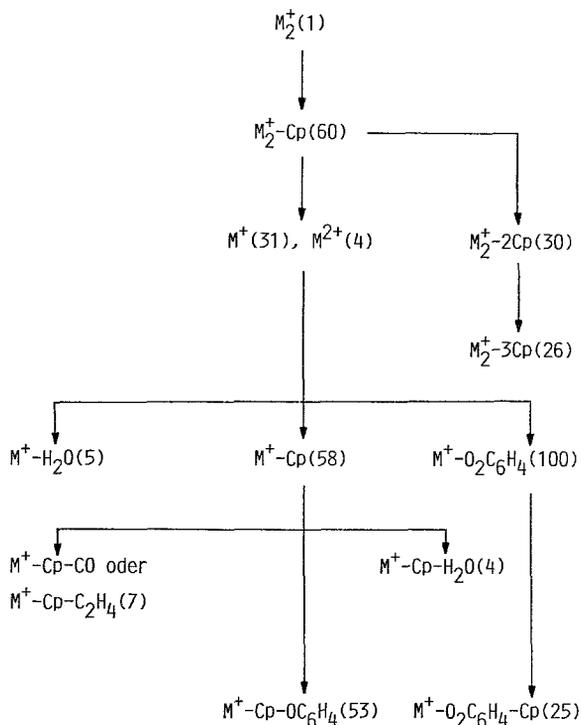
Leider war es trotz mehrfacher Kristallisationsversuche unter Anwendung verschiedener Techniken bisher nicht möglich, einen geeigneten Einkristall der Substanz zu erhalten, so daß die endgültige Sicherung der Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse der Zukunft vorbehalten bleiben muß.

Analytische Daten

Ausbeute 1.42 g (54%); Zers. ab $200^\circ C$, kein Fp. bis $350^\circ C$.

Analyse (%): $[C_{16}H_{14}O_2Ti]_n$. Ber.: C 67.15, H 4.93. Gef.: C 67.13, H 4.82.

Schema 1

Fragmentierungsverhalten (MS) von **1** bei 185 °C, 70 eV (rel. Intens. in %)

Molmasse (g/mol): Ber. ($n = 1$) 286.19, ($n = 4$) 1 144.74. Gef. (osmotrisch in Benzol) 1 158.

$^1\text{H-NMR}$, Toluol- d_8 , δ in ppm (Integral): 6.5—6.1 (4) m, 5.74 (10) s.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3 100 m, 3 040 w, 1 675 m, 1 460 sh, 1 438 s, 1 245 s, 1 095 m, 1 065 m, 1 012 s, 905 sh, 895 s, 825 sh, 800 vs, 740 vs.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] *Andrä K* (1968) *J Organomet Chem* 11: 567
- [2] *Köpf H, Schmidt M* (1965) *J Organomet Chem* 4: 426
- [3] *Köpf H* (1971) *Angew Chem* 83: 146
- [4] *Gautheron B, Tainturier G, Pouly S, Théobald F, Vivier H, Laarif A* (1984) *Organometallics*, (3) 10: 1495
- [5] *Köpf H, Klapötke Th* (1986) *J Organomet Chem* (im Druck)
- [6] *Köpf H, Klapötke Th*, *J Chem Soc Chem Commun* (im Druck)
- [7] *Lauher JW, Hoffmann R* (1976) *J Am Chem Soc* 98: 1729