



Bildung drei- und vierkerniger Titanacylen durch $[Cp^*_2Ti]$ -vermittelte intermolekulare C-C-Kupplung von Dinitrilen**

Lisanne Becker, Perdita Arndt, Anke Spannenberg, Haijun Jiao und Uwe Rosenthal*

Professor Günther Wilke zum 90. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Reaktionen von $[Cp^*_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ mit verschiedenen Dicyanverbindungen wurden untersucht. Hierbei traten Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen auf, die wegen der Bifunktionalität der Substrate zu mehrkernigen Komplexen führten. Im Falle von 1,3- und 1,4-Dicyanbenzol bildeten sich drei- und vierkernige Varianten der seltenen 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene. Diese werden als mögliche Katalysatoren angesehen und wurden daher in der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton getestet. Bei der Umsetzung mit dem Alkyldinitril Adiponitril entstand durch eine zusätzliche Protonierung der Ringstickstoffatome eine dreikernige Variante eines 1-Metalla-2,5-diazacyclopent-3-ens. Für ein besseres Verständnis der molekularen Organisation der Produkte wurden die Strukturen und Bindungssituationen mit Röntgenkristallographie und DFT-Analyse untersucht.

Die Zahl der Möglichkeiten zur Herstellung von Makromolekülen der frühen Übergangsmetalle Titan und Zirconium ist gering. Beispielsweise beschrieben Beckhaus et al. die Komplexierung von $[Cp_2Ti]$ ($Cp =$ Cyclopentadienyl) und $[(tBuC_5H_4)_2Ti]$ durch neutrale di- oder multifunktionale, N-heterocyclische, verbrückende Liganden.^[1] Eine andere Variante der gleichen Autoren umfasst eine Dehydroaromatisierung, auf die eine selektive C-C-Kupplung folgt.^[2] Als Weiterentwicklung der Reaktionen von Metallkomplexen mit Monoinen zu Metallacyclopentadienen untersuchten Tilley et al. die oxidative Kupplung von Diinen $[R-C\equiv C(X)-C\equiv CR; X = (C_6H_4)_n (n = 1, 2), 2,2'-Bipyridyl \text{ usw.}]$ als bifunktionale Substrate.^[3] In unserer Gruppe gelang es, ringgespannte Heterometallacylen^[4] – die 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene – durch eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung von Arylnitrilen mit Gruppe-4-Metallocenen herzustellen.^[5] Derartige Systeme waren zuvor nur für Aluminium,^[6] Antimon und Bismut^[7] sowie Silylene^[8] bekannt. Zusätzlich gab es Hinweise auf diese Kupplung mit $[Cp^*_2Zr]$ ($Cp^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$).^[9]

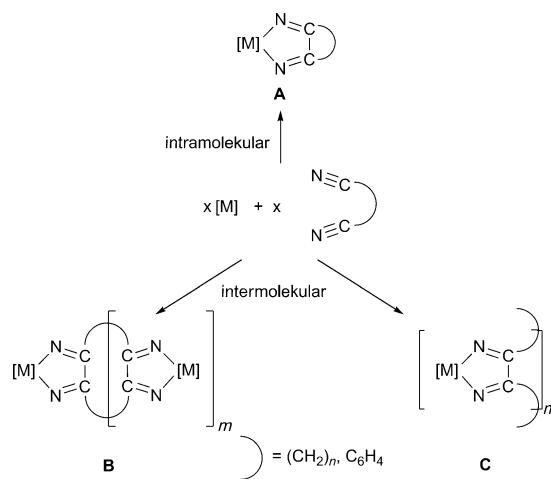
[*] Dr. L. Becker, Dr. P. Arndt, Dr. A. Spannenberg, Dr. H. Jiao, Prof. Dr. U. Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: uwe.rosenthal@catalysis.de

[**] Wir danken unseren technischen und analytischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für vielfältige Hilfen. Die finanzielle Unterstützung seitens der DFG (RO 1269/9-1) wird dankbar erwähnt. $Cp^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500109> zu finden.

