

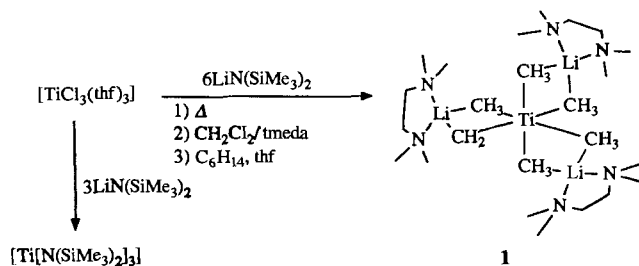
- [13] B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 771–806.
 [14] T. Mukaiyama, N. Iwasawa, *Chem. Lett.* **1981**, 913–916.
 [15] Die Shiftexperimente wurden mit Tris[3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-D-camphorato]europium $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ durchgeführt und die *ee*-Werte anhand der Aufspaltung der Signale für die *tert*-Butylgruppe an C-3 des Oxetans ermittelt. Basisliniengetrennte Signale für das Racemat wurden mit etwa 10 mg Reagens auf 15 mg *rac*-**2d** in 1 mL CDCl_3 erreicht. Unter diesen Bedingungen lieferte das erhaltene **2d** nur ein Signal.
 [16] Daten zur Kristallstrukturanalyse von *rac*-**7** ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$, $M_r = 264.35$): Kristallgröße $0.25 \times 0.2 \times 0.05$ mm, $a = 10.278(2)$, $b = 18.493(4)$, $c = 8.458(1)$ Å, $\beta = 108.40(2)^\circ$, $V = 1530.3(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.147$ g cm⁻³, $\mu = 6.2$ cm⁻¹, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe *Cc* (Nr. 9), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 1.54178$ Å, ω -2 θ -Scan, 1648 gemessene Reflexe ($-h$, k , $\pm l$), $[\sin \theta / \lambda]_{\text{max}} = 0.62$ Å⁻¹, 1647 unabhängige und 1235 beobachtete Reflexe [$F \geq 4\sigma(F)$], 178 verfeinerte Parameter, $R = 0.051$, $wR^2 = 0.131$, max. (min.) Restelektronendichte 0.16 (-0.28) e Å⁻³, Direkte Methoden, H-Atome berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401 769 angefordert werden.
 [17] K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, Y.-D. Wu, F. K. Brown, D. C. Spellmeyer, J. T. Metz, Y. Li, R. J. Loncharich, *Science* **1986**, 231, 1108–1117.
 [18] a) T. Bach, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1855–1858; b) *Liebigs Ann.* **1995**, 1045–1053.
 [19] Zur selektiven Ringöffnung zwischen O und C-4 siehe T. Bach, K. Kather, *Tetrahedron* **1994**, 50, 12319–12328.

$\{[\text{Ti}(\mu\text{-CH}_3)_5(\mu\text{-CH}_2)]\{(\text{tmeda})\text{Li}\}_3\} \cdot \text{THF}$: eine Titanverbindung mit stark fluktuierendem Verhalten**

Pietro Berno, Hilary Jenkins, Sandro Gambarotta*, Johan Blixt, Glenn A. Facey und Christian Detellier

Übergangsmetall- und Hauptgruppenmetallamide eignen sich als Vorläufer bei der Synthese von Metallnitriden mit nützlichen physikalischen Eigenschaften^[1], was das neu entdeckte Interesse für die Synthese und Charakterisierung von Verbindungen dieser Art erklärt. Wir stießen auf diese Verbindungsklasse, weil organische Amide, die niedervalente Komplexe mit den frühen Übergangsmetallen bilden^[2], an interessanten Reaktionen beteiligt sein können. Einige seien hier erwähnt: C-H- σ -Bindungen-Metathese^[3], Hydrogenolyse^[4], Dehydrierung^[5], Wasserstofftransfer^[6] und Stabilisierung von Methylidenfunktionen^[7]. Diese Art von Reaktivität hat große Bedeutung für Ziegler-Natta-Polymerisationen, was uns veranlaßte, das chemische Verhalten von Titanamiden mittlerer Valenz zu untersuchen. Wir berichten nun über die unerwartete Bildung einer Alkyl(alkylen)titanverbindung aus einem homoleptischen Titan(III)-amid.

