

Preliminary communication

## Die Bildung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ aus Titanocen und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-Butadiin

Uwe Rosenthal

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekxkatalyse" an der Universität Rostock \*,  
 Buchbinderstr. 5–6, O-2500 Rostock 1 (Deutschland)

und Helmar Görls

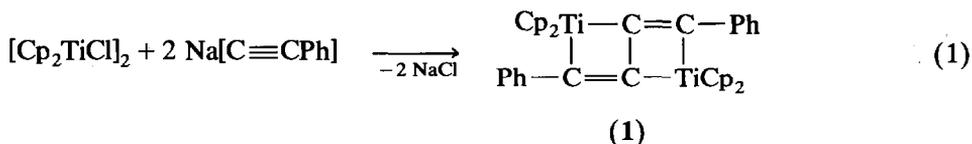
Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO<sub>2</sub>-Chemie" an der Universität Jena, Lessingstraße 12,  
 O-6900 Jena (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Juni 1992)

### Abstract

The reactions of  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  with Mg and  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  in THF, and of  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$  with  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  yield the dinuclear titanium(III) complex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ . During these reactions the central C–C bond of the starting butadiyne is split by the *in situ* generated titanocene "Cp<sub>2</sub>Ti".

Es ist bekannt, daß  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  mit  $\text{Na}[\text{C}\equiv\text{CPh}]$  zu einem zweikernigen Komplex [1] reagiert, in dem eine Verknüpfung der Phenylacetylid-Gruppen zu  $\mu(1-3\eta:2-4\eta\text{-trans,trans-1,4-diphenylbutadien})$ -Einheiten zwischen den Titanzentren nachgewiesen wurde [2] (Gl. 1):



Dagegen entsteht bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  mit  $\text{Na}[\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3]$  in Ausbeuten von 23% der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  (2), für den die Röntgenstrukturanalyse (Kristalle aus Toluol gewonnen: Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $R = 7.2\%$ ;  $R_w = 8.5\%$ ) unverknüpft  $\sigma$ -gebundene Trimethylsilylacetylid-Gruppen zeigt, die zu einem zweiten Titanatom verbrückend  $\pi$ -gebunden sind [3] (Gl. 2):

Correspondence to: Dr. U. Rosenthal.

\* Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut für Organische Katalysforschung an der Universität Rostock e.V. gedankt.



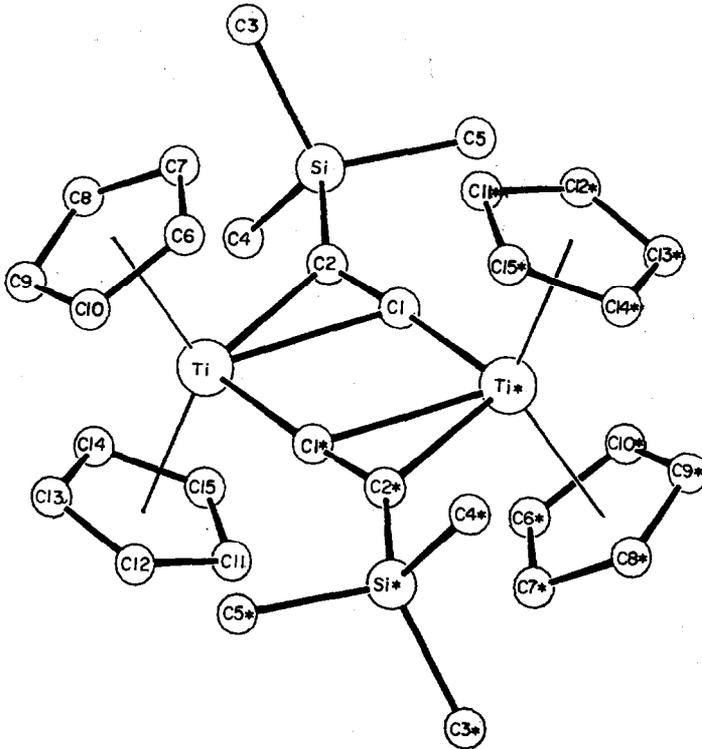
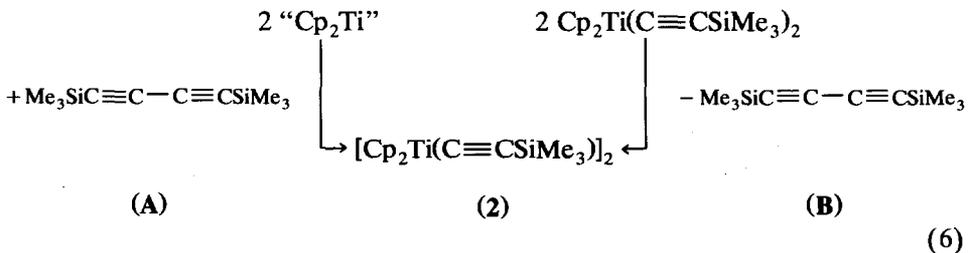


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ti–C1 2.393(1), Ti–C2 2.318(2), Ti–C1\* 2.069(1), C1–C2 1.244(3), C1–C1\* 2.726(2); Si–C2 1.843(1), Si–C3 1.862(3), Si–C4 1.855(2), Si–C5 1.855(3); Ti–C1\*–C2\* 176.4(1), Si–C2–C1 141.5(2).

jedoch eine genauere Bestimmung der Bindungsparameter zu (Abb. 1).

