

# Lewis-Basen Addukte monomerer Bis( $\eta^2$ -alkin) $\text{Ag}^{\text{I}}$ X-Verbindungen (X = $\text{BF}_4$ oder $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ )

Heinrich Lang \*, Katrin Köhler, Berthold Schiemenz

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

Eingegangen am den 29. November 1994

## Abstract

The reaction of the organometallic 1,4-diyne  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  ( $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ) (**1**) with  $[\text{AgX}]_n$  (X =  $\text{BF}_4$  (**2a**) or  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**2b**)) affords  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$  (X =  $\text{BF}_4$  (**3a**) or  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**3b**)) with 85% yield. The  $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{AgX}$  building block in **3** represents a 16-electron complex fragment and the silver atom has a trigonal planar geometry.

The reaction of **3** with Lewis bases L leads to the formation of  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{X})(\text{L})$  (L = THF; X =  $\text{BF}_4$  (**4**), (L =  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CH}_2\text{Ph})$ ; X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**5a**)) (L =  $\text{PPh}_3$ ; X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**5b**)) (L =  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ; X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**5c**)) (L =  $\text{N}\equiv\text{CMe}$ , X =  $\text{BF}_4$  (**6a**)) (L =  $\text{N}\equiv\text{CPh}$ ; X =  $\text{BF}_4$  (**6b**)) (L =  $\text{N}\equiv\text{CPh}$ ; X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**6c**)); with fumarodinitril  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Ag}\}_2(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) is formed. While **4–6** are 1 : 1 adducts of **3** and L, **7** has a 2 : 1 composition of **3** and  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ . The  $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Ag}(\text{X})(\text{L})$  building blocks in **4–7** have an 18-electron count and the silver(I) coordination is pseudotetrahedral.

All synthesized compounds have been characterized by analytical and spectroscopic data (IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR and mass spectroscopy), and  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{THF})$  (**4**) by X-ray analysis.

## Zusammenfassung

Die Reaktion des metallorganischen 1,4-Diins  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  ( $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ) (**1**) mit  $[\text{AgX}]_n$  (X =  $\text{BF}_4$  (**2a**) oder  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**2b**)) ergibt  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$  (X =  $\text{BF}_4$  (**3a**) oder  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**3b**)) in 85% Ausbeute. In **3** entspricht das  $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{AgX}$ -Fragment einem 16-Elektronen Metallkomplex-Baustein und das Silber-Atom weist eine trigonal-planare Umgebung auf.

Bringt man **3** mit Lewis-Basen L zur Reaktion, so bildet sich  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{X})(\text{L})$  (L = THF; X =  $\text{BF}_4$  (**4**)) (L =  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CH}_2\text{Ph})$ ; X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ , (**5a**)) (L =  $\text{PPh}_3$ ; X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**5b**)) (L =  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ; X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ; (**5c**)) (L =  $\text{N}\equiv\text{CMe}$ ; X =  $\text{BF}_4$  (**6a**)) (L =  $\text{N}\equiv\text{CPh}$ ; X =  $\text{BF}_4$  (**6b**)) (L =  $\text{N}\equiv\text{CPh}$ ; X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**6c**)); mit Fumarsäuredinitril wird  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Ag}\}_2(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) erhalten. Während **4–6** 1 : 1 Addukte von **3** und L repräsentieren, weist **7** eine 2 : 1 Zusammensetzung von **3** und  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  auf und die  $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Ag}(\text{X})(\text{L})$ -Bausteine entsprechen 18-Elektronen Komplexfragmenten mit einem pseudo-tetraedrisch koordinierten Silber (I)-Zentrum.

Alle Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR und Massenspektroskopie) charakterisiert; von  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{THF})$  (**4**) wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

**Keywords:** Lewis base adducts; Silver; Alkyne; X-ray structure

## 1. Einleitung

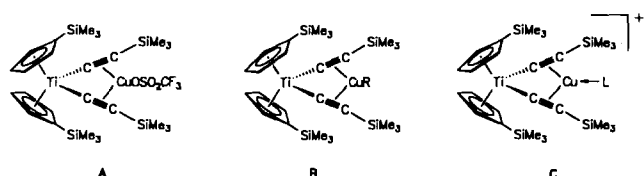
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung und zum Reaktionsverhalten monomerer Kupfer(I)-

Verbindungen haben wir vor kurzem über die Umsetzung von  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (Typ A Molekül) mit organischen Nucleophilen und Lewis-Basen L berichtet [1,2].

