

Lewis-Basen Addukte monomerer Bis(η^2 -alkin) Ag^IX -Verbindungen ($\text{X} = \text{BF}_4$ oder OSO_2CF_3)

Heinrich Lang *, Katrin Köhler, Berthold Schiemenz

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

Eingegangen am den 29. November 1994

Abstract

The reaction of the organometallic 1,4-diyne $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$) (**1**) with $[\text{AgX}]_n$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ (**2a**) or OSO_2CF_3 (**2b**)) affords $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ (**3a**) or OSO_2CF_3 (**3b**)) with 85% yield. The $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{AgX}$ building block in **3** represents a 16-electron complex fragment and the silver atom has a trigonal planar geometry.

The reaction of **3** with Lewis bases **L** leads to the formation of $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{X})(\text{L})$ (**L** = THF; $\text{X} = \text{BF}_4$ (**4**), (**L** = $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CH}_2\text{Ph})$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ (**5a**)) (**L** = PPh_3 ; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ (**5b**)) (**L** = $\text{P}(\text{OMe})_3$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ (**5c**)) (**L** = $\text{N}\equiv\text{CMe}$, $\text{X} = \text{BF}_4$ (**6a**)) (**L** = $\text{N}\equiv\text{CPh}$; $\text{X} = \text{BF}_4$ (**6b**)) (**L** = $\text{N}\equiv\text{CPh}$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ (**6c**)); with fumarodinitril $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Ag}\}_2(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**7**) is formed. While **4–6** are 1 : 1 adducts of **3** and **L**, **7** has a 2 : 1 composition of **3** and $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$. The $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Ag}(\text{X})(\text{L})$ building blocks in **4–7** have an 18-electron count and the silver(I) coordination is pseudotetrahedral.

All synthesized compounds have been characterized by analytical and spectroscopic data (IR, ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR and mass spectroscopy), and $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{THF})$ (**4**) by X-ray analysis.

Zusammenfassung

Die Reaktion des metallorganischen 1,4-Diins $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$) (**1**) mit $[\text{AgX}]_n$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ (**2a**) oder OSO_2CF_3 (**2b**)) ergibt $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ (**3a**) oder OSO_2CF_3 (**3b**)) in 85% Ausbeute. In **3** entspricht das $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{AgX}$ -Fragment einem 16-Elektronen Metallkomplex-Baustein und das Silber-Atom weist eine trigonal-planare Umgebung auf.

Bringt man **3** mit Lewis-Basen **L** zur Reaktion, so bildet sich $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{X})(\text{L})$ (**L** = THF; $\text{X} = \text{BF}_4$ (**4**)) (**L** = $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CH}_2\text{Ph})$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$, (**5a**)) (**L** = PPh_3 ; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ (**5b**)) (**L** = $\text{P}(\text{OMe})_3$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$; (**5c**)) (**L** = $\text{N}\equiv\text{CMe}$; $\text{X} = \text{BF}_4$ (**6a**)) (**L** = $\text{N}\equiv\text{CPh}$; $\text{X} = \text{BF}_4$ (**6b**)) (**L** = $\text{N}\equiv\text{CPh}$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ (**6c**)); mit Fumarsäuredinitril wird $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Ag}\}_2(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**7**) erhalten. Während **4–6** 1 : 1 Addukte von **3** und **L** repräsentieren, weist **7** eine 2 : 1 Zusammensetzung von **3** und $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ auf und die $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Ag}(\text{X})(\text{L})$ -Bausteine entsprechen 18-Elektronen Komplexfragmenten mit einem pseudo-tetraedrisch koordinierten Silber (I)-Zentrum.

Alle Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR und Massenspektroskopie) charakterisiert; von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{THF})$ (**4**) wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Keywords: Lewis base adducts; Silver; Alkyne; X-ray structure

1. Einleitung

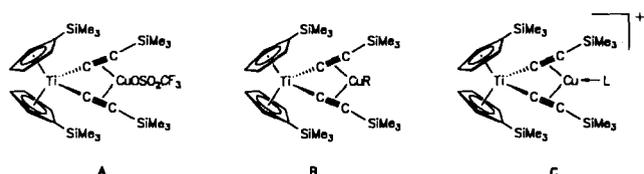
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung und zum Reaktionsverhalten monomerer Kupfer(I)-

Verbindungen haben wir vor kurzem über die Umsetzung von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (Typ **A** Molekül) mit organischen Nucleophilen und Lewis-Basen **L** berichtet [1,2].

