

Intramolekulare Insertion eines η^5 -Cyclopentadienyl-Ringes in einem Bis- η^5 -cyclopentadienyltitanacyclopentadien

Uwe Rosenthal*, Claudia Lefeber, Perdita Arndt, Annegret Tillack, Wolfgang Baumann,
Rhett Kempe, Vladimir V. Burlakov¹

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekxkatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5-6, D-18055 Rostock, Deutschland

Eingegangen den 23. Januar 1995

Abstract

The reaction of in situ-generated titanocene " Cp_2Ti " with 2 equiv. of alkynes $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CR}$ yields a mixture of symmetrically [$\text{Cp}_2\text{TiC}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{SiMe}_3)$] (R = Ph (3), Py (6)) and unsymmetrically [$\text{Cp}_2\text{TiC}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{R})$] (R = Ph (4), Py (7)) substituted titanacyclopentadienes. Complex 7 is unstable and rearranges with an intramolecular insertion of one Cp of the titanocene fragment into the unsymmetrically substituted titanacyclopentadiene to produce the dihydroindenyl complex 8, which was characterized by an X-ray structure analysis.

Keywords: Titanocene; Cyclopentadienyl; X-ray diffraction; C–C coupling; Trimethylsilyl; Metallacycle

1. Einleitung

Die für sich instabilen Metallocene der vierten Nebengruppe " Cp_2M " mit $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ sind hochreaktiv und können in ihrer Koordinationssphäre verschiedene ungesättigte Substrate miteinander verknüpfen [1]. Der präparative Nutzen dieser Fähigkeit [2], besonders bei stereorigiden, chiralen [Cp_2MR]⁺-Verbindungen [3] für die stereoselektive Polymerisation [4], hat zu einem verstärkten Interesse an dieser Substanzklasse geführt.

Bei diesen Untersuchungen geht man in der Regel davon aus, daß sich das im Metallocen η^5 -gebundene Cyclopentadienyl hinsichtlich der Haptizität und Reaktivität inert verhält.

Unsere Ergebnisse zeigen dagegen beispielhaft, daß es zu Haptizitätsänderungen und intramolekularen C–C-Verknüpfungen kommen kann.

2. Ergebnisse und Diskussion

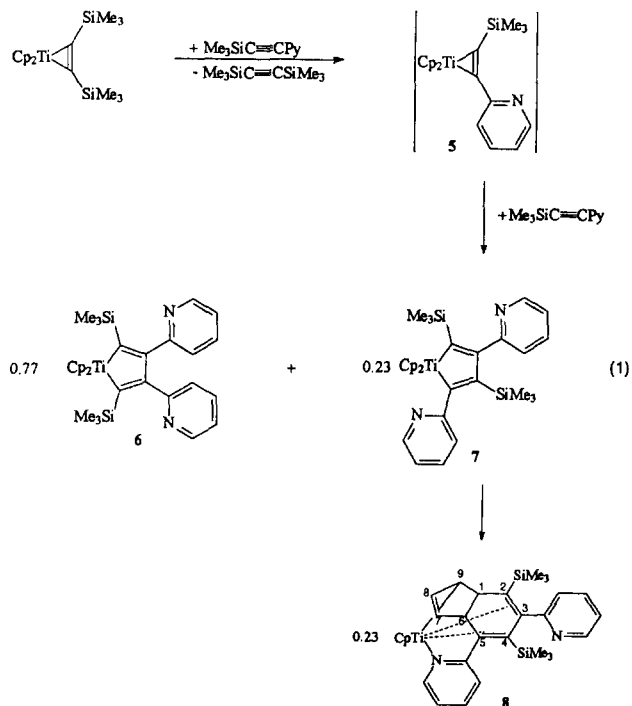
Bei Umsetzungen der "Titanocen-Quelle" [$\text{Cp}_2\text{-Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$] (1) [5a,b] mit dem Phenyltrimethylsilylacetylen $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ bildet sich zunächst der schon bekannte Alkin-Komplex [$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3)$] (2) [5b,6a,b]. Dieser reagiert mit weiterem Alkin zu einem Gemisch von symmetrisch [$\text{Cp}_2\text{TiC}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{SiMe}_3)$] (3) [7] und unsymmetrisch substituiertem Titanacyclopentadien [$\text{Cp}_2\text{TiC}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})$] (4). Beide Verbindungen entstehen, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander, wobei 4 zu 3 umlagert. Das noch denkbare Verknüpfungsprodukt mit zwei benachbarten SiMe_3 -Gruppen [$\text{Cp}_2\text{TiC}(\text{Ph})=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})$] ließ sich nicht nachweisen.

