

Gmelin Handbuch
der Anorganischen Chemie



Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage
8th Edition

Ti Titan-Organische Verbindungen

Teil 2

Einkernige Verbindungen 2

Mit 17 Figuren

von **Ulf Thewalt**

Ulf Thewalt, Universität Ulm

BEARBEITER
(AUTHOR)

REDAKTEUR
(EDITOR)

Adolf Slawisch, Gmelin-Institut, Frankfurt/Main

System-Nummer 41



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1980

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:

H. J. KANDINER, SUMMIT, N. J.

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1977 AUSGEWERTET,
LITERATURE CLOSING DATE: UP TO THE END OF 1977.

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93412-X Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93412-X Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin-Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1980.

Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH, Wiesbaden

Preface

The present volume is the second in a series of volumes on organotitanium compounds. It covers the literature to the end of 1977. Originally it was to have included all remaining mononuclear compounds. But the amount of material has prevented this. The volume treats the compounds with two $\eta^5\text{L}$ groups which do not have additional ligands bonded to a C atom. All compounds containing titanium in an oxidation state less than +4 and a part of the Ti^{IV} compounds. The remainder of the mononuclear compounds will be included in Part 3. The index for the mononuclear compound in Parts 1, 2, and 3 will also be in Part 3.

The key compound in this volume is $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$. It is the starting material for the synthesis of the majority of the compounds in this and the next volume. One hundred and twenty pages are devoted to it. A good part of this is spent on the compounds and mixtures formed from $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ and organoaluminium or other organometallic compounds as well as on the corresponding reaction pathways and on the catalytic activity of these systems.

The treatment here is meant to be complete and critical. An aspect of completeness is the inclusion of postulated species and intermediates. These species play an important role in the literature on the catalysts that form from $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ and another compound. Critical aspects are the labeling of the postulated compounds as such, the identifying of printing and other errors in the original literature, and the comparing of contradictory explanations for reaction mechanisms and products with an emphasis on the currently accepted ideas.

The remarks in the Preface to Part 1 also apply to this volume.

Frankfurt/Main
Ulm/Danube
December 1979

Adolf Slawisch
Ulf Thewalt

Vorbemerkungen

Der vorliegende Band ist der zweite aus der Reihe der Bände über Titan-Organische Verbindungen. Er erfaßt die Literatur bis Ende 1977. Die Fülle des zu verarbeitenden Materials brachte es mit sich, daß entgegen dem ursprünglichen Plan die Behandlung der einkernigen Verbindungen nicht mit dem vorliegenden Band abgeschlossen werden konnte. Im einzelnen werden Titan-Organische Verbindungen mit zwei π -L-Gruppen ohne zusätzliche über C gebundene Liganden behandelt — vollständig für Titan der Oxidationsstufen < 4 und zum Teil für Ti^{IV} . Die restlichen einkernigen Verbindungen sollen im folgenden Band erfaßt werden. Dort soll auch das Register über alle in Teil 1 bis 3 behandelten einkernigen Verbindungen untergebracht werden.

Die zentrale Verbindung des vorliegenden Bandes ist $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$. Sie ist die Ausgangssubstanz für die Mehrzahl der hier und in den folgenden Bänden behandelten Komplexe. Ihr allein sind 120 Seiten gewidmet. Einen breiten Raum nimmt dabei die Besprechung der aus $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ und Metall-Organischen — insbesondere Aluminium-Organischen — Verbindungen bestehenden Systeme ein, sowohl im Hinblick auf die entstehenden Produkte und Reaktionsabläufe als auch im Hinblick auf die katalytischen Eigenschaften.

Die vorliegende Dokumentation soll 1. umfassend und 2. kritisch sein. Der 1. Forderung entsprechend werden neben den gesicherten Verbindungen auch postulierte Spezies und Verbindungen, die bisher noch nicht isoliert werden konnten, erfaßt. Solche Spezies spielen insbesondere in der Literatur über Katalysatoren, die aus $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ und einer weiteren Verbindung bestehen bzw. dargestellt werden, eine nicht unerhebliche Rolle. Der 2. Forderung wird dadurch Rechnung getragen, daß postulierte und nicht gesicherte Verbindungen explizit als solche bezeichnet werden, daß auf offensichtliche Sinn- und Druckfehler in den Originalen hingewiesen wird und daß widersprüchliche Auffassungen über Produkte und Reaktionsabläufe, falls möglich, miteinander verglichen werden, wobei die zur Zeit akzeptierte Interpretation hervorgehoben wird.

Die in den „Vorbemerkungen“ von Teil 1 beschriebenen Richtlinien gelten auch für den vorliegenden Band.

Frankfurt/Main
Ulm/Donau
Dezember 1979

Adolf Slawisch
Ulf Thewalt

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. III)

