

## Preliminary Communication

### Zu Reaktionen disubstituierter Butadiine mit Titanocen-Komplexen

U. Rosenthal\*, A. Ohff, A. Tillack und W. Baumann

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock (Deutschland)

H. Görls

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO<sub>2</sub>-Chemie" an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstraße 12, D-07743 Jena (Deutschland)

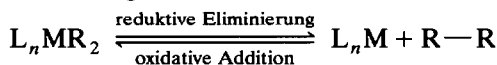
(Eingegangen den 15. Oktober 1993)

#### Abstract

The mode of the reaction of titanocene "Cp<sub>2</sub>Ti" with disubstituted butadiynes RC≡C–C≡CR' depends strongly on the nature of the substituents R and R'. For R = R' = SiMe<sub>3</sub> the starting butadiyne is split by titanocene to yield the dinuclear complex [Cp<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1). For other symmetrically substituted (R = R' = Ph or <sup>t</sup>Bu) or unsymmetrically substituted butadiynes (R = SiMe<sub>3</sub>, R' = Ph or R = SiMe<sub>3</sub>, R' = <sup>t</sup>Bu) the reaction proceeds to dinuclear complexes with a central 1,4-disubstituted μ-η(1-3),η(2-4)-*trans,trans*-butadiene unit ("zig-zag-butadiyne") between the two titanium centres (R = R' = <sup>t</sup>Bu (2); R = SiMe<sub>3</sub>, R' = <sup>t</sup>Bu (3a); R = SiMe<sub>3</sub>, R' = Ph (3b)). Complexes 2 and 3a were characterized by X-ray structure analyses.

**Key words:** Titanium; Metallocenes; Butadiyne; Trimethylsilyl; Alkyne; Bond activation

In der metallorganischen Chemie gehören die oxidative Addition und die reduktive Eliminierung zu den Elementarschritten, die auch für komplexkatalytische Umsetzungen bedeutsam sind:



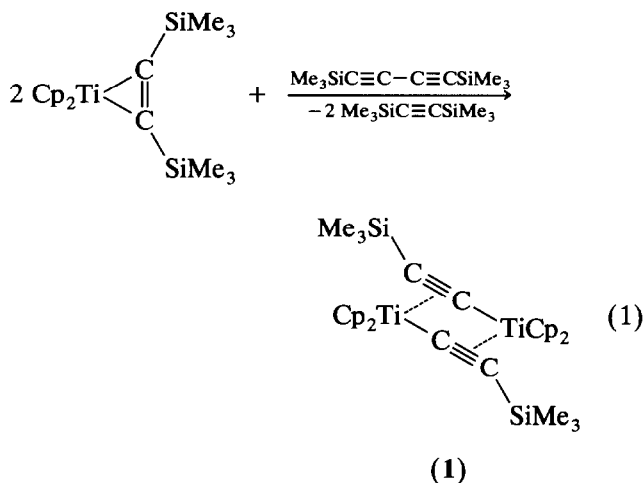
Correspondence to: Prof. Dr. U. Rosenthal.

\* Im Institut für Organische Katalysforschung an der Universität Rostock e.V. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt. Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Dieses Gleichgewicht kann bekanntlich durch vielfältige Faktoren wie z.B. den Oxidationszustand des Zentralatoms und die Natur des Restes R bestimmt werden. Für R = –C≡CR' gibt es viele Beispiele einer reduktiven Eliminierung zu disubstituierten Butadiinen, wobei die Glaser-Kupplung an Kupfer-Katalysatoren die klassische Methode darstellt [1]. Aber auch mit anderen Metallverbindungen z.B. des Ti<sup>IV</sup> [2] oder Ni<sup>II</sup> [3] wurde diese Reaktionsweise gefunden.

Sehr wenige Anhaltspunkte hat man jedoch für die umgekehrte Reaktion der oxidativen Addition von Butadiinen an Metallkomplexen unter Spaltung der inneren C–C-Bindung, die als C–C-Aktivierung anzusehen ist [4].

Wir hatten bei Umsetzungen des Titanocens "Cp<sub>2</sub>Ti" mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (Me<sub>3</sub>SiC≡C–C≡CSiMe<sub>3</sub>) unerwartet eine solche Spaltung als oxidative Addition an Ti<sup>II</sup> zum zweikernigen Ti<sup>III</sup>-Komplex [Cp<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1) (Gl. (1)) beobachtet [5].