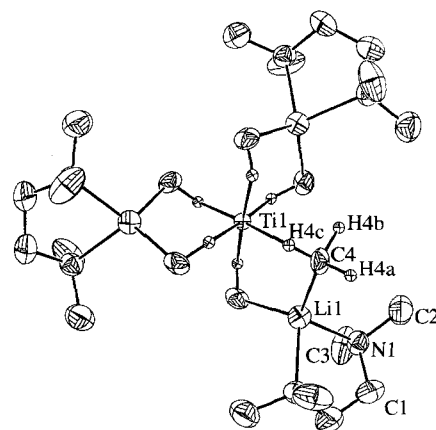
Um einen Titanaazacyclobutankomplex durch Metathese einer C-H- σ -Bindung zu synthetisieren, wurde die Reaktionslösung, die aus der Umsetzung von $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Li}$ im Überschuß stammte, erhitzt (Schema 1)^[8]. Die ursprünglich intensive blaue Farbe von $[\text{Ti}\{(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ ging dabei rasch in grün über. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der verbliebene wachartige Festkörper mit einer Mischung aus CH_2Cl_2 und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) behandelt. Kristallisation aus



Schema 1. Synthese von **1**.

Hexan lieferte eine extrem luftempfindliche Verbindung in Form blaßgelber Kristalle. Überraschenderweise fehlten im IR-Spektrum die charakteristischen Banden der Silazanidgruppe. Die Verbindung enthielt Lithium, aber kein Chlor, und das Ergebnis der Verbrennungsanalyse ist in Einklang mit der Formel $\{[\text{Ti}(\mu\text{-CH}_3)_5(\mu\text{-CH}_2)]\{(\text{tmeda})\text{Li}\}_3\} \cdot \text{THF}$. Der chemische Abbau mit Chlorwasserstoff (Toepler-Pumpe) ergab ca. 77 % der erwarteten Gasmenge, die durch Gaschromatographie als CH_4 (99.5 %, kleine Anteile Ethan, Spuren Propan, kein Ethylen) identifiziert wurde. Magnetische Messungen im festen Zustand und in Lösung zeigten, daß der Komplex diamagnetisch ist, so daß entweder eine Oxidation zur Oxidationsstufe + 4 oder eine Reduktion zur Oxidationsstufe + 2 stattgefunden haben mußte. Die Verbindung ist bei Raumtemperatur sowohl im festen Zustand als auch in Lösung stabil, sie reagiert aber heftig mit Feuchtigkeit und Luftsauerstoff.

Die Molekülstruktur der neuen Verbindung (**1**) wurde durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt^[9]. Sie besteht aus monomeren $[\text{Ti}(\mu\text{-CH}_3)_5(\mu\text{-CH}_2)]$ -Einheiten, in denen ein Titanatom von sechs Kohlenstoffatomen regelmäßig oktaedrisch umgeben ist (Abb. 1). Nur eine der Positionen der Kohlenstoffatome wurde bestimmt, während die Positionen der anderen durch die Symmetrieeoperatoren der Raumgruppe $R\bar{3}c$ generiert wurden. Der Ti-C-Abstand ist bemerkenswert lang (Ti-C4 2.615(4) Å) und macht somit eine Bindung unwahrscheinlich. Die tetraedrische Umgebung des Lithiumatoms bilden die zwei Stickstoffatome eines tmeda-Moleküls und zwei Kohlenstoffatome (Li-C4 2.195(8) Å). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit Hilfe der Differenz-Fourier-Karten bestimmt, aber nicht verfeinert. Die das Titanatom umgebenden Kohlenstoffatome liegen jeweils im Zentrum eines regulären Tetraeders, das durch drei Wasserstoffatome und ein Lithiumatom definiert ist.



Eines der drei Wasserstoffatome zeigt in Richtung des Titanatoms und ist diesem auffallend nahe (Ti1-H4c 2.229 Å). Also bewirken wahrscheinlich Wasserstoffbrücken die Bindung zwischen dem Titanatom und den Kohlenstoffatomen.