Während die Umsetzung von **A** mit organischen Nucleophilen R^- (R^- = einbindiger organischer Rest) zu Verbindungen vom Typ **B** führt, wird mit den Zweielek-

* Corresponding author.

tronen Donatoren L (L = N≡CMe oder N≡CPh) eine Verdrängung des OSO₂CF₃-Restes in **A** unter Bildung der kationischen Komplexe vom Typ **C** beobachtet [2]:



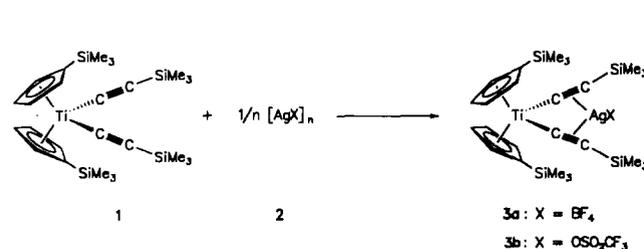
In den Komplexen vom Typ **A–C** besitzen die Kupfer-Atome eine trigonal-planare Umgebung und der (η^2 -C≡CSiMe₃)₂Cu-Baustein stellt ein 16-Elektronen Komplexfragment dar.

Wir beschreiben hier die Darstellung von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$ (X = OSO₂CF₃ oder BF₄) (Typ **A** Molekül) und dessen Umsetzung mit Lewis-Basen L unter Bildung der Addukte $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{X})(\text{L})$.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$ (X = BF₄ oder OSO₂CF₃)

Bei der Umsetzung des metallorganischen 1,4-Diins Me₃SiC≡C-[Ti]-C≡CSiMe₃ ([Ti] = ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$)₂Ti) (**1**) mit [AgX]_n (X = BF₄ (**2a**) oder OSO₂CF₃ (**2b**)) [2] wird in Et₂O bei 25°C die polymere Struktur der Silber(I)-Verbindungen **2a** und **2b** aufgebrochen und in monomere AgX-Bausteine (**3**) überführt; die Ausbeute beträgt 85%:

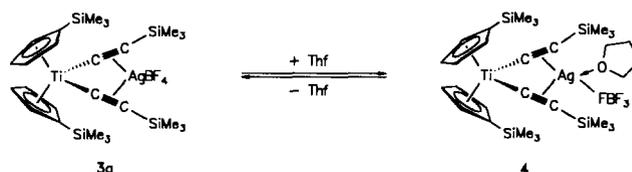


Die Komplexe **3a** und **3b** zersetzen sich sowohl im Festkörper, als auch in Lösung unter Luftzutritt nicht merklich. Sie lösen sich in Tetrahydrofuran (THF) und Aceton mit oranger Farbe; in *n*-Pentan beziehungsweise Toluol sind sie unlöslich. Zur Reinigung von **3a** und **3b** genügt es, die erhaltenen Rohprodukte mit *n*-Pentan zu waschen.

2.2. Reaktionsverhalten

2.2.1. Umsetzung von **3** mit Tetrahydrofuran

Die Verbindung **3a** reagiert mit THF bei 25°C zu dem braunen Addukt-Komplex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{THF})$ (**4**):



Die Lewis-Base THF läßt sich im Ölpumpenvakuum wieder entfernen. Ähnliche Beobachtungen werden auch mit NEt₃ gemacht. $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{NEt}_3)$ ist jedoch für eine Isolierung nicht ausreichend stabil; **4** läßt sich dagegen durch Kristallisation aus THF-Lösungen bei -30°C in Form von Einkristallen erhalten [3].

2.2.2. Umsetzung von **3** mit Phosphanen und Nitrilen

Nachdem mit den schwachen Lewis-Basen THF und NEt₃ reversible Addukt-Bildung (**3a** ↔ **4**) beobachtet wurde, sollte es möglich sein, mit Lewis-Basen, die ein besseres Donor-Akzeptor-Verhältnis als THF bzw. NEt₃ aufweisen, stabilere Addukte herzustellen.