Während die Umsetzung von A mit organischen Nucleophilen  $\text{R}^-$  (R = einbindiger organischer Rest) zu Verbindungen vom Typ B führt, wird mit den Zweielek-

\* Corresponding author.

tronen Donatoren L (L = N≡CMe oder N≡CPh) eine Verdrängung des OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-Restes in **A** unter Bildung der kationischen Komplexe vom Typ **C** beobachtet [2]:



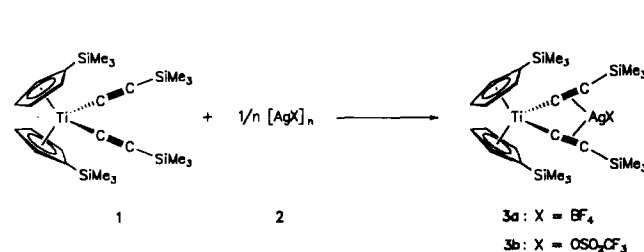
In den Komplexen vom Typ **A–C** besitzen die Kupfer-Atome eine trigonal-planare Umgebung und der (η<sup>2</sup>-C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu-Baustein stellt ein 16-Elektronen Komplexfragment dar.

Wir beschreiben hier die Darstellung von {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}AgX (X = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> oder BF<sub>4</sub>) (Typ **A** Molekül) und dessen Umsetzung mit Lewis-Basen L unter Bildung der Addukte {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Ag(X)(L).

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Darstellung von {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}AgX (X = BF<sub>4</sub> oder OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)

Bei der Umsetzung des metallorganischen 1,4-Diins Me<sub>3</sub>SiC≡C-[Ti]-C≡CSiMe<sub>3</sub> ([Ti] = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti) (**1**) mit [AgX]<sub>n</sub> (X = BF<sub>4</sub> (**2a**) oder OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**2b**)) [2] wird in Et<sub>2</sub>O bei 25°C die polymere Struktur der Silber(I)-Verbindungen **2a** und **2b** aufgebrochen und in monomere AgX-Bausteine (**3**) überführt; die Ausbeute beträgt 85%:

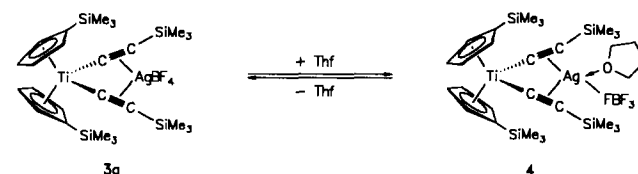


Die Komplexe **3a** und **3b** zersetzen sich sowohl im Festkörper, als auch in Lösung unter Luftzutritt nicht merklich. Sie lösen sich in Tetrahydrofuran (THF) und Aceton mit oranger Farbe; in *n*-Pentan beziehungsweise Toluol sind sie unlöslich. Zur Reinigung von **3a** und **3b** genügt es, die erhaltenen Rohprodukte mit *n*-Pentan zu waschen.

### 2.2. Reaktionsverhalten

#### 2.2.1. Umsetzung von **3** mit Tetrahydrofuran

Die Verbindung **3a** reagiert mit THF bei 25°C zu dem braunen Addukt-Komplex {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Ag[(BF<sub>4</sub>)(THF)] (**4**):



Die Lewis-Base THF läßt sich im Ölpumpenvakuum wieder entfernen. Ähnliche Beobachtungen werden auch mit NEt<sub>3</sub> gemacht. {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Ag[(BF<sub>4</sub>)(NEt<sub>3</sub>)] ist jedoch für eine Isolierung nicht ausreichend stabil; **4** läßt sich dagegen durch Kristallisation aus THF-Lösungen bei -30°C in Form von Einkristallen erhalten [3].

#### 2.2.2. Umsetzung von **3** mit Phosphanen und Nitrilen

Nachdem mit den schwachen Lewis-Basen THF und NEt<sub>3</sub> reversible Addukt-Bildung (**3a** ↔ **4**) beobachtet wurde, sollte es möglich sein, mit Lewis-Basen, die ein besseres Donor-Akzeptor-Verhältnis als THF bzw. NEt<sub>3</sub> aufweisen, stabilere Addukte herzustellen.