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201500109
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201500109

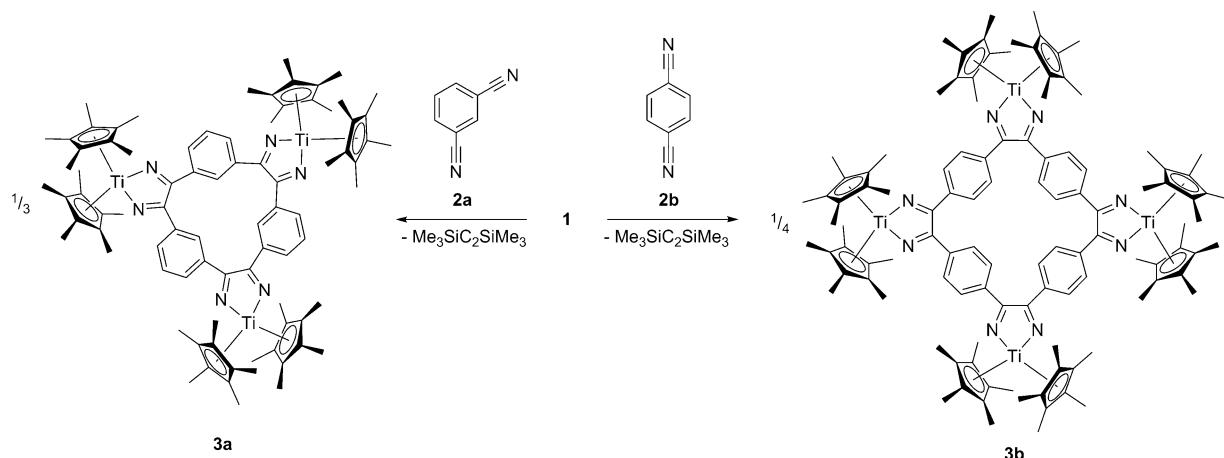
Wegen dieser Befunde sind die Reaktionen von in situ generiertem $[Cp^*_2Ti]$ mit Dinitrilen $[N\equiv C-X-C\equiv N; X = (CH_2)_n (n = 1, 2, \dots), o/m-/p-C_6H_4]$ von besonderem Interesse. In Abhängigkeit von der verbrückenden Einheit X wären intramolekulare Kupplungen zu **A** (Schema 1) und intermolekulare Kupplungen zu Ringen (**B**) oder Ketten (**C**) möglich.



Schema 1. Mögliche Produkte von Kupplungsreaktionen der Dicyanverbindungen.

Von Gruppe-4-Metallen wurden bereits Umsetzungen mit 1,2-Dicyanbenzol untersucht. Im Falle von $[Cp_2TiCl_2]$, das durch eine Lewis-Säure aktiviert wurde, bildeten sich kationische Komplexe durch die End-on-Koordinierung zweier Substrate über je eine Nitrilgruppe an das Metallzentrum.^[10] Ebenfalls bekannt sind Kupplungen an $TiCl_4$ zu Phthalocyaninkomplexen.^[11] Die Umsetzung von $[Cp^*_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**1**)^[12] mit 1,2-Dicyanbenzol führte lediglich zu komplexen Gemischen, die nicht getrennt werden konnten. Hinweise auf die Bildung der zuvor genannten Produkttypen gab es nicht, was vermutlich mit dem sterischen Anspruch der Cp^* -Liganden zusammenhängt.

Bei der Zugabe von 1,3-Dicyanbenzol (**2a**) zu $[Cp^*_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**1**) erfolgte eine intermolekulare Nitril-Nitril-C-C-Kupplung zu **3a** (Schema 2), wie sie bereits für Arylnitrile beobachtet worden war.^[5a,b] Wegen der Bifunktionalität von **2a** ist das Produkt ein hochsymmetrischer Makrocyclus. Dieser Vorgang ist vergleichbar mit dem zuvor erwähnten Übergang von Reaktionen mit Alkinen zu solchen mit Diinen.^[3]



Schema 2. Reaktionen von **1** mit **2a** und **2b** zu **3a** und **3b**.