Mit den Lewis-Basen PR₂R' (R = C≡CPh; R' = CH₂Ph) (R = R' = Ph) (R = R' = OMe) bzw. N≡CR (R = Me, oder Ph) entstehen in THF bei 25°C die Verbindungen $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}[(\text{X})(\text{L})]$ (L = PR₂R' (**5**) oder N≡CR (**6**)) in quantitativer Ausbeute (Tabelle 1):

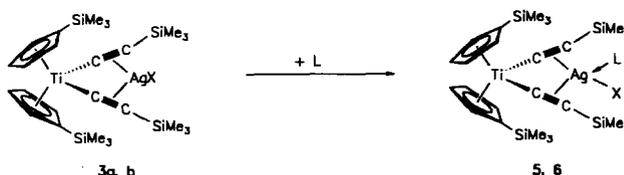
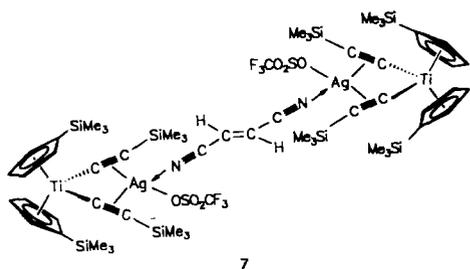


Tabelle 1
Verbindungen **5** und **6**

Verbindung	L	X
5a	P(C≡CPh) ₂ (CH ₂ Ph)	OSO ₂ CF ₃
5b	PPh ₃	OSO ₂ CF ₃
5c	P(OMe) ₃	OSO ₂ CF ₃
6a	N≡CMe	BF ₄
6b	N≡CPh	BF ₄
6c	N≡CPh	OSO ₂ CF ₃

Die Umsetzung von **3b** mit Fumarsäuredinitril ergibt unter analogen Reaktionsbedingungen **7**:



In **7** sind zwei $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}$ - $\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ -Einheiten über einen $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Baustein miteinander verknüpft. Der Komplex **7** weist im Vergleich zu den 1:1-Addukten von **3** und **L** (Verbindungen **4–6**) eine 2:1-Zusammensetzung von **3b** und $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ auf.

Während in **3a** und **3b** das Silber-Atom eine trigonal-planare Umgebung aufweist, wird durch die Addition der Lewis-Basen **L** in **4–7** eine pseudo-tetraedrische Anordnung um das Silber(I)-Zentrum erzeugt.

Die Verbindungen **4–7** lösen sich mit rot-brauner Farbe in THF bzw. Aceton; in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan und Toluol sind sie unlöslich. Während die Verbindung **4–7** im Festkörper über Monate stabil sind, zersetzen sich ihre Lösungen langsam zu nicht näher charakterisierten Produkten. Die Reinigung von **4–7** gelingt durch Waschen der braunen Rückstände mit *n*-Pentan und nachfolgender Kristallisation aus THF-*n*-Pentan bei -30°C .

2.3. Diskussion

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **4–7** belegen die Identität der organischen Baugruppen und weisen keine Besonderheiten auf. Durch die koordinative Bindung der Phosphane an das Silber(I)-Zentrum in **3b** erfolgt, wenngleich eine geringe, aber dennoch charakteristische Verschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz-Signale um 15 ppm nach tieferem Feld. Dieser Effekt steht im Einklang mit den Beobachtungen, die an anderen Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-Phosphan-Komplexen der Form $[(\text{R}_3\text{P})\text{M}(\mu\text{-X})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ oder Ag) bzw. $(\text{R}_3\text{P})\text{CuX}$ ($\text{X} =$ einbindiger organischer bzw. anorganischer Rest) gemacht wurden [6–7].

Charakteristisch sind auch die IR-Spektren von **5–7**: Als Resultat der koordinativen Bindung der Lewis-Base-Bausteine **L** ($\text{L} = \text{PR}_2\text{R}'$ oder $\text{N}\equiv\text{CR}$) an das Silber(I)-Zentrum wird eine geringe bathochrome Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung von 1948 in **3a** bzw. 1956 cm^{-1} in **3b** [2] nach $1950\text{--}1870\text{ cm}^{-1}$ in **5–7** beobachtet.

