

Journal of Organometallic Chemistry, 410 (1991) 327–333
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21654

Darstellung und Molekülstruktur des (μ -Alkylidenamido)titanocenkomplexes $[(C_5H_5)_2TiCl]_2[\mu-\{N=C(CH_2C_6H_5)C(CH_2C_6H_5)=N\}]$

Frank Rehbaum, Karl-Heinz Thiele *

*Technische Hochschule Merseburg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße,
 O-4200 Merseburg (Deutschland)*

und Sergej I. Trojanov

Lomonosov-Universität, Moskau, Chemische Fakultät, 117 234 Moskau (UdSSR)

(Eingegangen dem 5. Dezember 1990)

Abstract

Reduction of $(C_5H_5)_2TiCl_2$ with Zn in presence of benzyl cyanide gives the (μ -alkylideneamido)titanocene complex $[(C_5H_5)_2TiCl]_2[\mu-\{N=C(CH_2C_6H_5)-C(CH_2C_6H_5)=N\}]$ with C–C bond formation between two benzyl cyanide molecules.

X-ray structure investigation indicates a symmetrical structure. The C=N distances are smaller than usual, the Ti–N distances are very short, and the Ti–N–C angle differs only a little from 180° , which infers a heteroallene structure of the complex.

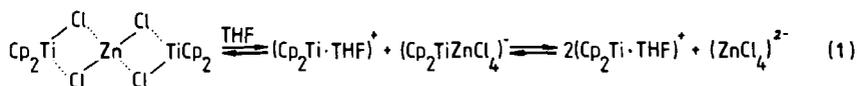
Zusammenfassung

Bei der Reduktion von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit Zink in Gegenwart von $C_6H_5CH_2CN$ entsteht der (μ -Alkylidenamido)titanocen-Komplex $[(C_5H_5)_2TiCl]_2[\mu-\{N=C(CH_2C_6H_5)-C(CH_2C_6H_5)=N\}]$ unter C–C-Verknüpfung zweier Benzylcyanid-Moleküle.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse weist eine symmetrische Struktur aus. Die C=N-Abstände sind kleiner als üblich, die Ti–N-Abstände sehr kurz, und der Winkel Ti–N–C weicht nur wenig von 180° ab, was auf eine Heteroallen-Struktur der Verbindung schließen läßt.

Metalloccen-Kationen 4-wertiger Elemente der IV. Nebengruppe wurden aufgrund ihrer Bedeutung für unterschiedliche katalytische Reaktionen bereits recht eingehend untersucht [1–4]. Über vergleichbare Verbindungen der 3-wertigen Metalle liegen dagegen nur spärliche Kenntnisse vor [5,6]. Als Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde u.a. das $[Cp_2Ti(NCCH_3)_2][ZnCl_4]$ beschrieben, welches durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit Zink und anschließende Zugabe von Acetonitril zugänglich ist [6]. Diese Reduktionsreaktion wird üblicherweise in Tetrahydrofuran ausgeführt, wobei ein Komplex der Zusammensetzung $2 [Cp_2TiCl] \cdot ZnCl_2$ entsteht,

der in der Lösung nach ESR- und ENDOR-spektroskopischen Untersuchungen in Form miteinander im Gleichgewicht stehender ionischer und molekular aufgebauter Species vorliegt (Gl. 1) [7]. Beim Austausch des koordinativ gebundenen Tetrahydrofurans gegen Acetonitril entsteht unter Erweiterung der Koordinationssphäre der

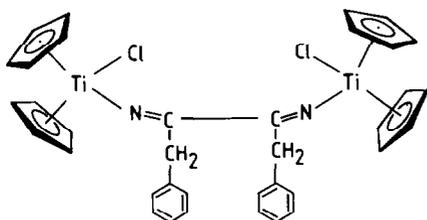


blaue kationische 17-Elektronenkomplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCCH}_3)_2][\text{ZnCl}_4]$, dessen Konstitution durch Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt wurde [6]. Von diesem Sachverhalt ausgehend interessierte uns, ob auch andere Nitrile, z.B. das besonders reaktive Benzylcyanid, zur Bildung entsprechender Komplexe befähigt sind.