	Page
Organotitanium Compounds Part 2	1
1.5.2 Compounds with Two ${}^5\text{L}$ Ligands	1
Compounds without Additional Ti-C Bonds	5
Compounds with Monovalent Titanium	5
Compounds with Divalent Titanium	5
Compounds of the ${}^5\text{L}_2\text{Ti}$ Type	5
Compounds of the ${}^5\text{L}_2\text{Ti} \cdot x\text{D}$ Type	11
Complexes from $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ and a Metalcontaining Compound	14
Compounds with Trivalent Titanium	16
Ions of the $[{}^5\text{L}_2\text{Ti}]^+$, $[{}^5\text{L}_2\text{Ti}^2\text{D}]^+$, $[{}^5\text{L}_2\text{Ti}^2\text{D}_2]^+$ and $[{}^5\text{L}_2\text{Ti}^4\text{D}]^+$ Types and Salt-like Derivatives	16
Compounds of the ${}^5\text{L}_2\text{TiX}$ Type	21
Compounds of the ${}^5\text{L}_2\text{Ti}(\text{X})^2\text{D}$ Type	24
Compounds of the ${}^5\text{L}_2\text{Ti}(\text{X}-2\text{D})$ Type	29
Non-ionic Compounds with a Ti-Metal or Ti-Element Bond	39
Compounds of the $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiM}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ and $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiER}_2$ Types	40
Compounds of the $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiM}(\text{C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{THF}$ Type	41
Anions of the $[{}^5\text{L}_2\text{TiXX}]^-$ and $[{}^5\text{L}_2\text{TiXX}^2\text{D}]^-$ Type	41
Compounds of the ${}^5\text{L}_2\text{TiX}_2\text{M}$ Type	46
${}^5\text{L}_2\text{Ti}$ Compounds with Quadrivalent Titanium	73
Cations with the ${}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{Ti}^{\text{IV}}$ Group and Salt-like Compounds Derived from Them	74
$[{}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{Ti}]^{2+}$ Cations and their Salts	74
Cations of the $[{}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{TiX}]^+$ Type and their Salts	77
Compounds of the ${}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{TiXX}'$ Type	79
Compounds of the ${}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{TiXX}'$ Type with $\text{X} = \text{H}$ or Groups Bonded by H and $\text{X}' = \text{X}$ or Halogen	79
Compounds of the ${}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{TiXX}'$ with $\text{X}, \text{X}' = \text{Halogen}$	80
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiXX}'$ Compounds and Deuterated Analogs	80
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	80
History	80
Formation. Preparation	81
Physical and Structural Properties	95
Solubility. Properties of Solutions	109
Electrochemical Behavior	111
Thermal Behavior	115
Electrical Behavior. Mass Spectrum	116
Photochemical Reactions	118
Radiochemical Reactions	119
Reactions with Elements	119
Reactions with Inorganic Compounds	127
Reactions with Organic Compounds	133

Table of Contents

	Page
Reactions with Organometallic Compounds other than those of Aluminium	148
With Organolithium Compounds	149
With Organosodium and Organopotassium Compounds	155
With Organomagnesium Compounds	156
With Organometallic Compounds of Main Group 3 Elements (excluding Al)	162
With Organometallic Compounds of Main Group 4 Elements	162
With Organoelement Compounds of Main Group 5 Elements	165
With Organoelement Compounds of Main Group 6 Elements	167
With Organometallic Compounds of Subgroup Elements	167
Reactions with Organoaluminum Compounds	174
Uses and Catalytic Properties	196
(π -C ₅ D ₅) ₂ TiCl ₂ and π -C ₅ H ₅ (π -C ₅ D ₅)TiCl ₂	199
(π -C ₅ H ₅) ₂ TiXX' Compounds with X,X' = F, Br, or I	200
Compounds of the π -R _n C ₅ H _{5-n} (π -C ₅ H ₅)TiX ₂ Type with X = Halogen	211
Compounds of the π -R _n C ₅ H _{5-n} (π -R' _m C ₅ H _{5-m})TiX ₂ Type	223
Other Ti ^{IV} Compounds with Two ⁵ L and Two Halogen Ligands	245
Addition Products of ⁵ L ₂ TiX ₂ Compounds, X = Halogen	245
Compounds of the ⁵ L(⁵ L')TiXX' Type with X,X' = Pseudohalogen	248
Compounds of the ⁵ L(⁵ L')TiXX' Type with X = Halogen, X' = Pseudohalogen	256
Table of Conversion Factors	257

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page I)

	Seite
Titan-Organische Verbindungen Teil 2	1
1.5.2 Verbindungen mit zwei ${}^5\text{L}$ -Liganden	1
Verbindungen ohne zusätzliche Ti-C-Bindungen	5
Verbindungen mit einwertigem Titan	5
Verbindungen mit zweiwertigem Titan	5
Verbindungen des Typs ${}^5\text{L}_2\text{Ti}$	5
Verbindungen des Typs ${}^5\text{L}_2\text{Ti} \cdot x\text{D}$	11
Komplexe aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ und einer metallenthaltenden Verbindung	14
Verbindungen mit dreiwertigem Titan	16
Ionen des Typs $[{}^5\text{L}_2\text{Ti}]^+$, $[{}^5\text{L}_2\text{Ti}^{2\text{D}}]^+$, $[{}^5\text{L}_2\text{Ti}^{2\text{D}_2}]^+$ und $[{}^5\text{L}_2\text{Ti}^{4\text{D}}]^+$ und salzartige Derivate	16
Verbindungen des Typs ${}^5\text{L}_2\text{TiX}$	21
Verbindungen des Typs ${}^5\text{L}_2\text{Ti}(\text{X})^{2\text{D}}$	24
Verbindungen des Typs ${}^5\text{L}_2\text{Ti}(\text{X}-^{2\text{D}})$	29
Nichtionische Verbindungen mit einer Ti-Metall- oder Ti-Elementbindung	39
Verbindungen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiM}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiER}_2$	40
Verbindungen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiM}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{THF}$	41
Anionen des Typs $[{}^5\text{L}_2\text{TiXX}]^-$ und $[{}^5\text{L}_2\text{TiXX}^{2\text{D}}]^-$	41
Verbindungen des Typs ${}^5\text{L}_2\text{TiX}_2\text{M}$	46
${}^5\text{L}_2\text{Ti}$ -Verbindungen mit vierwertigem Titan	73
Kationen mit ${}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Gruppen und davon abgeleitete, salzartig formulierte Verbindungen	74
$[{}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{Ti}]^{2+}$ -Kationen und ihre Salze	74
Kationen des Typs $[{}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{TiX}]^+$ und ihre Salze	77
Verbindungen des Typs ${}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{TiXX}'$	79
Verbindungen des Typs ${}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{TiXX}'$ mit $\text{X} = \text{H}$ oder über H gebundene Gruppe und $\text{X}' = \text{X}$ oder Halogen	79
Verbindungen des Typs ${}^5\text{L}({}^5\text{L}')\text{TiXX}'$ mit $\text{X}, \text{X}' = \text{Halogen}$	80
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiXX}'$ -Verbindungen und deuterierte Analoga	80
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	80
Geschichtliches	80
Bildung und Darstellung	81
Physikalische und strukturelle Eigenschaften	95
Löslichkeit, Eigenschaften der Lösungen	109
Elektrochemisches Verhalten	111
Verhalten bei thermischer Einwirkung	115
Verhalten bei elektrischer Einwirkung, Massenspektrum	116
Photochemische Reaktionen	118
Radiochemische Reaktionen	119
Verhalten gegen Elemente	119
Verhalten gegen anorganische Verbindungen	127