Wie die Molekülstruktur zeigt, ist **3a** aus drei $\{\text{Cp}^*_2\text{Ti}\}$ -Einheiten und drei vorherigen Molekülen von **2a** aufgebaut (Abbildung 1). Die Bevorzugung der dreikernigen Struktur ist bemerkenswert. In Übereinstimmung mit den einkernigen Komplexen $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(-\text{N}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{N}-)]$ ($\text{R} = \text{Phenyl}, p\text{-Tolyl}, o\text{-Tolyl}, \text{Ferrocenyl}$)^[5a,b] liegen die C-N-Abstände im

bindungen. Das Strukturmotiv von **3b** konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 2). Wegen der schlechten Löslichkeit von **3b** und seiner Instabilität – die Zersetzung beginnt nach wenigen Tagen – misslangen Versuche zur Umkristallisation (detaillierte Beschreibung in den Hintergrundinformationen).

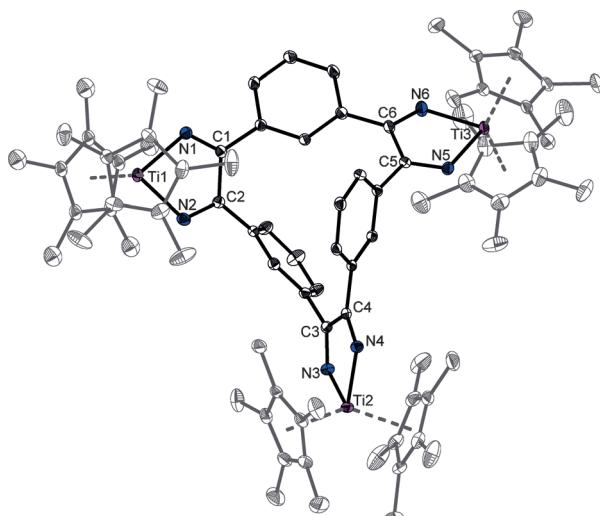


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall. H-Atome sind nicht gezeigt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: C1–N1 1.286(3), C2–N2 1.282(3), C3–N3 1.278(3), C4–N4 1.283(2), C5–N5 1.290(3), C6–N6 1.298(3), C1–C2 1.513(3), C3–C4 1.523(3), C5–C6 1.509(3).

Bereich von Doppelbindungen. Die neu gebildeten C-C-Bindungen entsprechen verlängerten $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^2$ -Einfachbindungen. Im Vergleich zu den einkernigen Strukturen fällt auf, dass diese Aufweitung weniger ausgeprägt ist. Ein weiterer Unterschied ist, dass **3a** nach etwa zwei Monaten zu zerfallen beginnt.

Bei Verwendung von 1,4-Dicyanbenzol (**2b**) in der Reaktion mit **1** bildet sich ebenfalls ein hochsymmetrischer Makrocyclus (**3b**; Schema 2). Im Unterschied zu **3a** enthält **3b** vier $\{\text{Cp}^*_2\text{Ti}\}$ -Einheiten und vier vorherige Dicyanver-

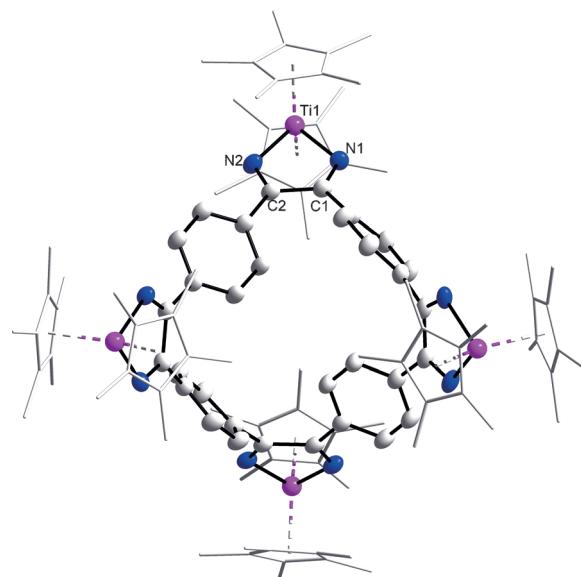
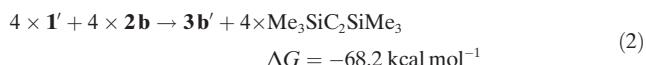
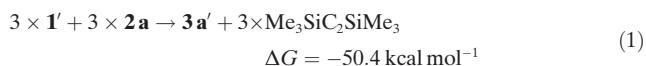


Abbildung 2. Strukturmotiv von **3b** (Kugel-Stab-Modell, Cp^* als Drahtmodell). H-Atome sind nicht gezeigt.