Mit den Lewis-Basen PR<sub>2</sub>R' (R = C≡CPh; R' = CH<sub>2</sub>Ph) (R = R' = Ph) (R = R' = OMe) bzw. N≡CR (R = Me, oder Ph) entstehen in THF bei 25°C die Verbindungen {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Ag[(X)(L)] (L = PR<sub>2</sub>R' (**5**) oder N≡CR (**6**)) in quantitativer Ausbeute (Tabelle 1):

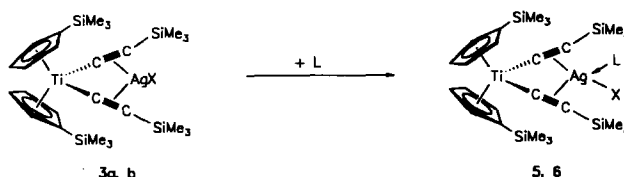
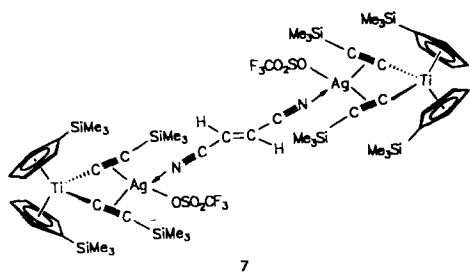


Tabelle 1  
Verbindungen **5** und **6**

Verbindung	L	X
<b>5a</b>	P(C≡CPh) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Ph)	OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
<b>5b</b>	PPh <sub>3</sub>	OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
<b>5c</b>	P(OMe) <sub>3</sub>	OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
<b>6a</b>	N≡CMe	BF <sub>4</sub>
<b>6b</b>	N≡CPh	BF <sub>4</sub>
<b>6c</b>	N≡CPh	OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>

Die Umsetzung von **3b** mit Fumarsäuredinitril ergibt unter analogen Reaktionsbedingungen **7**:



In **7** sind zwei  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}$ - $\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ -Einheiten über einen  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Baustein miteinander verknüpft. Der Komplex **7** weist im Vergleich zu den 1:1-Addukten von **3** und **L** (Verbindungen **4–6**) eine 2:1-Zusammensetzung von **3b** und  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  auf.

Während in **3a** und **3b** das Silber-Atom eine trigonal-planare Umgebung aufweist, wird durch die Addition der Lewis-Basen **L** in **4–7** eine pseudo-tetraedrische Anordnung um das Silber(I)-Zentrum erzeugt.

Die Verbindungen **4–7** lösen sich mit rot-brauner Farbe in THF bzw. Aceton; in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan und Toluol sind sie unlöslich. Während die Verbindung **4–7** im Festkörper über Monate stabil sind, zersetzen sich ihre Lösungen langsam zu nicht näher charakterisierten Produkten. Die Reinigung von **4–7** gelingt durch Waschen der braunen Rückstände mit *n*-Pentan und nachfolgender Kristallisation aus THF-*n*-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$ .

### 2.3. Diskussion

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **4–7** belegen die Identität der organischen Baugruppen und weisen keine Besonderheiten auf. Durch die koordinative Bindung der Phosphane an das Silber(I)-Zentrum in **3b** erfolgt, wenngleich eine geringe, aber dennoch charakteristische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz-Signale um 15 ppm nach tieferem Feld. Dieser Effekt steht im Einklang mit den Beobachtungen, die an anderen Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-Phosphan-Komplexen der Form  $[(\text{R}_3\text{P})\text{M}(\mu\text{-X})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  oder  $\text{Ag}$ ) bzw.  $(\text{R}_3\text{P})\text{CuX}$  ( $\text{X} =$  einbindiger organischer bzw. anorganischer Rest) gemacht wurden [6–7].

Charakteristisch sind auch die IR-Spektren von **5–7**: Als Resultat der koordinativen Bindung der Lewis-Base-Bausteine **L** ( $\text{L} = \text{PR}_2\text{R}'$  oder  $\text{N}\equiv\text{CR}$ ) an das Silber(I)-Zentrum wird eine geringe bathochrome Verschiebung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung von 1948 in **3a** bzw.  $1956\text{ cm}^{-1}$  in **3b** [2] nach  $1950\text{--}1870\text{ cm}^{-1}$  in **5–7** beobachtet.