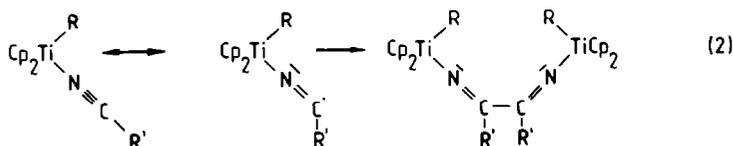
Versetzt man eine frisch hergestellte Lösung von 2 $\text{Cp}_2\text{TiCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit überschüssigem Benzylcyanid, so beobachtet man eine rasche Verfärbung des Reaktionsgemisches von Grün nach Tiefblau, was auf eine Bildung der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{ZnCl}_4]$ schließen läßt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim entsprechenden Acetonitril-Komplex gelang jedoch keine Isolierung der gebildeten Verbindung. Vielmehr färbte sich die tiefblaue Reaktionslösung selbst bei niedriger Temperatur zunächst innerhalb weniger Minuten türkisfarben, danach im Verlaufe einiger Stunden gelb, und schließlich schieden sich orangefarbene Kristalle aus, welche sich als zinkfrei erwiesen.

Die erhaltenen Kristalle werden von Luftsauerstoff nicht angegriffen und sind thermisch recht stabil (Fp(Zers.) 164–166°C). Sie lösen sich nicht in Kohlenwasserstoffen und Diethylether, aber etwas in Chloroform, Tetrahydrofuran sowie in dipolar aprotischen Lösungsmitteln. Auffallend ist eine ausgeprägte Thermochromie der Verbindung, die bei einer Temperatur von -78°C eine zitronengelbe und bei 120°C eine rotorange Farbe aufweist. Das Verhältnis Ti:Cl beträgt 1:1. Im IR-Spektrum fehlen $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden im Bereich von $2000\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$; andererseits tritt eine ausgeprägte $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei 1668 cm^{-1} auf. Die C_5H_5 -Gruppen sind äquivalent bei einem Verhältnis von $\text{C}_5\text{H}_5:\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 = 2:1$ ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.8 (s, CH_2); 5.8 (s, C_5H_5); 7.3 (s br, C_6H_5). Die Protolyse der Kristalle mittels Salzsäure ergab Titanocendichlorid und 1,4-Diphenylbutan-2,3-dion, das Dibenzylglyoxal (Fp. 81–82°C). Letzteres ist sicher das Folgeprodukt des instabilen 1,4-Diphenylbutan-2,3-diimins, $\text{HN}=\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{C}=\text{NH}$.

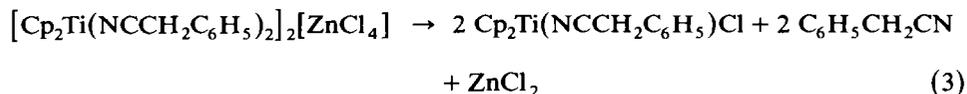
Die angeführten Eigenschaften der erhaltenen Substanz sprechen für eine C–C-Verknüpfung von zwei an Titanocenchlorid-Molekülen fixierten Benzylcyanid-Molekülen und damit für die Bildung des nachstehenden Alkylidenamido-titanocenchlorid-Komplexes.



Eine vergleichbare C–C-Bindungsknüpfung wurde bereits früher von Teuben und De Boer bei Reaktionen von Titanocenkomplexen des Typs Cp_2TiR mit einer Anzahl von Nitrilen beobachtet [8,9]. Die Autoren schlugen einen Reaktionsweg gemäß Gl. 2 vor. Aufgrund ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse und damit einer unzureichenden Reinheit erfolgte aber keine umfassende Charakterisierung der Kopplungsprodukte.