Um den beobachteten Diamagnetismus erklären zu können, muß eine der Methylgruppen in Wirklichkeit eine Methylen-Gruppe sein, die bezüglich der sechs möglichen Kohlenstoffpositionen fehlgeordnet ist. In Lösung zeigt die Verbindung ein fluktuierendes Verhalten, so daß das Methylensignal weder im ^1H - (500.1 MHz) noch im ^{13}C -NMR-Spektrum (125.8 MHz) beobachtet werden konnte. Tatsächlich enthielt das ^1H -NMR-Spektrum zusätzlich zu den thf- und tmeda-Signalen nur eine Resonanzlinie bei $\delta = -3.2$. Dieses Singulett verbreiterte sich, wenn die Temperatur von 298 K (8 Hz) auf 180 K (20 Hz) erniedrigt wurde. Das Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum (CP-MAS) (50.3 MHz) jedoch enthielt ein Signal bei $\delta = 125$, d. h. im für Methylengruppen erwarteten Bereich^[7]. Die Signalintensitäten von dieser Resonanzlinie und von der der Methylgruppen ($\delta = -12.3$) verhielten sich etwa wie 1:5. Dagegen waren im ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung nur die Signale von tmeda und thf zu beobachten. Dies kann gut mit dem großen Unterschied der chemischen Verschiebungen der austauschenden Methylgruppen ($\delta = -12.3$) und Methylengruppen ($\delta = 125$) erklärt werden: Er hat nur ein flaches, sich über einen Bereich von 137 ppm erstreckendes Signal zur Folge. Von den koordinierten tmeda-Molekülen existieren mehrere Rotamere, die sich im ^1H -NMR-Spektrum unterhalb der Koaleszenztemperatur T von 189 K identifizieren lassen^[14]: Das Singulett bei $\delta = 47.19$ spaltet bei 180 K in zwei Signale bei $\delta = 45$ und 50 auf [$\Delta H^\ddagger = 19(3) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -82(13) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]. Bei dieser Temperatur findet sich überraschend auch das Methylensignal von freiem tmeda ($\delta = 46.5$). Diese Resonanzlinie verbreitert sich mit steigender Temperatur und zeigt so die schnelle Dissoziation und Assoziation von tmeda an [$\Delta H^\ddagger = 17(3) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -121(16) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]. Die Ähnlichkeit der Aktivierungsparameter für die beiden unabhängig voneinander analysierten Prozesse (Dissoziation/Assoziation von tmeda und interne Rotation der Methylgruppen) weist darauf hin, daß beide Vorgänge Teil desselben Prozesses sind: Die interne Rotation der Methylgruppen verläuft über die Dissoziation und hängt damit von der Li-N-Bindungsspaltung ab. Weiterhin sind die hohen negativen Aktivierungsentropien ein Indiz dafür, daß während der Dissoziation eine ausgeprägte Umorganisation des Lösungsmittelkäfigs stattfindet.

Es ist momentan noch schwierig, einen Mechanismus für die Bildung des Komplexes 1 zu formulieren. Es könnte sein, daß die Methylgruppen und die Methylen-Gruppe aus den Silazanidgruppen gebildet werden, was schon bei Aluminium-^[10] und Platinverbindungen^[11] beobachtet wurde. Da zur Isolierung von 1 eine Behandlung der Reaktionslösung mit CH_2Cl_2 aber unbedingt erforderlich ist, könnten die Methyl- und Methylen-Gruppen ebenso aus diesem Lösungsmittel stammen. Die Struktur, der Bindungsmodus und die spektroskopischen Eigenschaften von Verbindung 1 sind sowohl in der Organometallchemie von Titan als auch im Hinblick auf nah verwandte Verbindungen mit vierwertigem Zirkonium und Hafnium^[12], die eine oktaedrische Koordinationsgeometrie vermeiden, einzigartig. Auch bei Verbindungen dreiwertiger Lanthanoide, die ähnliche Strukturen zeigen^[13], werden die Methylgruppen an das Metallatom über M-C-Bindungen gebunden. Wir finden es bemerkenswert, daß alle anderen Versuche zur direkteren Synthese von Verbindung 1 fehlschlagen. Setzt man z. B. $[\text{TiCl}_4(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{thf}$, 0.5 tmeda) oder $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ mit Methyllithium in Gegenwart von tmeda oder ohne diese Lewis-Base unter Variation der stöchiometrischen Verhältnisse und Reaktionstempera-

turen um, so erhält man nur Zersetzungsprodukte und nicht zur Aufarbeitung geeignete Gemische.

