

Alkenylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan-Verbindungen – Untersuchungen zur Frage der Komplexierung von C = C-Bindungen an Ti

Herbert Lehmkuhl*, Yen-Lung Tsien¹⁾, Edo Janssen und Richard Mynott*)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 8. November 1982

Aus Cp_2TiCl_2 (**1**) und entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden werden die 4-Alkenylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV)-chloride **2–4** und **20–23** dargestellt. Nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen ist weder bei diesen Verbindungen noch bei ihren 1:1-Komplexen mit Ethylaluminiumdichlorid **5–7** und **24** die C=C-Bindung des Alkenylrestes an Ti komplexiert. ω -Alkenylkomplexe von Ti^{III} vom Typ $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2[\text{CH}_2]_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n = 0–11$) isomerisieren bereits bei $0–20^\circ\text{C}$ über einen βH -Eliminierungsmechanismus zu den entsprechenden η^3 -Allylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(III)-Verbindungen **9–15**. In den [*cis*-3-(2-Alkenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl]titan(III)-Komplexen **18** und **19** ist die βH -Eliminierung erschwert. Bei **18** ist die C=C-Valenzschwingungsbande auf 1510 cm^{-1} langwellig verschoben, was auf eine η^2 -Wechselwirkung der C=C-Bande mit Titan deutet.

Alkenylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titanium Compounds: Investigations Concerning the Complexation of C = C-Bonds to Ti

The 4-alkenylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titanium(IV) chlorides **2–4** and **20–23** have been prepared from Cp_2TiCl_2 (**1**) and the appropriate organomagnesium halides. ^1H and ^{13}C NMR investigations indicate that in these compounds as well as in the 1:1 complexes **5–7** and **24** formed with ethylaluminium dichloride the C=C-bond of the alkenyl group is not complexed to the Ti. ω -Alkenyl complexes of Ti^{III} of the type $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2[\text{CH}_2]_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n = 0–11$) isomerize between 0 and 20°C through a βH -elimination mechanism to give the η^3 -allylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titanium(III) compounds **9–15**. In the [*cis*-3-(2-alkenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl]titanium(III) complexes **18** and **19** the βH -elimination process is more difficult. In **18** the C=C valence stretching frequency is shifted to longer wave length to 1510 cm^{-1} . This is interpreted by η^2 -interaction of the C=C bond with titanium.

Als ein Elementarschritt bei der Alken-Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren²⁾ wird eine Komplexierung des Alkens an eine freie Koordinationsstelle am Ti angenommen. Verschiedene Autoren übertrugen das *Cosseeche*³⁾ Modell heterogener Ziegler-Katalysatoren auf homogene Systeme, z. B. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})\text{Cl}/\text{EtAlCl}_2$ ⁴⁾, $\text{Cl}_3\text{TiMe}/\text{AlCl}_3$ ⁵⁾, $\text{Ti}(\text{OMe})_2/\text{AlEt}_3$ ⁶⁾ und nehmen durch Komplexierung der Alkyltitan-Spezies mit der Aluminiumkomponente einen Wechsel der tetraedrischen Koordination um das Ti in eine octaedrische mit freier Koordinationsstelle⁴⁾ bzw. eine trigonal-bipyramidale^{5,6)} an, die erst bei Komplexierung des monomeren Alkens in eine octaedrische übergeht. *Fink* und *Rottler*⁷⁾ konnten durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})\text{Cl}/$

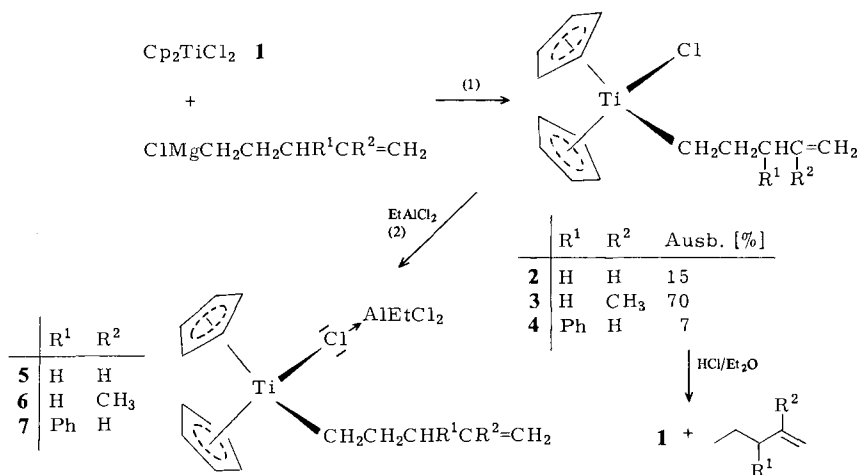
*) ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen.

