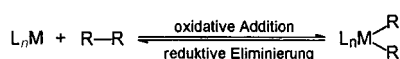


Erste C-C-Einfachbindungs-Metathese in homogener Lösung: titanocenvermittelte und photokatalysierte Spaltung und Rekombination disubstituierter Butadiine**

Siegmar Pulst, Frank G. Kirchbauer, Barbara Heller, Wolfgang Baumann und Uwe Rosenthal*

Dr. habil. Erhard Kurras zum 70. Geburtstag gewidmet

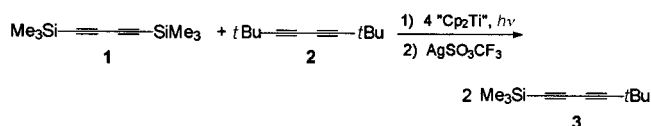
Die Spaltung (oxidative Addition) und auch die Kupplung (reduktive Eliminierung) von C-C-Bindungen (Schema 1) werden als Elementarschritte bei vielen übergangsmetall-katalysierten Reaktionen in großem Maße durch die Liganden L, Metallzentren M und organischen Gruppen R



Schema 1.

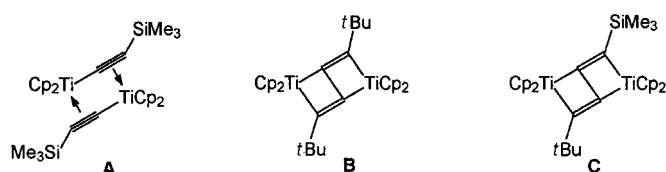
bestimmt. Für R = Alkynyl ist die kupferkatalysierte Glaser-Kupplung eine seit langem bekannte und etablierte Methode, um 1,4-disubstituierte 1,3-Butadiene herzustellen,^[1] während die umgekehrte Reaktion der Aktivierung und Spaltung der zentralen Einfachbindung recht selten ist.^[2] Eine solche Spaltung der Butadiene durch „Cp₂Ti“ (Cp = Cyclopentadienyl) oder „Cp₂Zr“ wird stark durch die verwendeten Metalle^[2c] und Substituenten^[3] sowie durch die Stöchiometrie beeinflusst.^[4] Bisher scheiterten alle Versuche, die Spaltung mit einer nachfolgenden Kupplung der gebildeten Alkynylgruppen zu kombinieren, wobei Homodimetall-Ti- und -Zr- oder Hetero-„early-late“-Systeme wie Ti/Ni und Zr/Ni^[2c] verwendet wurden. Die relativ hohe thermische Stabilität der Intermediate und Nebenreaktionen wie Diinkupplungen^[4, 5] oder Ligandenspaltungen^[6] verhinderten bisher die konzipierte Metathese der Diene.^[2c, 4] Kürzlich stellten wir fest, daß die Kupplung der Alkynylgruppen im Komplex [Cp₂Ti(C≡CtBu)₂]^[7] photobeschleunigt verläuft.^[8] Basset et al.^[9] beschreiben die erste heterogene „Metathese von Alkanen“, katalysiert durch immobilisierte Übergangsmetallhydride. Hier berichten wir über die erste Metathese von C-C-Einfachbindungen in homogener Lösung, die titanocenvermittelt und photokatalysiert an disubstituierten Butadienen verläuft.

Wird eine äquimolare Mischung der symmetrisch substituierten Butadiene **1** und **2** mit Licht der Wellenlänge von 390 bis 450 nm in Gegenwart der Titanocen-„Cp₂Ti“-Quelle [Cp₂Ti(η²-Me₃SiC≡CSiMe₃)]^[10] bei 100 °C in Toluol bestrahlt, so lassen sich nach der oxidativen Aufarbeitung mit AgSO₃CF₃ die Ausgangsdiene und auch das unsymmetrisch substituierte Diin **3** gaschromatographisch nachweisen (Schema 2, *Experimentelles*). Die Bildung von **3** weist auf eine



Schema 2. „Cp₂Ti“-vermittelte photokatalysierte Bildung von **3** aus **1** und **2**.

Einfachbindungs-metathese mit Spaltung der Butadiene und anschließende Rekombination der unterschiedlichen Alkynyleinheiten hin. Da die Aufarbeitung nicht optimiert wurde und mit einer Zersetzung der drei Butadiene einhergeht, beträgt die Ausbeute nur 4.9 % an **3** (bezogen auf die eingesetzten Diene). Dennoch belegen ¹H-NMR-Untersuchungen höhere Umsätze bis zu 71 % bezogen auf alle drei Diene **1–3**, stabilisiert in Form ihrer Komplexe **A** (14 %), **B** (36 %) und **C** (21 %). Auch die umgekehrte Reaktion der Bestrahlung von **3** in Gegenwart von „Cp₂Ti“ führt zu einer nahezu identischen Mischung aus den Komplexen **A–C** (und der Diene **1–3** nach Aufarbeitung).