Bei der Bildung von I reagiert zunächst offensichtlich das Kation der nicht isolierbaren Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ mit dem Tetrachlorozincat-Anion gemäß Gl. 3 im Sinne einer Ligandenaustauschreaktion zum Titanocenchlorid-Benzylcyanid-Komplex, der anschließend entsprechend Gl. 2 dimerisiert.

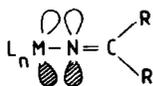


Die vorgestellte Anschauung zur Bildung von I wird dadurch gestützt, daß der Komplex auch durch direkte Umsetzung von Dicyclopentadienyltitanchlorid mit Benzylcyanid im Molverhältnis 1 : 1 erhalten werden kann.

Trotz ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse konnten durch Kristallisation aus einem Diethylether/Tetrahydrofuran-Gemisch Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die dabei ermittelte Molekülstruktur veranschaulicht Fig. 1. Die wesentlichsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Molekülstruktur läßt eine Äquivalenz der C_5H_5 -Liganden erkennen. Die C=N-Bindung ist mit 126.0 pm etwas kürzer als in anderen Verbindungen mit C=N-(sp^2)-Bindungssystemen [10]. Der Ti–N-Abstand ist mit 189.6 pm im Vergleich zu anderen Titanamiden [1] sehr kurz und die Ti-Alkylidenamido-Gruppierung nur schwach gewinkelt ($\text{Ti}-\text{N}-\text{C} = 168.3^\circ$), was darauf schließen läßt, daß die Stickstoffatome weitgehend sp -hybridisiert vorliegen. Damit stellt I einen Alkylidenamido-Komplex mit Ti–N- π -Bindungsanteilen dar, dessen Struktur einem Heteroallen nahekommt.

Alkylidenamido-Komplexe $\text{L}_n\text{M}-\text{N}=\text{CR}_2$ sind von einigen Übergangsmetallen bekannt. Die Darstellung erfolgt für gewöhnlich aus Metallhalogeniden und Lithiumalkylidenamiden [11,12]. Besonders interessante Vertreter dieser Stoffklasse sind Titanocen- [1] und Zirconocenalkylidenamide [13]. Derartige Carbenkomplex-Analoga mit kurzen M–N-Bindungen und nahezu linearen M–N=CR₂-Einheiten haben gemäß nachstehender Skizze die Eigenschaften eines Heteroallens [5].



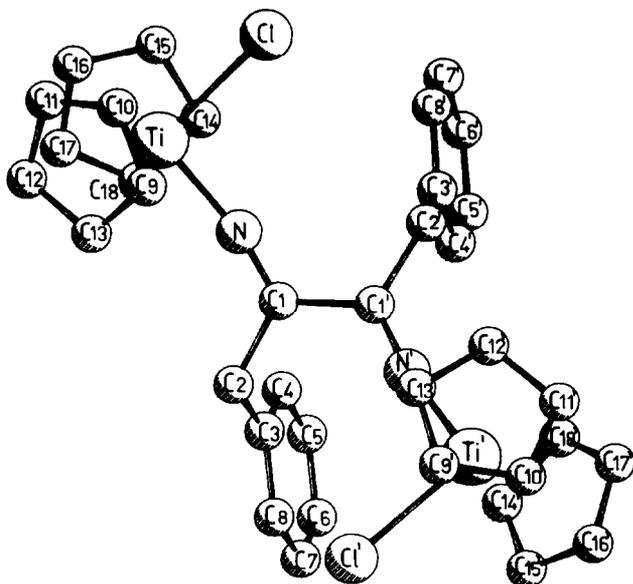


Fig. 1. Molekülstruktur von 1,4-Diphenyl-2,3-di[imido(bis- η^5 -cyclopentadienyl)titaniumchlorid]butan, $[(C_5H_5)_2TiCl]_2[\mu\{-N=C(CH_2C_6H_5)-C(CH_2C_6H_5)=N\}]$ (I) (Symmetriecode Cl' : $-x, -y, z$).