Die Anordnung ist identisch mit jener, die in [3] gefunden wurde. Ein Vergleich der Bindungsabstände und -winkel sowie eine Superposition beider Strukturen zeigt, daß zwischen ihnen keine signifikanten Unterschiede bestehen.

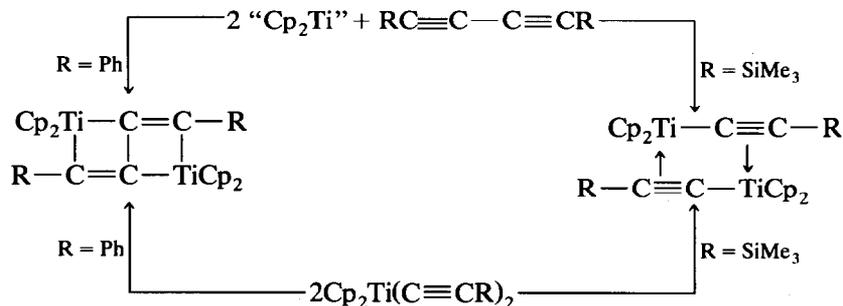
Sie kristallisieren aber in unterschiedlichen Raumgruppen ( $P1$  bzw.  $P2_1/n$ ). Eine Zelltransformation zwischen beiden ist nicht möglich. Damit liegt die Verbindung **2** in einer anderen Modifikation vor, was wohl durch die unterschiedlichen Lösungsmittel verursacht ist, aus denen die Kristallisation erfolgte. Die Bildung von **2** kann durch eine oxidative Addition (A) an Titan(II) oder eine reduktive Eliminierung (B) aus Titan(IV) beschrieben werden (Gl. 6):



Dabei erscheint die Spaltung eines 1,3-Butadiins durch Titanocen (A) überraschend, denn bislang ist ausgehend von Titan(III)- oder Titan(IV)-Komplexen nur der umgekehrte Reaktionsverlauf einer Verknüpfung von z.B. Phenylacetylid-Resten beschrieben worden [1–3].

Auch  $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$  wird durch Titanocen “ $\text{Cp}_2\text{Ti}$ ” nicht getrennt, sondern zu 1 komplexiert [2].

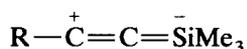
Diese Befunde zeigen, daß der jeweilige Reaktionsverlauf substituentenabhängig ist (Schema 1):



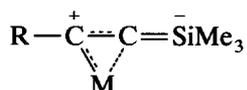
Schema 1.

Der unterschiedliche Reaktionsweg für Ph und  $\text{Me}_3\text{Si}$  kann durch elektronische oder sterische Substituenteneinflüsse erklärt werden.

Für den Trimethylsilyl-Substituenten wird in silylsubstituierten Alkinen [15]

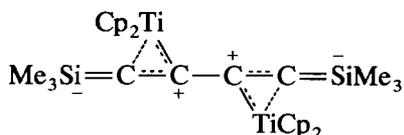


und entsprechenden Komplexen [16]



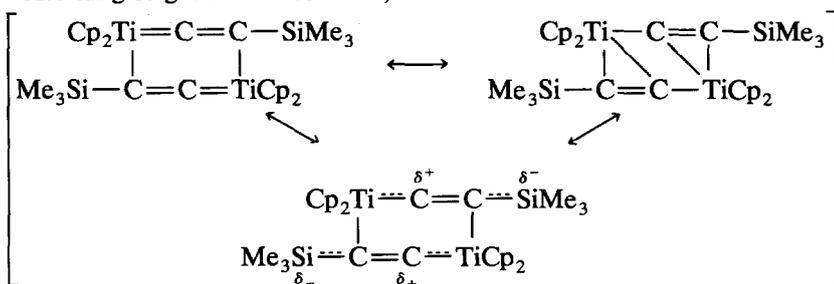
eine  $d_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung mit dem Mehrfachbindungssystem angenommen.