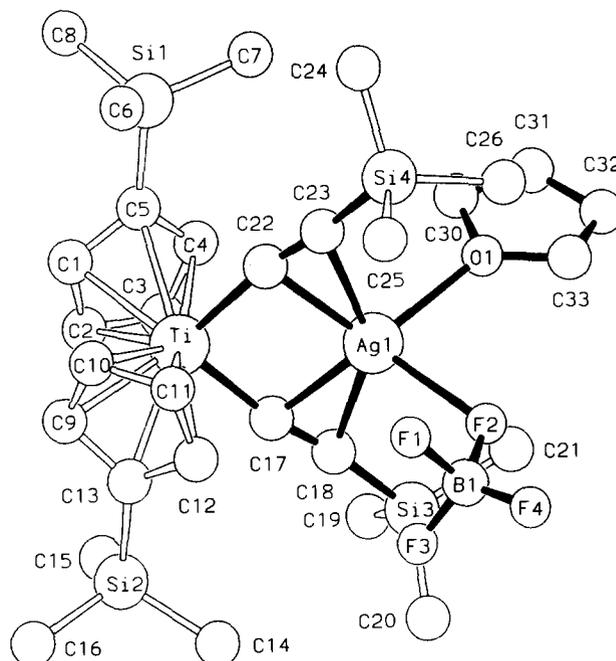


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall [3]. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel (Zahlen in Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle): $\text{Ti}-\text{Ag}(1)$, 309.6(2) pm; $\text{Ag}(1)-\text{O}(1)$ 238.9(5) pm; $\text{Ag}(1)-\text{F}(2)$, 247(2) pm; $\text{Ag}(1)-\text{C}(17)$, 229.3(6) pm; $\text{Ag}(1)-\text{C}(18)$, 244.7(7) pm; $\text{Ag}(1)-\text{C}(22)$, 229.4(7) pm; $\text{Ag}(1)-\text{C}(23)$, 247.2(8) pm; $\text{Ti}-\text{C}(17)$, 211.4(7) pm; $\text{Ti}-\text{C}(22)$, 212.8(7) pm; $\text{C}(22)-\text{C}(23)$, 122.2(9) pm; $\text{C}(17)-\text{C}(18)$, 123(1) pm; $\text{O}(1)-\text{Ag}(1)-\text{F}(2)$, $85.4(3)^\circ$; $\text{C}(22)-(\text{Ti})-\text{C}(17)$, $95.6(3)^\circ$; $\text{Ti}-\text{C}(17)-\text{C}(18)$, $170.7(6)^\circ$; $\text{Ti}-\text{C}(22)-\text{C}(23)$, $171.0(6)^\circ$; $\text{C}(17)-\text{C}(18)-\text{Si}(3)$, $168.8(6)^\circ$; $\text{C}(22)-\text{C}(23)-\text{Si}(4)$, $166.8(7)^\circ$; $\text{Ti}-\text{Ag}(1)-\text{O}(1)$, $135.8(1)^\circ$; $\text{Ti}-\text{Ag}(1)-\text{F}(2)$, $138.7(3)^\circ$; $\text{D}(1)-\text{Ti}-\text{D}(2)$, 134.9° . ($\text{D}1$, $\text{D}2 =$ Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-liganden.)

Der Bau der Verbindungen **4–7** wurde am Beispiel von **4** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 1 [3]). **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß beide $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Bausteine des Bis(alkinyl)-Titanocen-Fragments, das THF-Molekül und der BF_4 -Baustein an das Silber-Atom $\text{Ag}1$ gebunden sind. Die Atome $\text{Ti}(1)$, $\text{C}(17)$, $\text{C}(18)$, $\text{Si}(3)$, $\text{C}(22)$, $\text{C}(23)$, $\text{Si}(4)$ und $\text{Ag}(1)$ bilden eine Ebene (maximale Abweichung, 12.8 pm), die nahezu senkrecht auf der $\text{Ag}(1)$, $\text{C}(33)$, $\text{C}(30)$, $\text{O}(1)$, $\text{F}(2)$ und $\text{B}(1)$ -Ebene (maximale Abweichung, 10.3 pm) steht (Interplanarwinkel, 95.8°). Der $\text{Ag}(1)-\text{O}(1)$ - und $\text{Ag}(1)-\text{F}(2)$ -Abstand mit 238.9(5) pm bzw. 247(2) pm liegt im Bereich der Bindungslängen, die typisch für $\text{Ag}-\text{O}$ - und $\text{Ag}-\text{F}$ -Abstände sind [2,8].

