

Preliminary Communication

Zu Reaktionen disubstituierter Butadiine mit Titanocen-Komplexen

U. Rosenthal *, A. Ohff, A. Tillack und W. Baumann

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock (Deutschland)

H. Görls

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstraße 12, D-07743 Jena (Deutschland)

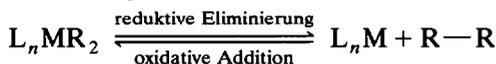
(Eingegangen den 15. Oktober 1993)

Abstract

The mode of the reaction of titanocene "Cp₂Ti" with disubstituted butadiynes RC≡C–C≡CR' depends strongly on the nature of the substituents R and R'. For R = R' = SiMe₃ the starting butadiyne is split by titanocene to yield the dinuclear complex [Cp₂Ti(C≡CSiMe₃)₂] (1). For other symmetrically substituted (R = R' = Ph or ^tBu) or unsymmetrically substituted butadiynes (R = SiMe₃, R' = Ph or R = SiMe₃, R' = ^tBu) the reaction proceeds to dinuclear complexes with a central 1,4-disubstituted μ-η(1-3),η(2-4)-*trans,trans*-butadiene unit ("zig-zag-butadiyne") between the two titanium centres (R = R' = ^tBu (2); R = SiMe₃, R' = ^tBu (3a); R = SiMe₃, R' = Ph (3b)). Complexes 2 and 3a were characterized by X-ray structure analyses.

Key words: Titanium; Metallocenes; Butadiyne; Trimethylsilyl; Alkyne; Bond activation

In der metallorganischen Chemie gehören die oxidative Addition und die reduktive Eliminierung zu den Elementarschritten, die auch für komplexkatalytische Umsetzungen bedeutsam sind:



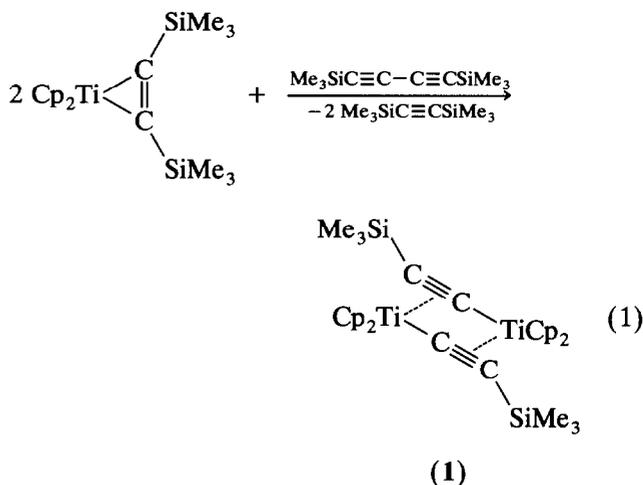
Correspondence to: Prof. Dr. U. Rosenthal.

* Im Institut für Organische Katalysforschung an der Universität Rostock e.V. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt. Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Dieses Gleichgewicht kann bekanntlich durch vielfältige Faktoren wie z.B. den Oxidationszustand des Zentralatoms und die Natur des Restes R bestimmt werden. Für R = –C≡CR' gibt es viele Beispiele einer reduktiven Eliminierung zu disubstituierten Butadiinen, wobei die Glaser-Kupplung an Kupfer-Katalysatoren die klassische Methode darstellt [1]. Aber auch mit anderen Metallverbindungen z.B. des Ti^{IV} [2] oder Ni^{II} [3] wurde diese Reaktionsweise gefunden.

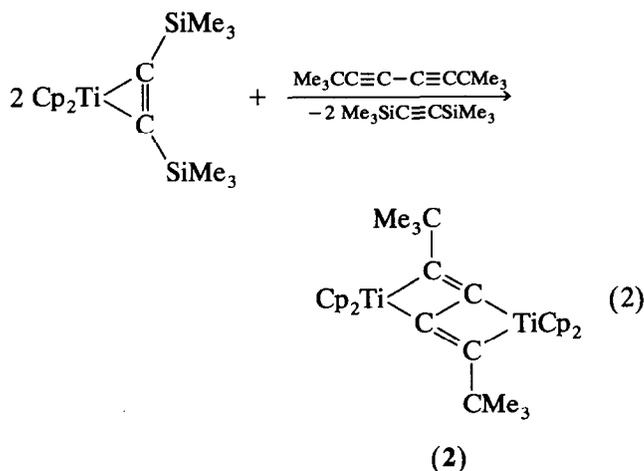
Sehr wenige Anhaltspunkte hat man jedoch für die umgekehrte Reaktion der oxidativen Addition von Butadiinen an Metallkomplexen unter Spaltung der inneren C–C-Bindung, die als C–C-Aktivierung anzusehen ist [4].