EtAlCl_2 und $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ einen Einblick in das reagierende System gewinnen. Eine Zwischenstufe mit η^2 -gebundenem Ethylen entsprechend den Katalysator-Modellen war jedoch nicht nachweisbar. Die Autoren beobachteten die Bildung einer 1:1-Verbindung zwischen Ti- und Al-Komponente, die sie als Komplex mit einer $\mu\text{-Cl}$ -Brücke und jeweils tetraedrischer Umgebung von Ti und Al interpretierten^{7,8}). Da das Katalysatorsystem unter den Meßbedingungen (-73°C) polymerisationsaktiv ist, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß in einer Folgereaktion aus dem 1:1-Komplex eine (η^2 -Ethylen)titanverbindung als Zwischenstufe entsteht, diese jedoch rasch unter Insertion des Alkens in die Ti-C-Bindung weiterreagiert.

Aufgrund unserer Erfahrungen über Synthese und Eigenschaften von η^1, η^2 -Alkenylmetall-Verbindungen⁹⁻¹¹) haben wir jetzt versucht, entsprechende Alkenylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan-Komplexe darzustellen. Wir gingen dabei von der Annahme aus, daß der Chelateffekt des Alkenylliganden die Komplexierungstendenz der C=C-Bindung erhöhen würde. Bei geeigneter Kettenlänge des Alkenylrestes sollte außerdem keine Reaktion unter intramolekularer Insertion der komplexierten C=C- in die Ti-C-Bindung stattfinden, da diese bei 3- bzw. 4-Alkenyl-Verbindungen zu den thermodynamisch instabileren (Cyclopropylmethyl)- bzw. (Cyclobutylmethyl)titan-Komplexen¹²) führen würde.

4-Alkenylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV)-Komplexe 2–7

Zur Synthese der Komplexe 2–4 setzten wir Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titan dichlorid (**1**) bei -30°C entsprechend Lit.^{13,14}) für Alkyltitanverbindungen in Ether/Methylenchlorid mit 4-Alkenylmagnesiumchloriden um. Die erhaltenen 4-Alkenyltitan(IV)-Komplexe 2–4 sind rotbraune, viskose Öle. **2** ist thermisch wesentlich empfindlicher als **3**, dessen Etherlösung sich bei 20°C innerhalb 6 d nur zu 5–10% zersetzte. Auf diese thermische Empfindlichkeit ist die mäßige Ausbeute an **2** zurückzuführen. Die niedrige Ausbeute an **4** wird durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit von **1** mit 3-Phenyl-4-pentenylmagnesiumchlorid verursacht.

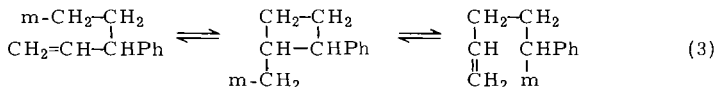


sonanzlinien bei $\delta = 123$, die der Bildung von **1** bzw. dessen Komplexen mit der Aluminiumverbindung durch Halogenaustausch zwischen Al und Ti zugeschrieben werden⁷⁾.

Die C=C-Bindungen in **2–7** sind nicht an Ti komplexiert. Bei η^1, η^2 -4-Alkenylnickel⁹⁾ bzw. -ruthenium-Verbindungen¹¹⁾ beobachtet man Komplexierungsverschiebungen der Signale der olefinischen C-Atome gegenüber denen entsprechender Alkene von -60 bis -70 bzw. -65 bis -75 ppm. Auch bei Komplexierung an Titan ist eine deutliche Komplexierungsverschiebung zu erwarten. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in **2–7** zeigen aber die für nicht komplexierte olefinische C-Atome erwarteten Werte. Ein Komplexierungs-Dekomplexierungs-Gleichgewicht mit schnellem Austausch scheint ebenfalls nicht vorzuliegen, da die Signale der olefinischen C-Atome auch bei tiefer Temperatur keine Verbreiterung im Vergleich zu den restlichen Signalen aufweisen. Insbesondere bei **3** und **6** bleiben die Resonanzsignale des quartären C-Atoms trotz steigender Viskosität der Lösung bis -80 bzw. -97°C scharf und gut beobachtbar.

Die Resonanzsignale der Alkenyl-C-1-Atome werden durch Komplexierung von **2–4** an Ethylaluminiumdichlorid um $16–18$ ppm, diejenigen der Cp-Kohlenstoffe um ca. 3 und die Resonanzlinien der an Al gebundenen CH_2 -Gruppe um ca. 2.5 ppm ausnahmslos tieffeldverschoben. Diese Befunde entsprechen den von *Fink* und *Rottler*⁷⁾ am System $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})\text{Cl}/\text{EtAlCl}_2/^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ gemachten. Resonanzsignale von $\mu\text{-CH}_2$ -Brücken zwischen Ti und Al, für die δ -Werte zwischen 20 und 60 ppm erwartet werden⁷⁾, treten ebenfalls nicht auf.

Bei **4** bzw. **7** sollte eine intramolekulare C=C-Einschiebung in die Ti–C-Bindung zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen **4** bzw. **7** und der thermodynamisch begünstigten^{15,16)} isomeren Form mit Ti–C_{Benzyl}-Bindung entsprechend Reaktion (3) führen. Eine derartige Isomerisierung wird unter den Meßbedingungen nicht beobachtet.