Setzt man nun unter gleichen Bedingungen die 2-(Trimethylsilylethynyl)pyridin-Verbindung ein, so kommt es zunächst zu einem analogen Reaktionsablauf über das vermutete Intermediat [$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PyC}\equiv\text{CSiMe}_3)$] (5) bilden sich ein symmetrisches Acetylenaddukt [$\text{Cp}_2\text{TiC}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Py})\text{C}(\text{Py})=\text{C}(\text{SiMe}_3)$] (6) und eine unsymmetrische Titanacyclopentadienspezies [$\text{Cp}_2\text{TiC}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Py})\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Py})$] (7), die lediglich

* Corresponding author. Im Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt.

¹ Als Gast vom Institut für Elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau.

kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Letztere kann nicht isoliert werden, weil sie unter Ausbildung von Komplex **8** einen Cp-Ring in die Titanacyclopentadieneinheit insertiert, so daß präparativ eine Gesamtausbeute von 36% **6** und 10% **8** resultiert [8] (Gl. 1).



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** zeigt neben den Cp- und Trimethylsilyl-Singulets noch Signale für die zwei verschiedenen Pyridyl-Gruppen und die fünf inäquivalenten Protonen des verknüpften C_5H_5 -Ringes. Hierfür werden tripletartige Resonanzen beobachtet. Das Proton am metallierten C9-Atom ist am weitesten hochfeldverschoben ($\delta = 1.38$ ppm). Eine vollständige Zuordnung der restlichen Protonen konnte mittels selektiver Entkopplungsexperimente getroffen werden. Die starke Tieffeldverschiebung der Brückenkopf-Protonen wird auf die magnetische Anisotropie der Pyridinsubstituenten zurückgeführt. Die 3J -Kopplungskonstante der olefinischen Protonen H7 und H8 von 5 Hz ist für Cyclopentene typisch.

Die Röntgenstrukturanalyse [7] der Verbindung **8** zeigt am Zentralatom einen η^5 -Cp- und einen am C9 σ -gebunden 1,6-Dihydroindenyl-Liganden, der aus dem zweiten Cyclopentadienyl und zwei Alkinen hervorgegangen ist. Komplex **8** kann deshalb als Titan(II)-Verbindung beschrieben werden. Zusätzlich zu den beiden Doppelbindungen des Indenyl-Sechsrings ist das Stickstoffatom des α -Pyridin-Substituenten am Titan koordiniert (Abb. 1).

Für die ungewöhnliche Insertion eines π -komplexierten Cp-Ringes in das Titanacyclopentadien **7** unter

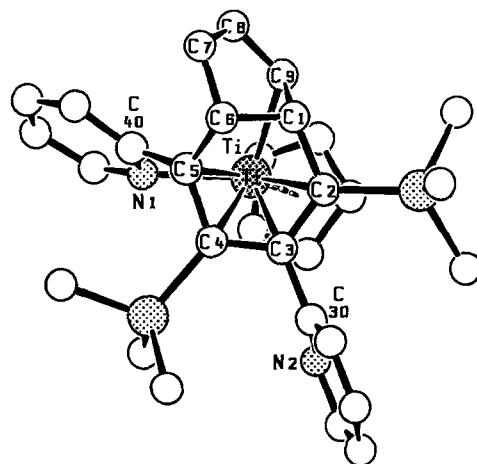


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall, ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ti–C1 2.671 (5), Ti–C2 2.479 (3), Ti–C3 2.418 (3), Ti–C4 2.225(3) Ti–C5. 2.212 (3), Ti–C6 3.066 (3), Ti–C7 3.689 (3), Ti–C8 3.258 (3), Ti–C9 2.271 (3), Ti–N1 2.131 (3), C1–C6 1.529 (3), Ti–N1–C40 56.2 (2), C6–C1–C9 99.0 (3), C5–C40–N1 110.0 (3), C3–C30–N2 119.8 (3), C1–C2–C3 120.7 (3), C2–C3–C4 121.1 (3), C3–C4–C5 113.5 (3), C4–C5–C6 120.0 (3), C5–C6–C1 101.8 (3).