Durch die η^2 -Koordination der C_2 -Bausteine $\text{C}(17)-\text{C}(18)$ und $\text{C}(22)-\text{C}(23)$ an monomeres $\text{Ag}[(\text{THF})(\text{BF}_4)]$ findet eine geringfügige Verlängerung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen von 120.3(9)–121.4(6) pm in **1** [8] auf 123(1) pm ($\text{C}(17)-\text{C}(18)$) und 122.2(9) pm ($\text{C}(22)-\text{C}(23)$) in **4** statt. Als Resultat der η^2 -Koordination der beiden $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden an den $\text{Ag}[(\text{THF})(\text{BF}_4)]$ -Baustein in **4** sind die in **1** linearen $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$ -

Einheiten [8] in **4** abgewinkelt (Ti–C(17)–C(18), 170.7(6)°; Ti–C(22)–C(23), 171.0(6)°; C(17)–C(18)–Si(3), 168.8(6)°; C(22)–C(23)–Si(4), 166.8(7)°). Parallel dazu wird der Winkel C(17)–Ti–C(22) von 102.8(2)° in **1** [8] auf 95.6(3)° in **4** verkleinert, welches typisch für diese Verbindungsklasse ist (Abb. 1).

Einen ähnlichen Bau wie **4** weist $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{-Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}[\text{O}_2\text{N}]$ [8] bzw. $\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dppy})_2(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})[\text{M}^{\text{I}}(\text{MeCN})_x]_2\}^{2+}$ (M = Cu oder Ag; $x = 1$ oder 2; dppy = 2-Diphenylphosphinopyridin) [9] auf. In erstgenannter Verbindung ist der Nitrit-Ligand über beide Sauerstoffatome an das Silber(I)-Zentrum gebunden; dadurch wird eine pseudo-tetraedrische Umgebung um das Silber-Atom erzeugt. In $\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dppy})_2(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})[\text{M}^{\text{I}}(\text{MeCN})_x]_2\}^{2+}$ wird eine derartige Anordnung durch die Liganden MeCN, PhC≡C und dppy erreicht.

Die Umsetzung von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$ (X = BF₄ (**3a**) oder OSO₂CF₃ (**3b**)) mit Lewis-Basen L führt zu den Addukten $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}[(\text{X})(\text{L})]$ (X = BF₄ oder OSO₂CF₃; L = THF (**4**), PR₂R' (**5**) oder N≡CR (**6**)). Während in **3** das Silber-Atom eine trigonal-planare Koordination zeigt, weist es in den Verbindungen **4–7** eine pseudo-tetraedrische Umgebung auf. Im Vergleich dazu reagiert der entsprechende Kupfer-Komplex $\{(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ mit L (L = N≡CMe, N≡CPh oder N≡C–CH≡CH–C≡N) unter Verdrängung des OSO₂CF₃-Restes zu den kationischen Komplexen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}(\text{L})]^+(\text{OSO}_2\text{CF}_3)^-$ mit Kupfer in trigonal-planarer Umgebung [2]. Dieser Unterschied im Reaktionsverhalten kann auf die unterschiedliche Größe der Metallatome Kupfer und Silber zurückgeführt werden. Das kleinere Kupfer-Atom bevorzugt eine trigonal-planare Umgebung, während das größere Silber-Atom in der Lage ist eine Addition der Lewis-Base L unter Erhöhung der Koordinationszahl zu ermöglichen.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas (N₂) in absolutierten und frisch destillierten Lösungsmitteln (THF oder Et₂O, Natrium; *n*-Pentan, CaH₂) durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel wurde bei 25°C und 10⁻² mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen: ¹H-NMR (200.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl₃, δ = 7.27 ppm relativ SiMe₄; ¹³C-NMR (50.323 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl₃, δ = 77.0 ppm; ³¹P-NMR (81.015 MHz), extern relativ 85%ige H₃PO₄ mit δ = 0 ppm. FD-Massenspektroskopie (MS):

Finnigan MAT, Typ 8230. C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

3.1. Synthese von **3a**

Zu 300 mg (0.58 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1**) [10] in 50 ml Et₂O werden bei 25°C 110 mg (0.58 mmol) AgBF₄ (**2a**) gegeben. Man beobachtet einen Farbwechsel von orange nach rot. Es wird 2 h bei 25°C gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Durch Waschen des orangefarbenen Rückstandes mit 20 ml *n*-Pentan erhält man analysenreines **3a**. Ausbeute, 330 mg (85% bezogen auf eingesetztes **1**).