Diese Positivierung ( $\beta$ -Effekt von Silylsubstituenten [15]) ist nach NMR-Untersuchungen in verschiedenen 1,4-disubstituierten 1,3-Butadiinen weniger ausgeprägt [17], könnte aber bei einer Komplexierung des  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  mit “ $\text{Cp}_2\text{Ti}$ ” als erstem Reaktionsschritt:



unter Auslösung der gefundenen Reaktion verstärkt werden. Dieses ist für den Phenyl-Substituenten weniger wahrscheinlich.

Es resultiert eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **2** unter Einbeziehung folgender Mesomerie,



die durch strukturelle Befunde (z.B.: Ti-C1\* als verkürzte Ti-C-Einfachbindung; C1-C2 als aufgeweitete Dreifachbindung; Ti-C2 kürzer als Ti-C1; Si-C2 kürzer als Si-C3, Si-C4 oder Si-C5; Ti-C1\*-C2\* fast linear, Si-C2-C1 abgewinkelt) und spektroskopische Daten (z.B.: IR:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  im Erwartungsbereich der komplexierten Dreifachbindung;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta(\text{C}_\alpha)$  stark tieffeldverschoben) erhärtet werden kann.

Die Erklärung des Reaktionsverlaufes über sterische Faktoren könnte darin liegen, daß eine Zwischenverbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  angenommen wird und bei deren Dimerisierung zu **2** die sterisch anspruchsvollen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen eine Annäherung der inneren C-Atome verhindern.

Untersuchungen zum vergleichbaren Reaktionsverhalten von  $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  und  $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  sind im Gange.

## Literatur

- 1 J.H. Teuben und H.J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 87.
- 2 D.G. Sekutowski und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1376.
- 3 G.L. Wood, C.B. Knobler und M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 382.
- 4 A. Sebald, P. Fritz und B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta, Sect. A*, 41 (1985) 1405.
- 5 H. Lang und D. Seyferth, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 212.
- 6 T. Cuenca, R. Gomez, P. Gomez-Sal, G.M. Rodriguez und P. Royo, *Organometallics*, 11 (1992) 1229.
- 7 V.V. Burlakov, U. Rosenthal, P.V. Petrovskij, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR*, 1 (1988) 526.
- 8 U. Rosenthal, H. Görls, V.V. Burlakov, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) C53.
- 9 V.V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A.V. Polyakov, Yu.T. Struchkov, G. Oehme, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR*, 3 (1990) 237.
- 10 U. Rosenthal, Chemiedozententagung der GdCh, Heidelberg, 1992, Abstracts A4, S. 12.
- 11 Arbeitsvorschrift (Ausschluß von Sauerstoff und Wasser): 2.49 (10 mmol)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , 250 mg (10 mmol) Magnesium und 0.97 g (5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  werden in 50 ml THF 4 h bei 20–40°C gerührt bis eine tiefrote Lösung vorliegt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abkondensiert und der Rückstand erschöpfend mit 50 ml Pentan digeriert. Nach Filtration über eine G4-Fritte und Einengen kristallisieren aus dieser Lösung verzögert dunkelrote Nadeln, die man von der Mutterlauge befreit, zweimal mit Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 2.2 g (**2**) (80%). Es liegen korrekte Elementaranalysen vor.
- 12 Arbeitsvorschrift (Ausschluß von Sauerstoff und Wasser): 3.47 g (10 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$  gelöst in 10 ml Pentan werden mit einer Lösung von 0.97 g (5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  in 10 ml Pentan versetzt und 1 h bei 40°C gehalten, wobei sich die gelbe Lösung tiefrot färbt. Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und weiterer Aufarbeitung gemäß [11], erhält man 2.6 g (95%) **2**.

- 13 Fp. 250°C. IR (KBr): 1800  $\text{cm}^{-1}$  (C $\equiv$ C).  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_6$ , TMS, 30°C):  $\delta = 0.33$  (s, SiMe $_3$ ); 5.20 (s, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_6$ , bez. LM: 25.28, 40°C):  $\delta = 237.51$  (s, C $_{\alpha}$ ); 142.80 (s, C $_{\beta}$ ); 104.62 (s, Cp).
- 14 Kristalldaten von 2:  $P1$ ,  $a = 8.258(3)$ ,  $b = 8.624(4)$ ,  $c = 10.473(2)$  Å,  $\alpha = 90.84(2)$ ,  $\beta = 100.49(2)$ ,  $\gamma = 102.77(2)^\circ$ ,  $V = 714.0(5)$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.28$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 6.51$   $\text{cm}^{-1}$ , 5185 gemessene Reflexe, 4949 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4010 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 154 verfeinerte Parameter,  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.051$ , ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ), Restelektronendichte 0.43 e Å $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56476, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 15 H. Bock, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1659.
- 16 N.M. Boag, M. Green, D.M. Grove, J.A.K. Howard, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2170.
- 17 F. Hölzl und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 397.