Verhalten gegen organische Verbindungen	133
Verhalten gegen Metall-Organische Verbindungen außer Aluminium-Organische Verbindungen	148
Gegen Lithium-Organische Verbindungen	149
Gegen Natrium- und Kalium-Organische Verbindungen	155
Gegen Magnesium-Organische Verbindungen	156
Gegen Metall-Organische Verbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe (außer Aluminium)	162
Gegen Metall-Organische Verbindungen von Elementen der IV. Hauptgruppe	162
Gegen Element-Organische Verbindungen von Elementen der V. Hauptgruppe	165
Gegen Element-Organische Verbindungen von Elementen der VI. Hauptgruppe	167
Gegen Metall-Organische Verbindungen von Elementen der Nebengruppen	167
Verhalten gegen Aluminium-Organische Verbindungen	174
Anwendungen und katalytische Eigenschaften	196
$(\pi\text{-C}_5\text{D}_5)_2\text{TiCl}_2$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\pi\text{-C}_5\text{D}_5)\text{TiCl}_2$	199
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiXX}'$ -Verbindungen mit $\text{X}, \text{X}' = \text{F}, \text{Br}$ oder J	200
Verbindungen des Typs $\pi\text{-R}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiX}_2$ mit $\text{X} = \text{Halogen}$	211
Verbindungen des Typs $\pi\text{-R}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}(\pi\text{-R}'_m\text{C}_5\text{H}_{5-m})\text{TiX}_2$	223
Weitere Titan(IV)-Verbindungen mit zwei ^5L - und zwei Halogenliganden	245
Additionsprodukte von $^5\text{L}_2\text{TiX}_2$ -Verbindungen, $\text{X} = \text{Halogen}$	245
Verbindungen des Typs $^5\text{L}(^5\text{L}')\text{TiXX}'$ mit $\text{X}, \text{X}' = \text{Pseudohalogen}$	248
Verbindungen des Typs $^5\text{L}(^5\text{L}')\text{TiXX}'$ mit $\text{X} = \text{Halogen}, \text{X}' = \text{Pseudohalogen}$	256
Umrechnungsfaktoren für physikalische Einheiten	257

Titan-Organische Verbindungen

Teil 2

Organo-
titanium
Compounds

Allgemeine Literatur:

Die folgenden Übersichtsartikel und Dokumentationen sind seit der Drucklegung von Teil 1 der titan-organischen Verbindungen erschienen:

- J. A. Labinger, Titanium, Zirconium, and Hafnium — Annual Survey Covering the Year 1976, *J. Organometal. Chem.* **138** [1977] 185/210 und — Annual Survey Covering the Year 1977, *J. Organometal. Chem.* **167** [1979] 19/38.
- E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Organometallic Chemistry*, Bd. 5, A Review of the Literature Published during 1975, London 1976 und Bd. 6, A Review of the Literature Published during 1976, London 1978.
- M. I. Bruce, Structures of Organo-Transition Metal Complexes, Annual Survey Covering the Year 1975, *J. Organometal. Chem.* **126** [1977] 1/149 und Annual Survey Covering the Year 1976, *J. Organometal. Chem.* **151** [1978] 313/509.
- P. C. Bharara, V. D. Gupta, R. C. Mehrotra, Cyclopentadienyl Metal Complexes with Simple Ligands, *J. Organometal. Chem. Library* **5** [1977] 259/320.
- R. J. H. Clark, S. Moorhouse, J. A. Stockwell, Recent Advances in the Organometallic Chemistry of Titanium, *J. Organometal. Chem. Library* **3** [1977] 223/310.
- M. B. Hursthouse, Titanium, Zirconium, and Hafnium, *Mol. Struct. Diff. Methods* **3** [1975] 253/6, **4** [1976] 195/9, **5** [1977] 239/42.
- D. M. P. Mingos, Recent Developments in Theoretical Organometallic Chemistry, *Advan. Organometal. Chem.* **15** [1977] 1/51.
- V. I. Tel'noi, I. B. Rabinovich, Thermochemistry of Organic Compounds of Transition Metals, *Usp. Khim.* **46** [1977] 1337/67; *Russ. Chem. Rev.* **46** [1977] 389/705.
- M. Tsutsui, A. Courtney, σ - π -Rearrangements of Organotransition Metal Compounds, *Advan. Organometal. Chem.* **16** [1977] 241/82.
- P. C. Wailes, Titanium, Zirconium, and Hafnium — Annual Survey Covering the Year 1975, *J. Organometal. Chem.* **126** [1977] 361/82.