Dagegen bleibt das 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (PhC≡C–C≡CPh) unter analogen Bedingungen intakt und wird als μ-η(1-3),η(2-4)-*trans,trans*-1,4-diphenylbutadien)-Einheit zwischen den Titan-Zentren gebunden [2,6]. Wir konnten somit feststellen, daß der jeweilige Reaktionsablauf substituentenabhängig ist, wobei unklar blieb, ob sterische oder elektronische Gründe entscheidend für die unterschiedliche Reaktion der Butadiine sind.



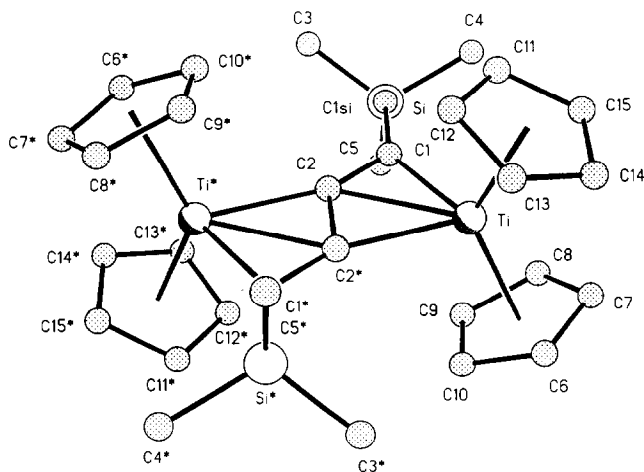
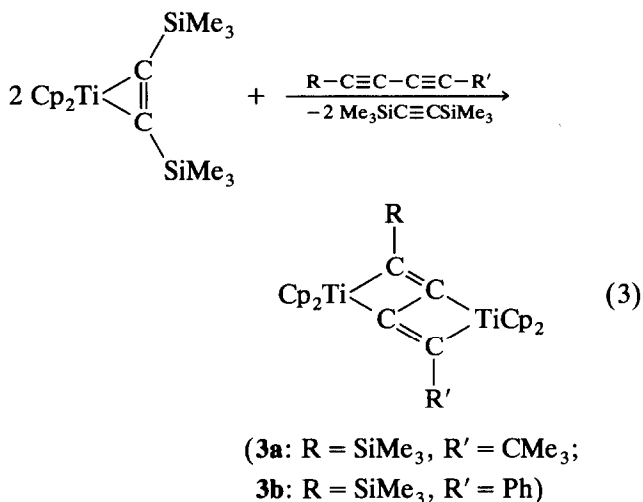


Fig. 2. Molekülstruktur von 3a.

unter Ausbildung der Komplexe 3a und 3b (Gl. (3)):



Beide Verbindungen sind tiefgrün. 3a schmilzt bei 253°C und 3b bei 280°C jeweils unter Zersetzung.

In den Infrarotspektren beider Komplexe tritt wie bei 2 keine Absorption im Erwartungsbereich einer koordinierten C=C-Valenzschwingung auf. Die Verbindungen wurden weiterhin mittels Kernresonanzspektroskopie und 3a zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse (Fig. 2) charakterisiert [10].

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind recht komplex hinsichtlich der Zuordnung aller Signale der alkinischen Kohlenstoffatome. Dieses Problem wurde mit Hilfe von protonengekoppelten <sup>13</sup>C-Spektren gelöst. Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten erlauben eine sichere Zuordnung von C(1) und C(4), die im Falle der Verbindungen 3a und 3b durch <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Verschiebungskorrelationen (COLOC, [11]) gestützt wird. Bei der Zuordnung der inneren C-Atome wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß die Komplexierungsverschiebungen Δδ (Tab. 2) für beide Posi-

tionen vergleichbar sind, und die Folge der Resonanzen im Komplex mit derjenigen im freien Diin übereinstimmt. So können, wie schon für Verbindung 2, auch für 3a und 3b die Tieffeldsignale (δ > 200 ppm) den äußeren C-Atomen der C<sub>4</sub>-Einheit zugeordnet werden. Tabelle 2 zeigt einen zusammenfassenden Vergleich der chemischen Verschiebungen der alkinischen Kohlenstoffsignale der Komplexe 1, 2, 3a und 3b zusammen mit denen der dazugehörigen unkoordinierten Butadiene.