Anal. Gef.: C, 44.33; H, 6.33. C₂₆H₄₄AgBF₄Si₄Ti (711.55) ber.: C, 43.88; H, 6.23%. Schmelzpunkt (Schmp.), 144°C (Zersetzung). IR (KBr): ν(C≡C) 1948 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.26 (s, 18H, SiMe₃); 0.29 (s, 18H, SiMe₃); 6.37 (t, 4H, J_{HH} = 2.3 Hz, C₅H₄); 6.48 (t, 4H, J_{HH} = 2.3 Hz, C₅H₄) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 0.0 (SiMe₃); 0.2 (SiMe₃); 117.2 (C₅H₄); 120.5 (C₅H₄); 126.8 (¹C/C₅H₄); 127.2 (≡CSiMe₃); 149.3 (TiC≡) ppm. FD-MS (rel. Int.): *m/e* M⁺ – BF₄ (625 (100)); M⁺ – AgBF₄ (518 (3)).

3.2. Synthese von **5** und **6**

300 mg $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgX}$ (X = BF₄: (**3a**)) (0.42 mmol) (X = OSO₂CF₃ (**3b**)) [2] 0.39 mmol) werden in 50 ml THF gelöst und bei 25°C mit einem zweifachen Überschuß an PR₂R' (R = C≡CPh; R' = CH₂Ph) (R = R' = Ph) (R = R' = OMe) bzw. N≡CR (R = Me oder Ph) versetzt. Man rührt 2 h bei 25°C. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit jeweils 30 ml *n*-Pentan gewaschen. Die Komplexe **5** (L = PR₂R') und **6** (L = N≡CR) werden als rote (**5a**, **6a** und **6c**) bis braune (**5b**, **5c** und **6b**) Feststoffe erhalten.

5a: Ausbeute, 410 mg, 0.37 mmol (96% bezogen auf eingesetztes **3b**). Anal. Gef.: C, 54.43; H, 5.35. C₅₀H₆₁AgF₃O₃PSSi₄Ti (1098.14) ber.: C, 54.68; H, 5.60%. Schmp., 59°C (Zersetzung). IR (KBr): ν(C≡C) 1869 w, 2168 s cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.26 (s, 18H, SiMe₃); 0.31 (s, 18H, SiMe₃); 3.65 (s, 2H, CH₂); 6.39 (t, 4H, J_{HH} = 2.3 Hz, C₅H₄); 6.50 (t, 4H, J_{HH} = 2.3 Hz, C₅H₄); 7.3–7.5 (m, 15H, C₆H₅) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ -0.1 (SiMe₃); 0.6 (SiMe₃); 37.6 (d, J_{PC} = 18.0 Hz, CH₂); 79.1 (PC≡C); 108.8 (d, J_{PC} = 13.6 Hz, PC≡C); 117.6 (C₅H₄); 121.3 (C₅H₄); 127.7 (¹C/C₅H₄); 120.6, 120.9, 127.0, 128.5, 129.8, 130.3, 132.0, 133.3, 144.9 (C₆H₅, ≡CSiMe₃); 151.9 (TiC≡) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ -49.1 (s, 1P) ppm.

FD-MS (rel. Int.): m/e $M^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3$ (949 (4)), $M^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3 - \text{SiMe}_3$ (876 (100)).

5b: Ausbeute, 390 mg, 0.38 mmol (97% bezogen auf eingesetztes **3b**). Anal. Gef.: C, 52.43; H, 5.59. $\text{C}_{45}\text{H}_{59}\text{AgF}_3\text{O}_3\text{PSSi}_4\text{Ti}$ (1036.07) ber.: C, 52.16; H, 5.74%. Schmp., 75°C (Zersetzung). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1952 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ -0.03 (s, 18H, SiMe_3); 0.25 (s, 18H, SiMe_3); 6.51 (s, 4H, C_5H_4); 6.62 (s, 4H, C_5H_4); 7.3–7.5 (m, 15H, C_6H_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 0.2 (SiMe_3); 117.5 (C_5H_4); 121.5 (C_5H_4); 126.8 ($^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$); 129.2 (d, $J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, C_6H_5); 131.0, 133.5, 133.8, 145.8 (C_6H_5 , $\equiv\text{CSiMe}_3$); 154.2 ($\text{TiC}\equiv$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 9.4 (s, 1P) ppm. FD-MS (rel. Int.): m/e $M^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3$ (887 (18)), $M^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3 - \text{PPh}_3$ (625 (100)).