4: m = $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})$

7: m = $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{ClAlCl}_2\text{Et})$

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} der Komplexe **2–7** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta_{\text{CD}_3} \equiv 20.43$)

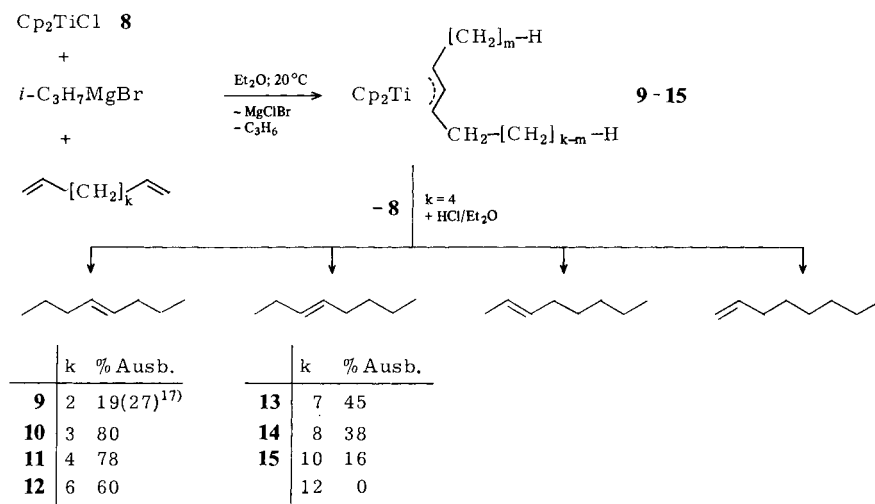
C-Atom	Chemische Verschiebung δ					
	2 ^{b)}	5 ^{c)}	3 ^{d)}	6 ^{d)}	4 ^{e)}	7 ^{e)}
C-1	71.4	86.9 ^{f)}	71.4	89.7 ^{g)}	68.5	86.9
C-2	37.8	37.0	36.2	35.5	44.2	43.5
C-3	40.4	39.3	43.7	42.7	55.5	54.7
C-4	139.6	138.8 ^{f)}	146.2 ^{h)}	145.6 ^{e, i)}	143.0	142.0
C-5	114.8	115.3 ^{f)}	110.6	110.8 ^{e)}	113.9	114.6
Cp	} 115.6	} 118.3	} 115.5	} 118.6	115.5	} 118.7
Cp'					115.6	
AlCH ₂		5.4		5.4		5.3
CH ₃		9.2		9.2		9.1

a) 25.2 MHz. – b) 193 K. – c) 213 K. – d) 193 K. – e) 233 K. – f) 1-Penten (CDCl_3) $\delta = 139.0$ (C-4), 114.5 (C-5), 13.6 (C-1). – g) 2-Methyl-1-penten (CDCl_3) $\delta = 145.8$ (C-4), 110.0 (C-5), 13.8 (C-1). – h) 4-CH₃ 22.7. – i) 4-CH₃ 22.9.

Alkenylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(III)-Komplexe

Alkenyltitan(III)-Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2[\text{CH}_2]_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n = 0-11$) isomerisieren unter den Bedingungen ihrer Darstellung bei $0-20^\circ\text{C}$ in η^3 -Allylbis-(η^5 -cyclopentadienyl)titan-Komplexe. Zu ihrer Synthese setzten wir **8** mit Isopropylmagnesiumchlorid (1:1) und α,ω -Alkadienen entsprechend Lit.¹⁷⁾ für 1,4-Pentadien um (Schema 1). Die α,ω -Diene isomerisieren, offenbar über eine Folge von Additionen des intermediär gebildeten Cp_2Ti -hydrids an eine $\text{C}=\text{C}$ -Bindung und Ti- βH -Eliminierungen, zu konjugierten Alkadienen, die dann zu den η^3 -Allyltitankomplexen **9-15** reagieren, vgl. auch Schema 2.