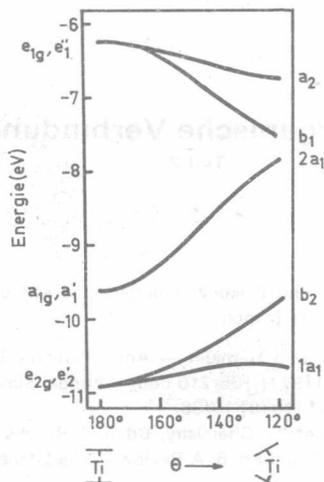
1.5.2 Verbindungen mit zwei η^5 L-Liganden

In allen Titankomplexen mit zwei η^5 L-Gruppen, deren Struktur mittels Röntgen- oder Elektronenbeugung bisher ermittelt wurde, sind die Ringebenen nicht, wie beispielsweise in Ferrocen, parallel, sondern gegeneinander geneigt. Die durch das Ti-Atom verlaufenden Ebenennormalen gehen nähernd durch die Ringmitten und schließen Winkel im Bereich von 120° bis 140° ein.

In einer neueren theoretischen Arbeit (Lauher und Hoffmann, 1976) werden die Bindungsverhältnisse der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Baugruppe untersucht. Die berechneten Energien der relevanten Molekelorbitale in Abhängigkeit vom Neigungswinkel der Cyclopentadienylgruppen sind in Fig. 1 dargestellt.

Compounds
with Two
 η^5 L Ligands

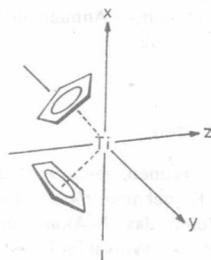
Fig. 1



Molekelorbitale der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Gruppe als Funktion des Neigungswinkels Θ nach [8]. Links sind die Symmetriebezeichnungen für D_{5d} - und für D_{5h} - und rechts für C_{2v} -Symmetrie angegeben.

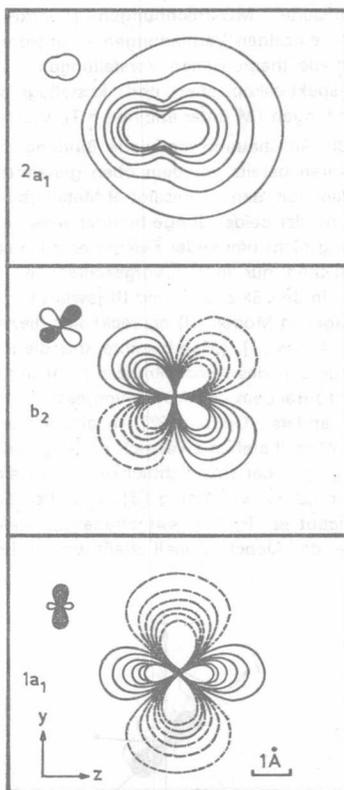
Für die Grenzorbitale bei $\Theta = 136^\circ$ ergibt eine erweiterte Hückel-Rechnung (Details s. Original; Orientierung des Achsensystems s. Skizze I) die folgende Zusammensetzung in %:

Orbital	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ -Liganden	Metall
a_2	69	31 xy
b_1	57	43 xz
$2a_1$	21	33 z^2 , 27 x^2-y^2 , 11 s, 8 z
b_2	34	64 yz, 2 y
$1a_1$	18	51 x^2-y^2 , 30 z^2 , 1 s



Die drei zur Ausbildung von Bindungen zu weiteren Liganden am Titanatom zur Verfügung stehenden Orbitale der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Gruppe $1a_1$, b_2 und $2a_1$ liegen alle in der yz-Ebene und besitzen die in Fig. 2 dargestellte Gestalt.

Fig. 2



Konturlinien der drei Grenzorbitale der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Einheit bei $\Theta = 136^\circ$ in der yz -Ebene nach [8]. Durchgezogene Linien entsprechen positiven, gestrichelte Linien entsprechen negativen Bereichen der Wellenfunktionen.

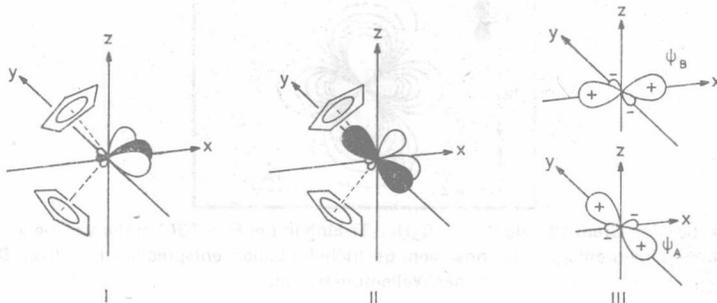
Das b_2 -Molekelorbital besitzt hauptsächlich d_{yz} -Charakter. Die beiden a_1 -Orbitale enthalten Beiträge von den s -, p_z -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitalen. Das $1a_1$ -Orbital besitzt Ähnlichkeit mit einem d_{yz} -Orbital. Das $2a_1$ -Orbital, das sich von den Cyclopentadienylringen weg erstreckt, ist prädestiniert, mit Orbitalen weiterer Liganden in Wechselwirkung zu treten.