Bei 100 °C sind sowohl die Titanocenquelle als auch die Bestrahlung essentiell, um die Metathese der Butadiene zu erreichen. Aber bereits bei 140 °C verläuft die Umsetzung in Gegenwart der Titanocenquelle auch ohne Bestrahlung langsam (Tabelle 1). Das bedeutet, daß die titanocenvermittelte Metathese photobeschleunigt ist und als photokatalysierte Reaktion bezeichnet werden kann.^[11]

Tabelle 1. Intensitäten der ¹H-NMR-Signale der Komplexe **A–C** nach unterschiedlichen Reaktionszeiten *t*.^[a]

<i>t</i> [h]	Produktverhältnis		
	A	B	C
0	0.50	0.50	0
20 ^[b]	0.38	0.50	0
7 ^[c]	0.21	0.39	0.17
20 ^[c]	0.14	0.36	0.21
4 ^[d]	0.51	0.26	0
18 ^[d]	0.44	0.21	0.18

[a] In [D₈]Toluol, Cyclohexan als interne Referenz zur Quantifizierung, geschlossenes Röhrchen. [b] Ohne Bestrahlung bei 100 °C. [c] Mit Bestrahlung bei 100 °C. [d] Ohne Bestrahlung bei 140 °C.

Zur Untersuchung des Reaktionsablaufs wurden äquimolare Mischungen aus den Intermediaten **A** und **B** miteinander oder jeweils unter Zusatz der Diene **1** oder **2** im NMR-Röhrchen bestrahlt und die Produktausbeuten ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (Tabellen 1 und 2). Dabei trat in manchen Fällen eine partielle Zersetzung der Silylalkyne **1**, **3** und **A** ein. Die Bestrahlung einer Mischung aus den Komplexen **A** und **B** ergab die höchste Ausbeute an Metatheseprodukt **C** (und **3** nach Aufarbeitung). Die Komplexe **A** und **B** resultierten auch aus stöchiometrischen Umsetzungen der jeweiligen Butadiene **1** oder **2** mit zwei

[*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dr. S. Pulst, Dipl.-Chem. F. G. Kirchbauer, Dr. B. Heller, Dr. W. Baumann
Institut für Organische Katalyseforschung der Universität
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock
Fax: (+49) 381-4669386
E-mail: urosen@chemie1.Uni-Rostock.de

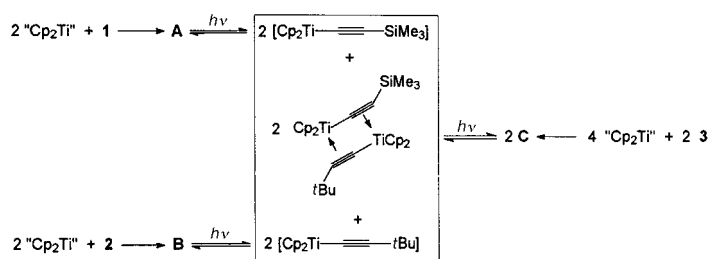
[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gz. Ro 1269/1-1) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 2. Intensitäten der Signale von **A–C** und **1–3** in den ¹H-NMR-Spektren nach Bestrahlung.

Systeme (1:1)	Produkte	Verhältnis
1 + 2 ^[a]	1, 2	1:1
A + B ^[a]	A–C	1:1.67:1
C ^[a]	A–C	1:1:1
1 + 2 + 4 „Cp ₂ Ti“ ^[b]	A–C	3.3:2.3:1
A + 2 ^[b]	kein C , kein 3	–
B + 1 ^[b]	kein C , kein 3	–

[a] 2 h Bestrahlung, 140 °C, 1,3,5-Trimethylbenzol. [b] 4 h Bestrahlung, 100 °C, Toluol.

