

η^5 -Borylcyclopentadienyl-titan(IV)-Komplexe

Peter Jutzi* und Arnulf Seufert

Institut für Anorganische Chemie der Universität

8700 Würzburg, Am Hubland

(Eingegangen den 17. Januar 1979)

Summary

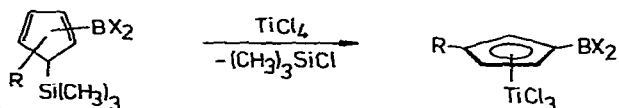
Borylcyclopentadienyl-trimethylsilanes react with titaniumtetrachloride under cleavage of the C-Si bond to the η^5 -borylcyclopentadienyl-titanium(IV)trichlorides I-V. The dichloroboryl complex I can be converted to the dimethylboryl complex VI by reaction with tetramethylstannane. The ^1H -, ^{13}C - and ^{11}B -n.m.r. spectra of the new compounds are described.

Zusammenfassung

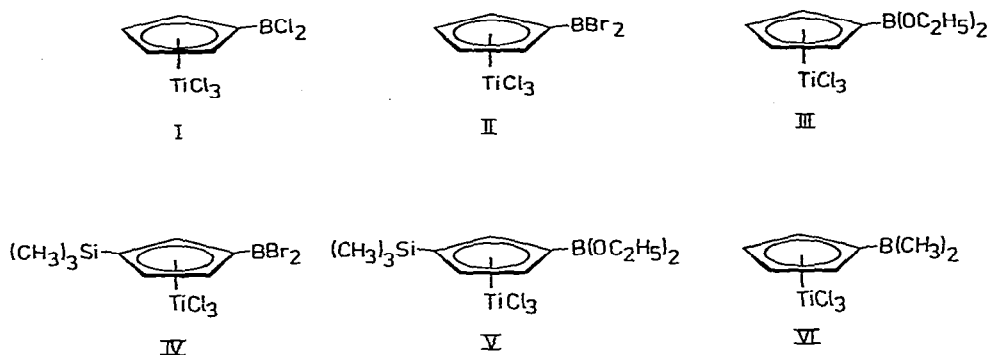
Borylcyclopentadienyl-trimethylsilane reagieren mit Titan-tetrachlorid unter Spaltung der C-Si-Bindung zu den η^5 -Borylcyclopentadienyl-titan(IV)trichloriden I-V. Der Dichlorboryl-Komplex I kann durch Reaktion mit Zinntetramethyl in den Dimethylboryl-Komplex VI überführt werden. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden beschrieben.

Am Cyclopentadienring verschiedenartig substituierte Cyclopentadienylsilane eignen sich aufgrund ihrer reaktiven Kohlenstoff-Silicium-Bindung sehr gut zur schonenden Übertragung von Cyclopentadienylliganden auf andere Hauptgruppenelemente [1]. Der Vorteil dieses Syntheseverfahrens liegt darin, daß die Anwesenheit eines starken Nucleophils, welches störende Nebenreaktionen eingehen kann, vermieden wird. Der Transfer eines Cyclopentadienylliganden auf Nebengruppenelemente ist ebenfalls möglich, wie von Abel [2] und in unserem Arbeitskreis [3] gefunden worden ist.

Wir berichten hier über ein Verfahren, borsubstituierte Cyclopentadienylliganden auf das Element Titan zu übertragen. So entstehen bei der Umsetzung verschiedener Borylcyclopentadienyl-trimethylsilane mit Titan-tetrachlorid schon unter milden Reaktionsbedingungen die entsprechenden η^5 -Borylcyclopentadienyl-titan(IV)-trichloride.



Zur Demonstration dieses Verfahrens haben wir bisher die Komplexe I-V hergestellt. Der Reaktionsablauf läßt sich anhand des entstehenden Trimethylchlorosilans $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch einfach verfolgen. Durch Umsetzung von I mit Tetramethylstannan gelingt der Austausch beider Chloratome gegen Methylgruppen, wobei der



Dimethylborylcyclopentadienyl-titan-Komplex VI entsteht. Die Komplexe I-VI sind gelbfarbige Feststoffe bzw. viskose Flüssigkeiten, die größtenteils recht luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Mit steigender Lewis-Acidität der Borylgruppe wird eine Abnahme der thermischen Stabilität und eine Zunahme der Reaktivität gegenüber Atmosphärien beobachtet. So sind die Verbindungen II, IV und VI extrem luftempfindlich, und Verbindung VI zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur langsam unter Rotfärbung.

