

Preliminary communication

METALLORGANISCHE POLYCHALKOGENID-CHELATE

VIII*. IVA-ELEMENTVERBRÜCKTE METALLOCENOPHANE

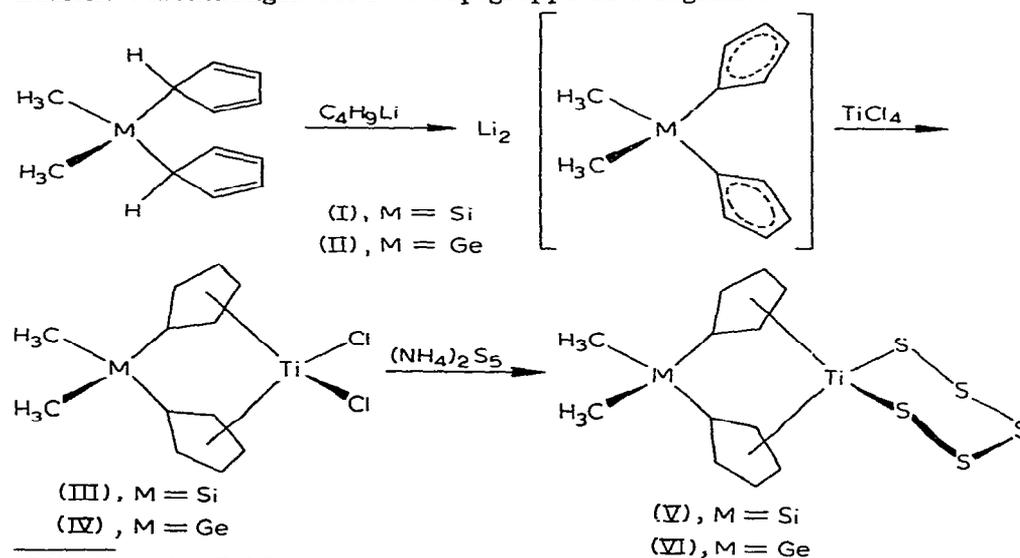
H. KÖPF und W. KAHL

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
 Berlin (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. November 1973)

In einkernigen [2]-Ferrocenophanen bewirkt die zweiatomige Brücke eine Schrägstellung der Ringliganden des Sandwichs, die sich in der erleichterten Protonierung des Zentralatoms zu erkennen gibt [1]. Monomere [1]-Metalloce-nophane, in denen zwei π -Cyclopentadienylliganden intramolekular über nur ein Brückenatom verknüpft sind, sollten deshalb bei höher koordinierten Metalloce-nen mit a priori gewinkelter Anordnung der Cyclopentadienylringe sterisch begünstigt sein. Der einzige bisher bekannte Vertreter des Verbindungs-typs, 1,1'-Methylentitanocendichlorid [2], bestätigt diese Erwartung.

Wir berichten über die Darstellung der 1-Sila- und 1-Germa-[1]-titano-ce-nophan-Derivate (III)-(VI), der ersten monomeren [1]-Metalloce-nophane mit Hetero-Brückenatom, durch Einsatz aromatisierter Di- σ -cyclopentadienyl-element-Verbindungen der IV. Hauptgruppe als π -Liganden:



*7. Mitteilung: siehe Ref. 6.

Eine durch Metallierung von Dicyclopentadienyldimethyl-silan (I) bzw. -german (II) mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran erhaltene Lösung des Dilithium-Salzes wird unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit der äquivalenten Menge einer Lösung von Titan-tetrachlorid in Pentan versetzt. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des umfangreichen Rückstandes mit heissem Chloroform und Umkristallisieren aus Chloroform werden (III) und (IV) in 10 % Ausbeute als bräunlich dunkelrote Kriställchen isoliert, die sich ab 250° unter Schwarzfärbung zunehmend zersetzen.

In Aceton-Suspension reagieren (III) und (IV) mit wässrigen Ammonium-pentasulfid-Lösungen bei Raumtemperatur zu den Pentasulfid-Chelaten (V) bzw. (VI), die wie bei $(C_5H_5)_2TiS_5$ beschrieben [3] isoliert werden und nach Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff in etwa 20 % Ausbeute als rote Kristallpulver analysenrein anfallen [(V), Gef.: C, 36.30; H, 3.67; S, 41.00 %, Mol.-Gew. 402. Ber. C, 36.55; H, 3.58, S, 40.65 %, Mol.-Gew. 394.55. (VI), Gef.: C, 32.70; H, 3.13; S, 36.70 %. Ber. C, 32.83; H, 3.21; S, 36.50 %.] (V) schmilzt scharf bei 182-183°, während sich (VI) um 200° spontan zersetzt.