Für ein besseres Verständnis der Struktur und Stabilität von **3a** und **3b** wurden die energetischen Veränderungen während der Reaktion berechnet. Diese Rechnungen wurden auf dem BP86-Niveau mit dem SVP-Basisatz für Nichtmetallelemente und dem Pseudopotentialbasisatz LANL2DZ für Ti durchgeführt. Zur Vereinfachung wurden die analogen Komplexe **1'**, **3a'** und **3b'** mit Cp anstelle von Cp^* verwendet. Die Details der Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen gegeben.

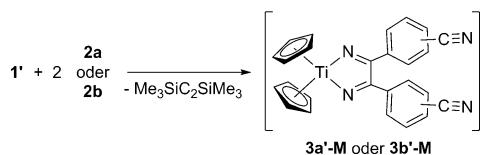
In einer früheren Arbeit hatten wir zeigen können, dass Nitril-Nitril-Kupplungen zu fünfgliedrigen Metallacyclen re-

versibel und die entsprechenden Aktivierungsbarrieren niedrig sind.^[5a] Daher konzentrierten wir uns auf die thermodynamische Stabilität von **3a'** und **3b'** auf Grundlage der Substitutionsreaktion des Alkins in **1'** mit den Dicyanverbindungen **2a** und **2b** [Gl. (1) und (2)]. In beiden Fällen verläuft die Bildung exergonisch mit $-50.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($-16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Ti) für **3a'** und $-68.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($-17.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Ti) für **3b'** und sind damit thermodynamisch möglich.



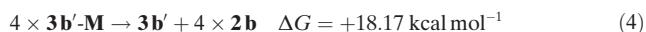
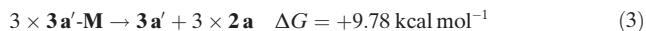
Wegen der durch **2a** (C_{2v}) und **2b** (D_{2h}) vorgegebenen Geometrie sind **3a'** und **3b'** hochsymmetrisch; **3a'** ist verdreht und enthält eine C_2 -Achse, die durch ein Ti-Zentrum und den gegenüberliegenden Benzolring verläuft, **3b'** ist S_4 -symmetrisch.

Zusätzlich waren wir an der Bildungsweise von **3a'** und **3b'** interessiert. In einem konzertierten Mechanismus würden alle intermolekularen C-C-Kupplungen simultan ablaufen, während in einem schrittweisen Mechanismus zunächst die monomeren Intermediate **3a'-M** und **3b'-M** entstehen würden (Schema 3). Im Anschluss sollte ein reversibler Ni-triaustausch zu den Makrocyclen führen.



Schema 3. Bildung der berechneten monomeren Intermediate.

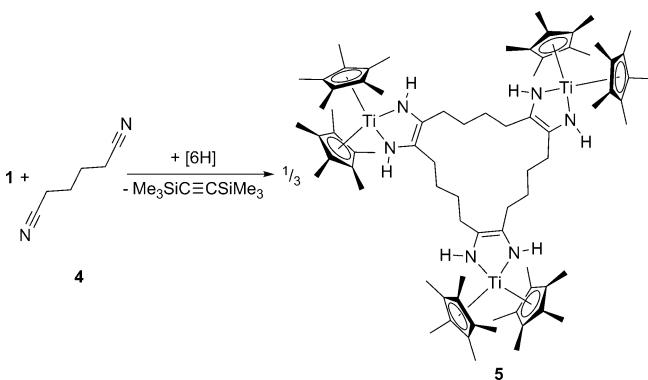
Um entscheiden zu können, welcher Bildungsweg wahrscheinlicher ist, wurden die Bildungsenergien von **3a'-M** und **3b'-M** berechnet. Der entsprechende Austausch des Alkins in **1'** gegen **2a** oder **2b** ist exergonisch mit -20.05 bzw. $-21.58 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese Werte sind denen bei Reaktionen mit anderen Nitrilen sehr ähnlich.^[5a] Ausgehend von den monomeren Intermediaten **3a'-M** und **3b'-M** berechneten wir die freien Bildungsenthalpien von **3a'** und **3b'** [Gl. (3) und (4)]. Diese sind endergonisch mit 9.78 bzw. $18.17 \text{ kcal mol}^{-1}$. Demnach ist der konzertierte Mechanismus wahrscheinlicher.