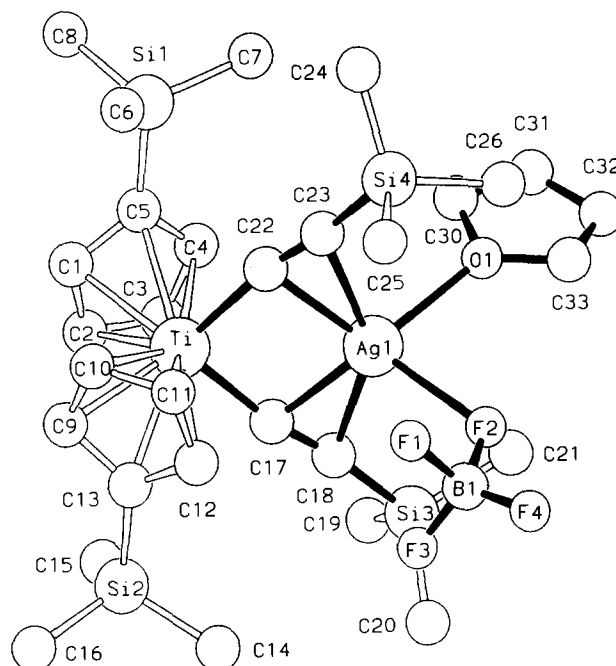


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall [3]. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel (Zahlen in Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle):  $\text{Ti}-\text{Ag}(1)$ , 309.6(2) pm;  $\text{Ag}(1)-\text{O}(1)$  238.9(5) pm;  $\text{Ag}(1)-\text{F}(2)$ , 247(2) pm;  $\text{Ag}(1)-\text{C}(17)$ , 229.3(6) pm;  $\text{Ag}(1)-\text{C}(18)$ , 244.7(7) pm;  $\text{Ag}(1)-\text{C}(22)$ , 229.4(7) pm;  $\text{Ag}(1)-\text{C}(23)$ , 247.2(8) pm;  $\text{Ti}-\text{C}(17)$ , 211.4(7) pm;  $\text{Ti}-\text{C}(22)$ , 212.8(7) pm;  $\text{C}(22)-\text{C}(23)$ , 122.2(9) pm;  $\text{C}(17)-\text{C}(18)$ , 123(1) pm;  $\text{O}(1)-\text{Ag}(1)-\text{F}(2)$ ,  $85.4(3)^\circ$ ;  $\text{C}(22)-\text{Ti}-\text{C}(17)$ ,  $95.6(3)^\circ$ ;  $\text{Ti}-\text{C}(17)-\text{C}(18)$ ,  $170.7(6)^\circ$ ;  $\text{Ti}-\text{C}(22)-\text{C}(23)$ ,  $171.0(6)^\circ$ ;  $\text{C}(17)-\text{C}(18)-\text{Si}(3)$ ,  $168.8(6)^\circ$ ;  $\text{C}(22)-\text{C}(23)-\text{Si}(4)$ ,  $166.8(7)^\circ$ ;  $\text{Ti}-\text{Ag}(1)-\text{O}(1)$ ,  $135.8(1)^\circ$ ;  $\text{Ti}-\text{Ag}(1)-\text{F}(2)$ ,  $138.7(3)^\circ$ ;  $\text{D}(1)-\text{Ti}-\text{D}(2)$ ,  $134.9^\circ$ . ( $\text{D}1$ ,  $\text{D}2 =$  Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-liganden.)

Der Bau der Verbindungen **4–7** wurde am Beispiel von **4** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 1 [3]). **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß beide  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Bausteine des Bis(alkinyl)-Titanocen-Fragments, das THF-Molekül und der  $\text{BF}_4$ -Baustein an das Silber-Atom  $\text{Ag}1$  gebunden sind. Die Atome  $\text{Ti}(1)$ ,  $\text{C}(17)$ ,  $\text{C}(18)$ ,  $\text{Si}(3)$ ,  $\text{C}(22)$ ,  $\text{C}(23)$ ,  $\text{Si}(4)$  und  $\text{Ag}(1)$  bilden eine Ebene (maximale Abweichung, 12.8 pm), die nahezu senkrecht auf der  $\text{Ag}(1)$ ,  $\text{C}(33)$ ,  $\text{C}(30)$ ,  $\text{O}(1)$ ,  $\text{F}(2)$  und  $\text{B}(1)$ -Ebene (maximale Abweichung, 10.3 pm) steht (Interplanarwinkel,  $95.8^\circ$ ). Der  $\text{Ag}(1)-\text{O}(1)$ - und  $\text{Ag}(1)-\text{F}(2)$ -Abstand mit 238.9(5) pm bzw. 247(2) pm liegt im Bereich der Bindungslängen, die typisch für  $\text{Ag}-\text{O}$ - und  $\text{Ag}-\text{F}$ -Abstände sind [2,8].