Schema 1



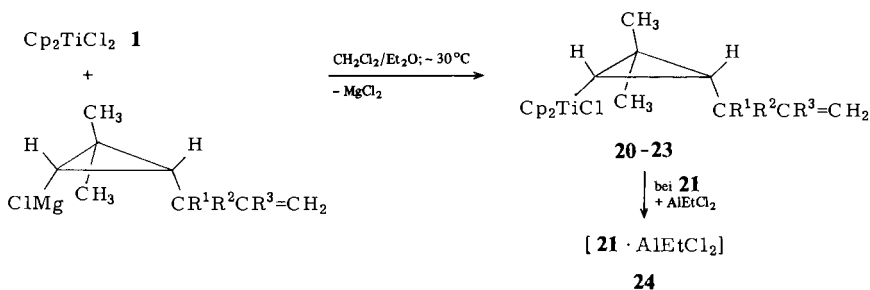
Das Allylsystem befindet sich bei diesen Verbindungen weitgehend im mittleren Teil der Kette. Bei der Reaktion von **11** mit Chlorwasserstoff in Ether erhält man **8** und ein Gemisch der 1-, 2-, 3- und 4-Octene im Verhältnis 0.2:10:48:41. Daraus läßt sich ein Verhältnis der isomeren Allylverbindungen **11** von ca. 4 ($m = 0$):14 ($m = 1$):82 ($m = 2$) abschätzen¹⁸⁾. Oberhalb $k = 6$ sinkt die Ausbeute an Allyltitankomplexen mit steigender Kettenlänge stark. Aus der Reaktion mit 1,15-Hexadecadien konnte keine Allyltitanverbindung mehr isoliert werden. Die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbanden von **9-15** liegen für 1,3-disubstituierte η^3 -Allyltitankomplexe erwartungsgemäß im Bereich zwischen 1528 und 1540 cm^{-1} ¹⁹⁾.

Ebenfalls zu η^3 -Allylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(III)-Komplexen, z. B. **16** und **17**, führt die Umsetzung von **8** mit 3- bzw. 4-Alkenylmagnesiumchloriden nach Schema 2. Die Ausbeuten betragen 82¹²⁾ bzw. 48%.

Bei Alkenylnickel¹⁰⁾- und -ruthenium-Verbindungen¹¹⁾ kann deren Isomerisierung zu η^3 -Allylkomplexen, die ebenfalls durch Metall- βH -Eliminierung über Metallhydrid-Alkadien-Zwischenstufen abläuft²⁰⁾, verhindert werden, wenn Metall und β -Wasserstoff an einem konformativ starren Cyclopropylsystem in *trans*-Stellung zueinander stehen. Dementsprechend wurde **8** mit 2,2-Dimethyl-*cis*-3-(2-propenyl)cyclopropylmagne-

beobachtet. Erfahrungsgemäß erniedrigt Alkylsubstitution an der C=C-Bindung deren Komplexierungsfähigkeit.

Geht man von der Titan(IV)-Verbindung **1** aus und setzt diese bei -30°C in Ether/Methylenchlorid mit verschiedenen in *cis*-3-Stellung allylsubstituierten 2,2-Dimethylcyclopropylmagnesiumchloriden um, so erhält man die Titan(IV)-Komplexe **20–23**, deren C=C-Valenzschwingungsbanden im Bereich zwischen 1630 und 1650 cm^{-1} für nicht an Ti komplexierte Doppelbindungen liegen. Die Alkenylbis(η⁵-cyclopentadienyl)titan(IV)-Komplexe **20–23** sind offenbar im Gegensatz zur Titan(III)-Verbindung **18** koordinativ abgesättigt und zeigen keine Wechselwirkung mit C=C-Bindungen. Dementsprechend stimmen die Lagen der ¹³C-NMR-Signale der olefinischen C-Atome in **20–22** fast mit denen in freien Alkenen überein, s. Tab. 2.



	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ [cm^{-1}]
20	H	H	H	11	1630
21	H	H	CH ₃	31	1650
22 ^{a)}	CH ₃	H	H	27	1638
	H	CH ₃	H		
23	CH ₃	CH ₃	H	29	1633

a) Zwei Diastereomere im Verhältnis 83 : 17.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Verschiebungen von **20**, **21** und den entsprechenden Alkenen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Alken}}$)

C-Atom	20 ^{a)}	¹³ C-Chemische Verschiebungen δ				
		Kohlen- ^{b)} wasser- stoff	$\Delta\delta$	21 ^{a)}	Kohlen- ^{b)} wasser- stoff	$\Delta\delta$
C-1	75.0	19.9	+55.1	75.0	20.0	+55
C-2'	140.4	139.1	+1.3	147.3	146.1	+1.2
C-3'	113.5	114.3	-0.8	109.0	109.9	-0.9

a) 25.2 MHz; [D₆]Toluol ($\delta = 20.43$); 263 K. – b) Wie a), jedoch 308 K.

Auch für den 1:1-Komplex **24** aus **21** und Ethylaluminiumdichlorid gibt es keine Hinweise auf Änderung der tetraedrischen Koordination am Titan und eine Komplexierung der C=C-Bindung.

Wir danken den Damen *R. Schwickardi* und *Jilin Huang* (Shanghai Institute of Organic Chemistry – Academia Sinica) sowie Herrn *R. Rosenbaum* für die Mithilfe bei der experimentellen Durchführung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche mit titan- und magnesiumorganischen Verbindungen wurden unter Argon in sorgfältig getrockneten Apparaturen durchgeführt. – THF, Ether, Pentan und Toluol wurden über CaCl_2 vorgetrocknet und über Kalium-Natrium-Legierung in Apparaturen mit ständigem Kreislauf des Destillats getrocknet. $[\text{D}_8]$ THF und $[\text{D}_8]$ Toluol wurden von Natriumtetraethylaluminat abkondensiert. CH_2Cl_2 wurde über CaH_2 destilliert.