5c: Ausbeute, 340 mg, 0.38 mmol (97% bezogen auf eingesetztes **3b**). Anal. Gef.: C, 41.51; H, 6.07. $\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{AgF}_3\text{O}_6\text{PSSi}_4\text{Ti}$ (897.87) ber.: C, 40.13; H, 5.95%. Schmp., 111°C (Zersetzung). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1939 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.25 (s, 18H, SiMe_3); 0.31 (s, 18H, SiMe_3); 3.77 (d, 9H, $J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, OCH_3); 6.35 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, C_5H_4); 6.44 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, C_5H_4) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ -0.1 (SiMe_3); 0.3 (SiMe_3); 51.9 (OCH_3); 117.3 (C_5H_4); 120.4 (C_5H_4); 126.6 ($^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$); 142.7 ($\equiv\text{CSiMe}_3$); 154.1 ($\text{TiC}\equiv$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 124.3 (s, 1P). FD-MS (rel. Int.): m/e $M^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3$ (749 (100)), $M^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3 - \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (625 (5)).

6a: Ausbeute, 300 mg, 0.40 mmol (95% bezogen auf eingesetztes **3a**). Anal. Gef.: C, 44.60; H, 5.89%. $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{AgBF}_4\text{NSi}_4\text{Ti}$ (752.59) ber.: C, 44.68; H, 6.30%. Schmp., 112°C (Zersetzung). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1948 m; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2269 w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.19 (s, 18H, SiMe_3); 0.23 (s, 18H, SiMe_3); 2.35 (s, 3H, CH_3); 6.38 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, C_5H_4); 6.48 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, C_5H_4) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ -0.2 (SiMe_3); 0.3 (SiMe_3); 2.0 (CH_3); 117.3 (C_5H_4); 120.4 (C_5H_4); 121.7 (CN); 127.4 ($^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$); 139.9 ($\equiv\text{CSiMe}_3$); 150.4 ($\text{TiC}\equiv$) ppm. FD-MS: m/e $M^+ - \text{BF}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$ (625).

6b: Ausbeute, 330 mg, 0.41 mmol (96% bezogen auf eingesetztes **3a**). Anal. Gef.: C, 49.08; H, 7.16. $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{AgBF}_4\text{NSi}_4\text{Ti}$ (814.67) ber.: C, 48.65; H, 6.06%. Schmp., 81°C (Zersetzung). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1946 vw; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2257 w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.23 (s, 18H, SiMe_3); 0.30 (s, 18H, SiMe_3); 6.4–6.6 (m, 8H, C_5H_4); 7.5–7.9 (m, 5H, C_6H_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ -0.1 (SiMe_3); 0.4 (SiMe_3); 110.8 (C_6H_5); 117.6 (C_5H_4); 120.7 (C_5H_4); 122.8, 127.3, 129.5, 132.6, 133.9, 134.2 ($^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$, CN, C_6H_5 , $\equiv\text{CSiMe}_3$); 150.7 ($\text{TiC}\equiv$) ppm.

6c: Ausbeute, 330 mg, 0.38 mmol (96% bezogen auf eingesetztes **3b**). Anal. Gef.: C, 46.54; H, 5.56. $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{AgF}_3\text{NO}_3\text{SSi}_4\text{Ti}$ (876.92) ber.: C, 46.57; H, 5.63%. Schmp., 128°C (Zersetzung). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$

1951 vw; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2250 vw cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.23 (s, 18H, SiMe_3); 0.28 (s, 18H, SiMe_3); 6.38 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, C_5H_4); 6.50 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, C_5H_4); 7.5–7.7 (m, 5H, C_6H_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ -0.1 (SiMe_3); 0.3 (SiMe_3); 111.2 (C_6H_5); 117.1 (C_5H_4); 120.0 (CN); 120.4 (C_5H_4); 126.8, 129.3, 132.2, 133.5, 141.9 ($^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$, C_6H_5 , $\equiv\text{CSiMe}_3$); 150.2 ($\text{TiC}\equiv$) ppm. FD-MS: m/e $M^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (625).