Wir hatten bei Umsetzungen des Titanocens "Cp₂Ti" mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃) unerwartet eine solche Spaltung als oxidative Addition an Ti^{II} zum zweikernigen Ti^{III}-Komplex [Cp₂Ti(C≡CSiMe₃)₂] (1) (Gl. (1)) beobachtet [5].



Dagegen bleibt das 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (PhC≡C–C≡CPh) unter analogen Bedingungen intakt und wird als μ-η(1-3),η(2-4)-*trans,trans*-1,4-diphenylbutadien)-Einheit zwischen den Titan-Zentren gebunden [2,6]. Wir konnten somit feststellen, daß der jeweilige Reaktionsablauf substituentenabhängig ist, wobei unklar blieb, ob sterische oder elektronische Gründe entscheidend für die unterschiedliche Reaktion der Butadiine sind.

Setzt man den Titanocen-Generator $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ [7] mit 1,4-Di-tert-butyl-1,3-butadiin ($\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCMe}_3$) in Hexan um, bildet sich nach kurzer Zeit der Komplex **2** (Gl. (2)):



2 kristallisiert in dunkelgrünen Nadeln, die unter Argon bei 277°C unter Zersetzung schmelzen. Im Gegensatz zur Verbindung **1** zeigt das Infrarot-Spektrum von **2** im Bereich der Streckschwingungen koordinierter C–C-Dreifachbindungen ($1700\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$) keine Absorption. Der Komplex wurde zudem mittels Kernresonanzspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der alkinischen Kohlenstoffatome von **2** als Singulett bei 234.4 und 125.3 ppm, wobei das Hochfeldsignal den inneren C-Atomen zugeordnet wird. Es tritt damit eine Umkehr in den chemischen Verschiebungen der alkinischen Kohlenstoffsignale im Vergleich zu Verbindung **1** ein, bei der das Tieffeldsignal der auftretenden Singulett (237.5 und 142.8 ppm) den inneren C-Atomen der vormaligen C_4 -Einheit zugeordnet werden kann (Tabelle 2).

Die Röntgenstrukturanalyse [8] von **2** (Fig. 1) zeigt eine intakte C_4 -Gruppierung, die an beiden Seiten Titanocen-Einheiten aufweist und als Tetradehydro-

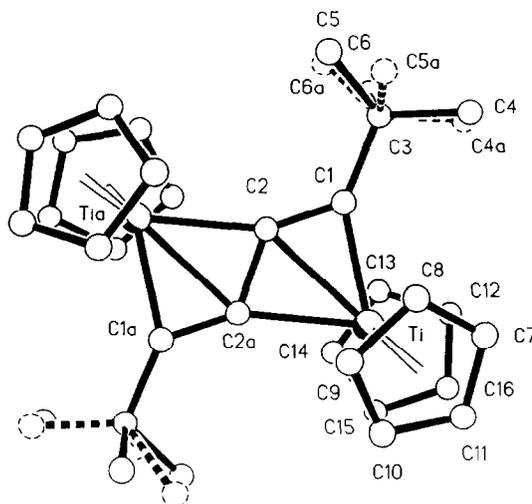


Fig. 1. Molekülstruktur von **2**.

trans,trans-butadien-Derivat (zick-zack-Butadiin) aufgefaßt werden kann. Der C2–C2a-Abstand beträgt $1.494(6) \text{ \AA}$ und unterscheidet sich damit markant von dem, der für die Me_3Si -Verbindung **1** ($2.726(2) \text{ \AA}$) bestimmt wurde. Während in **1** die Ti–C1 bzw. Ti–C2-Abstände mit $2.393(1)$ und $2.318(2) \text{ \AA}$ infolge einer Koordinierung der Dreifachbindung (Gl. (1)) fast gleich sind, ergibt sich für **2** ein geringerer Ti–C1-Abstand von $2.093(4) \text{ \AA}$, der für eine Titan–Kohlenstoff-Einfachbindung (Gl. (2)) steht (Ti–C2: $2.310(3) \text{ \AA}$).