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim. – NMR-Spektren: Bruker WP-80-FT (^1H), Bruker WH-400 FT (^1H), Varian XL-100-FT (^{13}C).

Die 2,2-Dimethyl-*cis*-3-(2-propenyl)cyclopropylmagnesiumchloride wurden entsprechend Lit.²¹⁾ 4-Methyl-4-pentenylmagnesiumchlorid gemäß Lit.²²⁾ dargestellt. Für die Darstellung von 4-Pentenylmagnesiumchlorid²²⁾ wurde eine etherische Lösung von 125 mmol Allylmagnesiumchlorid in 250 ml Ether im Autoklaven mit Ethylen (20 bar) 36 h bei 80°C gehalten (Umsatz ca. 90%). Ebenfalls 90% Umsatz zu 3-Phenyl-4-pentenylmagnesiumchlorid²³⁾ werden erzielt, wenn die Lösung von 240 mmol 3-Phenyl-2-propenylmagnesiumchlorid in 120 ml Ether mit Ethylen (80 bar) 15 h bei 45°C gehalten wird.

Darstellung der Komplexe 2–4

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4-pentenyltitan(IV)-chlorid (2): Zu einer Suspension von 7.16 g (29 mmol) **1** in 75 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -25°C innerhalb 3 h 25 ml einer 1.16 M etherischen Lösung von 29 mmol 4-Pentenylmagnesiumchlorid und hält unter Rühren 20 h bei dieser Temp. Danach trennt man bei -25°C die Lösung vom Niederschlag, zieht vom Filtrat die Lösungsmittel i. Vak. ab, extrahiert den erhaltenen Rückstand zweimal mit je 100 ml Pentan bei 20°C , filtriert und zieht von den vereinigten Extrakten das Pentan i. Vak. ab. Es bleiben 1.21 g (4.28 mmol, 15%) **2** als rotbraunes Öl zurück. – ^{13}C -NMR-Daten siehe Tab. 1.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-(4-methyl-4-pentenyl)titan(IV)-chlorid (3): Zu einer Suspension von 7.6 g (30.5 mmol) **1** in 70 ml CH_2Cl_2 werden bei -30°C innerhalb 0.5 h 18 ml einer 1.6 M etherischen Lösung von 28.8 mmol 4-Methyl-4-pentenylmagnesiumchlorid getropft. Anschließend läßt man 5 h bei 20°C nachrühren, zieht i. Vak. die Lösungsmittel ab, extrahiert den Rückstand mit 70 ml Pentan, filtriert und zieht vom Filtrat das Pentan i. Vak. ab. Es bleiben 6.00 g (20.3 mmol, 70%) **3** als rotbraunes, viskoses Öl zurück. – MS (70 eV, 100°C): $m/e = 260$ (3%, M – HCl), 213 (100, Cp_2TiCl), 178 (12, Cp_2Ti), 148 (54, CpTiCl), 113 (7, CpTi), 83 (11, C_6H_{11}), 67, 55, 41, 29. – ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 1.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-(3-phenyl-4-pentenyl)titan(IV)-chlorid (4): Zu einer Suspension von 10.37 g (41.7 mmol) **1** in 100 ml CH_2Cl_2 werden bei -30°C innerhalb 6 h 36 ml einer etherischen Lösung von 36.4 mmol 3-Phenyl-4-pentenylmagnesiumchlorid getropft. Man hält 20 h bei -30°C und zieht anschließend bei $20^\circ\text{C}/0.1$ Torr die Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit 150 ml Pentan ausgerührt und filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich bei -20°C innerhalb 2 d 0.90 g (2.5 mmol, 6.9%) **4** als rotbraunes Öl ab. – ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 1. – ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol ($\delta \equiv 2.08$), 308 K): $\delta = 7.1$ (m, Ph), 5.77 (s, Cp), 5.73 (s, Cp), 4.99 (m, 5-H, E), 4.96 (m, 5-H, Z), 2.93 (m, 3-H). Die Bezeichnungen Z und E gelten bezüglich des Substituenten höchster Priorität.

^{13}C -NMR-Untersuchungen an den Ethylaluminiumchlorid-Komplexen 5–7: Lösungen von 2–4 in $[\text{D}_8]$ Toluol wurden bei -78°C mit gekühlten Lösungen von frisch destilliertem Ethyl-

aluminiumdichlorid in $[D_8]$ Toluol versetzt. Lösungen von **5** zersetzen sich bereits oberhalb -40°C , Lösungen von **6** sind kurzzeitig (ca. 20 min) bei 35°C handhabbar.