Die Stabilität und die Reaktivität der nachfolgend aufgeführten Verbindungen mit dem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Fragment unter Einschluß einiger hypothetischer Spezies wird auf der Basis obigen Modells im Original diskutiert: $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}]^+$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiN}_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}_2\text{BH}_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}_2$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}_3]^-$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_2\text{C}_2\text{R}_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]^-$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_2\text{H}_4\text{-}\pi]^{2-}$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-}\pi)\text{H}]^+$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-}\pi)_2$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ti}]^+$ und $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_3\text{H}_5\text{-}\pi]$ [8]. Nähere Angaben s. bei den einzelnen Verbindungen.

Drei Grenzorbitale, die den oben dargestellten ähnlich sind, werden auch in einer weniger detaillierten Untersuchung für monomeres $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ angegeben [6]. Näheres s. bei letzterer Verbindung.

Für eine Reihe von ${}^5\text{L}_2\text{TiX}_2$ -Verbindungen ($(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SH})_2$) werden nichtparametrisierte MO-Rechnungen (Fenske-Hall-Typ) durchgeführt. Die Ergebnisse — Details s. bei den einzelnen Verbindungen — entsprechen den eingangs skizzierten Vorstellungen. Gestützt werden die theoretischen Vorstellungen durch die Ergebnisse photoelektronenspektroskopischer, ESR-spektroskopischer und kristallographischer Untersuchungen an einer Reihe von ${}^5\text{L}_2\text{MX}_2$ -Verbindungen (M unter anderen = Ti, V) [4, 5, 7].

Mehr oder weniger durch die Anschauung motivierte Bindungsmodelle für Metallkomplexe mit geeigneten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden waren bereits vor dem oben genannten Modell entwickelt worden. Auch ihnen ist gemeinsam, daß von den insgesamt 9 Metallorbitalen 9 Hybridorbitale gebildet werden, von denen 6 zur Bindung der beiden Ringe benutzt werden und drei zur Bindung weiterer Liganden bzw. zur Unterbringung nicht bindender Elektronen zur Verfügung stehen. Zwei Modelle unterscheiden sich im wesentlichen nur in der vorgeschlagenen räumlichen Anordnung eines der drei letzteren Orbitale. Es ist in den Skizzen II und III jeweils schwarz gezeichnet: Bei dem von Ballhausen und Dahl vorgeschlagenen Modell (II) erstreckt sich dieses Orbital zwischen den beiden anderen Orbitalen entlang der x-Achse [1]. (Man beachte, daß die in den Skizzen II bis IV aus den Originalen übernommene Orientierung des Achsenkreuzes nicht mit der Orientierung des Achsenkreuzes in Skizze I übereinstimmt.) Bei dem von Alcock vorgeschlagenen Modell (III) liegt es außerhalb des Bereiches der beiden anderen Orbitale [2]. In einem weiteren, von Green, Green und Prout zur Diskussion gestellten Modell stehen zwei sich entlang der x- bzw. y-Achse erstreckende äquivalente Orbitale (ψ_A und ψ_B) (IV; der Übersichtlichkeit halber sind die $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppen nicht eingezeichnet) sowie das d_{xy} -Orbital zur Verfügung [3]. Von allen drei Modellen besitzt das letzte die höchste Flexibilität und erlaubt es, Bindungssituationen zu beschreiben, die entweder nicht durch das Ballhausen-Dahl- oder das Alcock-Modell erfaßt werden [3].



Eine genauere Betrachtung zeigt, daß die beiden letztgenannten Modelle dem eingangs besprochenen Lauher-Hoffmann-Modell nahe kommen, während dies für das Ballhausen-Dahl-Modell nicht zutrifft. Zum Versagen des Ballhausen-Dahl-Modelles bei ${}^5\text{L}_2\text{TiX}_2$ -Verbindungen s. die Ausführungen bei $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, S. 108.

Das Titanatom hat in Verbindungen mit der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Baugruppe unabhängig von seiner Oxidationsstufe eine ausgeprägte Tendenz, zusätzlich zu den Cyclopentadienylringen Bindungen zu weiteren Liganden auszubilden [9]. Dem entspricht u. a. die Erfahrung, daß bisher trotz vieler Versuche monomeres Titanocen, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$, nicht in Substanz gefaßt werden konnte. In allen Fällen ließen sich nur seine Umwandlungs- und Folgeprodukte mit gegenüber monomeren Titanocen erhöhter Koordinationszahl des Titanatoms isolieren; s. 1.5.2.1.2.1.

Für eine Reihe von Verbindungen mit der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Einheit, wobei die im Einzelnen untersuchten Verbindungen allerdings nicht genannt werden, wird die Temperaturabhängigkeit der NMR-Linien (${}^1\text{H}$ -NMR?) bestimmt. Die entsprechenden Kurven sind im Original abgebildet [10].