Ausbildung der Verbindung **8** ist vermutlich eine zumindest schwache Koordination des in α -Stellung befindlichen Pyridinringes vonnöten. Diese könnte eine Haptizitätsänderung eines η^5 -gebundenen Cp-Ringes unter Ausbildung einer freien Doppelbindung bewirken, die dann zur Insertion in den Titanacyclopentadien-Ring befähigt ist. Es bleibt dabei unklar, ob der reagierende Cp-Ligand über eine η^3 - oder η^1 -Koordinierung reagiert. Im analogen **4** läßt sich durch Zusatz von Pyridin eine entsprechende Reaktion nicht erzwingen.

Die Bildung von **8** ist offenbar auch eine Funktion der sterischen Verhältnisse in der Koordinationssphäre von **7**, denn unter vergleichbaren Bedingungen insertieren keine Olefine (z.B. 1-Hexen) in **7**.

Die in Gl. 1 beschriebenen Reaktionen sind lösungsmittelabhängig. In Hexan ist die Affinität des Titanazentrums gegenüber einer Koordination des Pyridin-N-Atoms und einer Doppelbindung des Titanacyclopentadiens **7** erhöht. In dem zur Koordination befähigten Lösungsmittel THF findet man einen geringeren Anteil des Insertionsprodukts **8** (Hexan 23% in der Reaktionslösung, THF 13% in der Reaktionslösung) [8].

Die unerwartete Einbeziehung eines η^5 -Cp-Liganden in Verknüpfungsreaktionen von Alkinen unter Ausbildung von **8** ist bisher ohne Beispiel in der Metallocen-Chemie. Sie ist formal als übergangsmetallvermittelte [2 + 2 + 2] Cycloaddition zu verstehen und zeigt, daß die Reaktivität der η^5 -Cp-Liganden bei Umsetzungen von Metallocenen nicht außer acht gelassen werden darf.

3. 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.

Spektroskopische Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Bruker ARX400-NMR Spektrometer und AMD 402-Massenspektrometer.

3.1. Reaktion von $Cp_2Ti(Me_3SiC_2Ph)$ mit $Me_3SiC\equiv CPh$ (**3**)

1.09 g (3.10 mmol) von **2** werden in 20 ml n-Hexan gelöst und mit 0.54 g (3.10 mmol) 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration läßt man die Lösung 4 h bei Raumtemperatur stehen. Es fällt ein rot-brauner flockiger Niederschlag aus. Die Mutterlauge wird dekantiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.32 g (81%) eines Gemisches von **3** und **4** im NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 1:1.3. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, wobei sich **3** nicht vollständig löst und als roter Feststoff zurückbleibt. Nach Kristallisation aus Diethylether erhält man den roten Komplex **3**. Fp. 158–161°C (Zers.); Elementaranalyse: ber.: C, 72.97; H, 7.27; gef.: C, 72.83; H, 7.50%. 1H -NMR (Benzol- d_6 , 30°C): $\delta = -0.22$ (s, 18H, SiMe₃), 6.16 (s, 10H, Cp), 6.63–6.87 (m, 10H, arH).

3.2. Reaktion von $Cp_2Ti(Me_3SiC_2SiMe_3)$ mit zwei Äquivalenten $Me_3SiC\equiv CPy$ (**6**) und (**8**)

Zu einer gelbbraunen Lösung von **1** (1.22 g, 3.51 mmol) in 10 ml n-Hexan werden 1.24 g (7.02 mmol) 2-(Trimethylsilylethynyl)pyridin in 5 ml n-Hexan gegeben. Man erhält sofort einen Farbumschlag nach dunkelbraun. Nach Filtration läßt man die Lösung 16 h bei Raumtemperatur stehen. Es kristallisieren 1.14 g (61%) eines Gemisches von **6** und **8** im NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 3.3:1. Die verschiedenen Kristalle werden durch Sortieren an der Luft von einander getrennt.

Ausbeute **6**: 0.68 g (36%); Fp.: 152–157°C (Zers.); Elementaranalyse, ber.: C, 68.15; H, 6.86; N, 5.30; gef.: C, 67.89; H, 7.04; N, 5.26%. 1H -NMR (Benzol- d_6 , 30°C): $\delta = -0.13$ (s, 9H, SiMe₃), 6.21 (s, 5H, Cp), 6.36 (m, 2H, Py), 6.56 (d, 2H, Py), 6.67 (m, 2H, Py), 8.28 (dd, 2H, Py); ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 3.2$ (SiMe₃), 113.7 (Cp), 120.1, 125.3, 133.9 (C_{ar}) 142.5 (TiC = C), 148.2 (C_{ar}), 162.8 (TiC = C).