Aus den Daten ist zunächst ersichtlich, daß Verbindung 1 sich markant von den anderen Beispielen unterscheidet, wobei die schon oben angesprochene Umkehr der chemischen Verschiebungen zwischen den inneren und äußeren Kohlenstoffatomen des C<sub>4</sub>-Gerüsts erkennbar ist. Dieser Effekt beruht auf den beiden unterschiedlichen Reaktionen der Diene an den Titan-Zentren. Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe des gleichen Bindungstyps 2, 3a und 3b machen deutlich, daß die verschiedenen Substituenten einen weniger ausgeprägten Einfluß auf die Komplexierungsverschiebungen Δδ der alkinischen Kohlenstoffatome in den Komplexen ausüben (Δδ<sub>C(1),C(4)</sub> ~ 135–150 ppm, Δδ<sub>C(2),C(3)</sub> ~ 55–65 ppm).

Die Struktur von 3a (Fig. 2) entspricht weitgehend jener von 2, wobei allerdings eine Fehlordnung der Me<sub>3</sub>Si- und <sup>t</sup>Bu-Gruppen mit einer Platzbesetzung von 0,5 vorliegt. Die Anordnung erscheint somit als Überlagerung beider Fehlordnungen, wobei eine röntgenographische Unterscheidung der Gruppen nicht möglich ist. Auf eine nähere Beschreibung der Struktur wird deshalb verzichtet. Das Ti-C<sub>4</sub>-Ti-Rumpfsystem ist jedoch mit jenem der Verbindung 2 recht gut vergleichbar, wobei der Abstand zwischen den zentralen C-Atomen C2-C2\* mit 1.517(6) Å ebenfalls in

TABELLE 2. Ausgewählte <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten der Titanocen-Butadiin-Komplexe im Vergleich mit den unkomplexierten Diinen R-C(1)≡C(2)-C(3)≡C(4)-R'

Verbindung	δ C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
1 (R = R' = SiMe <sub>3</sub> )	142.8	237.5	237.5	142.8
Me <sub>3</sub> SiC≡C-C≡CSiMe <sub>3</sub>	86.2	89.5	89.5	86.2 *
Δδ	56.6	148.0	148.0	56.6
2 (R = R' = CMe <sub>3</sub> )	234.4	125.3	125.3	234.4
Me <sub>3</sub> CC≡C-C≡CCMe <sub>3</sub>	86.2	65.2	65.2	86.2
Δδ	148.2	60.1	60.1	148.2
3a (R = SiMe <sub>3</sub> , R' = CMe <sub>3</sub> )	219.0	149.1	129.1	237.7
Me <sub>3</sub> SiC≡C-C≡CCMe <sub>3</sub>	84.2	89.8	65.4	87.6
Δδ	134.8	59.3	63.7	150.1
3b (R = SiMe <sub>3</sub> , R' = Ph)	227.4	146.4	135.4	221.9
Me <sub>3</sub> SiC≡C-C≡CPh	90.7	89.1	75.3	77.3 *
Δδ	136.7	57.3	60.1	144.6

Lsgm. THF-d<sub>8</sub>, \* Lsgm. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

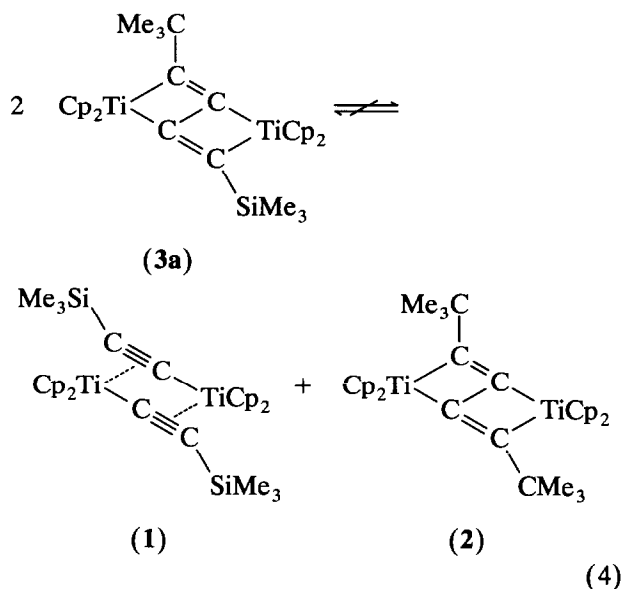
TABELLE 3. Vergleich struktureller Daten der Reaktionsprodukte von Titanocen mit disubstituierten Butadienen R-C(1)≡C(2)-C(3)≡C(4)-R'