Ein Wechsel der Substituenten des Butadiins von SiMe_3 zu ^tBu hat also einen völlig anderen Reaktionsverlauf zur Folge. Dieser könnte wegen der annähernd gleichgroßen sterischen Beanspruchung durch beide Gruppen wohl nur auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften zurückgeführt werden.

Schon im ^{13}C -NMR-spektroskopischen Vergleich beider freien Butadiine ist auf Grund des β -Silyl-Effektes eine ausgeprägte Elektronenverarmung der inneren C-Atome von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($\delta = 89.4 \text{ ppm}$ [9]) gegenüber denen von $^t\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ ($\delta = 65.1 \text{ ppm}$ [9]) erkennbar. Wahrscheinlich wird dieser Effekt bei der Koordinierung des Butadiins an die Titanocen-Einheiten noch verstärkt und führt deshalb im Me_3Si -Fall zu einer Spaltung der zentralen C–C-Einfachbindung des Butadiins.

Von Interesse war weiterhin das Koordinationsverhalten von Butadiinen mit unterschiedlichen Substituenten R und R'. Die unsymmetrisch substituierten Butadiine $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}'$ mit R = Me_3Si , R' = ^tBu und R = Me_3Si , R' = Ph reagieren mit dem aus $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ freigesetzten Titanocen in vergleichbarer Weise zu der oben beschriebenen Reaktion

TABELLE 1. Ausgewählte Abstände und Winkel von **2** mit e.s.d.

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Ti–C1	2.093(4)	C1–Ti–C2	34.6(1)
Ti–C2	2.310(3)	C1–Ti–C2a	73.6(1)
Ti–C2a	2.142(3)	C2–C1–C3	132.0(3)
Ti–CP1	2.099(4)	Ti–C1–C3	146.3(3)
Ti–CP2	2.101(4)	Ti–C2–Ti1a	141.0(2)
C1–C2	1.325(5)	C1–C2–C2a	128.2(4)
C2–C2a	1.494(6)	CP1–Ti–CP2	132.1(2)

CP1 und CP2 sind die Schwerpunkte der C_5H_5 -Ringe

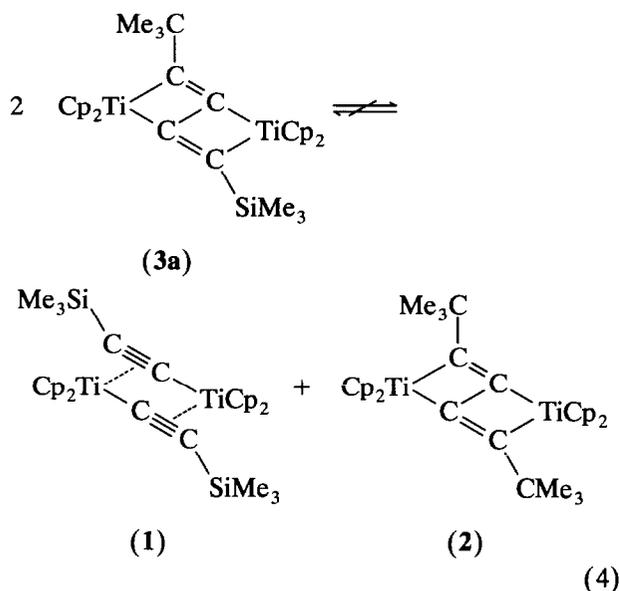
TABELLE 3. Vergleich struktureller Daten der Reaktionsprodukte von Titanocen mit disubstituierten Butadienen R-C(1)≡C(2)-C(3)≡C(4)-R'