Ausbeute **8**: 0.18 g (10%); Fp.: 165–169°C (Zers.); Elementaranalyse, ber.: C, 68.15; H, 6.86; N, 5.30; Ti, 9.06; gef.: C, 67.90; H, 6.79; N, 5.27; Ti, 9.16%. MS:

$m/z = 528$ (M⁺); 1H -NMR (Benzol- d_6 , 30°C): $\delta = -0.24$ (s, 9H, SiMe₃), -0.36 (s, 9H, SiMe₃), 1.38 (t, $J(9, 8) = 4.0$ Hz, $J(9, 1) = 3.5$ Hz, 1H, 9-H), 3.62 (t, $J(6, 7) = 3.0$ Hz, $J(6, 1) = 3.0$ Hz, 1H, 6-H), 4.95 (t, $J(1, 2) = 3.5$ Hz, $J(1, 6) = 3.0$ Hz, 1H, 1-H), 5.92 (1H, Py), 5.95 (dd, $J(7, 8) = 5.0$ Hz, $J(7, 6) = 3.0$ Hz, 1H, 7-H), 6.19 (dd, $J(8, 7) = 5.0$ Hz, $J(8, 9) = 4.0$ Hz, 1H, 8-H), 6.39 (1H, Py), 6.55 (1H, Py), 6.56 (1H, Py), 6.73 (s, 5H, Cp), 6.87 (1H, Py), 7.16 (1H, Py), 7.29 (1H, Py), 8.19 (1H, Py); ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -0.2$, 2.1 (SiMe₃), 40.4 (C6), 56.0 (C9), 66.6 (C1), 97.8, 113.7, 122.3, 133.8 (C2, C3, C4, C5), 112.5 (Cp), 116.4 (Py), 119.2 (C7), 119.9, 125.2, 127.3, 134.8, 136.7, 148.1, 148.2 (Py), 152.1 (C8), 158.2 (*ipso*-Py), 161.7 (*ipso*-Py).

Literatur und Bemerkungen

- [1] S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2544; S.L. Buchwald und R.B. Nielsen, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1047.
- [2] E. Negishi und T. Takahashi, *Synthesis*, 1 (1988) 1.
- [3] F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 233.
- [4] W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger und F.W.R.P. Wild, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 507; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 507.
- [5] (a) V.V. Burlakov, U. Rosenthal, P.V. Petrovskii, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.*, 1 (1988) 953 (engl. Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR* 1 (1988) 526); (b) V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov, V.B. Shur, M.E. Vol'pin, U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 476 (1994) 197.
- [6] (a) V.V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A.V. Polyakov, Yu.T. Struchkov, G. Oehme, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.*, 3 (1990) 476 (engl. Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR*, 3 (1990) 237); (b) U. Rosenthal, H. Görls, V.V. Burlakov, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) C53.
- [7] CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung; Strukturlösung mit direkten Methoden SHELXS-86 (G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 46 (1990) 467). Verfeinerung mit voller Matrix nach dem kleinste Quadrate-Verfahren bezüglich F^2 mit SHELXL-93 (G.M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung mit SCHAKAL 92 (E. Keller, Universität Freiburg, 1992). Raumgruppe $I2/a$, $a = 31.003$ (3), $b = 10.175$ (1), $c = 17.315$ (2) Å, $V = 5451$ (1) Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.288$ g cm⁻³, 9574 gemessene Reflexe bei 293 K, 4792 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2982 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), fehlgeordnete Atome wurden isotrop, sonstige Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, $R = 0.039$, $wR = 0.087$, ($I > 2\sigma(I)$) bei 320 Parametern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Ein anderes Beispiel für eine ähnliche Lösungsmittelabhängigkeit ist auch die Bildung von Fulvenen (a) aus $[Cp_2Ti(PMe_3)_2]$ (b) und Ketonen, die nur in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln realisiert werden konnte. (a) R. Gleiter und W. Wittwer, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 1797; (b) L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, 24 (1985) 394.