Eingegangen am 22. Mai,
veränderte Fassung am 10. Juli 1995 [Z 8012]

Stichworte: Komplexe mit Kohlenstoffliganden · Titanverbindungen

- [1] R. L. LaDuca, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1311; L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, **1971**; Recent Development in the Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, H. A. Johansen, in *Survey of Progress in Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: F. A. Scott), Academic Press, New York, **1977** 57; A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, England, **1975**; C. H. Jagers, J. N. Michaels, A. M. Stacy, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 150.
- [2] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, R. Moseler, *Transition Met. Chem. (London)* **1978**, *3*, 253, zit. Lit.; M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, England, **1980** zit. Lit.; M. H. Chisholm, D. C. Bradley, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273; W. E. Buhro, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. D. Martin, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 557, zit. Lit.; W. E. Buhro, M. H. Chisholm, J. D. Martin, J. C. Huffman, K. Folting, W. E. Streib, *ibid.* **1989**, *111*, 8149, zit. Lit.; T. P. Blatchford, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1920; D. C. Bradley, *Chem. Br.* **1975**, *11*, 393; R. A. Bartlett, H. Chen, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 316; J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 811; J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, W. J. J. Smets, M. Y. Chang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 789; H. Hope, M. M. Olmstead, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 712; B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4584; H. Chen, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1048, zit. Lit.; R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782; R. Duchateau, N. Beydhoun, S. Gambarotta, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8986; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 244.
- [3] S. J. Simpson, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4063; R. P. Planalp, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1983**, *2*, 16; P. Berno, R. Minhas, S. Hao, S. Gambarotta, *ibid.* **1994**, *13*, 1052.
- [4] P. Berno, S. Gambarotta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 822.
- [5] J. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6927.
- [6] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 2569.
- [7] L. Scoles, R. Minhas, R. Duchateau, J. Jubb, S. Gambarotta, *ibid.* **1994**, *13*, 4978.
- [8] Frisch sublimiertes $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Li}$ (50.1 g, 0.3 mol) wurde unter Rühren zu einer grünlichen Suspension von $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ (17.40 g, 47.0 mmol) in Toluol (120 mL) gegeben. Die Suspension färbte sich langsam blau. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Die grünrote Lösung wurde zur Trockne eingedunstet, wobei ein orangefarbenes Öl entstand, das sich langsam verfestigte. Der Feststoff wurde in CH_2Cl_2 (30 mL) aufgenommen und mit tmeda (4.5 mL) versetzt. Die Zugabe von Hexan (110 mL) und einer sehr kleinen Menge thf führte zur Kristallisation. Man ließ die Reaktionslösung bei -30°C stehen und erhielt hellgelbe Kristalle von 1 (4.20 g, 17%). Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{73}\text{N}_6\text{Li}_3\text{O}_7\text{Ti}$ (ber. (gef.)): C 58.02(57.66), H 12.87(12.21), N 14.50(14.44); LR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1357 (sp), 1291 (s), 1251 (m); 1180 (w), 1160 (m), 1129 (sp), 1106 (s), 1063 (s), 1038 (vs), 1021 (vs), 949 (vs), 909 (w), 838 (m), 790 (s), 770 (sh), 456 (vs, br) cm^{-1} ; ^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 3.60 (m, 4H, THF) 2.94 (s, 36H, tmeda) 2.64 (s, 12H, tmeda) 1.40 (m, 4H, thf) -3.00 (s, 17H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): δ = 67.85 (thf), 58.08 (tmeda), 47.19 (tmeda), 27.52 (thf); ^{13}C -NMR (CP-MAS, 50.3 MHz): δ = 64.5 (thf), 57.7 (tmeda), 46.8 (tmeda), 23.2 (thf), -13.4 (CH_3).
- [9] Kristalldaten von 1: $\text{C}_{28}\text{H}_{73}\text{N}_6\text{Li}_3\text{TiO}_7$, M_r = 578.64, trigonal, $R\bar{3}c$, a = 16.654(1), c = 24.959(1) Å, V = 5995.3(6) Å³, Z = 6, δ_{calc} = 0.962 g/cm³, μ = 2.34 cm³, $F(000)$ = 1932, R = 0.034 (R_w = 0.048), GoF = 1.39 für 61 Parameter und 843 unabhängige Reflexe. Die Positionen der Nichtwasserstoffatome wurden lokalisiert und anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden auf der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert, aber nicht verfeinert. Es wurde pro Formeleinheit ein fehlgeordnetes THF-Molekül im Gitter gefunden, dessen Sauerstoffatom nicht zweifelsfrei lokalisiert werden konnte. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59063 angefordert werden.
- [10] H. H. Karsch, K. Zellner, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1621.
- [11] P. Hoffmann, H. Heiss, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 880.
- [12] P. M. Morse, S. G. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4114.
- [13] H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 120.
- [14] Detaillierte Informationen zur Strukturbestimmung und zu den NMR-Experimenten sind bei den Autoren erhältlich.