Durch die  $\eta^2$ -Koordination der  $\text{C}_2$ -Bausteine  $\text{C}(17)-\text{C}(18)$  und  $\text{C}(22)-\text{C}(23)$  an monomeres  $\text{Ag}[(\text{THF})(\text{BF}_4)]$  findet eine geringfügige Verlängerung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen von 120.3(9)–121.4(6) pm in **1** [8] auf 123(1) pm ( $\text{C}(17)-\text{C}(18)$ ) und 122.2(9) pm ( $\text{C}(22)-\text{C}(23)$ ) in **4** statt. Als Resultat der  $\eta^2$ -Koordination der beiden  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden an den  $\text{Ag}[(\text{THF})(\text{BF}_4)]$ -Baustein in **4** sind die in **1** linearen  $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$ -

Einheiten [8] in **4** abgewinkelt (Ti–C(17)–C(18), 170.7(6)°; Ti–C(22)–C(23), 171.0(6)°; C(17)–C(18)–Si(3), 168.8(6)°; C(22)–C(23)–Si(4), 166.8(7)°). Parallel dazu wird der Winkel C(17)–Ti–C(22) von 102.8(2)° in **1** [8] auf 95.6(3)° in **4** verkleinert, welches typisch für diese Verbindungsklasse ist (Abb. 1).

Einen ähnlichen Bau wie **4** weist  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{-Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}[\text{O}_2\text{N}]$  [8] bzw.  $\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dppy})_2(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})[\text{M}^{\text{I}}(\text{MeCN})_x]_2\}^{2+}$  (M = Cu oder Ag;  $x = 1$  oder 2; dppy = 2-Diphenylphosphinopyridin) [9] auf. In erstgenannter Verbindung ist der Nitrit-Ligand über beide Sauerstoffatome an das Silber(I)-Zentrum gebunden; dadurch wird eine pseudo-tetraedrische Umgebung um das Silber-Atom erzeugt. In  $\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dppy})_2(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})[\text{M}^{\text{I}}(\text{MeCN})_x]_2\}^{2+}$  wird eine derartige Anordnung durch die Liganden MeCN, PhC≡C und dppy erreicht.

Die Umsetzung von  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$  (X = BF<sub>4</sub> (**3a**) oder OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**3b**)) mit Lewis-Basen L führt zu den Addukten  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}[(\text{X})(\text{L})]$  (X = BF<sub>4</sub> oder OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>; L = THF (**4**), PR<sub>2</sub>R' (**5**) oder N≡CR (**6**)). Während in **3** das Silber-Atom eine trigonal-planare Koordination zeigt, weist es in den Verbindungen **4–7** eine pseudo-tetraedrische Umgebung auf. Im Vergleich dazu reagiert der entsprechende Kupfer-Komplex  $\{(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  mit L (L = N≡CMe, N≡CPh oder N≡C–CH≡CH–C≡N) unter Verdrängung des OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-Restes zu den kationischen Komplexen  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}(\text{L})]^+(\text{OSO}_2\text{CF}_3)^-$  mit Kupfer in trigonal-planarer Umgebung [2]. Dieser Unterschied im Reaktionsverhalten kann auf die unterschiedliche Größe der Metallatome Kupfer und Silber zurückgeführt werden. Das kleinere Kupfer-Atom bevorzugt eine trigonal-planare Umgebung, während das größere Silber-Atom in der Lage ist eine Addition der Lewis-Base L unter Erhöhung der Koordinationszahl zu ermöglichen.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas (N<sub>2</sub>) in absolutierten und frisch destillierten Lösungsmitteln (THF oder Et<sub>2</sub>O, Natrium; *n*-Pentan, CaH<sub>2</sub>) durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel wurde bei 25°C und 10<sup>-2</sup> mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen: <sup>1</sup>H-NMR (200.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl<sub>3</sub>, δ = 7.27 ppm relativ SiMe<sub>4</sub>; <sup>13</sup>C-NMR (50.323 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl<sub>3</sub>, δ = 77.0 ppm; <sup>31</sup>P-NMR (81.015 MHz), extern relativ 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit δ = 0 ppm. FD-Massenspektroskopie (MS):

Finnigan MAT, Typ 8230. C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

#### 3.1. Synthese von **3a**

Zu 300 mg (0.58 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**1**) [10] in 50 ml Et<sub>2</sub>O werden bei 25°C 110 mg (0.58 mmol) AgBF<sub>4</sub> (**2a**) gegeben. Man beobachtet einen Farbwechsel von orange nach rot. Es wird 2 h bei 25°C gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Durch Waschen des orangefarbenen Rückstandes mit 20 ml *n*-Pentan erhält man analysenreines **3a**. Ausbeute, 330 mg (85% bezogen auf eingesetztes **1**).