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel in $[(C_5H_5)_2TiCl]_2[\mu\{-N=C(CH_2C_6H_5)-C(CH_2C_6H_5)=N\}]$ (I)

<i>Bindungslängen (pm)^a</i>			
Ti-Cl	245.0(2)	N-C1	126.0(5)
Ti-N	189.6(3)	C1-C1' ^c	151.9(6)
Ti-Cp(C9-C13) ^b	207.3(2)	C1-C2	152.4(7)
Ti-Cp(C14-C18) ^b	207.1(2)	C2-C3	151.1(8)
<i>Winkel (°)</i>			
Cl-Ti-N	96.4(1)		
Cl-Ti-Cp(C3-C13) ^b	109.1		
Cl-Ti-Cp(C14-C18) ^b	110.3		
Cp(C9-C13)-Ti-Cp(C14-C18) ^b	129.5		
N-Ti-Cp(C9-C13) ^b	105.3		
N-Ti-Cp(C14-C18) ^b	106.3		
Ti-N-C1	168.3(4)	C9-C10-C11	111.1(7)
N-C1-C2	123.0(4)	C10-C11-C12	106.4(7)
C1-C2-C3	115.0(4)	C11-C12-C13	107.5(6)
C2-C3-C4	121.9(5)	C9-C13-C12	106.8(6)
C2-C3-C8	120.7(5)	C15-C14-C18	105.8(6)
C4-C3-C8	117.3(6)	C14-C15-C16	108.9(6)
C3-C4-C5	121.0(6)	C15-C16-C17	108.5(6)
C4-C5-C6	121.2(6)	C16-C17-C18	108.3(6)
C5-C6-C7	119.0(6)	C14-C18-C17	108.5(6)
C6-C7-C8	120.7(6)	N-C1-C1'	120.1
C3-C8-C7	120.9(6)	C2-C1-C1'	116.8
C10-C9-C13	108.3(6)		
<i>Torsionswinkel (°)</i>			
N-C1-C1'-N'	154.7(2)	Ti-N-C1-C2	27.2(2)
N-C1-C2-C3	117.7(3)		

^a Standardabweichungen in Klammern. ^b Abstände bzw. Winkel von den Zentren der C_5H_5 -Ringe aus.

^c Symmetriecode: $-x, -y, z$.

Die Heteroallenstruktur von I resultiert, vergleichbar den Verhältnissen in den von Erker und Frömberg beschriebenen Imidozirconocenen [14–16], aus einer Wechselwirkung freier Valenzorbitale des Titans mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms. Derartige Carbenkomplex-Analoga sind als Modells-substanzen für mechanistisch orientierte Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen homogener und heterogener Katalyse von Interesse [11,14]. Ähnliches gilt auch aus präparativer Sicht, da aus I und verwandten Komplexen bei protolytischer Spaltung 1,2-Diimine und daraus die entsprechenden 1,2-Diketone entstehen, wobei $(C_2H_5)_2TiCl_2$, das leicht wieder zum $(C_5H_5)_2TiCl$ reduziert werden kann, zurückgewonnen wird.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argonatmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Ketyltrocknung unterworfen und jeweils vor der Verwendung frisch destilliert. Benzylcyanid wurde mit P_4O_{10} getrocknet, mit $KMnO_4$ zum Sieden erhitzt und vor Gebrauch im Vakuum destilliert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem Gerät der Fa. Bruker HX 90 R, diejenige der IR-Spektren an einem solchen des Typs Specord M 80 der Fa. Carl Zeiss Jena.