Äquivalenten „Cp₂Ti“, so daß sie als die zunächst gebildeten Intermediate anzusehen sind.^[2b, 4] In dem von uns vorgeschlagenen Reaktionsablauf (Schema 3) zerfallen diese dimeren Komplexe **A** und **B** (wie auch **C** in der umgekehrten Reaktion) bei Bestrahlung in die monomeren σ -Alkinyltitan(III)-Komplexe [Cp₂Ti–C≡CtBu] bzw. [Cp₂Ti–C≡CSiMe₃]. Diese Monomere sind instabile,^[12] koordinativ ungesättigte 15-Elektronen-d¹-Systeme und rekombinieren zu einer Mischung aus symmetrischen und unsymmetrischen dimeren Komplexen, da ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Komplextypen besteht.^[13] Auf ähnliche Weise dissoziieren **A–C** auch im Massenspektrometer.^[3, 14]



Schema 3. Möglicher Verlauf der Metathese.

Zusätzliche Informationen aus den ¹H-NMR-Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Ausgehend von Mischungen aus **1** und **2** wird ohne Metallkomplex kein **3** gebildet. Dies betrifft sowohl Versuche mit thermischer Anregung als auch solche unter Belichtung. Dabei ist es unerheblich, ob der Radikalstarter α,α' -Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt wird oder nicht.^[15] Ein Mechanismus unter Beteiligung organischer Radikale ist danach definitiv auszuschließen.^[16] Aus den ¹H-NMR-Spektren ist auch erkennbar, daß keine Bis(σ -alkinyl)titan(IV)-Komplexe [Cp₂Ti(C≡CSiMe₃)₂]^[7] und [Cp₂Ti(C≡CtBu)₂] gebildet werden.^[7] Weder die Bestrahlung des Silylalkinylkomplexes **A** in Gegenwart von **2** noch die von **B** in Kombination mit **1** führen zur Bildung von **C** oder **3**. Deshalb ist eine direkte Reaktion der angenommenen monomeren σ -Alkinyltitan(III)-Intermediate mit den Butadienen im Sinne einer Ti-C/C-C-Metathese auszuschließen.

Die sehr hohe Titanocenkonzentration ist essentiell für den Erfolg der Metathese, da bei einem Überschuß an Butadien Kupplungen zu Titanacyclopentadienen begünstigt sind.^[4] Dies erklärt auch, weshalb wir die titanocenvermittelte Reaktion bisher nicht katalytisch führen konnten.

Verglichen mit den Titanocenverbindungen weisen die entsprechenden Zirconocene eine noch größere Tendenz auf, die C–C-Bindung der Butadiene zu spalten.^[10b] Trotzdem fällt das „gemischte“ Diin **3** bei der Bestrahlung von **1** und **2** in Gegenwart der „Cp₂Zr“-Quelle [Cp₂Zr(Py)(η^2 -Me₃SiC≡CSiMe₃)] nicht an (Py = Pyridin). Offenbar sind die dimeren σ -Alkinylzirconium(III)-Komplexe gegenüber der Dissoziation stabiler. Auch die schon erwähnten „Early-late“-Kombinationen Ti/Ni und Zr/Ni^[2e] erwiesen sich als inaktiv.

Die sp³-Orbitale aliphatischer C–C-Bindungen stehen für eine Wechselwirkung mit Übergangsmetallen nicht zur Verfügung. Die sp-Orbitale der zentralen C–C-Bindungen in Butadienen sind dafür besser geeignet und zusätzlich noch durch die Komplexbildung in Titanacyclocumulenen drastisch aktiviert.^[4] Es gibt zudem Rechnungen, denen zufolge die freien Butadiene eher als „Dicarbencumulene“ denn als Dialkine zu beschreiben sind.^[19] Der partielle Doppelbindungscharakter der zentralen C–C-Bindung verstärkt sich in den Metallacyclocumulenen^[13b] und ist auch durch einige Reaktionen belegt.^[8]

Die neuartige Reaktion der Butadiene (Schema 2) ist, trotz geringer Ausbeuten, der erste Nachweis einer C–C-Einfachbindungsmetathese in homogener Lösung. Sie kann zudem als spezieller Modellfall einer C–C-Aktivierung für den definierten Abbau von länger-kettigen Alkanen und Polymeren fungieren, der gegenwärtig ein immer stärkeres Interesse findet.^[20] Anwendungen in der organischen Synthese analog den bekannten Reaktionen für Alkene und Alkine, wie der Oligomerisierung und Polymerisation cyclischer 1,3-Diine und der Ringöffnungsmetathese durch Kombination cyclischer und nichtcyclischer 1,3-Diine, setzen eine effektive katalytische Reaktionsführung voraus, an deren Realisierung wir derzeit arbeiten.