Anal. Gef.: C, 44.33; H, 6.33. C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>AgBF<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Ti (711.55) ber.: C, 43.88; H, 6.23%. Schmelzpunkt (Schmp.), 144°C (Zersetzung). IR (KBr): ν(C≡C) 1948 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.26 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.29 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 6.37 (t, 4H, J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 6.48 (t, 4H, J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.0 (SiMe<sub>3</sub>); 0.2 (SiMe<sub>3</sub>); 117.2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 120.5 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 126.8 (<sup>1</sup>C/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 127.2 (≡CSiMe<sub>3</sub>); 149.3 (TiC≡) ppm. FD-MS (rel. Int.): *m/e* M<sup>+</sup> – BF<sub>4</sub> (625 (100)); M<sup>+</sup> – AgBF<sub>4</sub> (518 (3)).

#### 3.2. Synthese von **5** und **6**

300 mg  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$  (X = BF<sub>4</sub>: (**3a**)) (0.42 mmol) (X = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**3b**)) [2] 0.39 mmol) werden in 50 ml THF gelöst und bei 25°C mit einem zweifachen Überschuß an PR<sub>2</sub>R' (R = C≡CPh; R' = CH<sub>2</sub>Ph) (R = R' = Ph) (R = R' = OMe) bzw. N≡CR (R = Me oder Ph) versetzt. Man rührt 2 h bei 25°C. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit jeweils 30 ml *n*-Pentan gewaschen. Die Komplexe **5** (L = PR<sub>2</sub>R') und **6** (L = N≡CR) werden als rote (**5a**, **6a** und **6c**) bis braune (**5b**, **5c** und **6b**) Feststoffe erhalten.

**5a**: Ausbeute, 410 mg, 0.37 mmol (96% bezogen auf eingesetztes **3b**). Anal. Gef.: C, 54.43; H, 5.35. C<sub>50</sub>H<sub>61</sub>AgF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PSSi<sub>4</sub>Ti (1098.14) ber.: C, 54.68; H, 5.60%. Schmp., 59°C (Zersetzung). IR (KBr): ν(C≡C) 1869 w, 2168 s cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.26 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.31 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 3.65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 6.39 (t, 4H, J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 6.50 (t, 4H, J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 7.3–7.5 (m, 15H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -0.1 (SiMe<sub>3</sub>); 0.6 (SiMe<sub>3</sub>); 37.6 (d, J<sub>PC</sub> = 18.0 Hz, CH<sub>2</sub>); 79.1 (PC≡C); 108.8 (d, J<sub>PC</sub> = 13.6 Hz, PC≡C); 117.6 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 121.3 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 127.7 (<sup>1</sup>C/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 120.6, 120.9, 127.0, 128.5, 129.8, 130.3, 132.0, 133.3, 144.9 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ≡CSiMe<sub>3</sub>); 151.9 (TiC≡) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -49.1 (s, 1P) ppm.

FD-MS (rel. Int.):  $m/e$   $M^+ - SO_3CF_3$  (949 (4)),  $M^+ - SO_3CF_3 - SiMe_3$  (876 (100)).

**5b:** Ausbeute, 390 mg, 0.38 mmol (97% bezogen auf eingesetztes **3b**). Anal. Gef.: C, 52.43; H, 5.59.  $C_{45}H_{59}AgF_3O_3PSSi_4Ti$  (1036.07) ber.: C, 52.16; H, 5.74%. Schmp., 75°C (Zersetzung). IR (KBr):  $\nu(C\equiv C)$  1952  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -0.03 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 0.25 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 6.51 (s, 4H,  $C_5H_4$ ); 6.62 (s, 4H,  $C_5H_4$ ); 7.3–7.5 (m, 15H,  $C_6H_5$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.2 ( $SiMe_3$ ); 117.5 ( $C_5H_4$ ); 121.5 ( $C_5H_4$ ); 126.8 ( $^iC/C_5H_4$ ); 129.2 (d,  $J_{PC} = 10.3$  Hz,  $C_6H_5$ ); 131.0, 133.5, 133.8, 145.8 ( $C_6H_5$ ,  $\equiv CSiMe_3$ ); 154.2 (TiC $\equiv$ ) ppm.  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.4 (s, 1P) ppm. FD-MS (rel. Int.):  $m/e$   $M^+ - SO_3CF_3$  (887 (18)),  $M^+ - SO_3CF_3 - PPh_3$  (625 (100)).

