

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

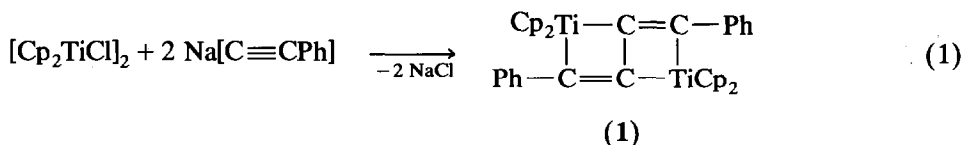
Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Universität Jena, Lessingstraße 12,
 O-6900 Jena (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Juni 1992)

Abstract

The reactions of Cp_2TiCl_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 "Cp₂Ti".

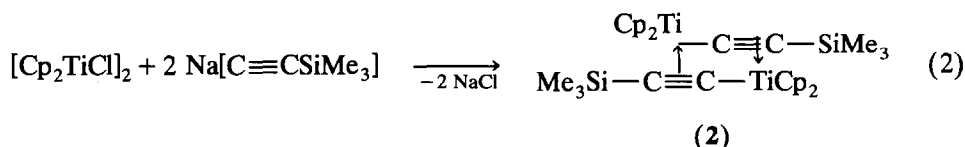
Es ist bekannt, daß $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ mit $\text{Na}[\text{C}\equiv\text{CPh}]$ zu einem zweikernigen Komplex [1] reagiert, in dem eine Verknüpfung der Phenylacetylid-Gruppen zu $\mu(1-3\eta:2-4\eta\text{-trans,trans-1,4-diphenylbutadien})$ -Einheiten zwischen den Titanzentren nachgewiesen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



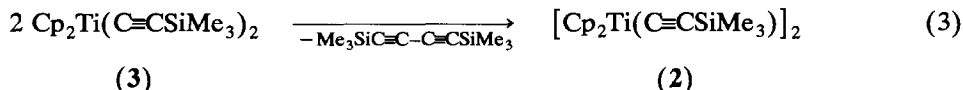
Dagegen entsteht bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ mit $\text{Na}[\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3]$ in Ausbeuten von 23% der Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ (2), für den die Röntgenstrukturanalyse (Kristalle aus Toluol gewonnen: Raumgruppe $P2_1/n$; $R =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

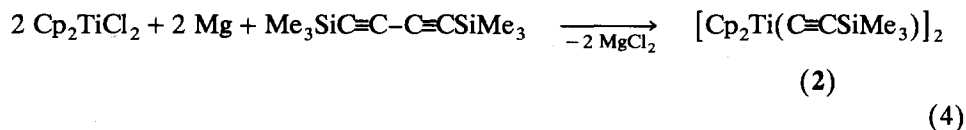


Durch die Synthese und einen Vergleich mit der entsprechenden einkernigen Titan(IV)-Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**3**) konnten die Autoren von [3] nachweisen, daß NMR-Spektren von (**3**) falsch interpretiert worden sind [4]. Auch in einer nachfolgenden Arbeit [5] wurde nicht berücksichtigt, daß **3** offensichtlich sehr leicht einer reduktiven Eliminierung unter Ausbildung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ unterliegt (Gl. 3):

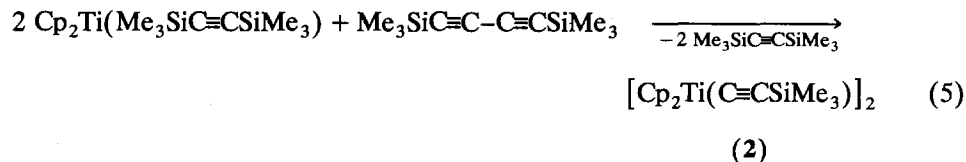


In neueren Arbeiten ließ sich bei Umsetzungen eines $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{TiCl}\}_2$ mit $\text{Li}[\text{C}\equiv\text{CPh}]$ zusätzlich zu den Komplexen des Typs 1 und 2 in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ein Komplex $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\sigma\text{-C}\equiv\text{CPh})]_2$ mit σ -verbrückend gebundenen Phenylacetylid-Gruppen darstellen [6].

Wir haben kürzlich über Synthesen und Strukturen der ersten Titanocen- bzw. Permethyltitanocen-Alkinkomplexe ohne zusätzliche Liganden $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ [7], $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh})$ [8,9], $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ [9] sowie $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh})$ [8] berichtet. Bei Versuchen zur Übertragung dieser Ergebnisse auf disubstituierte 1,3-Butadiene [10] fanden wir eine überraschende Spaltung der zentralen C-C-Einfachbindung des Bis(trimethylsilyl)butadiins durch Titanocen "Cp₂Ti" unter Ausbildung des Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ (**2**). Die Verbindung **2** läßt sich dabei in Ausbeuten von ca. 80% durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit Magnesium in THF unter Anwesenheit des $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ darstellen [11*] (Gl. 4):



Gleichfalls fällt **2** in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung des "Titanocen-Generators" $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ mit Bis(trimethylsilyl)butadiin an [12*] (Gl. 5):



Aus Pentan kristallisiert **2** in tiefroten Nadeln [13*], für die wir eine weitere Kristallstrukturanalyse [14*] durchgeführt haben. Die jetzt in der Raumgruppe $P\bar{1}$ vorliegenden Kristalle zeigen die schon in [3] festgestellte Molekülstruktur, ließen

* Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

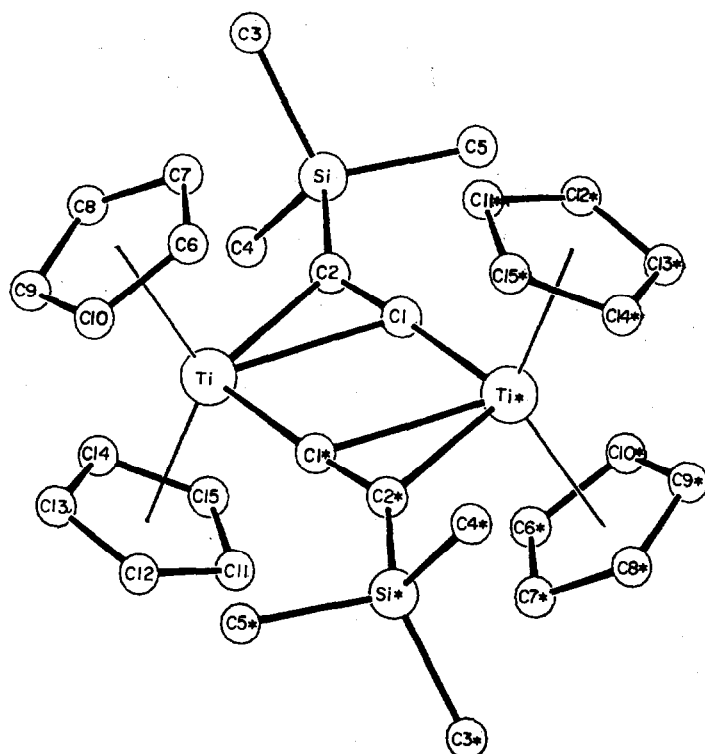
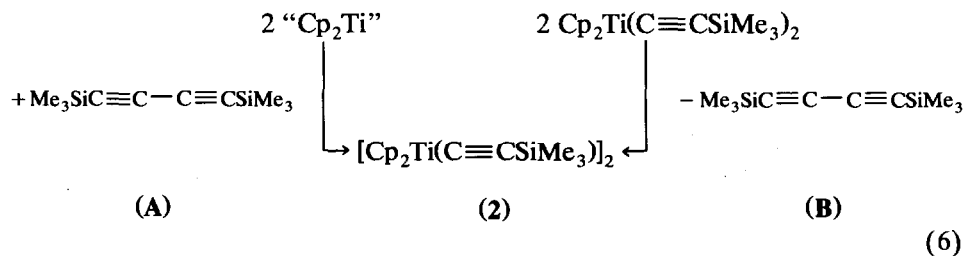


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ti-C1 2.393(1), Ti-C2 2.318(2), Ti-C1* 2.069(1), C1-C2 1.244(3), C1-C1* 2.726(2); Si-C2 1.843(1), Si-C3 1.862(3), Si-C4 1.855(2), Si-C5 1.855(3); Ti-C1*-C2* 176.4(1), Si-C2-C1 141.5(2).

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.

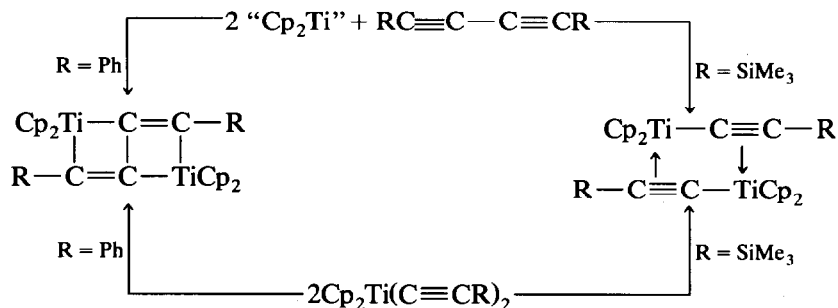
Sie kristallisieren aber in unterschiedlichen Raumgruppen ($P1$ bzw. $P2_1/n$). Eine Zelltransformation zwischen beiden ist nicht möglich. Damit liegt die Verbindung 2 in einer anderen Modifikation vor, was wohl durch die unterschiedlichen Lösungsmittel verursacht ist, aus denen die Kristallisation erfolgte. 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 “ Cp_2Ti ” nicht getrennt, sondern zu 1 komplexiert [2].

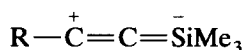
Diese Befunde zeigen, daß der jeweilige Reaktionsverlauf substituentenabhängig ist (Schema 1):



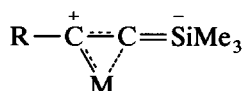
Schema 1.

Der unterschiedliche Reaktionsweg für Ph und Me_3Si kann durch elektronische oder sterische Substituenteneinflüsse erklärt werden.

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

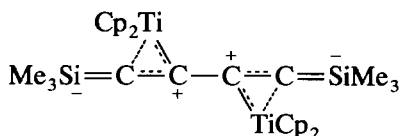


und entsprechenden Komplexen [16]



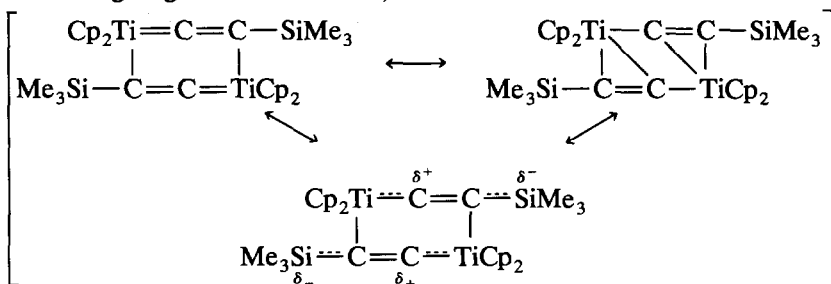
eine $d_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung mit dem Mehrfachbindungssystem angenommen.

Diese Positivierung (β -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 “ Cp_2Ti ” 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 Me_3Si -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) Cp_2TiCl_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 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 cm^{-3} , $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 6.51$ 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.