*Darstellung der η^3 -Allylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan-Komplexe **9**–**15** aus α,ω -Alkadienen.* *Allgemeine Vorschrift:* Zu 20–40 mmol **1** in 150 ml Ether tropft man 14–28 ml einer 1.44 M etherischen Lösung von 20–40 mmol Isopropylmagnesiumbromid und hält unter Rühren 0.5 h bei 40°C (Bad). Nach Abkühlen auf 0°C und Zugabe von 30–60 mmol α,ω -Alkadien werden weitere 14–28 ml der etherischen Isopropylmagnesiumbromid-Lösung zugetropft; man beobachtet einen Farbumschlag von Rotbraun nach Dunkelblau und rührt anschließend 10 h bei 20°C . Lösungsmittel und überschüssiges Alkadien werden i. Vak. abgezogen, und der Rückstand wird mit 30–40 ml Pentan extrahiert. Nach Filtrieren hält man das Filtrat bei -80°C , trennt den dunkelblauen Niederschlag mittels einer Tauchfritte von der Mutterlauge und trocknet ihn bei $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr. Man erhält Gemische der isomeren (η^3 -Alkenyl)bis(η^5 -cyclopentadienyl)titan-Verbindungen, Elementaranalysen s. Tab. 4.

*Reaktion von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)- η^3 -octenyltitan (**11**) mit HCl:* 600 mg (2.07 mmol) **11** in 3 ml Ether wurden mit der äquivalenten Menge HCl in 3 ml Ether bei -78°C versetzt. Nach Erwärmen auf 20°C destillierte man i. Vak. Lösungsmittel und Kohlenwasserstoffe in eine auf -78°C gekühlte Vorlage und bestimmte die Alkene im Destillat gaschromatographisch. Man erhielt 1.68 mmol (81%) Octengemisch folgender Zusammensetzung: 0.2% 1-Octen, 10.4% 2-Octen, 48.4% 3-Octen und 41.1% 4-Octen. GC-Bedingungen: 125 m Squalan (Glas); \varnothing 0.25 mm; 60°C ; 1.6 bar H_2 ; FID.

*Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -1-ethyl-2-methylallyl)titan (**17**):* Die Suspension von 8.5 g (34.1 mmol) **1** in 150 ml Ether wird nach Zugabe von 25.4 ml einer 1.34 M etherischen Lösung von 34.1 mmol Isopropylmagnesiumbromid 0.5 h bei 36°C gehalten. Nach Abkühlen auf 0°C werden 26 ml einer 1.58 M etherischen Lösung von 41 mmol 4-Methyl-4-pentenylmagnesiumchlorid innerhalb 1 h zugetropft. Dann wird noch 15 h bei 0°C gerührt. Nach Abziehen des Ethers i. Vak. wird der Rückstand mit 100 ml Pentan extrahiert (20°C) und die Lösung über eine D3-Fritte filtriert. Anschließend kühlt man das Filtrat auf -80°C . Der ausgefallene rote Feststoff wird bei dieser Temp. von der Mutterlauge getrennt und bei $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr getrocknet. Ausb. 2.0 g (7.66 mmol, 22%). Durch Einengen der Mutterlauge werden weitere 2.3 g (8.81 mmol, 26%) **17** erhalten. – MS (70 eV, 70°C): $m/e = 261$ (6.4%, M^+), 178 (100, Cp_2Ti), 152, 113 (20, CpTi), 87, 71, 57, 41. – IR (KBr): 1485 cm^{-1} (C=C).

*Darstellung der Komplexe **20**–**23**.* *Allgemeine Vorschrift:* Zu 2.5 g (10 mmol) **1** in 70 ml CH_2Cl_2 wird bei -30°C innerhalb 1 h eine etherische Lösung (0.5–1.5 M) von 10 mmol der entsprechenden Organomagnesiumverbindung getropft. Dabei tritt eine Vertiefung der Farbe der Reaktionslösung nach Dunkelrot ein. Man hält unter Rühren 48 h bei -30°C , zieht anschließend die Lösungsmittel i. Vak. ab, extrahiert den Rückstand zweimal mit je 40 ml gekühltem Pentan, filtriert und zieht vom Filtrat i. Vak. das Pentan ab.

*Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[2,2-dimethyl-cis-3-(2-propenyl)cyclopropyl]titan(IV)-chlorid (**20**):* Roter Feststoff, Ausb. 11%. – MS (70 eV, 105°C): $m/e = 213$ (80%, Cp_2TiCl), 178 (42, Cp_2Ti), 148 (79, CpTiCl), 109 (100, C_8H_{13}), 81, 67. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 2 und 3.

*Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[2,2-dimethyl-cis-3-(2-methyl-2-propenyl)cyclopropyl]titan(IV)-chlorid (**21**):* Hellroter Feststoff, Ausb. 31%. – MS (70 eV, 90°C): $m/e = 300$ (0.4%, $\text{M} - \text{HCl}$), 213 (48, Cp_2TiCl), 178 (30, Cp_2Ti), 148 (55, CpTiCl), 123 (100, C_9H_{15}), 81, 55, 43. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 2 und 3.

*Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[2,2-dimethyl-cis-3-(1-methyl-2-propenyl)cyclopropyl]titan(IV)-chlorid (**22**):* Roter Feststoff, Ausb. 27%. – MS (70 eV, 60°C): $m/e = 213$ (60%, Cp_2TiCl), 178 (25, Cp_2Ti), 148 (60, CpTiCl), 123 (90), 67, 55, 41. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 3.