Kristallstrukturanalyse von I

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 2, die Atomkoordinaten in Tab. 3 zusammengestellt. Die Gitterparameter wurden durch "Kleinste-Quadrate Anpassung" der Werte von 20 Reflexen bei $16^\circ \theta$ erhalten. Um eine Kristallzersetzung zu erkennen, erfolgte alle 2 Stunden eine Messung von 2 Standardreflexen. Die Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [17]: min. Korrektur 0.9490, max. Korrektur 1.1383) unterzogen unter Berücksichtigung der Korrektur auf anomale Dispersion. Die Atomformfaktoren für C, N, Cl und Ti wurden der Literatur entnommen [18]. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Enraf-Nonius-Programmsystems SDP (1987).

Darstellung von $[(C_5H_5)_2TiCl]_2[\mu-\{N=C(CH_2C_6H_5)-C(CH_2C_6H_5)=N\}]$

(a) Eine Suspension von 8.3 g (33.3 mmol) Cp_2TiCl_2 in 200 ml THF wird auf eine Temperatur von $-78^\circ C$ abgekühlt. Nach Zugabe von 2.3 g (35.2 mmol) Zn-Staub wird die Mischung unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 10 h lang gerührt, wobei sich die Lösungs-farbe von Rotorange nach Tiefgrün verfärbt. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum auf ein Volumen von etwa 75 ml eingengt. Nunmehr setzt man 56.10 g (478.9 mmol) Benzylcyanid (Farbwechsel nach Tiefblau) und anschließend 100 ml Diethylether hinzu. Man läßt die Reaktionsmischung 24 h lang stehen, wobei sich aus der nunmehr gelb-braunen Lösung orangefarbene, quaderförmige Kristalle ausscheiden. Diese werden abfiltriert, mit 75 ml THF und danach mit 200 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 6.6 g (60%).

(b) 4.6 g (10.8 mmol) $[Cp_2TiCl]_2$ werden in 150 ml THF gelöst und bei einer Temperatur von $0^\circ C$ mit 2.9 g (25.1 mmol) Benzylcyanid versetzt. Danach wird das

Tabelle 2

Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von I

Summenformel	$C_{36}H_{34}N_2Cl_2Ti_2$
Molmasse ($g \cdot mol^{-1}$)	661.35
Raumgruppe	$P2_12_12$ (No. 18)
Gitterkonstanten	$a = 780.0(2)^a$ $b = 2394.7(5)$ (rhombisch) $c = 822.6(3)$
Zellvolumen ($10^{-30} m^3$)	1536.5
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2^b
Dichte (berechnet) ($g \cdot cm^{-3}$)	1.43
Linearer Absorptionskoeffizient (cm^{-1})	7.17
Kristallsystem	orthorhombisch
Kristallgröße (mm^3)	$\approx 0.2 \times 0.2 \times 0.3$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4
Strahlung (pm)	Mo- K_α ($\lambda = 71.07$ pm)
Monochromator	Graphitkristall
Meßtemperatur (K)	293
Meßbereich θ ($^\circ$)	0–26
Apertur (mm)	3.0
Zahl der gemessenen Reflexe	1784
Zahl der beobachteten Reflexe	1286; $I > 3\sigma(I)$
Korrekturen	empirische Absorptionskorrektur (DIFABS [17])
max. shift/error (Δ/σ)	0.5
Verfeinerung	Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren; Wasserstoffpositionen isotrop
Anzahl der verfeinerten Parameter	241
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.039 (0.035) ^c