**5c:** Ausbeute, 340 mg, 0.38 mmol (97% bezogen auf eingesetztes **3b**). Anal. Gef.: C, 41.51; H, 6.07.  $C_{30}H_{53}AgF_3O_6PSSi_4Ti$  (897.87) ber.: C, 40.13; H, 5.95%. Schmp., 111°C (Zersetzung). IR (KBr):  $\nu(C\equiv C)$  1939  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.25 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 0.31 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 3.77 (d, 9H,  $J_{PH} = 12.4$  Hz,  $OCH_3$ ); 6.35 (t, 4H,  $J_{HH} = 2.2$  Hz,  $C_5H_4$ ); 6.44 (t, 4H,  $J_{HH} = 2.2$  Hz,  $C_5H_4$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -0.1 ( $SiMe_3$ ); 0.3 ( $SiMe_3$ ); 51.9 ( $OCH_3$ ); 117.3 ( $C_5H_4$ ); 120.4 ( $C_5H_4$ ); 126.6 ( $^iC/C_5H_4$ ); 142.7 ( $\equiv CSiMe_3$ ); 154.1 (TiC $\equiv$ ) ppm.  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  124.3 (s, 1P). FD-MS (rel. Int.):  $m/e$   $M^+ - SO_3CF_3$  (749 (100)),  $M^+ - SO_3CF_3 - P(OCH_3)_3$  (625 (5)).

**6a:** Ausbeute, 300 mg, 0.40 mmol (95% bezogen auf eingesetztes **3a**). Anal. Gef.: C, 44.60; H, 5.89%.  $C_{28}H_{47}AgBF_4NSi_4Ti$  (752.59) ber.: C, 44.68; H, 6.30%. Schmp., 112°C (Zersetzung). IR (KBr):  $\nu(C\equiv C)$  1948 m;  $\nu(C\equiv N)$  2269 w  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.19 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 0.23 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 2.35 (s, 3H,  $CH_3$ ); 6.38 (t, 4H,  $J_{HH} = 2.1$  Hz,  $C_5H_4$ ); 6.48 (t, 4H,  $J_{HH} = 2.1$  Hz,  $C_5H_4$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -0.2 ( $SiMe_3$ ); 0.3 ( $SiMe_3$ ); 2.0 ( $CH_3$ ); 117.3 ( $C_5H_4$ ); 120.4 ( $C_5H_4$ ); 121.7 (CN); 127.4 ( $^iC/C_5H_4$ ); 139.9 ( $\equiv CSiMe_3$ ); 150.4 (TiC $\equiv$ ) ppm. FD-MS:  $m/e$   $M^+ - BF_4 - CH_3CN$  (625).

**6b:** Ausbeute, 330 mg, 0.41 mmol (96% bezogen auf eingesetztes **3a**). Anal. Gef.: C, 49.08; H, 7.16.  $C_{33}H_{49}AgBF_4NSi_4Ti$  (814.67) ber.: C, 48.65; H, 6.06%. Schmp., 81°C (Zersetzung). IR (KBr):  $\nu(C\equiv C)$  1946 vw;  $\nu(C\equiv N)$  2257 w  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.23 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 0.30 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 6.4–6.6 (m, 8H,  $C_5H_4$ ); 7.5–7.9 (m, 5H,  $C_6H_5$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -0.1 ( $SiMe_3$ ); 0.4 ( $SiMe_3$ ); 110.8 ( $C_6H_5$ ); 117.6 ( $C_5H_4$ ); 120.7 ( $C_5H_4$ ); 122.8, 127.3, 129.5, 132.6, 133.9, 134.2 ( $^iC/C_5H_4$ , CN,  $C_6H_5$ ,  $\equiv CSiMe_3$ ); 150.7 (TiC $\equiv$ ) ppm.

**6c:** Ausbeute, 330 mg, 0.38 mmol (96% bezogen auf eingesetztes **3b**). Anal. Gef.: C, 46.54; H, 5.56.  $C_{34}H_{49}AgF_3NO_3SSi_4Ti$  (876.92) ber.: C, 46.57; H, 5.63%. Schmp., 128°C (Zersetzung). IR (KBr):  $\nu(C\equiv C)$

1951 vw;  $\nu(C\equiv N)$  2250 vw  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.23 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 0.28 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 6.38 (t, 4H,  $J_{HH} = 2.3$  Hz,  $C_5H_4$ ); 6.50 (t, 4H,  $J_{HH} = 2.3$  Hz,  $C_5H_4$ ); 7.5–7.7 (m, 5H,  $C_6H_5$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -0.1 ( $SiMe_3$ ); 0.3 ( $SiMe_3$ ); 111.2 ( $C_6H_5$ ); 117.1 ( $C_5H_4$ ); 120.0 (CN); 120.4 ( $C_5H_4$ ); 126.8, 129.3, 132.2, 133.5, 141.9 ( $^iC/C_5H_4$ ,  $C_6H_5$ ,  $\equiv CSiMe_3$ ); 150.2 (TiC $\equiv$ ) ppm. FD-MS:  $m/e$   $M^+ - SO_3CF_3 - C_6H_5CN$  (625).