Experimentelles

Repräsentative Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 38 mg (0.108 mmol) [Cp₂Ti(η^2 -Me₃SiC≡CSiMe₃)], 5.4 mg (0.027 mmol) **1** und 4.5 mg (0.027 mmol) **2** in 20 mL Toluol wird mit Licht der Wellenlänge 390–430 nm (zwei 460-W-Philips-HPM12-Lampen) bei 100 °C 4 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird bei 60 °C im Vakuum abkondensiert und der Rückstand mit 19 mg (0.076 mmol) AgSO₃CF₃ sowie 2.5 mL THF versetzt. Nach 2 h Rühren bei 50 °C wird durch Silicagel filtriert. Die Ausbeuten der Butadiene wurden gaschromatographisch bestimmt: 18.3 % **1**, 19.5 % **2**, 4.9 % **3**; analoge Reaktion ausgehend von **A** und **B**: 15.4 % **1**, 17.9 % **2** und 5.1 % **3**; aus **1** und **2** ohne Bestrahlung nach 18 h bei 140 °C: 10.8 % **1**, 18.7 % **2** und 6.5 % **3**; analog aus **A** und **B**: 16.9 % **1**, 15.4 % **2** und 8.5 % **3**. NMR-Untersuchung: Eine Lösung von 0.027 mmol **A** und 0.027 mmol **B** in 0.5 mL [D₈]Toluol (Cyclohexan als Referenz) wird bei 100 °C mit Licht der Wellenlänge 390–430 nm (zwei 460-W-Philips-HPM12-Lampen) 20 h in einem verschlossenen NMR-Röhrchen bestrahlt (oder 30 h in 1,3,5-Trimethylbenzol bei 140 °C ohne Bestrahlung erhitzt). Die Umsetzung wird anhand der ¹H-NMR-Signale der Cp- und der Me-Gruppen verfolgt. Alternativ wird im offenen Röhrchen unter Argon bestrahlt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand für die ¹H-NMR-Messung in 0.8 mL [D₈]Toluol aufgenommen.

Eingegangen am 13. Januar, veränderte Fassung am 25. März 1998 [Z11364]

Stichwörter: C–C-Aktivierung • Diene • Metathese • Photochemie • Titan

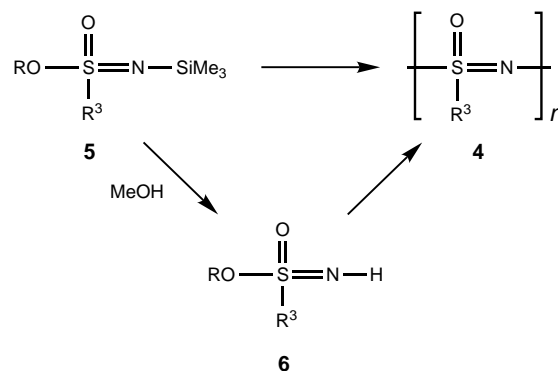
- [1] a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 244.
 [2] a) A. J. Deeming, M. S. B. Felix, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 461; b) U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C36; c) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Organometallics* **1994**, 13, 2903; d) M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, K. Hachiya, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 233, 1; e) U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, *Organometallics* **1995**, 14, 2961.
 [3] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, C4.
 [4] V. V. Burlakov, A. Ohff, C. Lefebvre, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 967.
 [5] A. J. Chalk, R. A. Jerussi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 61.
 [6] S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1753.
 [7] H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 212.
 [8] S. Pulst, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1112.
 [9] V. Vidal, A. Theolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Science* **1997**, 276, 99.
 [10] a) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovskij, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, 1, 526; b) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, 111.
 [11] H. Kisch in *Photocatalysis, Fundamentals and Applications* (Hrsg.: N. Setpone, E. Pelizzetti), Wiley, New York, **1989**, S. 1.
 [12] Permethyltitanocenkomplexe $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{C}=\text{CR})]$ sind dagegen stabil: G. A. Luinstra, L. C. ten Cate, H. J. Heeres, J. W. Pattiasina, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, 10, 3227.
 [13] a) E. D. Jemmis, K. T. Giju, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 606; b) E. D. Jemmis, K. T. Giju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, eingereicht; wir danken Prof. E. D. Jemmis herzlich für die Vorabinformation.
 [14] G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 382.
 [15] Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.
 [16] Dagegen ist bei der Bestrahlung äquimolarer Mengen der Bis(σ -alkinyl)titan(iv)-Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}=\text{CSiMe}_3)_2]$ **D**^[7] und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}=\text{CtBu})_2]$ **E**^[7] ein Verlauf unter Bildung von Radikalen, wie er für analoge Bis(σ -aryl)- und Bis(σ -alkinyl)titan(iv)-Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{TiAr}_2]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)^[17] und $[\text{Cp}_2\text{TiR}_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$)^[18] unter photochemischen Bedingungen nachgewiesen wurde, nicht auszuschließen. Es werden **A–C** gebildet, wobei Intermediate wie $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}=\text{CR})]$ und $[\cdot\text{C}=\text{CR}]$ möglich sind. Es bleibt unklar, ob das Metatheseprodukt **C** durch Dimerisierung der monomeren Titan(III)-Komplexe (Schema 4) oder durch Reaktion von zwei Äquivalenten „ Cp_2Ti “ mit **3** (gebildet durch Kupplung aus zwei unterschiedlichen $[\cdot\text{C}=\text{CR}]$ -Spezies) erhalten wird. Die Bestrahlung des Silylalkinylkomplexes **D** in Gegenwart von **2** und die Bestrahlung von **E** in Gegenwart von **1** führen nicht zur Bildung von **C** oder **3**. Deshalb ist eine direkte Reaktion der angenommenen monomeren σ -Alkinyltitan(III)-Intermediate mit den Butadienen im Sinne einer Ti-C/C-C-Metathese auch hier auszuschließen.
 [17] M. D. Rausch, W. H. Boon, E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 81.
 [18] H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5936.
 [19] a) D. A. Plattner, Yi Li, K. N. Houk in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 19; b) C. Liang, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 150; c) D. W. Ewing, *Z. Phys. D* **1991**, 19, 419; d) J. E. Gready, *J. Comput. Chem.* **1984**, 5, 411.
 [20] V. Dufaud, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 806.