3.3. Synthese von 7

Zu 300 mg (0.39 mmol) $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2\}\text{Ag}[\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ (**3b**) [2] in 50 ml THF werden bei 25°C 60 mg (0.77 mmol) $\text{N}\equiv\text{C-HC=CH-C}\equiv\text{N}$ gegeben. Man beobachtet einen Farbwechsel von rot nach braun. Es wird 2 h bei 25°C gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Durch dreimaliges Waschen des Rückstandes mit jeweils 20 ml *n*-Pentan erhält man **7** als braunes Pulver. Ausbeute, 300 mg, 0.18 mmol (96% bezogen auf eingesetztes **3b**).

Anal. Gef.: C, 43.25; H, 5.28. $\text{C}_{58}\text{H}_{90}\text{Ag}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2 - \text{Si}_8\text{Ti}_2$ (1625.68) ber.: C, 42.85; H, 5.58%. Schmp., 102°C (Zersetzung). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1948 w; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2251 vw cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.26 (s, 36H, SiMe_3); 0.31 (s, 36H, SiMe_3); 6.31 (s, 2H, =CH); 6.34 (t, 8H, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, C_5H_4); 6.45 (t, 8H, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, C_5H_4) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ -0.1 (SiMe_3); 0.2 (SiMe_3); 117.1 (C_5H_4); 120.5 (C_5H_4); 126.7 ($^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$); 119.6, 120.0, 142.7 (CN, C=C, $\equiv\text{CSiMe}_3$); 150.0 ($\text{TiC}\equiv$) ppm. FD-MS: m/e $M^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3 - \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ (1399).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hermann-Schlosser-Stiftung/Degussa AG Frankfurt (K.K.), dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Professor Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- [1] M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [2] M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [3] Kristallstrukturdaten von **4**: $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{AgBF}_4\text{OSi}_4\text{Ti}$; 783.66. Einkristalle von **4** wurden durch Abkühlen einer THF-*n*-Pentan-Lösung auf -30°C erhalten. Dimension des vermessenen Kristalls: $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm. **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 1072.9(5)$, $b = 1558.5(6)$, $c = 2325.8(9)$ pm; $V = 3889.0 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Firma Siemens (Nicolet) wurden bei 200 K im Bereich $3.1^\circ \leq 2\theta \leq 43.1^\circ$, 2341 Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$) gemessen ($\mu\text{Mo K}\alpha$) = 1.8 mm^{-1}); Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$; ω -Scan mit $\Delta\omega = 0.75^\circ$ und $3.1^\circ \text{ min}^{-1} \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; $d_{\text{ber}} = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$. (Korrekturen, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; ψ -scan, $\Delta\psi = 10^\circ$). Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem SHELXTL PLUS [4]). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2341 unabhängigen Reflexen ($I \geq 2\sigma(I)$) zu $R_1 = 0.031$ und $R_w = 0.081$ (F^2 -Verfeinerung) [5]. Flack-Parameter, $-0.046(4)$. Verfeinerte Parameter, 521; Restelektronendichte, $0.45 \times 10^{-6} \text{ electrons/pm}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58733, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, 1988.
- [5] G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, 1993.
- [6] M. Winter, *Diplomarbeit Universität*, Heidelberg, 1993.
- [7] (a) K. Osakada, T. Takizawa, M. Tanaka und T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, 473 (1994) 359; (b) P. Strauch, B. Dempe, R. Kempe, W. Dietzsch und E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 620 (1994) 498; (c) P.S. Coan, K. Folting, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *Organometallics*, 8 (1989) 2724; (d) R. Uson, A. Laguna, A. Uson, P.G. Jones und K. Meyer-Base, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 341; (e) S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Organometallics*, 3 (1984) 1444.
- [8] H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Organometallics*, 12 (1993) 5008.
- [9] V.W.W. Yam, L.P. Chan und T.F. Lai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 2075, und dort zitierte Literatur.
- [10] H. Lang und D. Seyferth, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 212.