Literatur:

[1] C. J. Ballhausen, J. P. Dahl (Acta Chem. Scand. **15** [1961] 1333/6). — [2] N. W. Alcock (J. Chem. Soc. A **1967** 2001/9). — [3] J. C. Green, M. L. H. Green, C. K. Prout (J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972** 421/2). — [4] J. L. Petersen, L. F. Dahl (6th Intern. Conf. Organometal. Chem., Amherst, Mass., 1973, Abstr. Nr. 69). — [5] J. L. Petersen, L. F. Dahl (J. Am. Chem. Soc. **96** [1974] 2248/50).

[6] H. H. Brintzinger, L. S. Bartell (J. Am. Chem. Soc. **92** [1970] 1105/7). — [7] J. L. Petersen, D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske, L. F. Dahl (J. Am. Chem. Soc. **97** [1975] 6433/41). — [8] J. W. Lauher, R. Hoffmann (J. Am. Chem. Soc. **98** [1976] 1729/42). — [9] H. J. de Liefde Meijer, F. Jellinek (3rd Intern. Symp. Organometal. Chem., München 1967, Abstr., S. 250/1). — [10] V. O. Zavel'skii, E. I. Fedin (Zh. Strukt. Khim. **14** [1973] 375/6; J. Struct. Chem. [USSR] **14** [1973] 338/9).

1.5.2.1 Verbindungen ohne zusätzliche Ti-C-Bindungen

Die weitere Gliederung dieses Abschnitts erfolgt nach steigender (formaler) Wertigkeit des Titanatoms.

Compounds
without
Additional
Ti-C Bonds

1.5.2.1.1 Verbindungen mit einwertigem Titan

$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]^-$ soll intermediär bei der Reduktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Naphthalinnatrium oder -lithium in Tetrahydrofuran auftreten und zu $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5\text{-}\pi)_2$ weiterreagieren [1]. Das Auftreten des Ions wird bezweifelt [3]. Die in [1] postulierte Dimerisierung (unter Beteiligung des Lösungsmittels als Wasserstoffquelle) läßt sich durch Markierungsexperimente nicht belegen [2]. $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]^-$ (oder ein ähnlicher anionischer Komplex) wird als die bei der N_2 -Fixierung aktive Spezies angesehen, die bei der Reduktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Mg/Mg_2 in Benzol/Äther auftritt [4].

Compounds
with Mono-
valent
Titanium

Literatur:

[1] G. Henrici-Olivé, S. Olivé (Angew. Chem. **81** [1969] 679/90). — [2] E. E. van Tamelen, D. Seeley, S. Schneller, H. Rudler, W. Cretney (J. Am. Chem. Soc. **92** [1970] 5251/3). — [3] R. G. Doisneau, J.-C. Marchon (J. Electroanal. Chem. Interfacial Elektrochem. **30** [1971] 487/98). — [4] M. E. Vol'pin, A. A. Belyi, V. B. Shur, Yu. I. Lyakhovetskii, R. V. Kudryavtsev, N. N. Bubnov (Dokl. Akad. Nauk SSSR **194** [1970] 577/9; Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR **194** [1970] 674/6).

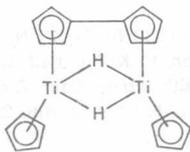
1.5.2.1.2 Verbindungen mit zweiwertigem Titan

Compounds
with
Divalent
Titanium

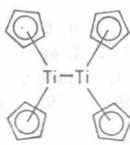
1.5.2.1.2.1 Verbindungen des Typs $^5\text{L}_2\text{Ti}$

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$. Das erstmals in einem 1953 angemeldeten Patent [1] beschriebene, aus NaC_5H_5 und TiCl_2 dargestellte, zunächst als $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ aufgefaßte [1, 3] und später als „Titanocen“, bezeichnete Produkt ist in Wirklichkeit ein Hydridbrücken enthaltender Zweikernkomplex (s. Formel I) [20]. Ein großer Teil der Angaben in der wissenschaftlichen und in der Patentliteratur, die sich auf „ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ “ bzw. auf „Titanocen“ beziehen, betreffen tatsächlich diesen Zweikernkomplex (der im folgenden auch mit „dimeres stabiles Titanocen“ bezeichnet wird). Die Verhältnisse werden noch kompliziert durch die Existenz weiterer Verbindungen der gleichen oder nahezu gleichen Bruttozusammensetzung. Der zunächst als II aufgefaßte Zweikernkomplex, der bei tiefen Temperaturen bei der Reduktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Naphthalinkalium entsteht [48], besitzt die Strukturformel III [57]. Auch ein dimeres „metastabiles Titanocen“ — Bau entsprechend Formel II mit Ti-Ti-Bindung denkbar — wird bei [27] beschrieben. Weiter wird über eine hochreaktive, als $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_{1 \text{ bis } 2}$ formulierte Titanocenspezies berichtet [32, 51, 68]. Ein „schwarzes Titanocen“ besitzt wahrscheinlich oligomeren Bau [37, 63]. Zusätzlich existieren dimere und polymere Hydridspezies. Bezüglich Informationen und Literaturstellen, die sich nicht ausdrücklich oder dem Zusammenhang nach auf monomeres $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ beziehen, s. bei den genannten Zwei- bzw. Mehrkernverbindungen.