Thionylphosphazenmonomere und -polymere – Synthese alternierender Phosphazen-Oxothiazen-Copolymere**

Vanchat Chunechom, Teresa E. Vidal, Harry Adams und Michael L. Turner*

Anorganische Polymere, deren Rückgrate aus Phosphor-, Schwefel- und Stickstoffzentren bestehen, sind in letzter Zeit zur wachsenden Gruppe neuartiger anorganischer Makromoleküle hinzugekommen.^[1, 2] Über Polythiophosphazene, Polymere mit Schwefel(IV)-Zentren im Rückgrat, wurde erstmals 1990 von Allcock berichtet;^[2a] die stabileren, auf Schwefel(VI)-Zentren aufbauenden Polythionylphosphazene **1**, wurden 1991 von Manners hergestellt.^[2b] Die Anwendung von Polythionylphosphazenen in phosphoreszierenden Sauerstoffsensoren wurde kürzlich beschrieben.^[3] Eine Gruppe von auf Phosphor, Schwefel und Stickstoff basierenden Polymeren, bei denen die Seitengruppen über P-C- oder S-C-Bindungen angebunden sind, waren bisher der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen. Wir berichten im folgenden über die erste Synthese eines Polythionylphosphazens, bei dem die Substituenten an den Phosphor- und Schwefelzentren entweder Alkyl- und Arylgruppen sind.

Die Phosphazenpolymere $[\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)=\text{N}]_n$ **2** mit Alkyl- und Arylseitengruppen wurden erstmals Mitte der achtziger Jahre^[4] durch Polymerisation des *N*-Silylphosphoranims $\text{RO}-\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **3** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CF}_3$, Ar; R^1 , $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$, Aryl) unter Eliminierung von ROSiMe_3 hergestellt.^[4b] Die Polymere **2** mit wohldefinierten Molekulargewichten sind vor kurzem durch eine lebende kationische Polymerisation hergestellt worden.^[5] Polymere, die in analoger Weise auf Schwefel und Stickstoff basieren, die Polyoxothiazene $[\text{S}(\text{O})(\text{R}^3)=\text{N}]_n$ **4**, können durch Polymerisation von *N*-Silyl-



sulfonimidaten $\text{RO}-\text{S}(\text{O})(\text{R}^3)=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **5** oder von Sulfoniminen $\text{RO}-\text{S}(\text{O})(\text{R}^3)=\text{N}-\text{H}$ **6** hergestellt werden.^[6]

Die Herstellung von Polythionylphosphazenen mit Alkyl- oder Arylseitengruppen durch Copolymerisation der *N*-Silyl-

[*] Dr. M. L. Turner, V. Chunechom, T. E. Vidal, H. Adams
 Department of Chemistry, University of Sheffield
 Brook Hill, Sheffield, S3 7HF (Großbritannien)
 Fax: (+44) 114-2738673
 E-mail: M.L.Turner@Sheffield.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde von der Royal Society, durch das ERASMUS-Programm der Europäischen Union und von der Universität von Sheffield gefördert.