Außer der Struktur und der Bindungssituation von **3a** und **3b** ist auch deren Reaktivität, besonders gegenüber kleinen Molekülen, von Interesse. Allerdings bildeten sich bei den Reaktionen mit CO_2 , H_2 und HCl lediglich Gemische.

Trotz dieser Resultate vermuteten wir, dass **3a** und **3b** als Katalysatoren fungieren könnten. Daher wurden beide Komplexe in der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton getestet. Die Umsetzungen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt (NMR-Spektren in den Hintergrundinformationen). Sowohl für **3a** als auch für **3b** konnte eine katalytische Aktivität beobachtet werden. Detaillierte Untersuchungen dieser und anderer katalytischer Reaktionen werden derzeit durchgeführt und sollen demnächst publiziert werden.

Im Unterschied zu den vorherigen Umsetzungen mit Arylmononitrilen und -dinitrilen reagiert **1** mit Adiponitril (**4**) als Alkyldinitril zu einem dreikernigen 1-Metalla-2,5-diazacyclopent-3-en (**5**; 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplexe; Schema 4) und nicht zu einem 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dien.^[13]



Schema 4. Reaktion von **1** mit **4** zu **5**.

Dies wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 3). Die C-N-Abstände liegen im Bereich von Einfachbindungen, und die neu gebildeten C-C-Bindungen sind $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^2$ -Doppelbindungen. Im Unterschied zu **3a** und **3b** zerfällt **5** nicht innerhalb kurzer Zeit bei Raumtemperatur.

Die Bildung analoger einkerniger 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplexe des Titans erfolgte meist durch die Kupplung von Isonitrilen^[14] oder die Koordinierung von 1,4-Diazadienen.^[15] Beispiele für die Kupplung von Nitrilen zu derartigen Komplexen sind selten.^[5b, 16] Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Herkunft der Wasserstoffatome, die für die Protonierung der Stickstoffatome benötigt werden. Die wahrscheinlichsten Quellen sind das Lösungsmittel oder eine Deprotonierungsreaktion des Nitrils, wie sie für Alkyl-nitrile üblich ist.^[17] Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzung von **1** mit **4** konnte jedoch keine Veränderung des Lösungsmittels beobachtet werden; dagegen traten zusätzliche Signale auf, die möglichen Deprotonierungsprodukten zugeordnet wurden.

Insgesamt konnten wir durch die Zugabe von Dicyanverbindungen zu **1** hochselektive intermolekulare Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen beobachten. Diese führten wegen der Bifunktionalität der Substrate zu außergewöhnlichen, neuen Makrocyclen. Im Falle von Dicyanbenzolen bildeten sich drei- und vierkernige 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene, die als mögliche Katalysatoren angesehen werden. Mit