Eine Synthese von Borylcyclopentadienyl-metall-Komplexen aus Metallhalogenid und Borylcyclopentadienyllithium- oder -natriumverbindungen ist nicht möglich: Bei Versuchen zur Darstellung der Borylcyclopentadienyl-alkalimetall-Verbindungen kommt es zur Spaltung der B-C-Bindung [3,4]. Am Cyclopentadienylring borsubstituierte Ferrocen- und Cymantrenderivate sind bereits von Siebert durch direkte Borylierung der Metallocene dargestellt worden [5].

Spektroskopische Untersuchungen

Die Protonenresonanzspektren der Komplexe I, II, III und VI zeigen für die $\alpha(2,5)$ - und $\beta(3,4)$ -Protonen zwei unsymmetrische Pseudo-Tripletts (A_2B_2 -System),

wie sie für monosubstituierte η^5 -Cyclopentadienyl-Komplexe typisch sind [3,5]. Das Triplett bei tieferem Feld wird den α -Protonen zugeordnet, da sich ein elektronenziehender Substituent auf die α -Positionen stärker entschirmend auswirken sollte (vergl. [5]). Die am Cyclopentadienylring zweifach substituierten Komplexe IV und V zeigen Spektren höherer Ordnung (ABX-System). Für das H5-Proton erscheint ein Multiplett bei tieferem Feld, während die Protonen H2 und H3 ein gemeinsames Multiplett bei höherem Feld ergeben. Diese Zuordnung steht im Einklang mit derjenigen bei 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-titan-Komplexen [3]. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (siehe Tabelle 1) macht sich der Einfluß

Tabelle 1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ ,ppm) der Komplexe I-VI

Verb.	H 2,5	H 3,4	B-R	$\Delta\text{H } 2/3$	Solvens
I	7.60 t	7.27 t	-	0.33	CCl_4
II	7.48 t	7.18 t	-	0.30	CH_2Cl_2
III	7.14 t	6.87 t	4.13q; 1.27 t	0.27	CCl_4
			J = 6 Hz		
VI	7.43 t	7.17 t	1.25	0.26	CCl_4
	H 2	H 4,5	B-R	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	
IV	7.75	7.49	-	0.45	CH_2Cl_2
V	7.53	7.30	4.27q; 1.37 t	0.37	CH_2Cl_2
			J = 6 Hz		

$\Delta\text{H } 2/3 = \text{H } 25 - \text{H } 34$; für I, II, III und VI: $J_{2,3} = 2.6 \text{ Hz}$

der Borylgruppen insofern bemerkbar, als mit zunehmender Lewis-Acidität der Borylgruppen die Signale geringfügig nach tieferem Feld verschoben werden. Analoge Effekte wurden auch bei Phenyl-, Ferrocenyl- und Cymantrenylboranen beobachtet [5].

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Komplexe I und III sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Um die ^{13}C -Signale zuordnen zu können, wurden selektiv ^1H -entkoppelte Spektren aufgenommen. So konnte ermittelt werden, daß das ^{13}C -Signal bei höherem Feld mit dem ^1H -Signal bei höherem Feld korreliert. Durch die Relaxationsphänomene des ^{11}B -Kerns ist das direkt am Boratom gebundene C1-Atom nicht zu beobachten. Die Entschirmung der C2,5-Atome unter dem Einfluß der Borylgruppe kommt in den $\Delta\text{C}2/3$ -Werten zum Ausdruck und weist auf eine (p-p) π -Wechselwirkung des Boratoms mit

Tabelle 2: ^{13}C -NMR-Daten (δ , ppm) der Komplexe I und III, in CDCl_3

Verb.	C 25	C 34	C B-R	$\Delta\text{C } 2/3$
I	130.0	126.9	-	3.1
III	130.0	126.2	60.4 17.2	3.8

$$\Delta\text{C } 2/3 = \text{C } 25 - \text{C } 34$$

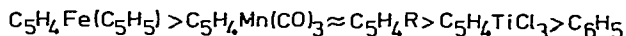
dem π -System des Cyclopentadienylrings hin. Jedoch zeigen die $\Delta\text{C}2/3$ -Werte kaum eine Abhängigkeit von der unterschiedlichen Lewis-Acidität der Borylgruppen in I und III. Daraus kann man schließen, daß die π -Elektronen des Cyclopentadienylsystems durch die Bindung zum Titan weit mehr beansprucht werden als durch die Wechselwirkung mit dem p_z -Orbital des Boratoms.