	1 R = R' = SiMe ₃	3a R = SiMe ₃ , R' = 'Bu	2 R = R' = 'Bu
Abstände [Å]			
d(C2-C3)	2.726(2)	1.517(6)	1.494(6)
d(C1-C2)	1.244(3)	1.313(4)	1.325(5)
d(Ti-C1)	2.318(2)	2.094(3)	2.093(4)
d(Ti-C2)	2.393(1)	2.312(3)	2.310(3)
d(Ti-C3)	2.069(1)	2.146(3)	2.142(3)
Winkel [°]			
TiC2C1	176.4(1)	63.8(2)	63.7(2)
R(R')C1C2	141.5(2)	131.9(2)	132.0(3)

der Größenordnung einer C-C-Einfachbindung liegt. Einen Überblick über strukturelle Vergleiche von 1, 2 und 3a gibt Tabelle 3.

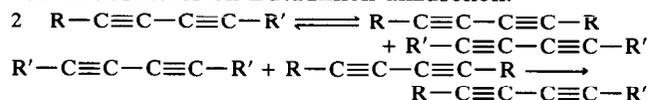
Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß 2 und 3a einen anderen Strukturtyp als Verbindung 1 verkörpern. Die unsymmetrisch substituierten Butadiene reagieren also ebenfalls nicht unter Spaltung der zentralen C-C-Einfachbindung.

Alle Versuche, diese durch verschärfte Reaktionsbedingungen zu erreichen, waren bisher erfolglos (Gl. (4)):



So ließen sich sowohl die Bildung von 1 und 2 aus Verbindung 3a als auch die Bildung von 3a aus den Komplexen 1 und 2 bisher nicht nachweisen.

Beide Reaktionsabläufe sind als Voraussetzung für komplexkatalysierte "Einfachbindungs-Metathesen" von disubstituierten Butadienen anzusehen.



Die Möglichkeit einer derartigen Metathese ist Gegenstand weiterer Untersuchungen, wobei neben den reinen Titanocen-Katalysatoren auch Bimetall-Katalysatoren zum Einsatz kommen.

1. 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. Die unsymmetrisch substituierten Butadiene konnten nach in der Literatur beschriebenen Darstellungsmöglichkeiten [12] synthetisiert werden.

Spektroskopische Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Nicolet Magna 550-IR-Spektrometer, Bruker ARX 300-NMR-Spektrometer, AMD 402-Massenspektrometer.

1.1. Reaktion von Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃) mit 1,4-Di-tert-butyl-1,3-butadien (2)

Eine Lösung von 0.43 g (2.64 mmol) 1,4-Di-tert-butyl-1,3-butadien in 10 mL Hexan wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.84 g (5.29 mmol) Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃) in 5 mL Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und die entstandene braune Lösung bei Raumtemperatur belassen. Es bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die nach einem Tag durch Dekantieren der Mutterlauge abgetrennt werden. Das erhaltene Produkt wird mehrfach mit kaltem Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 2: 0.553 g (41%); Fp = 277°C (Zers.); Elementaranalyse, ber.: C, 74.14; H, 7.39; Ti, 18.47; gef.: C, 74.25; H, 7.51; Ti 18.34%. MS: m/e = 518 (M⁺); ¹H-NMR (THF-d₈): δ = 1.32 (s, 18 H, Me), 5.45 (s, 20 H, Cp); ¹³C-NMR (THF-d₈): δ = 32.9 (s, CMe₃), 42.9 (s, CMe₃), 106.9 (s, Cp), 125.3 (s, C2, 2a), 234.4 (s, C1, 1a).

1.2. Reaktion von Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃) mit 1-Trimethylsilyl-4-tert-butyl-1,3-butadien (3a)

0.57 g (3.23 mmol) 1-Trimethylsilyl-4-tert-butyl-1,3-butadien werden in 10 mL Hexan gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2.25 g (6.46 mmol) Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃) in 10 mL Hexan gegeben. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wird 1 h auf 60°C erwärmt und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es kristallisiert ein dunkelgrüner Feststoff, der von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 3a: 1.58 g (91%); Fp = 253°C (Zers.); Elementaranalyse, ber.: C, 69.66; H, 7.17; Ti, 17.92; gef.: C, 69.83; H, 7.07; Ti, 18.16%. MS: m/e = 534 (M⁺); ¹H-NMR (THF-d₈): δ = 0.31 (s, 9 H, SiMe₃), 1.33 (s, 9 H, CMe₃),

5.40 (s, 20 H, Cp); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 1.4$ (s, SiMe₃), 32.8 (s, CMe₃), 42.5 (s, CMe₃), 106.8 (s, Cp), 129.1 (s, C≡C⁻Bu), 149.1 (s, C≡C-SiMe₃), 219.0 (s, C≡C-SiMe₃), 237.7 (s, C≡C⁻Bu).