Die an KBr-Presslingen aufgenommenen IR-Spektren der zugleich als σ, π -Cyclopentadienyl-verbrückte Zweikernkomplexe mit den Zentren Si (bzw. Ge) und Ti aufzufassenden Sila- und Germa-titanocenophane (III)-(VI) zeigen erwartungsgemäss Überlagerungen charakteristischer Bandenmuster von σ - und π -gebundenen Cyclopentadienylliganden und $(CH_3)_2M$ -Gruppierungen.

Anhand der 1H -NMR-Spektren lässt sich klar die Bildung von (III) und (IV) aus (I) bzw. (II) sowie die Umwandlung von (III) und (IV) in (V) bzw. (VI) verfolgen. Während die Spektren von (I) und (II) von Tautomerie-Effekten der σ -gebundenen Cyclopentadienylliganden bestimmt werden*, treten in (III)-(VI) keine prototropen oder silicotropen Austauschphänomene mehr auf. Die Spektren der Siliciumverbindungen (III) und (V) unterscheiden sich von denjenigen der analogen Germaniumverbindungen (IV) bzw. (VI) nur durch geringfügige Signalverschiebungen (Tab. 1). Dagegen gibt sich beim Übergang von den Dichloriden (III) und (IV) zu den Pentasulfiden (V) und (VI) die bei Fixierung der sechsgliedrigen TiS_5 -Ringe in Sesselkonformation [4] zu erwartende Erniedrigung der idealisierten Molekülgerüstsymmetrie von C_{2v} nach C_s in einer zusätzlichen Aufspaltung des Cyclopentadienyl-Protonensignals infolge Chelatringstarre bei gewöhnlicher Messtemperatur zu erkennen (Fig. 1).

Das AA'XX'-Vierspinsystem der acht paarweise magnetisch gleichwertigen C_5H_4 -Protonen eines Titanocenophanmoleküls führt in (III) und (IV) ebenso wie in $(CH_2)_3(C_5H_4)_2TiCl_2$ [5] und in $CH_2(C_5H_4)_2TiCl_2$ [2] zum Auftreten zweier intensivitätsgleicher Scheintripletts. Bei (V) und (VI) sind die beiden C_5H_4 -Ringe eines Konformeren in Bezug auf den TiS_5 -Chelatring räumlich verschieden orientiert, wodurch die paarweise Gleichwertigkeit entsprechender

*Entsprechend dem Vorliegen eines Gleichgewichtsgemisches von sechs denkbaren prototropen Formen zeigt (I) in der Reihenfolge zunehmender Feldstärke ein Multiplett für CH- und CH_2 -Gruppen der C_5H_5 -Ringe, ein Multiplett für CHSi-Gruppen der C_5H_5 -Ringe und ein auf unterschiedliche chemische Verschiebungen der $Si(CH_3)_2$ -Gruppen in den verschiedenen Tautomeren zurückzuführendes Mehrliniensignal. Das Spektrum von (II) vereinfacht sich infolge des hier bei Messtemperatur bereits raschen Protonenaustausches zu einem verbreiterten C_5H_5 -Signal und einem scharfen $Ge(CH_3)_2$ -Singulett.