### 3.3. Synthese von 7

Zu 300 mg (0.39 mmol)  $\{(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv C-SiMe_3)_2\}Ag[OSO_2CF_3]$  (**3b**) [2] in 50 ml THF werden bei 25°C 60 mg (0.77 mmol)  $N\equiv C-HC=CH-C\equiv N$  gegeben. Man beobachtet einen Farbwechsel von rot nach braun. Es wird 2 h bei 25°C gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Durch dreimaliges Waschen des Rückstandes mit jeweils 20 ml *n*-Pentan erhält man **7** als braunes Pulver. Ausbeute, 300 mg, 0.18 mmol (96% bezogen auf eingesetztes **3b**).

Anal. Gef.: C, 43.25; H, 5.28.  $C_{58}H_{90}Ag_2F_6N_2O_6S_2-Si_8Ti_2$  (1625.68) ber.: C, 42.85; H, 5.58%. Schmp., 102°C (Zersetzung). IR (KBr):  $\nu(C\equiv C)$  1948 w;  $\nu(C\equiv N)$  2251 vw  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.26 (s, 36H,  $SiMe_3$ ); 0.31 (s, 36H,  $SiMe_3$ ); 6.31 (s, 2H, =CH); 6.34 (t, 8H,  $J_{HH} = 2.3$  Hz,  $C_5H_4$ ); 6.45 (t, 8H,  $J_{HH} = 2.3$  Hz,  $C_5H_4$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -0.1 ( $SiMe_3$ ); 0.2 ( $SiMe_3$ ); 117.1 ( $C_5H_4$ ); 120.5 ( $C_5H_4$ ); 126.7 ( $^iC/C_5H_4$ ); 119.6, 120.0, 142.7 (CN, C=C,  $\equiv CSiMe_3$ ); 150.0 (TiC $\equiv$ ) ppm. FD-MS:  $m/e$   $M^+ - SO_3CF_3 - C_4H_2N_2$  (1399).

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hermann-Schlosser-Stiftung/Degussa AG Frankfurt (K.K.), dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Professor Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur und Bemerkungen

- [1] M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [2] M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [3] Kristallstrukturdaten von **4**:  $C_{30}H_{52}AgBF_4OSi_4Ti$ ; 783.66. Einkristalle von **4** wurden durch Abkühlen einer THF-*n*-Pentan-Lösung auf -30°C erhalten. Dimension des vermessenen Kristalls:  $0.3 \times 0.3 \times 0.2$  mm. **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ;  $a = 1072.9(5)$ ,  $b = 1558.5(6)$ ,  $c = 2325.8(9)$  pm;  $V = 3889.0 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ .

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Firma Siemens (Nicolet) wurden bei 200 K im Bereich  $3.1^\circ \leq 2\theta \leq 43.1^\circ$ , 2341 Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) gemessen ( $\mu\text{Mo K}\alpha$ ) =  $1.8 \text{ mm}^{-1}$ ); Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ;  $\omega$ -Scan mit  $\Delta\omega = 0.75^\circ$  und  $3.1^\circ \text{ min}^{-1} \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$ . (Korrekturen, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur;  $\psi$ -scan,  $\Delta\psi = 10^\circ$ ). Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem SHELXTL PLUS [4]). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2341 unabhängigen Reflexen ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) zu  $R_1 = 0.031$  und  $R_w = 0.081$  ( $F^2$ -Verfeinerung) [5]. Flack-Parameter,  $-0.046(4)$ . Verfeinerte Parameter, 521; Restelektronendichte,  $0.45 \times 10^{-6} \text{ electrons/pm}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58733, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, 1988.
- [5] G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, 1993.
- [6] M. Winter, *Diplomarbeit Universität*, Heidelberg, 1993.
- [7] (a) K. Osakada, T. Takizawa, M. Tanaka und T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, 473 (1994) 359; (b) P. Strauch, B. Dempe, R. Kempe, W. Dietzsch und E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 620 (1994) 498; (c) P.S. Coan, K. Folting, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *Organometallics*, 8 (1989) 2724; (d) R. Uson, A. Laguna, A. Uson, P.G. Jones und K. Meyer-Base, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 341; (e) S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Organometallics*, 3 (1984) 1444.
- [8] H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Organometallics*, 12 (1993) 5008.
- [9] V.W.W. Yam, L.P. Chan und T.F. Lai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 2075, und dort zitierte Literatur.
- [10] H. Lang und D. Seyferth, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 212.