1.3. Reaktion von Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃) mit 1-Trimethylsilyl-4-phenyl-1,3-butadien (3b)

0.31 mL (1.58 mmol) 1-Trimethylsilyl-4-phenyl-1,3-butadien werden zu einer Lösung von 1.10 g Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃) in 5 mL THF gegeben und im Wasserbad auf 60°C erwärmt. Nach der Zugabe von 5 mL Hexan wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und zum Kristallisieren des Produkts stehengelassen. Nach drei Tagen wird der entstandene grüne Komplex von der Mutterlauge befreit, zweimal mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute **3b**: 0.29 g (33%); Fp = 280°C (Zers.); Elementaranalyse, ber.: C, 71.48; H, 6.18; Si, 5.07; Ti, 17.27; gef.: C, 71.98, H, 6.10; Si, 4.95, Ti, 16.95%. MS: $m/e = 554$ (M⁺); $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 0.36$ (s, 9 H, SiMe₃), 5.44 (s, 20 H, Cp), 7.23–7.53 (m, 5 H, Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 1.4$ (s, SiMe₃), 106.9, 107.2 (Cp), 128.1, 129.0, 132.3, 142.7 (C_{Ph}), 135.4 (s, C≡CPh), 146.4 (s, C≡C-SiMe₃), 221.9 (s, C≡C-Ph), 227.4 (s, C≡C-SiMe₃).

Literatur

- 1 C. Glaser, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 2 (1869) 244.
- 2 J.H. Teuben und H.J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 87; D.G. Sekutowski und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1376.
- 3 H.F. Klein, H. Beck-Hemetsberger, L. Reitzel, B. Rodenhäuser und G. Cordier, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 43; H.J. Riegel, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, 1982.
- 4 A.J. Deeming, M.S.B. Felix, P.A. Bates und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 461.
- 5 U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) C36.
- 6 W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 969.
- 7 V.V. Burlakov, U. Rosenthal, P.V. Petrovski, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.*, 1 (1988) 953 [engl. Übers.: *Organomet. Chem. USSR*, 1 (1988) 526].
- 8 Kristalldaten von **2**: C₃₂H₃₈Ti₂, M = 518.5 g mol⁻¹, P2₁/c, a = 8.964(3), b = 14.995(3), c = 10.664(3) Å, β = 114.43(1), V = 1305(1) Å³, Z = 2, d_{ber.} = 1.32 g cm⁻³, λ = 0.71069 Å, μ = 6.2 cm⁻¹, 3249 gemessene Reflexe, 2965 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2134 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 151 verfeinerte Parameter, R = 0.062, R_w = 0.075, (w = 1/σ²(F_o)), Restelektronendichte 0.72 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57776, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 F. Hölzl und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 397.
- 10 Kristalldaten von **3a**: C₃₁H₃₈SiTi₂, M = 534.5 g mol⁻¹, P2₁/n, a = 8.243(2), b = 15.823(3), c = 10.600(2) Å, β = 104.70(1), V = 1337.3(5) Å³, Z = 2, d_{ber.} = 1.34 g cm⁻³, λ = 0.71069 Å, μ = 6.6 cm⁻¹, 3191 gemessene Reflexe, 3034 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2548 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 154 verfeinerte Parameter, R = 0.045, R_w = 0.054, (w = 1/σ²(F_o)), Restelektronendichte 0.67 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57776, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock und H.R. Loosli, *J. Magn. Reson.*, 57 (1984) 331.
- 12 J.A. Miller und G. Zweifel, *Synthesis*, (1983) 128; R. Eastmond und D.R.M. Walton, *Tetrahedron*, 28 (1972) 4591.