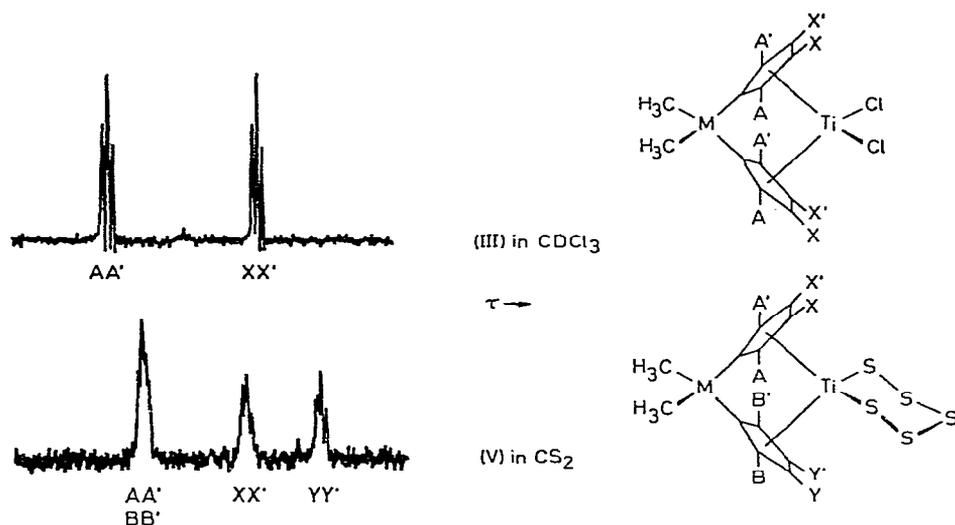


Fig. 1. NMR-Spektrum der Cyclopentadienylprotonen in (III) und (V) mit Zuordnung der Teilspektren.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON CYCLOPENTADIENYL-, METHYLEN- UND METHYL-
PROTONEN IN TITANOCENOPHANEN (60 MHz)

Verbindung	$\tau(\text{C}_5\text{H}_4)^c$			$\Delta\tau$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_3)$
	AA'	XX'	YY'			
$\text{H}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^a$ [2]	2.80t (4)	4.13t (4)		1.33	5.70s (2)	
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^a$ (III)	2.67t (4)	3.90t (4)		1.23		9.13s (6)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^a$ (IV)	2.68t (4)	3.90t (4)		1.22		8.93s (6)
$(\text{H}_2\text{C})_3(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2^a$ [5]	3.51m (4)	3.55m (4)		0.04	7.5m (4) 7.8m (2)	
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiS}_5^b$ (V)	2.93m (4)	3.80m (2)	4.43m (2)			9.23s (6)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiS}_5^b$ (VI)	3.03m (4)	3.83m (2)	4.47m (2)			9.07s (6)

^aIn CDCl₃. ^bIn CS₂. ^ct = Scheintriplett, m = Multipllett, s = Singulett. In Klammern relative Intensitäten.

Protonen in beiden Ringen aufgehoben wird. Man erwartet zwei gegeneinander verschobene Kopplungsmuster AA'XX' und BB'YY', also ein Spektrum von vier Multipletts gleicher Intensität.

Offenbar wirkt sich aber der Anisotropieeffekt des TiS₅-Chelatrings nur auf die benachbarten Protonen Y, Y' und X, X' des axial bzw. äquatorial angeordneten Cyclopentadienylringes spürbar aus, während die entfernteren Protonen A, A' bzw. B, B' unbeeinflusst bleiben. Relativ zu der durch Inversion der TiS₅-Ringe bei erhöhter Temperatur gegebenen Gleichgewichtslage erfahren die

Protonen Y, Y' eine Abschirmung und X, X' eine Entschirmung. Aus dem Zusammenfallen von AA'- und BB'-Teilspektren resultiert das beobachtete Bild dreier Multipletts im Intensitätsverhältnis 2/1/1.

Die auch in (V) und (VI) symmetrisch zur Molekül-Spiegelebene angeordneten beiden Methylgruppen ergeben in allen vier Titanocenophanen (III)-(VI) das erwartete Singulett.

Die verschiedentlich festgestellte [5] Abhängigkeit der Verschiebungsdifferenz $\Delta\tau$ zwischen AA'- und XX'-Teilspektrum vom Schnittwinkel der Cyclopentadienylringebenen wird durch die neuen Titanocenophandichloride (III) und (IV) bestätigt, die sich sinnentsprechend in die Reihe zunehmender $\Delta\tau$ -Werte und damit zunehmender Schrägstellung der Ringliganden bei abnehmender Brückengröße $(\text{CH}_2)_3 > \text{M}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2$ einordnen (Tab. 1).

Dank

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur

- 1 H.L. Lentzner und W.E. Watts, Chem. Commun., (1970) 26; Tetrahedron, 27 (1971) 4343.
- 2 T.J. Katz, N. Acton und G. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 2934.
- 3 H. Köpf und B. Block, Chem. Ber., 102 (1969) 1504.
- 4 H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, Chem. Ber., 101 (1968) 272.
- 5 M. Hillman und A.J. Weiss, J. Organometal. Chem., 42 (1972) 123.
- 6 B.R. Davis, I. Bernal und H. Köpf, Angew. Chem., 83 (1971) 1018.