^a Standardabweichungen in Klammern. ^b Zutreffend für die Formel $[(C_5H_5)_2TiCl]_2[\mu-(N=C(CH_2C_6H_5)-C(CH_2C_6H_5)=N)]$. ^c Absorptionskorrektur mit DIFABS-Programm [17] berücksichtigt.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für I (Å^2)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ti	0.0679(1)	-0.14696(3)	-0.6473(1)	2.78(1)
Cl	-0.2391(2)	-0.15949(6)	-0.5965(2)	4.39(3)
N	0.0549(5)	-0.0709(1)	-0.7100(5)	2.80(8)
C1	0.0763(6)	-0.0197(2)	-0.7391(6)	2.51(9)
C2	0.2526(7)	0.0065(2)	-0.7624(6)	3.3(1)
C3	0.2835(6)	0.0319(2)	-0.9279(7)	3.2(1)
C4	0.2296(9)	0.0063(2)	-1.0684(7)	4.9(1)
C5	0.264(1)	0.0293(3)	-1.2180(8)	5.8(2)
C6	0.3496(8)	0.0779(3)	-1.2318(8)	5.4(1)
C7	0.4033(7)	0.1042(3)	-1.0949(9)	5.4(1)
C8	0.3722(7)	0.0814(2)	-0.9347(8)	4.3(1)
C9	0.1008(9)	-0.1068(3)	-0.3841(8)	5.4(2)
C10	0.052(1)	-0.1591(4)	-0.3597(8)	8.4(2)
C11	0.169(1)	-0.1951(3)	-0.416(1)	8.0(2)
C12	0.3019(8)	-0.1636(4)	-0.474(1)	7.9(2)
C13	0.2569(9)	-0.1075(3)	-0.4532(8)	6.0(2)
C14	0.0192(8)	-0.1642(3)	-0.9286(7)	5.6(1)
C15	-0.0076(9)	-0.2158(9)	-0.8451(9)	6.4(1)
C16	0.141(1)	-0.2323(2)	-0.7786(9)	6.4(2)
C17	0.2671(9)	-0.1938(3)	-0.8190(8)	5.3(1)
C18	0.1926(8)	-0.1521(2)	-0.9110(7)	4.6(1)

Reaktionsgemisch 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende gelbbraune Reaktionslösung engt man im Vakuum auf ein Volumen von etwa 75 ml ein. Beim Abkühlen auf -15°C fällt I als gelb-orangefarbenes Kristallpulver aus, welches nach Waschen mit 20 ml THF und 50 ml Pentan im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 4.8 g (67%).

(Gef.: C, 65.60; H, 5.24; N, 4.26; Cl, 11.17; Ti, 14.46. $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Ti}_2$ ber.: C, 65.38; H, 5.18; N, 4.24; Cl, 10.72; Ti, 14.48%); Fp. = $164-166^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): 408m, 432vw, 500m, 528w, 548vw, 580m, 616vw, 696m, 708s, 744m, 812vs, 884vw, 920w, 948vw, 1016m, 1032m, 1072w, 1132m, 1144vw, 1192w, 1212vw, 1372m, 1408s, 1444s, 1496s, 1600m, 1668vs, 2892w, 2924w, 2944vw, 3032m, 3088s cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.30 (br, C_6H_5); 5.82 (s, C_5H_5); 3.80 (s, CH_2).

Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. Sieler für hilfreiche Diskussionen.

Literatur

- 1 M. Bochmann, L.M. Wilson, M.B. Hursthouse und M. Motevalli, *Organometallics*, 7 (1988) 1148.
- 2 R.F. Jordan, R.E. La Pointe, P.K. Bradley und N. Baenziger, *Organometallics*, 8 (1989) 2892.
- 3 M. Bochmann, A.J. Jaggar und J.C. Nicholls, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 830.
- 4 K.-H. Dahmen, D. Hedden, R.L. Burwell, Jr. und T.J. Marks, *Langmuir*, 4 (1988) 1212.
- 5 R.S.P. Coutts, B. Kautzner und P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 22 (1969) 1137.
- 6 P.A. Seewald, G.S. White und D.W. Stephan, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 1147.
- 7 D. Gourier, D. Vivien und E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7418.
- 8 E.J.M. De Boer und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 41.
- 9 E.J.M. De Boer und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 53.
- 10 F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1987) 1.
- 11 I.A. Latham, G.J. Leigh, G. Huttner und I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 377.
- 12 M. Kilner und C. Midcalf, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 292.
- 13 G. Erker, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 411.
- 14 W. Frömberg, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, 1986.
- 15 W. Frömberg und G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 343.
- 16 G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger und E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2400.
- 17 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1983) 3482.
- 18 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.