	1 R = R' = SiMe <sub>3</sub>	3a R = SiMe <sub>3</sub> , R' = 'Bu	2 R = R' = 'Bu
Abstände [Å]			
d(C2-C3)	2.726(2)	1.517(6)	1.494(6)
d(C1-C2)	1.244(3)	1.313(4)	1.325(5)
d(Ti-C1)	2.318(2)	2.094(3)	2.093(4)
d(Ti-C2)	2.393(1)	2.312(3)	2.310(3)
d(Ti-C3)	2.069(1)	2.146(3)	2.142(3)
Winkel [°]			
TiC2C1	176.4(1)	63.8(2)	63.7(2)
R(R')C1C2	141.5(2)	131.9(2)	132.0(3)

der Größenordnung einer C-C-Einfachbindung liegt. Einen Überblick über strukturelle Vergleiche von 1, 2 und 3a gibt Tabelle 3.

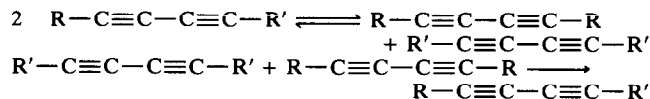
Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß 2 und 3a einen anderen Strukturtyp als Verbindung 1 verkörpern. Die unsymmetrisch substituierten Butadiene reagieren also ebenfalls nicht unter Spaltung der zentralen C-C-Einfachbindung.

Alle Versuche, diese durch verschärfte Reaktionsbedingungen zu erreichen, waren bisher erfolglos (Gl. (4)):



So ließen sich sowohl die Bildung von 1 und 2 aus Verbindung 3a als auch die Bildung von 3a aus den Komplexen 1 und 2 bisher nicht nachweisen.

Beide Reaktionsabläufe sind als Voraussetzung für komplexkatalysierte "Einfachbindungs-Metathesen" von disubstituierten Butadienen anzusehen.



Die Möglichkeit einer derartigen Metathese ist Gegenstand weiterer Untersuchungen, wobei neben den reinen Titanocen-Katalysatoren auch Bimetall-Katalysatoren zum Einsatz kommen.

## 1. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Natriumtetraethylaluminat getrocknet und vor Gebrauch destilliert. Die unsymmetrisch substituierten Butadiene konnten nach in der Literatur beschriebenen Darstellungsmöglichkeiten [12] synthetisiert werden.

Spektroskopische Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Nicolet Magna 550-IR-Spektrometer, Bruker ARX 300-NMR-Spektrometer, AMD 402-Massenspektrometer.

### 1.1. Reaktion von Cp<sub>2</sub>Ti(Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) mit 1,4-Di-tert-butyl-1,3-butadien (2)

Eine Lösung von 0.43 g (2.64 mmol) 1,4-Di-tert-butyl-1,3-butadien in 10 mL Hexan wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.84 g (5.29 mmol) Cp<sub>2</sub>Ti(Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) in 5 mL Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und die entstandene braune Lösung bei Raumtemperatur belassen. Es bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die nach einem Tag durch Dekantieren der Mutterlauge abgetrennt werden. Das erhaltene Produkt wird mehrfach mit kaltem Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 2: 0.553 g (41%); Fp = 277°C (Zers.); Elementaranalyse, ber.: C, 74.14; H, 7.39; Ti, 18.47; gef.: C, 74.25; H, 7.51; Ti 18.34%. MS: m/e = 518 (M<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 1.32 (s, 18 H, Me), 5.45 (s, 20 H, Cp); <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 32.9 (s, CMe<sub>3</sub>), 42.9 (s, CMe<sub>3</sub>), 106.9 (s, Cp), 125.3 (s, C2, 2a), 234.4 (s, C1, 1a).

### 1.2. Reaktion von Cp<sub>2</sub>Ti(Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) mit 1-Trimethylsilyl-4-tert-butyl-1,3-butadien (3a)

0.57 g (3.23 mmol) 1-Trimethylsilyl-4-tert-butyl-1,3-butadien werden in 10 mL Hexan gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2.25 g (6.46 mmol) Cp<sub>2</sub>Ti(Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) in 10 mL Hexan gegeben. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wird 1 h auf 60°C erwärmt und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es kristallisiert ein dunkelgrüner Feststoff, der von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 3a: 1.58 g (91%); Fp = 253°C (Zers.); Elementaranalyse, ber.: C, 69.66; H, 7.17; Ti, 17.92; gef.: C, 69.83; H, 7.07; Ti, 18.16%. MS: m/e = 534 (M<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 0.31 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.33 (s, 9 H, CMe<sub>3</sub>),

5.40 (s, 20 H, Cp);  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta = 1.4$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 32.8 (s, CMe<sub>3</sub>), 42.5 (s, CMe<sub>3</sub>), 106.8 (s, Cp), 129.1 (s, C≡C-<sup>t</sup>Bu), 149.1 (s, C≡C-SiMe<sub>3</sub>), 219.0 (s, C≡C-SiMe<sub>3</sub>), 237.7 (s, C≡C-<sup>t</sup>Bu).