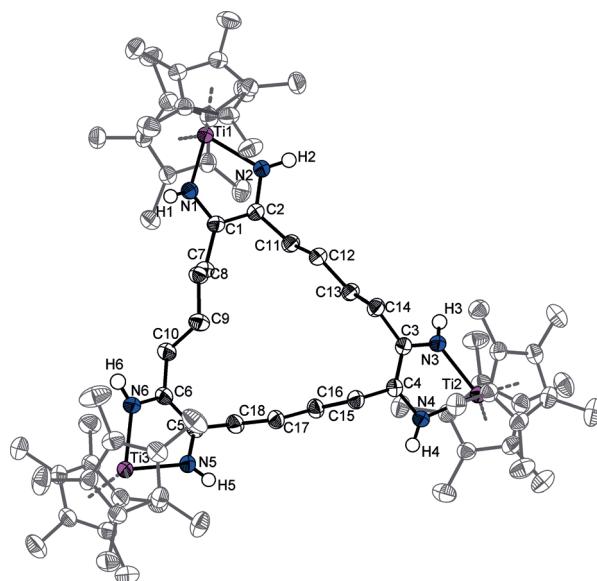


Abbildung 3. Molekülstruktur von **5** im Kristall. H-Atome (außer H1–H6) sind nicht gezeigt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–N1 1.355(3), C2–N2 1.357(3), C3–N3 1.363(3), C4–N4 1.356(3), C5–N5 1.359(3), C6–N6 1.357(3), C1–C2 1.396(3), C3–C4 1.392(3), C5–C6 1.387(4).

Adiponitril als Alkyldinitril wurde ein dreikerniges 1-Metalla-2,5-diazacyclopent-3-en erhalten.

Stichwörter: C-C-Kupplungen · Makrocyclen · Metallacyclen · Nitrile · Titanocene

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5523–5526
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5614–5617

- [1] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 969–978.
- [2] a) S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1583–1587; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1609–1614; b) I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14190–14191.
- [3] a) L. L. Schafer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2683–2684; b) L. L. Schafer, J. R. Nitschke, S. S. H. Mao, F.-Q. Liu, G. Harder, M. Haufe, T. D. Tilley, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 74–83; c) V. H. Gessner, J. F. Tannaci, A. D. Miller, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 435–446.
- [4] a) T. Beweries, U. Rosenthal, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 649–650; b) T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 18–28.
- [5] a) L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11396–11400; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11607–11611; b) L. Becker, F. Strehler, M. Korb, P.

Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Lang, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3061–3068; c) L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12595–12600.

- [6] C. Cui, S. Köpke, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, B. Wrackmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9091–9098.
- [7] B. N. Diel, T. L. Huber, W. G. Ambacher, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 423–429.
- [8] a) M. Weidenbruch, P. Will, K. Peters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1811–1813; b) P. Jutzi, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 3659–3663; c) L. Wang, W. Chen, Z. Li, X.-Q. Xiao, G. Lai, X. Liu, Z. Xu, M. Kira, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9776–9778.
- [9] a) P. T. Wolczanski, Dissertation, California Institute of Technology, **1981**; b) J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443–450.
- [10] K. Berhalter, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 123–133.
- [11] V. L. Goedken, G. Dessim, C. Ercolani, V. Fares, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 991–995.
- [12] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görts, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206.
- [13] Die Reaktionen von Titanspezies mit analogen Alkyldiinen verlaufen über Alkin-Alkin-Kupplungen zu einkernigen bicyclischen Verbindungen. (A. Tillack, W. Baumann, A. Ohff, C. Lefebvre, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 187–193.) Wir vermuten, dass bei Alkyldinitrilen die Deprotonierung und anschließende Protonierung gegenüber einer solchen Kupplung bevorzugt sind.
- [14] a) L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. M. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, K. Foltin, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6068–6076; b) M. G. Thorn, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4442–4447.
- [15] Ausgewählte Beispiele: a) T. Spaniel, H. Görts, J. Scholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1862–1865; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1962–1966; b) F. Amor, P. Gómez-Sal, P. Royo, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 5168–5173; c) J. Scholz, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, H. Görts, R. Weimann, H. Schumann, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 243–259; d) A. C. Benjamin, A. S. P. Frey, M. G. Gardiner, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 776–780.
- [16] L. Becker, M. Haehnel, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3242–3248.
- [17] Ausgewählte Beispiele: a) E. Iravani, B. Neumüller, *Organometallics* **2003**, *22*, 4129–4135; b) I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4995–5003; c) C. Wang, X. Zhang, M. Xue, Y. Zhang, Q. Shen, *Organometallics* **2013**, *32*, 3618–3624; d) W. Yi, J. Zhang, F. Zhang, Y. Zhang, Z. Chen, X. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11975–11983.

Eingegangen am 6. Januar 2015
Online veröffentlicht am 1. April 2015