Die ^{11}B -NMR-Daten der Komplexe I-VI sind in Tabelle 3 zusammengestellt; die Verschiebungen für die am Cyclopentadienylsystem einfach substituierten Verbindungen I, II, III und VI werden mit denjenigen analog substituierter Cymantrenyl-, Ferrocenyl- und Phenylsysteme sowie mit den Daten für Pentamethylcyclopentadienyl- und Cyclopentadienylborane verglichen. In Pentamethylcyclopenta-

Tabelle 3: ^{11}B -NMR-Daten (δ , ppm) der Komplexe I-VI (in CH_2Cl_2) sowie von Ferrocenyl(Fe)[5]-, Cymantrenyl(Cy)[5]-, Phenyl(Ph)[6]-, Pentamethylcyclopentadienyl(Me_5C_5)[1]- und Cyclopentadienyl($\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$)[7]-boranen

R	Ti-BR ₂	Cy-BR ₂	Fe-BR ₂	Ph-BR ₂	Me ₅ C ₅ -BR ₂	C ₅ H ₄ R-BR ₂
Cl	52.6 I	50.6	50.5	54.5	59.9	50.2 ^{a)}
Br	51.7 II	49.9	46.7	56.1	59.5	49.2 ^{a)}
OEt	25.2 III	-	29.6	28.6		25.0 ^{b)}
Me	74.3 VI	72.0	71.6	-		
Br	50.3 IV	a) R = (CH ₃) ₃ Si				
OEt	25.5 V	b) R = H				

dienylboranen ist das Boratom allylisch, in Cyclopentadienylboranen vinylisch an den Cyclopentadienring gebunden [1]. Bei einer vergleichenden Betrachtung der in Tabelle 3 aufgeführten Systeme sind induktive Effekte und Nachbargruppeneffekte in erster Näherung vernachlässigbar, so daß als bestimmende Größe für die chemische Verschiebung der π -Bindungsbeitrag der π -Systeme übrig bleibt [6]. In Pentamethylcyclopentadienylboranen ist keine π -Rückbindung in das p_z -Orbital am Bor möglich, in den anderen Systemen läßt sich diese qualitativ wie folgt abstufen:



Unter den Metallkomplexen sättigen der Ferrocenyl- und der Cymantrenylrest das Boratom besser ab als der Trichlortitancyclopentadienylrest, da erstere den Elektronenabfluß besser ausgleichen können [5]. Die ^{11}B -Resonanzen für die diethoxyborylsubstituierten Verbindungen, die bei wesentlich höheren Feldstärken erscheinen, zeigen deutlich, daß in diesen Verbindungen die Rückbindung größtenteils von den Sauerstoffatomen ausgeht.

Experimentalteil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die 1H -NMR-Spektren wurden an den Geräten T-60 und XL 100 der Firma Varian aufgenommen. Die Aufnahme der ^{11}B -Spektren ($BF_3 \cdot \text{Etherat}$ als ext. Standard, positive δ -Werte = Tieffeldverschiebung relativ zum Standard) und die Durchführung der Entkopplungsexperimente erfolgte am Gerät XL-100. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden am Gerät WH-90 der Firma Bruker aufgenommen (positive δ -Werte = Tieffeldverschiebung relativ zu TMS). Massenspektren wurden am Gerät SMI-BH der Firma Varian MAT angefertigt. IR-Spektren wurden am Gerät Perkin-Elmer 457 aufgenommen; Daten können beim Autor angefordert werden. C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Erfahrungsgemäß liefern die C-Analysen von Organylboranen oft wegen Borcarbid-Bildung keine genauen Werte.

η^5 -Dichlorborylcyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. I), η^5 -Dibromborylcyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. II) und η^5 -1-Dibromboryl-3-trimethylsilylcyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. IV), siehe Tabelle 4:

Die Reaktanden werden in Petrolether 60/70 (PE) bzw. Methylcyclohexan (CH) gelöst und bei $0^\circ C$ zusammengegeben. Nach einstündigem Erwärmen der roten Lösung unter Rückfluß wird auf $-60^\circ C$ gekühlt, wobei die Verbindungen I, II und IV ausfallen. Sie werden aus Petrolether und/oder Methylcyclohexan umkristallisiert.