### 1.3. Reaktion von Cp<sub>2</sub>Ti(Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) mit 1-Trimethylsilyl-4-phenyl-1,3-butadien (**3b**)

0.31 mL (1.58 mmol) 1-Trimethylsilyl-4-phenyl-1,3-butadien werden zu einer Lösung von 1.10 g Cp<sub>2</sub>Ti(Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) in 5 mL THF gegeben und im Wasserbad auf 60°C erwärmt. Nach der Zugabe von 5 mL Hexan wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und zum Kristallisieren des Produkts stehengelassen. Nach drei Tagen wird der entstandene grüne Komplex von der Mutterlauge befreit, zweimal mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute **3b**: 0.29 g (33%); Fp = 280°C (Zers.); Elementaranalyse, ber.: C, 71.48; H, 6.18; Si, 5.07; Ti, 17.27; gef.: C, 71.98, H, 6.10; Si, 4.95, Ti, 16.95%. MS:  $m/e = 554$  (M<sup>+</sup>);  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta = 0.36$  (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 5.44 (s, 20 H, Cp), 7.23–7.53 (m, 5 H, Ph);  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta = 1.4$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 106.9, 107.2 (Cp), 128.1, 129.0, 132.3, 142.7 (C<sub>Ph</sub>), 135.4 (s, C≡CPh), 146.4 (s, C≡C-SiMe<sub>3</sub>), 221.9 (s, C≡C-Ph), 227.4 (s, C≡C-SiMe<sub>3</sub>).

### Literatur

- 1 C. Glaser, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 2 (1869) 244.
- 2 J.H. Teuben und H.J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 87; D.G. Sekutowski und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1376.
- 3 H.F. Klein, H. Beck-Hemetsberger, L. Reitzel, B. Rodenhäuser und G. Cordier, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 43; H.J. Riegel, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, 1982.
- 4 A.J. Deeming, M.S.B. Felix, P.A. Bates und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 461.
- 5 U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) C36.
- 6 W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 969.
- 7 V.V. Burlakov, U. Rosenthal, P.V. Petrovski, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.*, 1 (1988) 953 [engl. Übers.: *Organomet. Chem. USSR*, 1 (1988) 526].
- 8 Kristalldaten von **2**: C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>Ti<sub>2</sub>, M = 518.5 g mol<sup>-1</sup>, P2<sub>1</sub>/c, a = 8.964(3), b = 14.995(3), c = 10.664(3) Å, β = 114.43(1), V = 1305(1) Å<sup>3</sup>, Z = 2, d<sub>ber.</sub> = 1.32 g cm<sup>-3</sup>, λ = 0.71069 Å, μ = 6.2 cm<sup>-1</sup>, 3249 gemessene Reflexe, 2965 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2134 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 151 verfeinerte Parameter, R = 0.062, R<sub>w</sub> = 0.075, (w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>)), Restelektronendichte 0.72 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57776, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 F. Hölzl und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 397.
- 10 Kristalldaten von **3a**: C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>SiTi<sub>2</sub>, M = 534.5 g mol<sup>-1</sup>, P2<sub>1</sub>/n, a = 8.243(2), b = 15.823(3), c = 10.600(2) Å, β = 104.70(1), V = 1337.3(5) Å<sup>3</sup>, Z = 2, d<sub>ber.</sub> = 1.34 g cm<sup>-3</sup>, λ = 0.71069 Å, μ = 6.6 cm<sup>-1</sup>, 3191 gemessene Reflexe, 3034 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2548 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 154 verfeinerte Parameter, R = 0.045, R<sub>w</sub> = 0.054, (w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>)), Restelektronendichte 0.67 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57776, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock und H.R. Loosli, *J. Magn. Reson.*, 57 (1984) 331.
- 12 J.A. Miller und G. Zweifel, *Synthesis*, (1983) 128; R. Eastmond und D.R.M. Walton, *Tetrahedron*, 28 (1972) 4591.