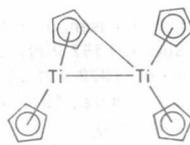
Compounds
of the $^5\text{L}_2\text{Ti}$
Type



I



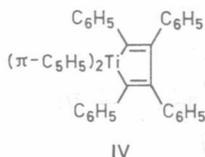
II



III

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ ist in Substanz nicht bekannt. Bemerkenswert ist, daß die isoelektronische Vanadiumspezies $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]^+$ [62] und ihre Solvationsprodukte $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^{2D}]^+$ ($2D = \text{Wasser, Aceton, Pyridin}$) [54] existieren. Die Verbindung wird als hochreaktives Zwischenprodukt angesehen, das bei Reaktionen, die zur Bildung von I führen, auftritt [27]; beispielsweise bei der Reduktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Naphthalinnatrium [30]. Eingehend untersucht [27] wird unter diesem Aspekt die schon länger bekannte [10] Reaktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ mit H_2 . Untersuchungen über die N_2 -Fixierung [18, 19, 22 bis 24, 31, 32, 68] mit Systemen, die aus 1. Reduktionsmitteln, wie z. B. Naphthalinnatrium, und 2. Verbindungen mit der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Gruppe, wie z. B. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ bestehen, deuten auf das Auftreten von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ als Zwischenstufe. Für einige weitere gleichartige Arbeiten über die N_2 -Fixierung, in denen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ allerdings nicht explizit aufgeführt wird, und die deshalb im vorliegenden Abschnitt nicht berücksichtigt werden, trifft nach [34] das Gleiche zu. Ebenso wird vermutet, daß $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ bei bestimmten Hydrierungen und Polymerisationsreaktionen von Alkinen und Alkenen als die eigentliche reaktive Spezies auftritt [20, 21], ohne daß dies in den Originalarbeiten ausgedrückt ist. Daß $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ intermediär bei der Äthylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2/(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ auftritt [44], daß es durch Abbruchreaktionen bei der Polymerisation von Styrol mit dem System $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ entsteht [14], und daß es bei der Bildung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ eine Rolle spielt [42], wird vorgeschlagen. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ soll bei der Reduktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Diphenylnatrium in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Wasserspuren eine Rolle spielen [49]. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ ist möglicherweise das Primärprodukt der Photolyse von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$ -Verbindungen. Durch diese Annahme wird die Bildung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ beim Bestrahlen einer Lösung von Schwefel und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) in Benzol gedeutet [56]. Analog läßt sich die Bildung von IV interpretieren, die bei der Photolyse von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ in Gegenwart von Tolan abläuft [59].

Während I nicht als Quelle für $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ benutzt bzw. angesehen werden kann, trifft dies für $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ zu [28, 29]. In dieser Verbindung liegt monomeres, durch zwei leicht abspaltbare CO-Gruppen stabilisiertes Titanocen vor [61]. Durch diese Annahme wird auch die katalytische Aktivität von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ bei Hydrierungen gedeutet [27]. Umgekehrt wird eine leicht von-statten gehende Bildung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ als Beweis dafür angesehen, daß monomeres $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ in situ auftritt, und zwar bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit LiC_4H_9 (CO unter erhöhtem Druck) [8], bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ mit Wasserstoff [27] und bei der Reduktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Magnesium [52, 55]. Die Bildung der Verbindung IV aus TiCl_4 , NaC_5H_5 und Tolan wird durch die Annahme dedeutet, daß primär gebildetes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ mit dem Tolan reagiert [11, 12]. Auch polymeres $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}]_x$ und $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2\text{N}_2$ können als Quelle für $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ dienen [27]. Die Produkte, die bei den Umsetzungen von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2\text{N}_2$ mit Olefinen und anschließender Carbonylierung entstehen — beispielsweise Cyclopentanon, wenn Äthylen eingesetzt wird — deuten auf die Richtigkeit dieser Annahme hin [58]. Die entsprechenden Umsetzungen mit dem System $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2/\text{Naphthalinlithium}$ deuten ebenfalls auf das Auftreten von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ als Zwischenstufe hin [58]. In einem Patent wird ohne Begründung ein unter Bildung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ ablaufender Zerfall von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ formuliert [4]. Die als $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ angenommene, bei der Reduktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Magnesium auftretende Verbindung reduziert organische Azo- und Halogenverbindungen. Der dabei übertragene Wasserstoff stammt aus der Titanverbindung [52].

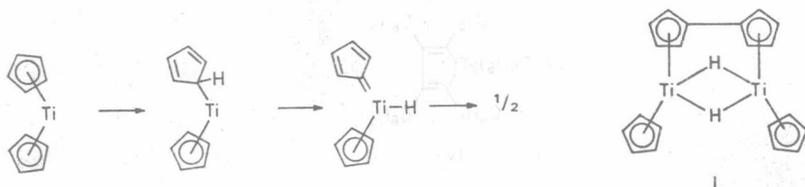


$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ wird als bei der polarographischen Reduktion auftretende Spezies angesehen, und zwar bei der Reduktion von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$ -Verbindungen ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) in Dimethylformamid [17] und von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in Tetrahydrofuran [35, 50] bzw. in Dimethoxyäthan [50] bzw. in Wasser [13]. Die bei [15] beobachtete und $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ zugeschriebene blaue Farbe der reduzierten Lösung soll nach [25] durch ein Reaktionsprodukt von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ mit N_2 bedingt sein; bei [27] wird dies wieder in Frage gestellt; dort wird wahrscheinlich gemacht, daß die Blaufärbung durch ein Reaktionsprodukt aus primär gebildetem $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ und entweder Lösungsmittel oder dem Elektrolyt bedingt ist. Als Beweis für das intermediäre Auftreten von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ bei der elektrolytischen Reduktion von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ wird die mit hoher Ausbeute erfolgende Bildung von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ angesehen, wenn unter einer CO -Atmosphäre gearbeitet wird [27, 33].