Tab. 3. ^1H -²⁴) und ^{13}C -^{a)}-NMR-Daten von **20**–**23**

Proton bzw. C-Atom	Chemische Verschiebung δ				
	20 ^{b)}	21 ^{b)}	22a , ^{b,c)}	22b , ^{b,c)}	23 ^{d)}
Cp	6.32	6.32	6.33	6.35	6.35
Cp'	6.30	6.30	6.30	6.33	6.34
1-H	-0.98	-0.98	-1.02	-0.97	-1.57
3-H	0.74	0.84	0.63	0.53	- ^{e)}
1'-H	{ 2.47 1.09	{ 2.46 1.82	1.95	- ^{e)}	CH ₃ { (1.07) (0.84)
2'-H	5.85	CH ₃ (1.72)	6.17	5.72	≈ 5.8
3'-H (<i>E</i>) ^{f)}	4.85	4.64	5.02	4.72	4.75
3'-H (<i>Z</i>) ^{f)}	4.97	4.68	5.18	4.78	4.90
C-1	74.97	74.95	75.92		
C-2	27.21	27.38	27.29		
CH ₃ (C-2)	32.60	32.54	33.30		
CH ₃ (C-2)	20.00	19.91	21.03		
C-3	35.60	35.02	43.57		
C-1'	34.27	37.65	38.56		
CH ₃ (C-1')			22.65		
C-2'	140.40	147.28	147.13		
CH ₃ (C-2')		24.04			
C-3'	113.54	108.97	112.39		
Cp	114.96	114.96	114.79		
Cp'	115.60	115.58	116.04		

a) 25.2 MHz; [D₈]Toluol, $\delta_{\text{CDCl}_3} \equiv 20.43$; 263 K. – b) ^1H -NMR: 400 MHz ([D₈]THF, 300 K). – c) Verhältnis **22a**:**22b** = 83:17. – d) ^1H -NMR: 80 MHz ([D₈]THF, TMS, 308 K). – e) Nicht bestimmt. – f) Die Bezeichnungen *Z* und *E* gelten bezüglich des Substituenten höchster Priorität.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[2,2-dimethyl-*cis*-3-(1,1-dimethyl-2-propenyl)cyclopropyl]titan(IV)-chlorid (**23**): Roter Feststoff, Ausb. 29%. – MS (70 eV, 85 °C): *m/e* = 213 (3%, Cp₂TiCl), 178 (1, Cp₂Ti), 138 (20, C₁₀H₁₈), 123 (56), 95, 81, 41 (100%). – ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 3.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[2,2-dimethyl-*cis*-3-(2-propenyl)cyclopropyl]titan(III) (**18**): Zu einer Suspension von 2.82 g (11.32 mmol) **1** in 40 ml Ether werden bei 20 °C 10.2 ml einer 1.13 M etherischen Lösung von 11.32 mmol Isopropylmagnesiumchlorid getropft (Farbumschlag von Rot nach Grün). Nach Abkühlen auf -30 °C tropft man innerhalb 1 h 19.86 ml einer 0.57 M etherischen Lösung von 11.32 mmol 2,2-Dimethyl-*cis*-3-(2-propenyl)cyclopropylmagnesiumchlorid zu, hält unter Rühren 20 h bei dieser Temp., zieht dann die Lösungsmittel i. Vak. ab, extrahiert den Rückstand bei -30 °C mit 40 ml Pentan, filtriert mit Hilfe einer Kühlmantelfritte und zieht vom Filtrat das Pentan i. Vak. ab. Es verbleiben 2.0 g (7.0 mmol, 61%) **18** als dunkelrote viskose Masse. – MS (70 eV, 80 °C): *m/e* = 287 (0.6%, M⁺), 178 (37, Cp₂Ti), 113 (6, CpTi), 110 (16, C₈H₁₄), 95 (100), 67.43. – IR (-30 °C, KBr): 1510 cm⁻¹ (C=C).

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[2,2-dimethyl-*cis*-3-(2-methyl-2-propenyl)cyclopropyl]titan(III) (**19**): Analog der Darstellung von **18** wurden aus 2.1 g (8.43 mmol) **1**, 8.0 ml 1.05 M etherischer Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid und 8.65 ml 0.97 M etherischer Lösung von 2,2-Dimethyl-*cis*-3-(2-methyl-2-propenyl)cyclopropylmagnesiumchlorid 1.9 g (6.3 mmol, 75%) **19** als dunkelbraunes viskoses Öl erhalten. – MS (70 eV, 90 °C, Zersetzung): *m/e* = 301 (1.3%, M⁺), 178 (100, Cp₂Ti), 113 (16, CpTi), 109, 81, 69, 41. – IR (-30 °C, KBr): 1648 cm⁻¹ (unkomplexiertes C=C).