Tabelle 4: Ansätze und analytische Daten zu den Verbindungen I, II und IV

Verb.	Silan g[mmol]	Solvens ml	TiCl ₄ g[mmol]	Solvens ml	fp. °C	Ausb. g[%]	Molmasse Summenf.	MS:M ⁺ m/e(%)	Analysen ber. C H gef. C H
I	7.0 [32] VII	40 PE	6.1 [32]	10 PE	72	6.0 [62]	300.1 C ₅ H ₄ BCl ₅ Ti	298(1)	20.00 1.34 20.81 1.53
II	0.60[1.9] VIII	10 PE	0.37[1.9]	10 PE	80 Zers.	0.55[72]	389.0 C ₅ H ₄ BBBr ₂ Cl ₃ Ti	387(5)	15.43 1.04 13.94 1.54
IV	5.01[13.2] IX	5 CH	2.50[13.2]	5 CH	76	4.6[75]	461.1 C ₈ H ₁₂ BBBr ₂ Cl ₃ Si ₃ Ti	M ⁺ -CH ₃ : 445(3)	20.84 2.62 21.19 2.77

VII: Dichlorborylcyclopentadienyl-trimethylsilan [7]

VIII: Dibromborylcyclopentadienyl-trimethylsilan [7]

IX: Dibromboryl(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-trimethylsilan [7]

Tabelle 5: Ansätze und analytische Daten zu den Verbindungen III und V

Verb.	Silan g[mmol]	TiCl ₄ g[mmol]	Sdp. °C/Torr	Ausb. g[%]	Molmasse Summenf.	MS:M ⁺ m/e(%)	Analysen ber. C H gef.
III	2.38[10.0] X	1.90[10.0]	114-118/0.01	2.2[69]	319.3 C ₉ H ₁₄ BCl ₃ O ₂ Ti	318(2)	33.86 4.42 34.28 4.47
V	3.10[10.0] XI	1.90[10.0]	127-128/0.01	2.6[66]	391.4 C ₁₂ H ₂₂ BCl ₃ O ₂ SiTi	M ⁺ -CH ₃ : 1375(4)	36.82 5.66 35.02 5.24

X: Diethoxyborylcyclopentadienyl-trimethylsilan [7]

XI: Diethoxyboryl(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-trimethylsilan [7]

η^5 -Diethoxyborylcyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. III) und η^5 -1-Diethoxyboryl-3-trimethylsilylcyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. V), s. Tab. 5:

Die Reaktanden werden in je 10 ml Pentan gelöst und bei 0°C zusammengegeben. Nach einstündigem Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und die Verbindungen III und V durch Vakuumdestillation isoliert.

η^5 -Dimethylborylcyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. VI)

1.71 g [5.7 mmol] I und 2.32 g [13.0 mmol] Tetramethylstannan werden in je 10 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C zusammengegeben. Nach einstündigem Erwärmen unter Rückfluß und nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in Methylcyclohexan aufgenommen. Nach Abtrennung unlöslicher Zeretzungsprodukte wird Verbindung VI beim Abkühlen als gelbes Pulver isoliert. Ausb. 1.3 g [87 %], Fp. 30°C; $C_7H_{10}BCl_3Ti$ (259.5); ber. Cl 40.98, gef. Cl 41.3; aufgrund der Empfindlichkeit von VI keine C,H-Analysen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] P. Jutzi und A. Seufert, *Angew.Chem.* 88 (1976), 333; *Angew.Chem.* 89 (1977), 44; *Angew.Chem.* 89 (1977), 339; P. Jutzi und M. Kuhn, *Chem.Ber.* 107 (1974), 1228; P. Jutzi, M. Kuhn und F. Herzog, *Chem.Ber.* 108 (1975), 2439
- [2] E.W. Abel und S. Moorhouse, *J.Organometal.Chem.* 28 (1971), 211
- [3] A. Seufert, *Diss. Univ. Würzburg* 1978; M. Kuhn, *Diss. Univ. Würzburg* 1978
- [4] H. Grundke und P. Paetzold, *Chem.Ber.* 104 (1971), 1136
- [5] T. Renk, W. Ruf und W. Siebert, *J.Organometal.Chem.* 120 (1976), 1
- [6] H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem.Ber.* 99 (1966), 1049; B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Chem.Ber.* 109 (1976), 1075
- [7] P. Jutzi und A. Seufert, *J.Organometal.Chem.* 169 (1979) 327