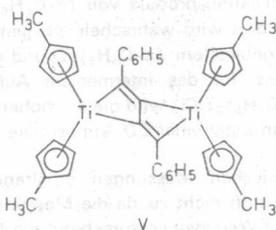
Der für $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ aus kalorischen Messungen erhaltene Wert für die Bindungsenergie $\bar{D}(\text{Ti-C}_6\text{H}_5) = 108 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [47] trifft nicht zu, da die Messungen tatsächlich an I durchgeführt worden waren, und der angegebene Wert dementsprechend die Gesamtenergie mehrerer Prozesse beinhaltet [64].

In älteren theoretischen Arbeiten wird $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ als diamagnetisch angesehen [2, 6, 40, 41]. Als Grundzustand wird ein Triplettzustand erwartet [46]. $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ ist paramagnetisch. Der relativ geringe Paramagnetismus einer Toluollösung bei 30°C wird durch die Annahme gedeutet, daß $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ mit einer diamagnetischen dimeren Spezies, mit Ti-Ti-Bindungen („dimeres metastabiles Titanocen“) im Gleichgewicht steht, und daß dieses Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des Zweikernkomplexes liegt [27].

Überlegungen und Berechnungen zur elektronischen Struktur von monomerem $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ wurden mehrfach unter der Annahme einer ferrocenartigen Molekelgestalt (parallele C_6H_5 -Ringe) durchgeführt [2, 5, 6, 7, 9, 16, 40, 41, 43, 45]. Diese Untersuchungen waren motiviert worden durch die Isolierung des als $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ angesehenen diamagnetischen Produktes, das jedoch, wie sich später zeigte und oben erwähnt wurde, der dimere Komplex I war. Eine neuere theoretische Untersuchung [21] (erweiterte Hückel-Rechnung) zur Molekelgestalt liefert ein Energieminimum für einen Winkel von 30° bis 40° zwischen den Ringebenen. Als Ursache für die Nichtparallelität wird die Wechselwirkung zwischen gefüllten e_{1u} -Ligandenorbitalen und dem leeren a_{1g} (d_{z^2})-Metallorbital angesehen (Orientierung des Achsenkreuzes wie in den Skizzen II bis IV auf S. 4). Die hohe Instabilität bzw. Reaktivität der Verbindung wird auf das Vorhandensein nichtbindender Orbitale zurückgeführt, die nach Symmetrie und Ausdehnung mit den entsprechenden Orbitalen in Carbenen vergleichbar sind und Komplexbildungs- und Einschlebungreaktionen ermöglichen. Abbildungen der betreffenden MO's und weitere Details s. Original [21]. Über ähnliche, in einer ausführlicheren theoretischen Untersuchung [65] entwickelte Vorstellungen s. S. 1f. Auf die carbenartige Elektronenanordnung in $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ war bereits vor diesen Überlegungen hingewiesen worden [11, 12]. Für die Umlagerung von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ zur stabilen Verbindung I wird angenommen, daß eventuell via einem Zwischenstadium mit σ -gebundenem C_6H_5 -Ring wie bei Carbenen eine α -H-Abspaltung zu einem Olefinanalogon erfolgt, das sich dann dimerisiert [20]; s. das folgende Schema. Die Umlagerung von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ zu I läßt sich als eine oxidative Additionsreaktion auffassen [60].



$(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}$ reagiert mit 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien zu $[(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}]_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$ (s. Formel V) [39]. Das $(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}$ wird dabei in situ durch Reduktion von $[(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}]_2$ mit Natrium in Tetrahydrofuran erhalten [67].



$(\pi\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{Ti}$ (s. Formel VI) kann durch Abspaltung von Wasserstoff aus $(\pi\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{TiH}_2$ dargestellt werden; dazu wird eine Lösung des Dihydrids in Pentan 3 h lang unter Vakuum gehalten. Beim Abkühlen der Lösung auf -90°C kristallisiert die Verbindung aus [27]. Die Verbindung bildet sich auch bei der Reaktion von $\pi\text{-(CH}_3)_4\text{C}_5\text{-CH}_2(\pi\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5)\text{TiCH}_3$ (s. Formel VIII) mit H_2 in Hexan bei 0°C unter CH_4 -Abgabe [26, 27] (in den Originalen ist die Ausgangsverbindung als $\text{C}_{10}(\text{CH}_3)_{10}\text{CH}_2\text{Ti}$ geschrieben). In beiden Fällen ist das Produkt durch $(\pi\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{TiH}$ verunreinigt [34, 36]. Ein analysenreines Produkt wird durch thermische Zersetzung von festem $(\pi\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{Ti}_2\text{Ti}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{-}\pi)_2$ dargestellt [34, 36]. Als Farbe der Kristalle wird Rotbraun [26, 27] bzw. Gelb [34] angegeben. Die Farbe der Lösung ist gelb [34]. Die Verbindung steht in Lösung im Gleichgewicht mit der grünen tautomeren Form $\pi\text{-(CH}_3)_4\text{C}_5\text{-CH}_2(\pi\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5)\text{TiH}$ (s. Formel VII), die unter bestimmten Bedingungen auch kristallin erhalten werden kann, im festen Zustand jedoch instabil gegenüber $(\pi\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{Ti}$ ist. In Lösung verschiebt sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zur grünen Form VII hin [34].