Tab. 4. Elementaranalysen der Alkenylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-Komplexe von Ti^{III} und Ti^{IV}

Verb. Nr.	Summenformel (Molmasse)		Elementaranalyse			
			C	H	Cl	Ti
3	$C_{16}H_{21}ClTi$ (296.7)	Ber.	64.77	7.13	11.95	16.14
		Gef.	64.80	7.18	12.01	16.08
10	$C_{17}H_{23}Ti$ (275.3)	Ber.	74.18	8.42		17.40
		Gef.	74.21	8.36		17.48
11	$C_{18}H_{25}Ti$ (289.3)	Ber.	74.73	8.71		16.56
		Gef.	74.70	8.67		16.73
12	$C_{20}H_{29}Ti$ (317.4)	Ber.	75.70	9.21		15.10
		Gef.	75.60	9.24		15.08
13	$C_{21}H_{31}Ti$ (331.4)	Ber.	76.12	9.43		14.45
		Gef.	76.06	9.49		14.36
14	$C_{22}H_{33}Ti$ (345.4)	Ber.	76.50	9.63		13.87
		Gef.	76.42	9.48		13.65
15	$C_{24}H_{37}Ti$ (373.5)	Ber.	77.19	9.99		12.83
		Gef.	77.36	9.93		12.67
17	$C_{16}H_{21}Ti$ (261.2)	Ber.	73.56	8.10		18.34
		Gef.	73.29	7.93		18.24
18	$C_{18}H_{23}Ti$ (287.3)	Ber.	75.26	8.07		16.67
		Gef.	75.08	8.15		16.57
19	$C_{19}H_{25}Ti$ (301.3)	Ber.	75.74	8.36		15.90
		Gef.	74.78	8.49		15.68
20	$C_{18}H_{23}ClTi$ (322.7)	Ber.	66.99	7.18	10.99	14.84
		Gef.	66.96	7.16	10.98	14.96
21	$C_{19}H_{25}ClTi$ (336.8)	Ber.	67.79	7.48	10.50	14.22
		Gef.	67.83	7.53	10.65	14.32
22	$C_{19}H_{25}ClTi$ (336.8)	Gef.	67.56	7.66	10.42	14.21
23	$C_{20}H_{27}ClTi$ (350.8)	Ber.	68.48	7.76	10.11	13.65
		Gef.	68.72	7.89	10.11	13.68

- 1) Neue Schreibweise: *Qian Yanlong*, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung von 1979 – 1981.
- 2) *K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin*, *Angew. Chem.* **67**, 541 (1955).
- 3) *P. Cossee*, *J. Catal.* **3**, 80 (1964); *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 1151 (1966).
- 4) *G. Henrici-Olivé und S. Olivé*, *Angew. Chem.* **79**, 764 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 790 (1967).
- 5) *D. R. Armstrong, P. G. Perkins und J. J. P. Stewart*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1972.
- 6) *O. Novaro, S. Chow und P. Magnouat*, *J. Catal.* **41**, 91 (1976).
- 7) *G. Fink und R. Rottler*, *Angew. Makromol. Chem.* **94**, 25 (1981).
- 8) *G. Fink, R. Rottler und C. G. Kreiter*, *Angew. Makromol. Chem.* **96**, 1 (1981).
- 9) *H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott*, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 317; *J. Organomet. Chem.* **188**, C 36 (1980).
- 10) *H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn und A. Ruffińska*, *J. Organomet. Chem.* **216**, C 41 (1981).
- 11) *H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott*, *J. Organomet. Chem.* **217**, C 5 (1981).
- 12) *H. Lehmkuhl und S. Fustero*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1361.
- 13) *W. P. Long und D. S. Breslow*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1953 (1960).
- 14) *J. A. Waters und G. A. Mortimer*, *J. Organomet. Chem.* **22**, 417 (1970).

- 15) *P. J. Davidson, M. F. Lappert und R. Pearce*, *Chem. Rev.* **76**, 219 (1976).
- 16) *M. F. Lappert, D. S. Patil und J. B. Pedley*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 830.
- 17) *H. A. Martin und F. Jellinek*, *J. Organomet. Chem.* **12**, 149 (1968); **8**, 115 (1967).
- 18) Zur Regioselektivität der Protolyse siehe *H. Lehmkuhl und S. Fustero*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1371.
- 19) *R. B. Helmholtz, F. Jellinek, H. A. Martin und A. Vos*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 1263 (1967).
- 20) *H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott*, *Chem. Ber.* **116**, 176 (1983).
- 21) *H. Lehmkuhl und K. Mehler*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1841.
- 22) *H. Lehmkuhl, D. Reinehr, G. Schomburg, D. Henneberg, H. Damen und G. Schroth*, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 103.
- 23) *H. Lehmkuhl und W. Bergstein*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1436; Optimierung der Bedingungen: *R. Schwickardi*, Mülheim.
- 24) *R. Benn, A. Ruffińska und G. Schroth*, unveröffentlichte Ergebnisse.

[335/82]